

**YAĞLI TOHUM BITTİM BİTKİSİNDEN
PİROLİZ YÖNTEMİYLE SIVI ÜRÜN
ELDE EDİLMESİ VE ÜRÜNLERİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**Evren ARIÖZ
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos-2004**

“Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 031801 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.”

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Evren Arıöz'ün Yağlı Tohum Bittim Bitkisinden Piroлиз Yöntemiyle Sıvı Ürün Elde Edilmesi ve Ürünlerin İyileştirilmesi başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 13.08.2004 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Ö. METE KOÇKAR

Üye : Doç. Dr. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU

Üye : Yard. Doç. Dr. MÜFİDE BANAR

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.09.2004.. tarih ve ...29/5..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAĞLI TOHUM BITTİM BİTKİSİNDEN PİROLİZ YÖNTEMİYLE SIVI ÜRÜN ELDE EDİLMESİ VE ÜRÜNLERİN İYİLEŞTİRİLMESİ

EVREN ARIÖZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR
2004, 81 sayfa

Bu çalışmada, bittim yağlı tohumlarının farklı koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler statik reaktörde, yavaş piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı gibi piroliz değişkenlerinin, piroliz ürün verimleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimlerine %42,21 ile 40°C/dk ısıtma hızında, 600°C piroliz sıcaklığında ve 200 cm³/dk sürükleyici gaz(N₂) akış hızında ulaşılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, elde edilen sıvı ürünün yenilenebilir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bittim Tohumu, Piroliz, Biyokütle, Sentetik Yakıt,
Isıtma hızı

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHETIC FUEL FROM PISTHASCIO KHINJUK WITH PYROLYSIS AND UPGRADING OF BIO OIL

EVREN ARIÖZ

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Prof.Dr. Ö.Mete KOÇKAR
2004, 81 pages**

In this thesis, slow pyrolysis experiments have been conducted on a sample of pistacia khinjuk seed. The experiments were performed in static retort to investigate, particularly, the influence of pyrolysis temperature, heating rate, sweep gas velocity on the pyrolysis product yields. In addition, the pyrolysis oil obtained at the different conditions were characterised by using spectroscopic and chromatographic techniques. The maximum oil yields of 42,21% was obtained at heating rate of 40 °C/min, pyrolysis temperature of 600°C, sweeping gas flow rate of 200 cm³min⁻¹. The chemical characterisation has shown that the oil obtained from pistacia khinjuk seed can be used as a renewable fuel and chemical feedstock.

**Keywords: Pistacia khinjuk Seed, Pyrolysis, Biomass, Synthetic Fuels,
Heating Rate**

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamını sağlayan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar ilgilenen, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman destek olan hocam Prof.Dr.Ö.Mete KOÇKAR'a,

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yard.Doç.Dr. Özlem ONAY'a

Beni yetiştiren ve hayatımın her kademesinde bana destek olan Aileme,

Çalışmalarımın her aşamasında bana sabırla yardımcı olan ve fedakarlık gösteren, her zaman yanımda olan sevgili eşim Ömer ARIÖZ'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ VE BİYOKÜTLE.....	4
2.1. Biyokütle.....	9
3. DÖNÜŞÜM PROSESLERİ.....	17
3.1. Biyokimyasal Dönüşüm.....	18
3.2. Termokimyasal Dönüşüm.....	19
3.2.1. Yanma.....	22
3.2.2. Gazlaştırma.....	22
3.2.3. Sıvılaştırma.....	23
3.2.4. Piroliz.....	23
3.2.4.1. Pirolizi etkileyen parametreler.....	36
3.2.4.2. Sıvı ürünün özellikleri.....	39
3.2.4.3. Sıvı ürünlerin uygulama alanları.....	41
4. BITTİM TOHUMU.....	43
4.1. Ağaç Özelliği.....	44
4.2. Yaprak Özelliği.....	44
4.3. Çiçek Özelliği.....	45
4.4. Meyve Özelliği.....	45

4.5. Anaç Özelliği.....	45
4.6. Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar.....	46
5. DENEYSEL ÇALIşMA.....	50
5.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri.....	50
5.1.1. Boyut küçültme.....	50
5.1.2. Nem tayini.....	51
5.1.3. Uçucu madde tayini.....	51
5.1.4. Toplam kül tayini.....	51
5.1.5. Ham selüloz miktarı tayini.....	52
5.1.6. Yağ miktarı tayini.....	53
5.2. Hammaddenin Pirolizi.....	53
5.3. Sıvı Ürünün İncelenmesi.....	57
5.3.1. Sıvı ürünün infrared spektrumu (IR).....	57
5.3.2. Sıvı ürünün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.....	57
6. DENEYSEL ÇALIşMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	58
6.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri.....	58
6.2. Piroliz Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar.....	58
6.2.1. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	59
6.2.2. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi..	65
6.3. Sıvı Ürünün İncelenmesi.....	69
6.3.1. Sıvı ürünün IR spektrumu.....	69
6.3.2. Sıvı ürünün ¹ H NMR spektroskopisi.....	70
6.3.3. Sıvı ürünün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.....	71
6.3.4. Sütun kromatografisi eluatlarının IR spektrumu.....	72
6.3.5. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatogramı.	74
7. SONUÇ, TARTIşMA ve ÖNERİLER.....	75
8. KAYNAKLAR.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Dünyadaki enerji kaynakları paylaşımı.....	9
3.1. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler.....	17
3.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için geliştirilmiş blok diyagramı.....	18
3.3. Piroliz ürünleri ve uygulamaları.....	25
3.4. Termokimyasal yöntemlerde elde edilen birincil ve ikincil ürünler.....	26
4.1. Deneysel kullanılan bittim tohumunun resmi.....	44
5.1. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği.....	54
5.2. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği.....	55
5.3. Piroliz reaktörü.....	55
5.4. Dean&Stark düzeneği.....	56
6.1. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	64
6.2. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	65
6.3. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) ve 600°C'de farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	68
6.4. Yavaş piroliz yüksek ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünün IR spektrumu.....	70
6.5. Yavaş piroliz yüksek ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünün ¹ H NMR spektrumu.....	71
6.6. n-pentan eluatının IR spektrumu.....	72
6.7. Toluen eluatının IR spektrumu.....	73
6.8. Metanol eluatının IR spektrumu.....	73
6.9. Sıvı ürünün n-pentan eluatının gaz kromatogramı.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Türkiye’de birincil enerji üretimi.....	5
2.2. Türkiye’de birincil enerji tüketimi.....	5
2.3. Türkiye’de birincil enerji kaynak potansiyeli.....	7
3.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri ve ürünleri.....	19
3.2. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin özellikleri.....	20
3.3. Termokimyasal dönüşümlerden elde edilen birincil ürünler ve teknolojileri.....	21
3.4. Biyokütle ve bazı türevlerinin özellikleri.....	21
3.5. Piroliz teknolojisi türleri.....	30
3.6. Piroliz proseslerinin özellikleri.....	30
3.7. Reaktör çeşitleri ve ısı transfer mekanizmaları.....	33
4.1. BASA piroliz fabrikasının 3-5 saat işletim sonuçları.....	46
6.1. Bıttım tohumunun analiz sonuçları.....	58
6.2. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 400°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	59
6.3. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	59
6.4. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	60
6.5. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	60
6.6. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 650°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	60
6.7. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	61
6.8. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 400°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	61
6.9. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	61
6.10. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 550°C’de yapılan	

piroliz deneyi sonuçları.....	62
6.11. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 600°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	62
6.12. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 650°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	62
6.13. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 700°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	63
6.14. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 50cm ³ /dk akış hızında yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	66
6.15. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 100cm ³ /dk akış hızında yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	66
6.16. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 200cm ³ /dk akış hızında yapılan piroliz deneyi sonuçları.....	67
6.17. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 400cm ³ /dk akış hızında yapılan deney sonuçları.....	67
6.18. Sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçları.....	71

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- tep** : Ton petrol eşdeğeri
Mtep : Milyon ton petrol eşdeğeri
Mton : Milyon ton
MW : Mega watt
GWh : Giga watt-saat
kW : Kilo watt
MJ : Mega joule
GJ : Giga joule
OECD: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı
IEA : Uluslararası Enerji Ajansı
HHV : Yüksek Isıl Değer
MHV : Orta ısıl değer
LHV : Düşük ısıl değer
Sel : Selüloz

1. GİRİŞ

Gelişen ve nüfusu hızla artan dünyada, artan gereksinimlere bağlı olarak, enerji sorunu sürekli olarak gündemde kalmaktadır. Buna karşılık bir yandan enerji kaynaklarının kısıtlı oluşu diğer yandan da çevre sorunlarının getirdiği kısıtlamalar tam anlamı ile doğal, yenilenebilir ve çevre dostu enerjileri gündeme getirmektedir.

Ülkemizin birincil enerji kaynakları olan kömür, petrol ve doğal gaz açısından önemli bir rezerve sahip olmadığı bilinmektedir. Türkiye tükettiği enerjiyi bütünüyle kendisi karşılayabilen bir ülke durumunda değildir. Türkiye'nin enerji sektörü, ülke koşulları, gereksinimleri, ekonomik ve uluslararası ilişkiler nedeniyle, dışa bağımlılık içindedir. Bu nedenle, ülkemizde enerji elde edilebilecek her türlü seçenek dikkatle araştırılmalı ve tartışmaya açılmalıdır.

Birincil enerji kaynaklarından petrol, hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi olarak, sınırlı rezervlerine karşın tüm dünyada büyük bir hızla tüketilmektedir. Petrol 2000'den fazla kullanım alanıyla, günlük yaşamımızda da vazgeçilemeyen bir yer tutmaktadır. Petrol açısından Türkiye'nin elindeki ulusal kaynaklar ne yazık ki çok büyük değildir. Ülkemiz bu nedenle yılda yaklaşık 20 milyon tonun üzerinde ithalat yapmak zorunda kalmakta ve ithal edilen maddeler içerisinde en fazla döviz ödenen kısmı petrol oluşturmaktadır. Ancak, petrol ve türevlerinin yakıt olarak kullanılması diğer fosil yakıtlarda olduğu gibi atmosfere karbondioksit yükü yaratmakta ve sera etkisi sonucu tüm dünyada çevresel zararlar vermektedir.

Ülkemiz bir yandan artan enerji gereksinimi diğer yandan fosil yakıtlarla üretilen enerjinin çevre kirliliğine neden olması açmazına doğru gitmektedir. Problemin çözümü, fosil kaynakların iyileştirilerek kullanılmasının yanında daha önemlisi, yenilenebilir enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanılması ile mümkün görülmektedir.

Bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları açısından oldukça zengin bir potansiyele sahip olan ülkemizde, bu kaynaklardan en uygun koşullarda enerji üretebilmek için proseslerin geliştirilerek uygulamaya konulması gereklidir.

Biyokütlenin cinsine ve yapısına bağılı olmaksızın, termal dönüşüm yöntemleri ile, özellikle hammaddenin oksijensiz ortamda ısıtılarak, gaz, katı ve sıvı ürünlere ayrılması işlemi olan piroliz yöntemi ile elde edilen yüksek verimdeki sıvı ürün iyileştirme işlemleri sonunda ısı değeri yüksek, kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir, ve ölçülebilir özellikleri ile, petrol türevi sıvı yakıtlar ve petrokimya endüstrisi girdisi olarak bir seçenek oluşturmaktadır.

Biyokütle pirolizi, piroliz sonucunda elde edilen hidrokarbon sıvı ürünün büyük ölçüde petrol eşdeğeri olması yanında, gerek atmosfere ek karbondioksit yükü yaratmaması nedeniyle çevresel zararlı etkiler yaratmaması, gerekse yenilenebilir, tükenmez olması nedeniyle araştırmaların üzerinde giderek yoğunlaştığı bir alandır. Özellikle biyokütle kavramı içerisinde yer alan organik maddelerin yapılarının farklı olması ve ısı bozunmada farklı karakterler göstermeleri nedeniyle, biyokütle pirolizi üzerine laboratuvar düzeyindeki çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Ülkenin biyokütle potansiyelinin 9.5 Mtep olması, bu konudaki çalışmaların önemini daha da arttırmaktadır.

Pirolizde sıvı ürün verimini artırmak için, pirolize etki eden parametreler olan, piroliz sıcaklığı, hammaddenin parçacık boyutu ve ısıtma hızı gibi parametrelerin uygun bir şekilde belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Bunun yanında, özellikle sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilen piroliz ile statik retortlama şartlarında ortaya çıkan ve sıvı ürün verimini ve kalitesini sınırlayan ikincil reaksiyonların etkisi büyük ölçüde azaltılmaktadır. İkincil reaksiyonların etkisinin ortadan kalkmasıyla gerek katı yüzeyde oluşan koklaşma reaksiyonları, gerekse gaz fazda oluşan aşırı parçalanma reaksiyonlarının oluşması engellenecek ve yüksek verimde ve kalitede sıvı ürün elde edilmesine olanak sağlanacaktır.

Yapılan çalışmada, bıtım yağlı tohumları pirolizinde elde edilen sıvı ürün veriminin artırılması amacıyla, en uygun koşullar araştırılmış ve pirolizde etkin parametreler incelenmiştir.

Piroliz deneyleri statik reaktörde, yavaş piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, piroliz ortamı gibi piroliz ürünlerinin dağılımını ve yapısını etkileyen parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Yavaş piroliz koşullarında yürütülen çalışmalarda öncelikle +0.2-1.8 mm ortalama parçacık boyutu aralığındaki örnekte, 400, 500, 550, 600, 650, 700°C olmak üzere altı farklı piroliz sıcaklığında ve 5°C/dk, 40°C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında deneyler yürütülmüş ve piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Piroliz deney çalışmalarının ikinci aşamasında, yavaş piroliz koşullarında sürükleyici inert gaz akış hızının etkisini belirlemek amacıyla deneyler, 600°C piroliz sıcaklığı, 40°C/dk ısıtma hızında ve +0.2-1.8 mm parçacık boyutu aralığında, 50, 100, 200, 400 cm³/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde elde edilen sıvı ürünler çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş petrol eşdeğeri ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. ENERJİ VE BİYOKÜTLE

Enerji, gelişmiş ve gelişmekte olan toplumlarda ekonomik etkinliklerin 'olmaz ise olmaz' koşulu olduğu gibi, barınma, korunma ve beslenme gibi yaşamın temel unsurlarını içeren yaşam kalitesini yükselten ve ülkelerin milli güvenliğini ilgilendiren bir güçtür. Küreselleşmeyle birlikte, kısa ve uzun vadede güvenilir kaynaklardan enerjiyi sağlama anlayışı enerji dünyasının en kritik konusu haline gelmiştir. Dünyada özellikle gelişmekte olan ülkelerde hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme, elektrik enerjisine olan talebi de hızla arttırmaktadır [1].

Kişi başına düşen enerji tüketimi ve enerji yoğunluğu iki önemli enerji göstergesidir. Ekonomik gelişim hızı ve yaşam standardı enerji talebini belirleyen iki unsurdur. Yüksek yaşam standardına sahip gelişmiş ekonomilerde kişi başına düşen enerji tüketimi fazladır ancak kişi başına düşen enerji talebindeki değişim nispeten kararlı bir trend izlemektedir. Buna karşın gelişmekte olan ülkelerde yaşam standardı, yükselme eğilimindedir ancak gelişmiş ekonomilere göre daha düşüktür. Enerji talebindeki yöneliş, iş talebindeki ve nüfus artışındaki yönelişi takip etmek zorundadır. Bu durum, gelişmekte olan ülke ekonomilerinin enerjiyi yoğun olarak kullanan sanayilere yönelmesini ve enerji yatırımlarına öncelik vermesi sonucunu doğurmaktadır. Türkiye de hızla gelişmekte olan bir ülkedir. Enerji talep artışı Almanya'nın, İngiltere'nin, İtalya'nın talep artışından çok farklıdır. Diğer bir deyişle, Türkiye'nin de içinde bulunduğu gelişmekte olan ülkeler gelişmiş ekonomilere sahip ülkelerin düzeyine yetişmek için daha çok enerji yatırımı yapmak zorundadır [1]. Türkiye'nin birincil enerji üretimi ve tüketimi Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de verilmiştir[2].

21. Yüzyıla girerken, artan nüfus ve sanayileşmeden kaynaklanan enerji gereksinimi ülkemizin kısıtlı kaynaklarıyla karşılanamamakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki açık hızla büyümektedir. Bu durumda, kendi öz kaynaklarımızdan daha etkin biçimde yararlanmak giderek artan bir önem kazanmaktadır. Enerji talebindeki hızlı artışın karşılanmasında, yenilenebilir enerji kaynaklarından en etkin ve rasyonel biçimde yararlanılması gereklidir [3].

Çizelge 2.1. Türkiye’de birincil enerji üretimi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı) [2]

Yıllar	Taşkömürü (Bin ton)	Linyit (Bin ton)	Asfaltit (Bin ton)	Doğalgaz (Milyon m ³)	Petrol (Bin ton)	Hidrolik (Ghw)	Rüzgar-Jeotermal		Odun (Bin Ton)	Hay. ve Bitki Art. (Bin ton)	Güneş (Bin TEP)	Toplam (Bin TEP)
							Elektrik	Isı				
							(Ghw)	(BinTEP)				
1995	2248	52758	67	182	3516	35541	86	437	18374	6765	143	26719
1996	2441	53888	34	206	3500	40475	84	471	18374	6666	159	27386
1997	2513	57387	29	253	3457	39816	83	531	18374	6575	179	28209
1998	2156	65204	23	565	3224	42229	91	582	18374	6396	210	29324
1999	1990	65019	29	731	2940	34678	102	618	17642	6184	236	27659
2000	2259	60854	22	639	2749	30879	109	618	13938	5981	262	26825
2001	2357	63445	31	312	2551	24010	152	618	16263	5790	287	26266

Çizelge 2.2. Türkiye’de birincil enerji tüketimi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı) [2]

Yıllar	Taşkömürü (Bin ton)	Linyit (Bin ton)	Asfaltit (Bin ton)	Doğalgaz (Milyon m ³)	Petrol (Bin ton)	Hidrolik (Ghw)	Rüzgar-Jeotermal		Odun (Bin Ton)	Hay. ve Bitki Art. (Bin ton)	Güneş (Bin TEP)	Toplam (Bin TEP)
							Elektrik	Isı				
							(Ghw)	(BinTEP)				
1995	8548	52405	66	6937	27918	35541	86	437	18374	6765	143	63679
1996	10892	54961	34	8114	29604	40475	84	471	18374	6666	159	69862
1997	12537	59474	29	10072	29176	39816	83	531	18374	6575	179	73779
1998	13146	64504	23	10648	29022	42229	91	582	18374	6396	210	74709
1999	11362	64049	29	12902	28862	34678	102	618	17642	6184	236	74275
2000	15393	64394	22	15086	31072	30879	109	618	13938	5981	262	81221
2001	11039	64883	31	16339	29661	24010	152	618	16263	5790	287	77044

Diğer taraftan, geleneksel enerji üretim yöntemleri bugün çevre kirliliğinin önemli nedenlerinden biridir ve bu yöntemlerde kullanılan fosil yakıtların tüketiminin, çevre konusundaki uluslararası taahhütler nedeni ile azaltılması gündemde olan bir konudur. Ayrıca, fosil yakıtların bir süre sonra tükeneceği gerçeği de bilinmektedir. Bütün gelişmiş ülkeler çevre-dostu, yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanmaya olağanüstü bir önem vermektedir. Bu yönüyle gelecek yüzyıl, güneş ve onun türevleri ile diğer tükenmez ve temiz enerji kaynakları kullanımında atılım yapılacak bir yüzyıl olma görünümündedir [3].

Dünyanın sahip olduğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların özellikle 20.yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması ile, ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı belki de geriye dönüşü zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Son 150 yılda, yeraltı kaynakları olarak ortaya çıkan ve sınırlı rezerve sahip petrol, kömür ve doğal gaz yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak milyonlarca yılda oluşan bu yeraltı kaynakları çok kısa bir süre içinde hızla tüketilmektedir [4].

Türkiye'nin enerji kaynak ve rezervleri Çizelge 2.3'de verilmektedir [2].

Çizelge 2.3. Türkiye’de birincil enerji kaynak potansiyeli [2]

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taşkömürü	(*)428	456	245	1.126
Linyit				
Elbistan	3.357	–	–	3.357
Diğer	3.982	626	110	4.718
Toplam	7.339	626	110	(**)8.075
Asfaltit	45	29	8	82
Bitümler	555	1.086	0	1.641
Hidrolik				
Gwh/Yıl	125.000	–	–	125.000
MW/Yıl	34.729	–	–	34.729
Ham Petrol (Milyon Ton)	41.8	–	–	41.8
Doğ. Gaz (Milyar m ³)	8.7	–	–	8.7
Nükleer Kaynaklar (Ton)				
Tabii Uranyum	9.129	–	–	9.129
Toryum	380.000	–	–	380.000
Jeotermal (MW/Yıl)				
Elektrik	200	–	4.300	4.500
Termal	2.250	–	28.850	31.100
Güneş (Milyon TEP/Yıl)				
Elektrik				8.8
Isı				26.4

(*) Hazır rezerv dahil

(**)300 milyon ton belirlenmiş ve potansiyel kaynakla 8.375 milyon ton olmaktadır

Fosil yakıtların yoğun bir şekilde yakılması sonucu, başta karbondioksit olmak üzere, atmosferde sera gazlarının giderek artması ve buna bağlı olarak dünyamızın ısınması olayı, sera etkisi nedeniyle küresel ısınma olarak tanımlanmaktadır. Genelde sera etkisi yapan gazlar arasında, karbondioksit, metan, karbonmonoksit, hidrokarbonlar ve klorofloro karbonları saymak olasıdır. CO₂ güneşten gelen ve genelde kısa dalga boyunda olan ışınımları geçirmekte buna karşılık, yerden yansıyan uzun dalga boyunda ışınımları emmektedir. Bu nedenle, son yüzyılda artan CO₂ derişimine koşut olarak dünyamızın ortalama sıcaklığında da bir artma olduğu saptanmıştır. Ayrıca, sera olayının en büyük etkisinin, kutuplardaki buzulların erimesine yol açması ve denizlerin yükselerek birçok ülkenin sular altında kalması olacağı konusunda değişik senaryolar üretilmektedir. Özellikle kömür ve petrol gibi fosil yakıtlardan havaya atılan kükürdioksit, azot oksitler ve karbon gazları, yağmur damlaları ile birleşerek sırasıyla sülfürik asit, nitrik asit ve karbonik asit oluşturur. Yeryüzünde tarım alanlarına, binalara, insanlara ve tüm canlılara büyük zarar veren bu asit yağmurları da yine fosil yakıtların neden olduğu ciddi bir sorundur [4].

Türkiye’de hava kirliliğinin artması birincil fosil enerji kaynakları kullanımı, özellikle linyit tüketiminin artışı ile paralellik göstermektedir. Fosil yakıtların yanma reaksiyonu sonucunda atmosferik sera etkisine yol açan CO₂ salınımı 1900 yılında 0.6 milyar ton/yıl iken, büyük bir artış göstererek , 1988 yılında 5.5 milyar ton/yıl olarak gerçekleşmiştir. Türkiye için sadece fosil yakıt kullanımından dolayı tahmini CO₂ salınımı, 2005 yılında 410 milyon ton, 2010 yılı için ise 550 milyon ton olarak hesaplanmıştır. Türkiye’deki NO_x salınımının ise, %50’si ulaşım sektöründen, %20’si enerji sektöründen gelmektedir [4].

Türkiye’de özellikle 1950’lerden sonra sanayileşme, şehirleşme, gelir seviyesinin yükselmesi ve hızlı nüfus artışına paralel olarak gelişen enerji tüketimi, yeni kaynak üretimi ile karşılanamayacak boyutlara ulaşmıştır. Oluşan enerji açığını karşılamadaki acil ve en ucuz kaynak ise petrol ve petrol ürünlerinin ithalatı olmuştur. Ancak ilki 1973 yılında yaşanan petrol krizleri sonucunda, enerji kısıtlamasına gidilmiş ve yerli kaynakların üretimine hız verilmiştir [5].

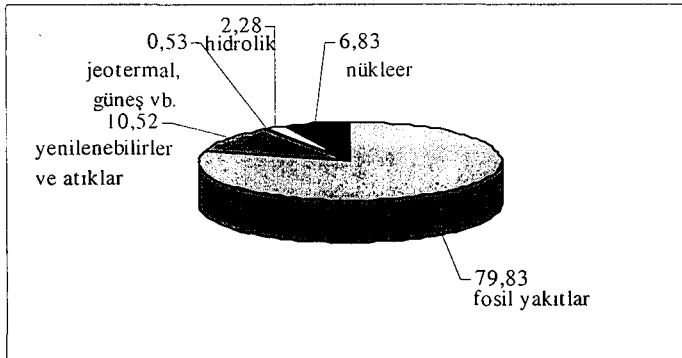
Türkiye’de enerji tüketiminden kaynaklanan SO₂, NO_x, CO₂, parçacık ve diğer emisyonlar şehir ve bölge bazında önemli çevre problemlerine sebep olmanın yanında, uluslar arası boyutta tartışılır seviyelere ulaşmıştır. En son 1994 kışında yaşanan ve bir çok şehirde hayatı tehdit eder boyutlara ulaşan hava kirliliği problemlerine, ayrıca termik santraller çevresinde sürekli şikayet konusu olan ve gerek doğal hayatı, gerekse çevredeki halkı, ürünleri ve binaları etkileyen hava kirliliği problemlerine en önemli katkı enerji tüketiminden gelmektedir. Fosil kaynakların tüketimindeki payının azaltılması, yenilenebilir enerji kaynaklarından, özellikle biyokütle, jeotermal enerji ve güneş enerjisinin kullanımının artırılması, mevcut fosil kaynaklarından doğal gaz ve elektriğe geçişin desteklenmesi gereklidir [5].

Petrol fiyatları bir kere yükseldiğinde, biyokütleden sıvı, gaz ve katı yakıt üretimi Avrupa’daki dengelerin gelişimine katkı sağlayacaktır. Gelişen ülkelerde, enerji durumu temelde farklıdır ve en az gelişmiş ülkelerde bir çok durumda biyokütle %60’a varan önemli katkılar sağlar. Enerji için biyokütle kullanımı, geleneksel yakıtlardan, özellikle kömür ve fuel-oilden daha az kirleticiliğe sahiptir [6].

Yenilenebilir enerji fosil yakıt kullanımı üzerinde çevresel endişeleri gidermede gelişen bir öneme sahiptir. Bu kaynaklar, biyokütle, hidrolik, rüzgar, güneş, jeotermal ve deniz enerjilerini içerir.(IEA) Odun ve biyokütlenin diğer şekilleri, elde edilebilir ana yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Isı ve güç temin eden diğer yenilenebilirlerle zıt olarak, biyokütle sadece sıvı, katı ve gaz yakıtlar için kaynak olarak gösterilir [7].

Yenilenebilir enerji, sürdürülebilir kalkınma için temel bileşendir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının birçok avantajı vardır. Bu avantajlar, enerji pazarlarında çeşitliliği artırması, uzun dönemli sürdürülebilir enerji kaynakları sağlaması, yerel ve global atmosferdeki emisyonları azaltması, yerel üretim sağlayarak yeni iş imkanları yaratmasıdır [8].

2000 yılında dünyadaki enerji kaynakları yüzdesi Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları, dünya kaynaklarının %13,33'ünü karşılamaktadır [8].



Şekil 2.1. Dünyadaki enerji kaynakları paylaşımı [8]

2.1. Biyokütle

Bitkilerin ve organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilir [9].

Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerjinin kaynağı

güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Bitki canlı organizmalarının fotosentez sonucu oluşması ve bütün yaşamın güneş enerjisinin depo edildiği oksijene bağlı olması, yenilenebilir bir enerji oluşturan fotosentez olayının önemini açıkça göstermektedir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezleşirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşumu sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit (CO₂) salınımı açısından korunmuş olacaktır. Bundan dolayı bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu olarak tükenmez enerji kaynaklarıdır [9].

Biyokütle, bitkilerden doğrudan veya dolaylı yollardan elde edilen malzemedir ve kendisini 100 yıldan daha kısa sürede yenileyebilir. Bütün bunların ötesinde, bitki yetiştirilmesi, güneş var olduğu sürece süreceği için, biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır [9]. Petrol, kömür gibi geleneksel enerji kaynakları da bitkilerden oluşmuştur, ancak bu kaynaklar yenilenebilir olarak tanımlanamazlar [10].

Geleneksel biyokütle, odun biyokütle, zirai kalıntıları, kentsel katı atıkları ve enerji ekinlerini içerir. Enerji için odun, ormanlık bölgede kullanılmayan enerji sektörü dışında kullanılabilir ürünler için önceden tahmin edilen talebi aştığında kalan ve enerji sektörü dışında işlenmek amacıyla hasat edilen odundan kalan biyokütle olarak tanımlanır [11]. Zirai kalıntılar, bitkinin istenen kısımları alındıktan sonra kalan kısmıdır. Orman kalıntıları, kereste üretimi esnasındaki odunlar, odun işleyen kağıt hamuru tesisindeki kabuk kalıntıları kapsar. Zirai atıklar, arazide hasat işleminden kalan mahsulü ve paketleme esnasında dökülen kalıntıları içerir [11,12]. Enerji ekinleri, yakıtla dönüştürülecek hızlı büyüyen sert odunlu ağaçlar ve çimlerdir. Bu ekinler, kısa dönemli odunsu ekinler ve otsu ekinler olarak iki sınıfa ayrılır. Kısa dönemli odunsu ekinler, okaliptus, melez kavak ve amerikan çınarı gibi türleri kapsar. Otsu ekinler ise odun ile aynı enerji verimine sahip çimler ve karışık ekinlerdir [11].

Evsel, hafif endüstriyel ve yıkıntı sonucu oluşan katı atıklar genel olarak 'kentsel katı atıklar' olarak tanımlanır [12]. Katı atıklar plastik, cam, metal, teneke

kutu gibi malzemelerin geri kazanımı ile, veya enerji dönüşüm işlemleri ile verimli bir şekilde geri kazanılabilir [13]. Genel olarak hayvanlar hem açık hem de kapalı yerlerde yetiştirilirler. Açık koşullardaki hayvan atıkları, ne çevresel problem oluşturur ne de enerji üretimi için organik madde kaynağı oluşturur. Hayvanlar kapalı koşullarda yetiştirildikleri zaman, birim alana düşen atık miktarı önemli ölçüde büyüktür [12]. Ekin kalıntıları enerji kaynağı olarak ilgi çekici görünmektedir. Hepsi öncelikli olarak selülozik bileşime sahiptir ve genellikle enerji çevrim proseslerine uyumludurlar. Bol miktarda bulunmaktadır ve fazlalıkların tarlalarda yakılmalarından vazgeçilmesi üzerine ciddi bir problem oluşturmaya başlamışlardır [12]. Organik kalıntıların enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyel oluşturmasıyla, orman ürünleri ve yiyecek endüstrisi gibi birçok endüstri atığına olan ilgi artmaktadır [12]. Orman ürünleri iki ana grupta sınıflandırılabilir. 1) orman atıkları 2) üretim atıkları. 'Orman atıkları' tarlada üretilen atıklardır. Bunlar, yıllık atılan çöpler, ölü ağaçlar, orman yangınından kalanlardır. Endüstriyel işlemler sonucu üretilen atıklar 'üretim atıkları' olarak sınıflandırılabilir [12].

Biyokütle, özellikle odun, tarih öncesi yıllardan beri yakıt olarak kullanılmıştır. Günümüzde bile bütün dünyada büyük miktarlarda biyokütle bu amaç için kullanılmaktadır. Kuru olarak kullanıldığında biyokütle, yeterli yanma ısısına sahiptir ve genellikle kükürt, azot ve kül içeriği düşüktür. Kükürt azot ve kül, fosil yakıtların değerlendirilmesinde problemlere yol açmaktadır [11].

Sabit karbonlu tek yenilenebilir kaynak olan biyokütle son yıllardaki petrol krizinden sonra yenilenebilir enerji kaynağı olarak önemli derecede dikkat çekmiştir [6]. 1950'li yılların başlarından itibaren, biyokütleden büyük ölçekli yakıt üretimine ilgi artmıştır. Enerji taleplerinin artışının yanısıra, enerji tüketim modellerinde büyük değişiklikler yapılmadıkça, kalıntılar ve atıkları da kapsayan günümüzdeki elde edilebilir enerji kaynakları olasılıklarının değerlendirilmesi gerekli olabilir [12]. Ayrıca, zirai ve orman kalıntıları, kentsel atıklar ve hayvan gübreleri sıvı yakıtlara dönüşüm için besleme olarak kullanılabilir. Zirai atıklar ve orman atıklarının yüksek nem içeriği, uygun olmayan parçacık şekilleri ve ekonomik olarak uygun dönüşüm için büyük miktarlar gereksinimi gibi istenmeyen özelliklere sahip olmasına rağmen, bir çok avantajları da vardır.

Kalıntılar geniş coğrafi alanda kolay ve bol miktarlarda bulunurlar ve bir çok çeşidin hemen hemen hiç ekonomik değeri yoktur [12].

Yenilenebilir biyokütle, önemli bir enerji kaynağıdır ve fosil yakıtlar tükendiğinde gelecek için önemli bir potansiyel oluşturur. Ancak, biyokütle enerji üretiminde doğrudan kullanım için çok uygun değildir. Biyokütlenin fiziksel ve kimyasal şeklini değiştirmek için ön işlemler gereklidir. Biyokütlenin nem içeriği %50'den fazla olabilir. Bu nedenle toplama, taşıma ve enerji dönüşüm masraflarından dolayı nispeten verimsiz hale gelebilir. Bazen biyokütlenin elde edilebilmesi mevsimlik olabilir, bundan dolayı depolama gereklidir. Biyokütle bozulabileceğinden, alımından sonra üzeri örtülmeli ve yakın zamanda işlenmelidir [14].

Günümüzde yakıt endüstrisi ve kimyasal endüstriler büyük ölçüde petrol ve kömüre dayalıdır. Olumlu açıdan bakıldığında, yenilenebilir olan biyokütle, bazı avantajlarından dolayı endüstri için oldukça ilgi çekici imkanlara sahiptir. Biyokütle kendi kendine oluşabilir, geniş kapsamda topoğrafik ve iklimsel koşullara uyum sağlayabilir. Fotosentez esnasında, doğrudan yakma, termokimyasal dönüşüm veya biyokimyasal dönüşüm esnasında kullanılacak düşük yoğunluklu güneş enerjisini toplar ve güneş enerjisini, kovalent bağlarla çok kararlı bir şekilde depolar. Ayrıca, bu bağlar yakıt, kimyasal ve yiyecek elde etmek üzere yeniden düzenlenebilir [12,15].

Odon, yakıt ve kimyasal besleme olarak uzun ve sürekli bir kaynak olmasından dolayı önemli bir yere sahiptir. Odonun, yakıt ve enerjiye dönüşüm teknolojisi mümkündür. Bundan dolayı odun, uzun dönemde güvenilir kaynak olması ile bir çok ülkenin enerji gereksinimlerine büyük katkı sağlar [12].

Biyokütlenin yakıt kaynağı olarak ilgi çekmesinin en önemli nedenlerinden biri de, atmosferik karbondioksit konsantrasyonlarını etkilememesidir. Daha önemlisi, bu enerji kaynağının yenilenebilir olmasıdır. Buna ilave olarak, biyokütle yakıtları kükürt ve azot içeriği düşük olduğundan temiz yanarlar ve hidrojen- karbon oranları genellikle yüksektir [10]. Kömür ve petrol gibi fosilleşmiş yakıtlar maden yataklarında yoğun bir halde bulunurken, biyokütle dağınık bir şekilde yayılmıştır [15].

Dönüşüm prosesleri biyokütlenin türünden, şeklinden ve biçiminden bağımsızdır ve biyokütleyi kararlı, depolanabilir ve taşınabilir enerji formuna dönüştürebilirler. Dönüştürülen enerji şekli, petrol, kömür ve doğal gaz için geliştirilen yüksek verimli enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılabilir ve piroliz sistemi ile iyileştirilerek sıvı yakıt motorlarında kullanılacak sıvı katran elde edilir [14].

Biyokütleden kimyasallar ve yakıt üretimi için büyük ölçekli dönüşüm sistemi için en önemli ve aynı zamanda en çok düşünülen faktör, fosil yakıtların, özellikle petrol ve doğal gazın, elde edilebilirliği ve maliyetidir. Aynı zamanda bu kaynakların tükenmesi, kaynakların fiyatının daha yüksek olmasına neden olacak ve bu da kimyasal ve yakıt üretimi için biyokütle gibi yenilenebilir ham malzemeleri ekonomik açıdan çok ilgi çekici kılacaktır [11].

Biyokütleden elde edilen kimyasalların, fosil kaynaklardan elde edilenlerin yerini alabilmesi için üç mekanizma vardır. Bu mekanizmalar sentetik polimer üretimi için selüloz türevleri ve kauçuk gibi doğal polimerlerin doğrudan kullanımı, fosil kaynaklardan türetilen ara ürünlerin biyokütleden dönüşümü ve biyokütleden kolayca elde edilebilecek farklı fakat kullanışlı ara ürünlerin üretimini içerir. Fosil yakıtlardan üretilebilecek herhangi bir yakıt veya kimyasal, alternatif olarak biyokütleden de üretilebilir [11].

Biyokütle, yanma veya başka diğer sistemlerde ısıtıldığında parçalanır ve mineral bileşikler içeren karbonlu kalıntı bırakarak buharlaşır. Uçucu halde bulunan bozunmuş ürün,

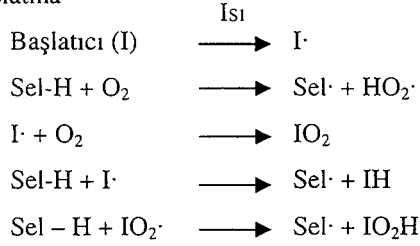
- Karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), bazı hidrokarbonlar ve hidrojen (H₂) içeren gaz fraksiyonu,
- su ve aldehitler, asitler, ketonlar ve alkoller içeren düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler içeren yoğunlaşabilen fraksiyon ve
- şeker kalıntıları, furan türevleri ve fenolik bileşikler içeren yüksek molekül ağırlıklı katran fraksiyonu içerir. Biyokütleden elde edilen yakıtlar genellikle çeşitli türlerde organik bileşikler, birkaç inorganik bileşik, absorplanmış ve yoğunlaşmış nem içerirler. Bu bileşikler, yakıtın konumuna ve kullanılan bitkinin türüne bağlı olarak değişir [12].

Dünyanın enerji problemlerinin bir kısmının çözümü için biyokütle ve katı atıkların sunduğu potansiyel büyük ölçüde fark edilmiştir. Biyokütledeki enerji, hem yanmada doğrudan kullanılabilir hem de gaz yakıt, fuel-oil veya kimyasal endüstri için yüksek değerli ürünler gibi daha değerli ve yararlı yakıtla dönüştürülebilir. Bu dönüşüm, katı, sıvı veya gaz yakıt vermek üzere, fiziksel, biyolojik, kimyasal veya ısıl yöntemlerle olabilir [6].

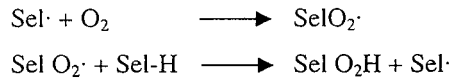
Selüloz ve hemiselülozun yanıcı uçucu ürünlere ve katı ürüne ısıl bozunması, yüksek derecelerde karmaşık reaksiyonlar ve çeşitli ürünler içerir. Bu reaksiyonlar, aşağıdaki kategorilerde sınıflandırılabilirler.

- 300°C nin altındaki sıcaklıklarda, hava veya inert atmosferde, hemiselülozun pirolizi, serbest radikal başlatımı, suyun elenmesi, depolimerizasyon, karbonil ve karboksil grupların CO ve CO₂ nin oluşumunu içeren reaksiyonları kapsar. Bazı reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

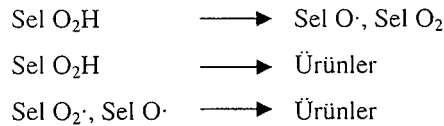
Başlatma



Çoğalma(Yayıma)



Ürünlerin Oluşumu



- 300-450°C deki sıcaklıklarda, polisakkaritin glikoz zinciri, oligosakkaritler, glikozun diğer türevleri, levoglukoz sağlamak için serbest hidroksil grupların biriyle yer değiştirerek parçalanır.
- Daha yüksek sıcaklıklarda, suyun uzaklaştırılması, yeniden düzenleme ve şeker birimlerinin parçalanması, asetaldehit, glioksal ve akrdein gibi çeşitli karbonil bileşikler sağlar.

- Doymamış ürünlerin yoğunlaşması ve serbest radikal mekanizması esnasında kenar zincirlerin bölünmesi, tutulmuş serbest radikaller içeren yüksek oranda reaktif olan karbonlu bir kalıntı bırakır.

Selülozik malzemelerin 500°C'ye veya daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılması, bütün bu ürünlerin karışımını oluşturur. Asidik katalizör ve yavaş ısıtma suyun uzaklaştırılması ve katı ürünün oluşum reaksiyonlarına katkıda bulunur. Bundan dolayı, yüksek sıcaklık ve küçük parçacık boyutu gazlaştırma prosesine katkı sağlarken, düşük sıcaklıklar, büyük parçacık boyutu, nem ve inorganiklerin varlığı, katı ürün, su ve CO₂ üretimine yardımcı olur [12].

Türkiye, 78 milyon hektar yüzölçümü ile Akdeniz'in doğu kesimi ve Asya'nın güney-batı bölgesinde yer almaktadır. Bu alanın %26'sını ormanlar, %16'sını çayır ve mera alanları, %35'ini tarım alanları oluşturmaktadır. Türkiye, yazları sıcak ve kurak, kışları uzun ve soğuk iklimi yanında, her mevsim sürekli yağış olan nemli bölgeleri olduğu gibi, Akdeniz'in yarı tropik ılıman iklimine de sahiptir. Bu coğrafi yapı ve uygun ekolojik koşullar nedeniyle, tarımsal üretimde miktar ve ürün çeşitliliği yönünden büyük ve seçenekli bir potansiyeli vardır. Ortalama yıllık 643 mm. yağış alan Türkiye'de, uygun su kaynağı olarak 14 300 km² göl ve nehir alanları bulunmaktadır. 28 milyon hektarlık tarım arazisinin, ekonomik olarak sulanabilir özellikte olan 8,5 milyon hektar alanın, ancak 4,7 milyon hektarı sulanabilmektedir. Güney Doğu Anadolu Projesi'nin (GAP) tümüyle devreye girmesiyle 1,7 milyon hektarlık ek alan sulamaya açılmış olacaktır [16].

Tarım sektörü, ülkemizin ekonomik ve sosyal gelişmesinde önemli görevler üstlenmiş ve bu görevini günümüze kadar etkin bir şekilde sürdürmüştür. Ancak, uzun yıllar ekonominin temel unsuru olan tarım sektörünün, Türkiye ekonomisi içindeki azalan nispi payını, son yıllarda gelişme önceliği gösteren sanayi, ticaret ve hizmetler sektörlerine bırakmıştır [16].

Her şeye rağmen ulusal gelirimizin %15'ini ve istihdamın %45'ini oluşturan tarım sektörü; gıdaların üretimi ve beslenme ile doğrudan ilgisi, aktif nüfus ve işgücünün yüksek değerler göstermesi, milli gelire katkısı ve sanayi sektörüne sağladığı hammadde ve sermaye yanında, sağlıklı çevrenin oluşması ve korunması, ekolojik dengenin kurulması ve sürdürülebilirliği açısından, tüm ülke

halkını ilgilendirmesiyle, ekonomik ve sosyal bir sektör olma özelliğini korumaktadır [16].

Türkiye, uygun coğrafi yapısı ve iklim özelliklerinin yanısıra, tarımsal üretimde sahip olduğu çeşit ve üretim potansiyeli ile dünya tarımında önemli bir paya sahiptir. Bir çok üründe kendi kendine yeten ülkeler arasında yer alan ülkemiz; hububat, baklagiller, pamuk, tütün, fındık, taze ve kurutulmuş meyve, sebze, şekerpancarı gibi önemli ürünlerde üretici ve ihracatçı konumundadır. Bitkisel üretim, %17'si tahıllar, %3'ü baklagiller, %27'si endüstri bitkileri, yağlı tohumlar, yumru bitkiler ve diğerleri dahil olmak üzere, toplam %47'si tarla ürünleri ile, %29'u meyve, %16'sı sebze, %8'i diğer yan ürünler ve çiçekçilik olmak üzere toplam %53'ü bahçe bitkileri ürünlerinden oluşmaktadır [16].

3. DÖNÜŞÜM PROSESLERİ

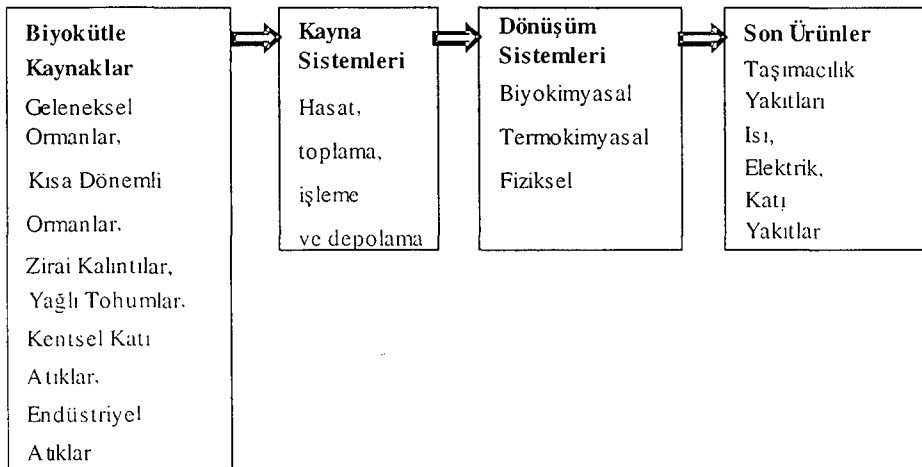
Biyokütle dönüşüm prosesleri en az iki nedenden dolayı incelenmektedir:

1) biyokütlenin yanıcılığını kontrol etmek için yanma prosesinin daha iyi anlaşılması 2) biyokütlenin yararlı enerji formlarına dönüştürülmesi için geliştirilmiş proseslerin araştırılması [14].

Biyokütle için termokimyasal prosesler, ön işlem prosesi ve biyokütlenin fiziksel ve kimyasal yapısını değiştiren processten oluşmaktadır [14].

Biyokütle çevrim teknolojileri için, pirolitik yağ ve biyoyağ üretiminde kullanılan termokimyasal yöntemler günümüzde en umut verici yol olarak gözükmektedir. Bu yöntemlerin ekonomik olarak uygun olması yakın gelecekte diğer geleneksel enerji sistemlerine entegrasyonu konusunda büyük sorunlar yaratmaz. Biyoyağ ve pirolitik yağlar olarak adlandırılan bu sıvılar orta dereceli ısı değerine sahip olup, kolayca taşınabilir ve termoelektrik santrallerde doğrudan yakılabilir. Ayrıca bu sıvılar, geleneksel petrol rafinerilerinde akışa enjekte edilip gaz türbininde yakılabilir veya taşıt yakıtı için hafif hidrokarbonlar elde etmek üzere zeolit katalizörü kullanılan yöntemlerle veya hidrojenle muamele edilerek iyileştirilebilir. Biyoyakıt üretim teknolojileri sistem performansının iyileşmesi daha yüksek verimler ve daha kaliteli ürünler ile birlikte hızla gelişmektedir [6].

Biyokütleyle uygulanan dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler Şekil 3.1’de özetlenmiştir.



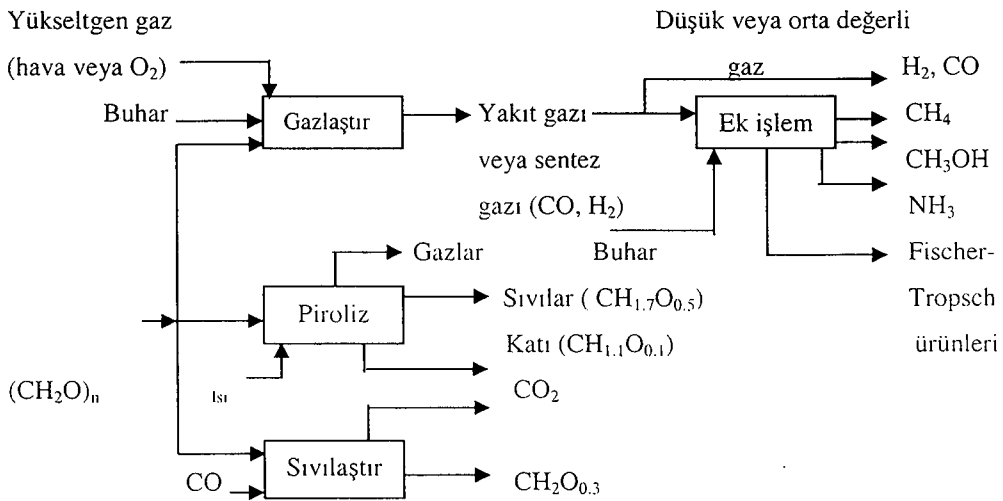
Şekil 3.1. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler

3.1. Biyokimyasal Dönüşüm

Biyokimyasal prosesler, fermantasyon ve anaerobik bozunma olarak iki gruba ayrılır. Fermantasyon prosesi, organik maddenin oksijensiz ortamda köpürerek kimyasal değişikliğe uğramasına dayanır. Fermantasyon, enzimlerin varlığıyla karbonhidratların alkollere aerobik olarak bozunmasıdır. Fermantasyon prosesinde organik asitler, ketonlar, aldehytler ve bazı alkollerin ana ürün veya yan ürün olarak elde edilmesine rağmen, etanol ana ürün olarak üretilir. Anaerobik bozunma, oksijensiz ortamda bakterilerin metabolik hareketi ile organik maddelerin bozunmasıdır. Metan ve karbondioksit, bozunmanın temel ürünleridir. Karbondioksitteki oksijenin kaynağı ise organik moleküllere bağlı oksijen ve suda bulunan oksijendir [10].

Fermantasyon ve anaerobik bozunma arasındaki en önemli farklar, üretilen ürünün özelliği ve biyolojik reaksiyonların türüdür. Fermantasyon prosesinde enzimler yardımıyla sıvı ürün üretilirken, anaerobik bozunma ile bakteriler yardımıyla gaz ürün elde edilir [10].

Şekil 3.2 biyokütlenin lignoselülozik bileşimini $(CH_2O)_n$, alternatif termokimyasal işlem yollarını gösterir. H/C oranı selülozik biyokütle, metan veya metanole dönüştürüldüğünde iki katına çıkar ve biyokütlenin dönüşümü için katalitik sıvılaştırma teknolojisi kullanıldığında, yaklaşık olarak değişmeden kalabilir. H/C oranı, buhar halinde hidrojen eklenerek veya piroliz yöntemi ile ortamdaki char uzaklaştırılarak artırılabilir [12].



Şekil 3.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için genelleştirilmiş blok diyagramı

3.2. Termokimyasal Dönüşüm

Biyokütle dönüşümü için dört ana termokimyasal yöntem vardır: piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma ve yanma. Bu yöntemlerden her biri, farklı ürünler ortaya çıkarmakta, farklı ekipman ile farklı tarzlarda işlemektedir. Bu yöntemler Çizelge 3.1’de özetlenmiştir. Her bir teknolojinin sınırlamaları Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Yanma termokimyasal bir yöntem olduğu halde, iyi kurulmuş bir yöntem olarak düşünülmemekte ve uzun dönem enerji ihtiyaçlarını karşılamak için sınırlı gelişme fırsatlarına sahip olduğu bilinmektedir [6].

Çizelge 3.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri ve ürünleri

Teknoloji	Birincil Ürünler	Uygulama Örnekleri
Piroliz	Gaz	Gaz yakıt
	Sıvı	Sıvı yakıt
	Katı ürün	Katı yakıt veya bulamaç yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Gaz yakıt
Yanma	Isı	Isıtma

Çizelge 3.2. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin özellikleri [6]

	Piröliz		Sıvılaştırma	Gazlaştırma
	Yavaş	Ani		
Besleme				
Besleme boyutu	Her hangi	Küçük	Çok küçük	Karışık, büyük
Nem içeriği	Düşük	Çok düşük	Çok düşük	Maksimum%50
Parametreler				
Sıcaklık, °C	400-600	450-900	250-400	1000-1500
Basınç, bar	0.01-1	1	100-200	20'ye kadar
Günde elde edilen en yüksek ürün, kuru/th	5	0.05	0.1	40
Ürünler (kuru besleme üzerinden kuru temel alınarak)				
Gaz Verim, ağırlıkça %	40'a kadar	70'e kadar	20	100-250
HHV, MJ/Nm ²	5-10	10-20	2-6	5-15
Sıvı Verim, ağırlıkça %	30'a kadar	70'e kadar	50'ye kadar	3'e kadar
HHV, MJ/Nm ²	23	23	30	23
Katı Verim, ağırlıkça %	30	15'e kadar	25'e kadar	nil(kül)
HHV, MJ/Nm ²	30	30	30	-

Termokimyasal dönüşüm sistemlerinden doğrudan elde edilen bazı ürünler ham biyokütleden daha hazır bir şekilde kullanılabilir ve daha değerli olarak düşünülebilir. Bu birincil ürünler yukarıda anlatıldığı şekilde kullanılabilir veya dahası daha kullanışlı ve değerli ikincil yakıt veya kimyasal ürünlere dönüştürülebilir [6].

Termokimyasal dönüşümlerden elde edilen birincil ürünler uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak gaz, sıvı ve katı char olabilir. Olası birincil ürünler ve kaynakları Çizelge 3.3'de özetlenmiştir [6].

Çizelge 3.3. Termokimyasal dönüşümlerden elde edilen birincil ürünler ve teknolojileri

Ürünler	Bulunduğu hal	Bileşenler	Kaynak
Gaz yakıt	LHV	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , N ₂	Piroliz, hava gazlaştırması
	MHV	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ ve ağır hidrokarbonlar	Piroliz, O ₂ gazlaştırması
Sıvı	Sıvı, birincil	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, flash
	Sıvı, ikincil	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, yavaş
	Sıvı, sıvılaştırma	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Sıvılaştırma
Sulu	Katı-sıvı bulamacı	Katı, sıvı	Piroliz, flash
	Katı-su bulamaç	Katı, su, kararlılaştırıcı	Piroliz
	Atık su	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma
Katı	Katı		Piroliz
Isı	Sıcak gaz		Yanma

Termokimyasal dönüşüm üzerindeki son yıllardaki ilginin büyük bir çoğunluğu sıvı ürünler üzerindedir. Çünkü, sıvı ürünler enerji yoğunluğu yüksek olduğundan depolama ve taşıma maliyetlerini azaltırlar. Bu da Çizelge 3.4’de özetlenmektedir [6].

Çizelge 3.4. Biyokütle ve bazı türevlerinin özellikleri

	Yığın yoğunluğu (kg/m ³)	Isıl değer kuru temelde (GJ/t)	Enerji yoğunluğu (GJ/m ³)
Saman	~100	20	2
Odun yongası	~400	20	8
Piroliz sıvısı	~1200	23	27
Katı ürün	~300	30	9
Katı-su bulamacı (50/50)	~1000	15	15
Katı-sıvı bulamacı (20/80)	~1150	24	18

Bir çok biyokütle çeşidi düşük miktarlarda kükürt, azot, kül ve diğer maddeleri içerir ve piroliz ve sıvılaştırma teknolojileri ile elde edilen sıvı ve katı üründe değişik oranlarda bulunabilir [12].

3.2.1. Yanma

Yanma sistemi, yakıtın enerji açığa çıkarmak üzere oksijen ile kimyasal reaksiyonu veya ısı ve kütle aktarımını kapsayan yakıtın çevre ile fiziksel reaksiyonu olarak tanımlanmaktansa, yakıt, enerji ve çevre arasındaki ilişki olarak tanımlanabilir [12].

Yanma sisteminde hidrokarbon yeterli derecede oksijen içeren hava ile tamamen oksidasyona uğrar. Açığa çıkan gaz ürün karbondioksit, su buharı ve azot içerir ve kalorifik değere sahip değildir. Sistemden ayrılan yakıtın sağladığı enerji ısıtma amaçlı olarak ve istenirse elektrik üretiminde kullanılabilir [10]. Yanma prosesi, buhar üretimi ve elektrik jeneratörü için ısı sağlar [7].

3.2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma işleminin temel amacı, besleme olarak kullanılan maddenin gaz ürüne dönüştürülmesidir. İkinci amacı ise gaz ürünündeki H_2/CO oranının artırılması olabilir [10].

Gazlaştırma prosesi ile ısıtma amaçlı ve elektrik üretimi için türbin veya motorlarda kullanım amaçlı gaz yakıt üretimi sağlanır [7]. Gazlaştırma işleminde sisteme oksijen, buhar veya hidrojen gibi reaktantlar gönderilebilir. Bu kimyasal girdiler yüksek gazlaştırma sıcaklıklarında katı karbon ile birleşirler ve katı ürünü azaltırken gaz ürün verimini artırırlar. Gazlaştırma ve piroliz arasındaki temel ayırım, gaz ürün veriminin artması ve katı ve sıvı ürünlerin eliminasyonudur. Hammaddenin kalorifik değerinin çoğu, gazlaştırıcıyı karbonmonoksit, metan ve hidrojen içindeki kimyasal enerji olarak terk eder [10].

3.2.3. Sıvılaştırma

Doğrudan sıvılaştırma işleminde, biyokütlenin ısı bozunması olan piroliz işlemine zıt olarak, reaktöre katalizör veya basınçlı gaz gönderilerek farklı reaksiyonlar gerçekleştirilir. Bu işlemde %95'e kadar yüksek oranda biyokütle dönüşümü gerçekleştirilir. Bunun nedeni katı ürün oluşumunun, ısı parçalanma ürünlerinin yeniden birleşmesi ve yeniden yoğunlaşması ile bastırılmasıdır. Sıvılaştırma ile elde edilen sıvı ürün, piroliz ile elde edilen sıvı üründen daha karardır. Bu, sıvı ürünün daha az oranda doymamış bileşikler içermesine ve %8-12 gibi oranda daha az oksijen içermesine bağlanabilir [6].

Biyokütle veya kömür gibi karbonlu malzemeler, alkali metal katalizörler (örneğin Na_2CO_3) kullanılarak da sıvılaştırılabilir. Biyokütlenin sıvılaştırma işleminde, alkali katalizör biyokütleden oksijenin uzaklaştırılmasını sağlar [12].

3.2.4. Piroliz

Piroliz, tanımında bazı problemler olan bir kelimedir. Eski literatürler piroliz kelimesini genellikle, başlıca ürünün katı char olduğu 'karbonizasyon' kelimesi ile eşleştirir. Günümüzde ise, piroliz kelimesi genellikle, tercih edilen ürünün sıvı yağlar olduğu proses olarak tanımlanır [14].

'Pirolitik yağlar', 'katran' ve 'pirolitik katran' kelimeleri birbirleriyle değişebilen kelimelerdir. 'Yağ' veya 'piroliz yağları' biyokütlenin pirolizinden elde edilen başlıca ürünün sıvı ürün olduğu durumda tercih edilir [14].

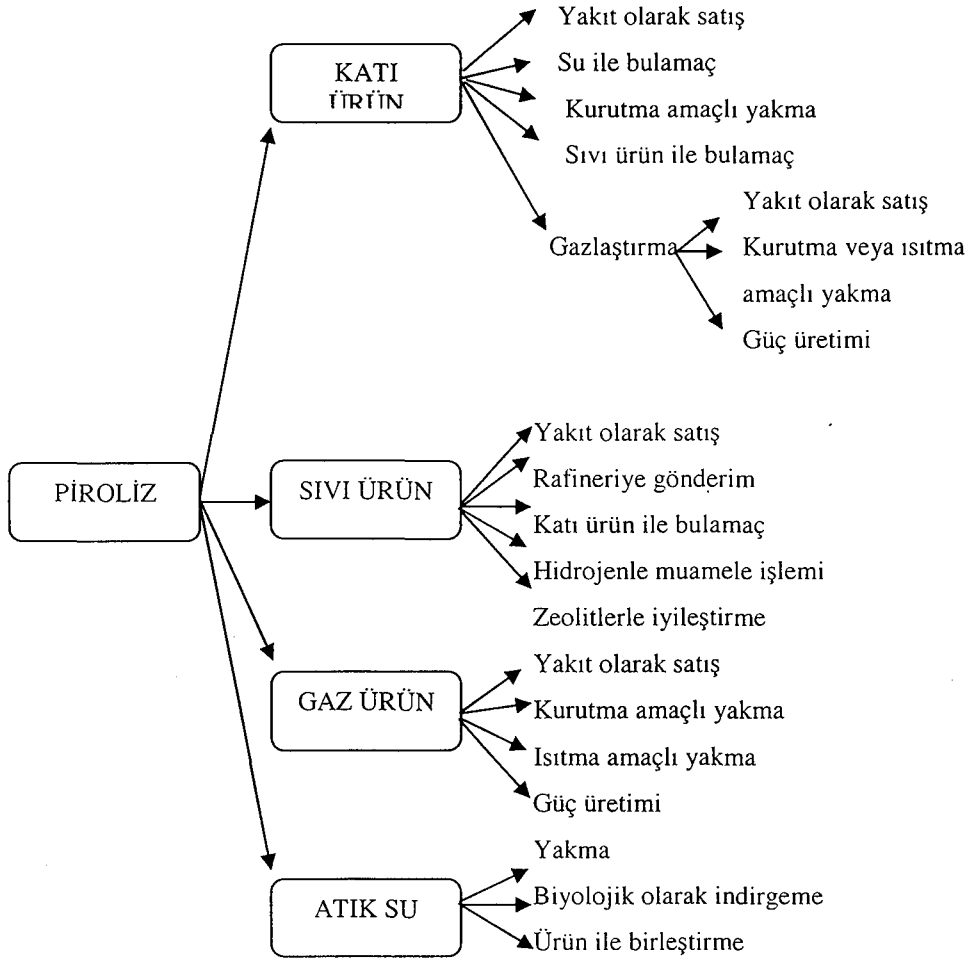
Petrolün en önemli avantajı sıvı olmasıdır. Sıvı yakıtlar, enerji yoğunluklarının yanı sıra, kolayca depolanabilir ve taşınabilir. Bundan dolayı da taşımacılık yakıtları için tek seçenektir. Bu nedenle, benzin ve dizel motor yakıtlarının yerini alabilecek sıvı yakıt üretim potansiyeline sahip biyokütle dönüşüm sistemleri, özellikle de piroliz, oldukça ilgi çekmektedir [14].

Çalışmalardan elde edilen kesin sonuçlar göstermiştir ki, pirolitik çevrim sistemleri, kullanışlı, değerli ve ekonomik sıvı yakıtların üretimi için umut vermektedir. Çünkü, katı biyokütleyi ve atıkları sıvı ürünlere dönüştürmek, taşımada, depolamada, işlemede ve yakmada bir çok avantaj sağlamakta, ayrıca

Üretim ve pazarlamada esneklik getirmektedir. Biyokütleyi çok hızlı bir Şekilde yüksek verimli (% 80'e kadar) bir sıvı yakıtı dönüştürmek için kullanılan, göreceli olarak daha az karmaşık teknolojiler, doğrudan değerlendirilebilmektedir [6]. Piroliz teknolojileri ile oksijensiz ortamda biyokütlenin ısıtılmasıyla asidik ve oksijenli sıvılar üretilir [12].

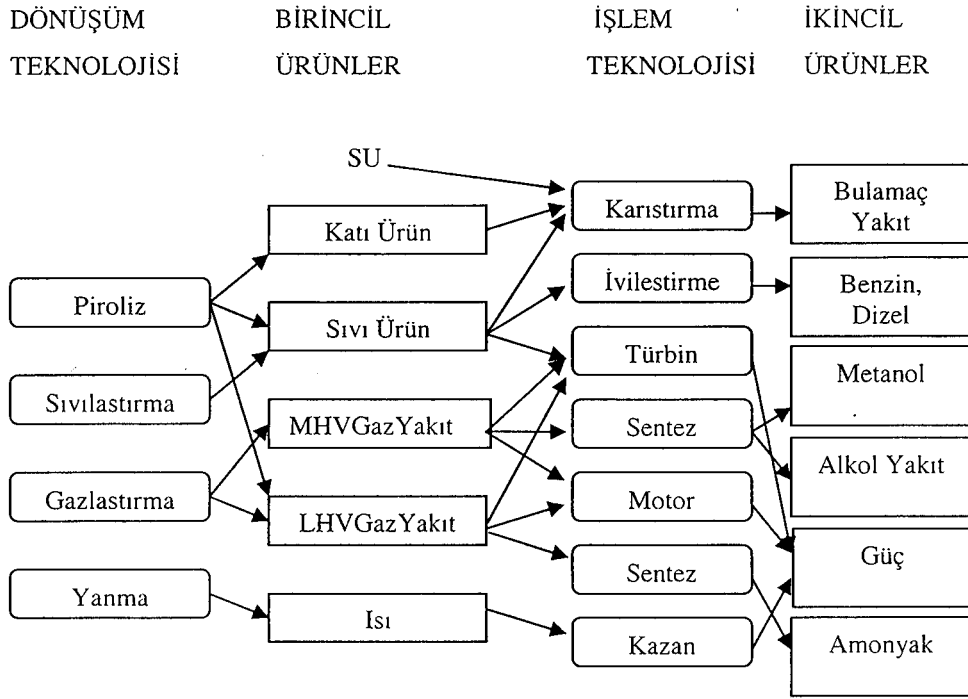
Yönetimi zahmetli ve pahalı olan biyokütle ve atıklar sıvı ürünlere kolayca dönüŐtürülebildiđinden piroliz gündemde kalmaktadır. Piroliz yüzyıllardan beri katı ürün üretimi için çok defa uygulanmıştır. Biyokütle yağlarının yüksek yoğunluğu bir avantaj olarak görülebilir. Çünkü yüksek yoğunlukla birlikte birim hacim başına ısı değer artar ve böylece depolamada ve taşımada biyokütle yağları ile geleneksel yağlar arasındaki fark azalır [6].

Piroliz yükseltgenin olmadığı ya da gazlaştırma oluŐmayacak kadar sınırlı kaldığı durumlarda gerçekleşen ısı bozunmadır. GazlaŐtırmada 800-1100°C ile karşılaştırıldığında 500-800°C gibi nispeten düşük olan sıcaklıklarda meydana gelir. Pirolizde genellikle başlıca  farklı ürün elde edilir; bunlar gaz ürün, sıvı ürün ve katı üründür. Bu rnler piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Örneğin hızlı veya ani piroliz uygulanan sıcaklığa bağlı olarak hem gaz hem de sıvı ürünü maksimize etmek için kullanılırken, yavaş piroliz karbonizasyon olarak bilinir ve katı ürün üretimini maksimize etmek için kullanılır. Pirolizden elde edilen birincil ürünler ve tipik uygulamaları Şekil 3.3'de özetlenmiştir [6].



Şekil 3.3. Piroлиз ürünleri ve uygulamaları

İkincil ürünlerin büyük bir çoğunluğu birincil ürünlerden elde edilir. Muhtemel ikincil ürünler Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bu dönüşüm sistemleri ticari olarak bulunabilir [6].



Şekil 3.4. Termokimyasal yöntemlerde elde edilen birincil ve ikincil ürünler

Biyoyağ ve alkol gibi nispeten geleneksel olmayan yakıtlar, kendi pazar altyapılarına gereksinim duyarlar. Gazolin ve dizel gibi sentezlenen geleneksel yakıtlar kurulu fosil yakıt düzeneklerinde kullanılabilirler [6].

Piroliz ürünleri gaz, sıvı, ve karbonlu katıdır. Bu ürünler, biyokütlenin özelliklerine, ısıtma hızına ve erişilen son sıcaklığa bağlıdır [10].

Ani piroliz ile sıvı ve gaz ürün verimleri arttırılırken, yavaş piroliz ile başlıca katı ürün elde edilir. Ayrıca hidrojen ortamında gerçekleştirilen piroliz işlemi ile de katı ürün ile ilişkili olarak gaz ürün verimi arttırılır ve genellikle yüksek miktarda ve kalitede sıvı ürün elde edilir [10].

Yavaş piroliz işlemi beş basamakta tanımlanabilir:

- 200°C ye kadar: Bu aralık kurutma basamağıdır. Bu kısımda biyokütle bazı uçucu bileşenlerle beraber nem kaybeder.
- 200-280°C: Bu kısım en düşük ısı kararlılığına sahip hemiselülozun parçalanmasını içerir (ksilenler). Hemiselüloz su (biyokütlerde varolan neme ilave olarak), asetik asit, formik asit, furfural açığa çıkarır. Aynı zamanda karbonmonoksit, karbondioksit ve metanol bu basamakta açığa çıkar.

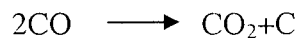
- C) 280-350°C aralığında, belirgin ekzotermik reaksiyon 280°C de başlar. Karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) yayınması devam eder ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların (metan, etan, etilen) reaksiyonları şimdi başlar. Asetik asit, formik asit, metanol ve aseton ilave olarak hafif tarlar bu basamakta açığa çıkar.
- D) 350-500°C aralığında ise selüloz kararsız bir ortam oluşturarak hemiselülozlara benzer bir şekilde CO₂ ve char üreterek parçalanır. Aynı zamanda lignin, fenol bileşikler ve metanole parçalanır. Ağır katranlar oluşmaya başlar.
- E) 500°C ve üzerinde ise, tamamen ayrılma bu aşamada gerçekleşir. Düşük verimli gazlar hidrojenle zenginleşir.

Yukarıdakilere ilave olarak, bir kaç termokimyasal olay belirlenmiştir. Bu olaylar, ürünlerin ve ara ürünlerin yeniden oluşması, polimerizasyon, dehidratasyon ve parçalanma reaksiyonlarını kapsayan piroliz karmaşıklığını artırır [6].

Yakıt parçacıklarının yanması, ısı akımıyla açığa çıkarak, yakıtı karbonlu tabakaya dönüştüren yanıcı uçuculardan oluşan yüzey maddelerinin pirolizi ile başlar. Piroliz ilerledikçe ısınan bölge, yakıt parçacığının içine doğru ilerler ve uçucu ürünler dışarı doğru çıkarlar. Böylece karbonlu tabaka daha da kalınlaşır. Parçacığın kesit alanındaki sıcaklık profili, ısı akımı ile artar ve piroliz ürünlerinin buharlaşmasıyla azalır. Açığa çıkan piroliz ürünleri, geriye kalan karbonlu tabaka ile aşağıda gösterildiği gibi reaksiyona girebileceğinden, bu sistem sade bir fiziksel modelle açıklanamaz. Sıcaklık profilinin açıklanması, ısı difuziviteden daha temel bir veri gerektirir [12].



Ara ürünlerin piroliz ürünlerine dönüştürülmesi, daha önce de açıklandığı gibi bölünme, su kaybı ve şeker biriminin parçalanmasını kapsar. Bu reaksiyonlarda doymamış ara ürünlerin oluşumu sonrasında, polimerizasyon ve daha sonrasındaki piroliz, gaz fazda karbonlu parçacıklar veya kurum oluşmasına yol açabilir. Kurum oluşumu, 700°C de aşağıdaki reaksiyon ile oluşur [12].



Uçucu piroliz ürünlerinin yayılmasından sonra kalan katı ürün, yüksek derecede reaktif ve gözeneklidir. Bu özellik, ürünün adsorpsiyon kapasitesini arttıran geniş yüzey alanı olarak tanımlanır. Katı ürünün yüzey alanı ve fiziksel-kimyasal özellikleri, piroliz koşulları ile ilgilidir [12].

Son zamanlarda, piroliz mekanizması üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda gaz, sıvı, katı ürünlerin oranlarını değiştirmek için yöntemler önerilmiştir. Bu oranların değiştirilmesi ısıtma hızı ve reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir [6].

Ani veya hızlı piroliz ile laboratuvar ölçeğinde kuru beslemeyle ağırlıkça %70 lere varan yüksek verimlerde sıvı veya biyoyakıt elde edilebilir. Bu sistem 650°C'den düşük orta sıcaklıklar, kısa kalma süreleri ve sıvı piroliz ürünlerinin ani soğutulması ve çok yüksek ısıtma hızlarını içerir. Bu yüksek olarak bahsedilen ısıtma hızları 1000°C/s veya hatta 10000°C/s dir. 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen ani soğutma yüksek molekül ağırlığına sahip parçacıkların gaz ürünlere parçalanmasından önce piroliz ürünü sıvının yoğunlaşmasına sebep olur. Yüksek ısıtma hızları aynı zamanda katı ürün oluşumunu minimuma indirir. Daha yüksek maksimum sıcaklıklarda ana ürün gazdır. Bu yüksek ısıtma hızlarında gerçekleşen piroliz hızlı, ani veya ultra piroliz olarak adlandırılır [6].

Ani piroliz veya ani hidropiroliz, sadece birkaç saniye veya daha kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleşir. Reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda ve birkaç saniyeden daha kısa sürelerde gerçekleşebilmesi için reaktör konfigürasyonunun çok yüksek ısıtma hızlarını gerçekleştirebilmesi gerekir [11].

Bütün hızlı piroliz sistemleri, yüksek gaz ve sıvı verimi elde etmek için yüksek sıcaklıklar ve kısa kalma süreleri gerektirir. Hızlı piroliz sisteminde, uçucu ürünlerin kısa kalma sürelerine ek olarak reaksiyon sıcaklığı da kritik bir değişkendir. 400°C'den düşük sıcaklıklarda, bozunma yavaştır ve ana ürün gaz ve katıdır. 450°C'den 600°C'ye kadar olan yüksek sıcaklıklarda, yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı maksimum değere artar ve daha sonra düşer. Sıcaklık yükseldikçe gaz ürün verimi de artar ve 650°C den yüksek sıcaklıklarda başlıca ürün haline gelir. İstenen esas ürünün gaz, sıvı veya katı olmasına bağlı olarak, hızlı piroliz işletme sıcaklığı 400°C ile 1200°C arasında değişir [11].

Biyokütlenin hızlı pirolizinde ilk reaksiyon, viskoz birincil yağları oluşturmak üzere lignoselülozik makropolimerlerin depolimerizasyonudur. Oluşan bu birincil yağlar, hemen hemen hiç yan ürün oluşturmadan meydana gelirler ve bu nedenle elementel bileşimleri, orijinal biyokütle ile çok benzerdir. Düşük ısıtma hızlarında, katı ürün oluşumu boyunca suyun uzaklaşması esnasında, birincil yağların çoğu ısıl olarak kararlı polimer oluşturmak üzere tekrar polimerleşir [14].

Hızlı piroliz sisteminde, sıvı üretimi, ikincil reaksiyonları minimuma indirmek için 1 s gibi çok kısa buhar kalma süreleri gerektirir. Soğutma ve yoğunlaşmadan sonra, ısıl değeri sıradan fuel-oilin yarısı kadar olan koyu kahverengi hareketli sıvı oluşur. Katı ürün üretimi için geleneksel piroliz prosesleri ile kıyaslandığında hızlı piroliz, yüksek verimli sıvı elde etmek için dikkatlice kontrol edilen gelişmiş bir prosestir [17]

Son zamanlardaki yeni bir yaklaşım, pirolizlenen biyokütle parçacığına sıvı film boyunca sıcak yüzeyden ısı transferine dayanan ablative pirolizdir. Yüksek reaktör kapasiteleri ve daha küçük ekipman boyutları öneren bu yaklaşım ile benzer sıvı ürün verimleri elde edilebilir [6].

Pirolizin başlıca modları Çizelge 3.5’de ve Çizelge 3.6’de özetlenmektedir [6].

Çizelge 3.5. Piroлиз teknolojisi türleri

	Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık	Ana Ürün
Karbonizasyon	Günler-saatler	Çok düşük	400	Katı ürün
Geleneksel	5-30 dakika	Düşük	600	Sıvı ürün, Katı ürün, Gaz ürün
Hızlı	0.5-5 s	Biraz yüksek	650	Sıvı ürün
Ani				
Sıvı	<1 s	Yüksek	<650	Sıvı ürün
Gaz	<1 s	Yüksek	<650	Kimyasallar veya gaz yakıt
Ultra	<0.5 s	Çok Yüksek	1000	Kimyasallar veya gaz yakıt
Vakum	2-30 s	Orta	400	Sıvı Ürün
Hidropiroлиз	<10 s	Yüksek	<500	Sıvı ürün ve kimyasallar
Metanopiroлиз	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasallar

Çizelge 3.6. Piroлиз proseslerinin özellikleri

	Karbonizasyon	Yavaş	Düşük sıcaklık	Ani Yüksek sıcaklık
Parametreler				
Sıcaklık, °C	300-500	400-600	450-600	700-900
Basınç, bar	1	0.1-1	1	1
Günde elde edilen en yüksek ürün, kuru/th	5	1	0-0.5	0-10
Ürünler (kuru besleme üzerinden kuru temel alınarak)				
Gaz Verim, ağırlıkça %	50'ye kadar	60'a kadar	30'a kadar	80'e kadar
HHV, MJ/Nm ²	3-6	5-10	10-20	15-20
Sıvı Verim, ağırlıkça %	25'e kadar	30'a kadar	70'e kadar	20'ye kadar
HHV, MJ/Nm ²	20	20	24	22
Katı Verim, ağırlıkça %	40'a kadar	30'a kadar	15'e kadar	15'e kadar
HHV, MJ/Nm ²	30	30	30	30

Ablative pirolizde odun ısıtılmış yüzeyde sıkıştırılır ve eriyerek arkasında yağlı bir film tabaka bıraktıktan sonra odun hızlıca uzaklaştırılır. Bu sistemde büyük parçacıklı odun kullanılır ve sistem, tipik olarak reaktöre sağlanan ısının hızı ile sınırlandırılır. Sistemde taşıyıcı gaza gerek duyulmaz, fakat sistem yüksek sıcaklıkta hareketli parçalara ve yüzey alanının kontrol edildiği bir yapıya sahiptir.

Akışkan yatak ve sirkülasyonlu akışkan yatak pirolizinde biyokütle ısı, ısı kaynağından konveksiyon ve kondüksiyon karışımı ile aktarılır. Isı aktarım limiti parçacığa bağlıdır. Bu nedenle, iyi sıvı verimi elde etmek için 3mm'den fazla olmayan çok küçük parçacıklar gereklidir. Taşıyıcı gaz, akışkanlaştırma ve taşıma için gereklidir.

Vakum pirolizi düşük ısıtma hızına sahiptir fakat piroliz sonucu elde edilen ürünler daha önceden bahsedilen yöntemlerdeki gibi, ortamdan hızlı uzaklaştırılır. Bu sistemde büyük parçacıklar istenir. Vakum uygulanması, ekipmanların büyük olmasına ve yüksek maliyetlere yol açar. Diğer metotlarda elde edilen sıvı ürün verimi ağırlıkça %70-85 iken, vakum pirolizinde verim daha düşüktür. Bu metotla ağırlıkça %60-65'e kadar sıvı ürün verimi elde edilir [17]

Piroliz reaktöründe ısı aktarımı iki yolla gerçekleşir.

- 1) Reaktörden ısı aktarım ortamına (ablative reaktörlerde katı reaktör duvarı, akışkan ve taşınım yatak reaktörlerinde gaz ve katı, sürüklemeli akış reaktörlerinde gaz)
- 2) Isı transfer ortamından pirolizlenen biyokütle

Hızlı piroliz sisteminde biyokütle partiküllerini ısıtmanın iki temel yolu aşağıdaki şekillerde düşünülebilir:

- Isı aktarımının gazdan pirolizlenen biyokütleyle öncelikle konveksiyon ile olduğu sürüklemeli akış reaktöründe olduğu gibi gaz-katı ısı aktarımı
- Ablative pirolizinde olduğu gibi aktarımın çoğunlukla kondüksiyon ile olduğu katı-katı ısı aktarımı [17]

Akışkan yatak pirolizinde ısı aktarımı, %10'a kadar gaz-katı konveksiyon ısı aktarımıyla gerçekleşir ve katı-katı ısı transferi yoluyla biyokütle ısının %90'ını aktarmak için iyi karışmış katı karışımlardan yararlanır. Sirkülasyonlu akışkan yatak ve taşınım reaktörler, hem akışkanlaştırıcı gazdan sağlanan gaz-katı

konveksiyon ısı aktarımı hem de sıcak akışkanlaştırıcı katıdan sağlanan katı-katı ısı aktarımına dayanır. Bütün reaktörlerde biraz radyasyon etkisi olabilir [17].

Katı ürünün uzaklaştırılması, yavaş piroliz reaksiyonlarından kaçınmak üzere büyük partiküller (>2 mm) için önemli bir ihtiyaçtır. Biyokütlenin ısı iletkenliğinin düşük olması, büyük partiküller kullanıldığında düşük ısıtma hızına ve bundan dolayı da katı ürün oluşumunun fazla olmasına neden olur. Sıcak katı ürünün katalitik olarak etkin olduğu bilinmektedir. Bu durum, reaktör içinde gaz ortamında ve birincil buhar oluşumu esnasında organik buharların ikincil katı ürün, su ve gaz oluşturmaya yol açar. Bu nedenle katı ürünün sıcak reaktör ortamından hızlıca uzaklaştırılması ve piroliz buhar ürünleri ile minimum teması sağlanmalıdır [17].

Biyokütlenin ısı iletkenliğinin düşük olması, gaz-katı ortamında, hızlı ısıtma sağlayarak sıvı verimini yükseltmek için biyokütle partiküllerinin çok küçük olmasını gerektirir. Partikül boyutu arttıkça, ikincil reaksiyonların gerçekleşmesinden dolayı sıvı verimi azalır [17].

Isı transferinin her yolu, reaktör işletiminde belirli sınırlamalar getirir ve karmaşıklığını arttırabilir. Hızlı piroliz teknolojilerinde ısı aktarımının iki baskın yöntemi kondüksiyon ve konveksiyondur. Her ikisinden biri maksimumlaştırılabilir veya reaktör konfigürasyonuna bağlı olarak her ikisi de gerçekleşebilir. Çizelge 3.7'de ısı aktarım metodlarının etkileşimleri ve özellikleri verilmiştir. [6]

Çizelge 3.7. Reaktör çeşitleri ve ısı transfer mekanizmaları

Reaktör tipi	Önerilen ısı transfer tipleri	Avantajları /dezavantajları/özellikleri
Ablative	%95 Kondüksiyon %4 Konveksiyon %1 Radyasyon	Büyük partiküldeki hammaddeler için uygundur. Oldukça yüksek miktarda katı ürün sağlar. Tasarım bütünlüğü sağlar. Isı transferinde gaz gerekli değildir. Partikül taşınma gazı her zaman gerekli değildir.
Sirkülasyonlu akışkan yatak	%80 Kondüksiyon %19 Konveksiyon %1 Radyasyon	Yüksek ısı transfer hızları sağlar. Yüksek miktarda katı ürün sağlar. Katıların sisteme geri beslenmesi gereklidir fakat sistemin karmaşıklığını artırır. Maksimum partikül büyüklüğü 6mm'ye kadardır. Sıvılar sıcak katılar tarafından parçalanır. Katalitik aktiviteler sıcak katılardan kaynaklanır. Daha büyük reaktörler tercih edilir.
Akışkan yatak	%90 Konveksiyon %9 Konveksiyon %1 Radyasyon	Yüksek ısı transfer hızları sağlar. Akışkanlaştırma gazına ve yatağa doğrudan ısı sağlar. Katı ürün oluşumu sınırlıdır. Katı karışımı çok iyidir. Partikül büyüklüğü 2mm'den küçük olmalıdır. Basit reaktör tasarımı sağlar.
Sürüklenmeli akış	%4 Kondüksiyon %95 Konveksiyon %1 Radyasyon	Düşük ısı transfer hızlarına sahiptir. Partikül büyüklüğü 2mm'den küçük olmalıdır. Gaz katı karışımı sınırlaması getirir.

Sıvı yakıtların kullanımı önemli derecede avantaj sağlar. Bu avantajlar: yüksek enerji yoğunluğuna bağlı olarak, taşımada düşük maliyet ve büyük kolaylık, depolama ve işleme kolaylığı ve düşük kirletici madde yayma performansı ile basit yanma teknolojisidir [6].

Piroliz sistemi karmaşıktır ancak en çok kabul edilen teori, özellikleri ısıtma hızından oldukça etkilenen birincil buharların ilk üretildiğidir. Bu birincil buharlar daha sonra, ikincil reaksiyonların oluşması için yeteri kadar uzun süreler boyunca yüksek sıcaklıklarda tutulursa, gazlar ve ikincil katranlara parçalanırlar. İkincil malzemelerin oranı ve özellikleri, sıcaklık ve sürenin bir fonksiyonudur. Pirolizden elde edilen sıvı verimleri, böylece reaksiyon hızından etkilenirler [6].

Sıvı ürünün elementel bileşimi biyokütleyle yaklaşır ve oksijenli hidrokarbonların çok karmaşık bir karışımından oluşur. Bu karmaşıklık ligninin bozunmasından kaynaklanır. Özellikle ani pirolizden elde edilen sıvı ürün oil veya biyoyağ olarak adlandırılır, ancak özellikle yavaş pirolizden elde edildiğinde

katrana benzeyebilir. Sıvı ürün aynı zamanda sıvı hidrokarbon yakıtlara da iyileştirilebilir [6].

Ani pirolizden elde edilen sıvı ürün, düşük viskoziteli, %15-20'ye kadar su içeren koyu kahverengi, hareketli bir sıvıdır. Islak besleme kullanılmadığı sürece bir faz ayrımı gözlenmez. Yavaş pirolizden elde edilen sıvı ürün %20'ye kadar su içeren kalın siyah katranımsı bir sıvıdır ve gazolinden ağır fuel oil arası değişen viskoziteye sahiptir [6].

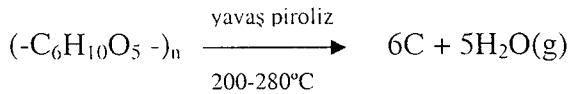
Sıvı ürün yüksek oranda oksijenli hidrokarbon ve oldukça yüksek oranda hem orijinal besleme neminden hem de reaksiyon ile üretilen su içerir. Bu özellikler, sıvı ürünün, kimyasal ve fiziksel olarak kararsız olmasına ve değerlendirme ve iyileştirme işlemlerinde problemlere sebep olurlar [6].

Hidrojenle muamele teknolojisi ve zeolit teknolojisine dayanan iyileştirme teknolojileri ile, daha düşük oksijen içeren hidrokarbon üretimi ve yüksek kalitede hidrokarbon yakıtlar veya aromatik kimyasallar üretimi mümkündür [6].

Günümüze kadar piroliz sıvılarından elde edilen yüzlerce kimyasal belirlenmiştir ve kimyasal bileşik veya grupların geri kazanımı olanağı giderek artan bir ilgi çekmiştir. Yakıtlarla karşılaştırıldığında, özel kimyasalların daha yüksek değer potansiyeli, düşük konsantrasyonlarının bile geri kazanımını uygulanabilir yapmaktadır [6].

Piroliz, katı ürün üretimi için kullanıldığında, kuru besleme üzerinden ağırlıkça %30'a varan verimler elde edilmiştir. Bu, yavaş piroliz ile günler veya saatler süren reaksiyonlar sonucu olur. Ürün yüksek derecede uçucular içerdiğinde, kısmi karbonizasyon daha yüksek verimler verir. Katı ürünün olası kullanımı, biyo-yakıt ile, su ile veya hem biyo-yakıt hem de su ile bulamaç haline getirmektir. Katı ürün konsantrasyonu ağırlıkça %25'den daha yüksek olduğu durumda yüksek viskoziteye neden olacağından yağ ile sınırlı ölçülerde karıştırılabilir [6].

Yavaş ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz işlemi char verimini artırır. Bir teoriye göre, selüloz sadece karbon ve su üreterek karbonize olabilir.



Katı ürün üretimini arttıran piroliz koşullarında, açığa çıkan gazlar yüksek oranda karbondioksit, biraz karbonmonoksit ve az miktarda hidrojen ve diğer gazları içerir. Ancak gaz verimini arttırmak üzere işletme koşulları değiştirildiğinde hidrojen, metan ve diğer hidrokarbon gazlarının konsantrasyonları önemli derecede artarken başlıca bileşen karbonmonoksit olur [10].

Piroliz sistemlerinden elde edilen katı ürünün günümüzdeki uygulamaları, gelişmiş ülkelerde metalürji endüstrisi ile sınırlandırılmıştır. Aynı zamanda biyokütle içindeki nemden ve piroliz reaksiyonundan dolayı su da meydana gelir. Oluşan su yüksek seviyede organik madde içerdiğinden fabrika sistem tasarımında atığı önemli kılar [6].

Piroliz işleminin her basamağında, özellikle yüksek sıcaklıklara kadar çıkılan basamaklarda, bozunmadan kaynaklanan birincil uçucu ürünler ile ikincil parçalanma reaksiyonlarından oluşan ürünler ve katı ürün ile açığa çıkan su arasında gerçekleşen reaksiyon gibi gazlaştırma reaksiyonlarından oluşan ürünleri birbirinden ayırmak çok önemlidir [10]. Gaz ürün, karmaşık ısıl bozunmadan kaynaklanan yüksek derecede metan, doymuş ve doymamış hidrokarbonlar içerir [6].

Gaz ürün düşük ile orta arası ısıl değere sahip bir ürün olup fabrikalarda sistem ısısı ve güç üretiminde kullanılabilir. Bu ürün CO, CO₂, H₂, CH₄ ve ciddi miktarlarda doymuş ve doymamış hidrokarbonlar içerir. Bu ürün, fiziksel ve kimyasal olarak metanol veya gazolin gibi yüksek değerli ürünlere iyileştirilebildiği halde, gazlaştırma ile dönüşüm daha verimlidir. Gaz ürün, besleme kurutmada, proses ısıtmada ve güç üretiminde kullanılabilir [6].

Su piroliz reaksiyonunun bir ürünüdür. Su, sistemi sıvı ürün ile veya gaz ürün ile terk eder. Bazı etkilerinden dolayı su içeriği önemlidir. Isıl değeri düşürür, pH'ı (asitliği) etkiler, viskoziteyi azaltır, kimyasal ve fiziksel kararlılığı etkiler. Piroliz sıvısının oksijen içeriği çok yüksektir ve ağırlıkça %40'a kadar olabilir [6].

Piroliz prosesinde, kullanılan beslemenin nem içeriğine bağlı olarak, ağırlıkça %20-40 gibi önemli miktarlarda su üretimi, önemli bir rol oynamaktadır. Su miktarı %20'den büyük olduğunda faz ayrımı meydana gelmektedir [6].

Pirolizden elde edilen katı, sıvı, gaz ürünleri için hemen 5 büyük pazar düşünülebilir. Bunlar:

- Kazanlar ve güç istasyonları için sentetik yakıt
- Rafineri beslemeleri için sentetik yakıt
- Modifiye edilmiş dizel motorlar ve gaz türbinleri için sentetik yakıt
- Güç istasyonları ve kazanlar için katı ürün çamuru
- Demirsiz metal ve çelik endüstrisi için katı üründür [6].

Önemli kimyasal değişkenler, organik ve inorganik maddelerin elementel ve fonksiyonel bileşimleri ve pirolizin gerçekleştiği ortamdaki gazın bileşimidir. Önemli fiziksel değişkenler ise son sıcaklık, ısıtma hızı ve süresi, parçacık boyutu dağılımı, ani soğutma türü ve süresi ve basınçtır [10].

Uçucu madde bileşimi belirlemede, hammaddenin bileşimi önemlidir. Verimi belirlemede en önemli özellik hidrojen karbon oranıdır. Piroliz sıcaklığı, uçucu maddelerin bileşimi ve miktarının her ikisini de etkiler [10].

Katı, sıvı ve gaz olan piroliz ürünlerinin oranları ve bileşimleri proses parametresine bağlı olarak değişir. Bu parametreler:

- hammaddenin yapısı
- son reaksiyon sıcaklığı
- reaksiyon hızı
- basınç
- hammaddenin parçacık boyutu
- hammaddenin nem içeriği
- reaksiyonun gerçekleştiği yerin atmosferi (reaksiyon ortamı)
- katalizör etkisi [6].

3.2.4.1. Pirolizi etkileyen parametreler

Hammaddenin bileşimi, uçucu maddelerin verimini belirlemek için önemlidir. Verimi belirlemede malzemenin temel özelliği hidrojenin karbona oranıdır. Piroliz sıcaklığı uçucuların hem miktarını hem de bileşimini etkiler [10].

Yüksek sıcaklıklar, piroliz derecesini önemli derecede artırır. Yüksek sıcaklıklardaki piroliz reaksiyonları buhar fazındaki yağın üretimini arttıran etkiye sahiptir ve bundan dolayı dönüşüm derecesi artar [10].

Piroliz buharlarının oluşumu ve soğutulması arasındaki zaman-sıcaklık profili, sıvı ürünün bileşimi ve kalitesini etkiler. Yüksek sıcaklıklar, buharların parçalanmasını devam ettirir. Buharlar yüksek sıcaklıklarda daha uzun süre kaldıkça, parçalanma derecesi artar. Piroliz buharlarının kaldığı zaman-sıcaklık aralığı, yağın kalitesine etki eder [17].

Isıtma hızının, pirolizden açığa çıkan uçucuların miktar ve bileşimlerine etkisi önemlidir [10].

Herhangi bir organik maddenin pirolizinin 'yavaş' veya 'hızlı' olması maddeyi, belirlenen son sıcaklığa ısıtmak için gerekli sürenin, karakteristik reaksiyon süresinden çok daha fazla veya çok daha az olmasına bağlıdır [10].

Yavaş pirolizde, ısıtma süresi piroliz sıcaklığının dengeye ulaşmasını sağlayacak kadar düşüktür. Bundan dolayı piroliz reaksiyonları her zaman 'yerel dengede' gerçekleşir. Bu durumda, en son elde edilen ürün dağılımı ve verimi sıcaklığa bağlıdır. Reaktörde kalan ürünün varlığı, hem birincil hem de ikincil ürünleri etkileyeceğinden dolayı çok önemlidir. Hızlı piroliz sisteminde, ısıtma süresi boyunca ihmal edilebilecek miktarda reaksiyon gerçekleşir [10].

Isıtma hızının artırılmasıyla, sıvı ürün veriminde orta dereceli bir artış sağlanır. Isıtma hızı aynı zamanda koklaşma reaksiyonlarının azalmasını sağlar. Daha yüksek ısıtma hızları, daha yüksek sıcaklıklarda oluşan yağ elde edilmesiyle sonuçlanır, bundan dolayı buhar fazda daha fazla yağ sağlanır ve sonuç olarak koklaşma azalır [10].

Yakıtlar yaklaşık 2s'ye kadar buhar kalma sürelerini tolere edebilirken, kimyasalların optimum verim elde edebilmek için gerekli buhar kalma süreleri birkaç yüz milisaniyedir. Daha uzun kalma süreleri, parçalanma reaksiyonlarından sağlanan organik ürün veriminde önemli indirgenme ile sonuçlanır [17].

Uzun buhar kalma süreleri ve yüksek sıcaklıklar, spesifik ürünlerin ve organik sıvıların verimlerini azaltarak ilk ürünlerin ikincil parçalanmasına neden olur. Düşük sıcaklıklar, yoğunlaşma reaksiyonlarına ve düşük molekül ağırlıklı sıvıların oluşumuna yol açar [17].

Parçacık boyutunun piroliz verimini etkilediği bilinmektedir. Bu etki ısıtma hızıyla ilişkili olabilir. Büyük parçacıklar çok yavaş ısınacaktır, böylece parçacığın ortalama sıcaklığı daha düşük olacaktır ve bundan dolayı uçucuların verimi de daha az olacaktır. Parçacık boyutunun yeterince küçük olduğu durumda, parçacık düzgün ve eşit bir şekilde ısınacaktır [10].

Parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifade ile, kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, uçucular yüzeye daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip geri polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir [18].

Düşük sıcaklıklarda piroliz, yanma hızı ve yanma kinetiği ile kontrol edilir. Ancak yüksek sıcaklıklarda, bu reaksiyonlar çok hızlı gerçekleşirken, ısı ve madde aktarımı kontrol faktörü olur. Küçük partiküller, büyük partiküllere oranla daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Isı veya radyasyon akımına maruz kalan küçük partikül içeren yakıtlar kolayca kurur, piroliz olur ve yanar. Oysa, daha büyük çaplı partiküller, ısı ve kütle aktarımındaki kısıtlamalardan dolayı daha yavaş yanarlar [12].

Basıncın etkisi, yüksek basıncın uçucuların verimini azaltması ve düşük basınçların uçucuların verimini arttırması ile ortaya çıkabilir. Bununla birlikte yüksek basınçlar parçalanma reaksiyonlarını arttırır. Bundan dolayı yüksek basınç daha büyük hacimde hafif hidrokarbonlar elde edilmesine neden olurken, düşük basınçlar daha çok katran ve yağ fraksiyonlarına yol açar [10].

Sabit yataklı sistemlerde kütle iletim sınırlamalarının ortadan kaldırılabilmesi için ortam basıncının düşürülerek, uçucuların gaz faza ulaşmaları ile koklaşma ve ikincil tepkimelere girme şansları azaltılabilir [18].

Piroliz atmosferi, elde edilen sıvı ürünün hem niteliğini hem de niceliğini etkiler [10]. Hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen piroliz hidropiroliz olarak adlandırılır ve uçucuların verimi ve düşük kütleli hidrokarbonların oranını arttırır.

Hidrojen, bozunan organik maddelerle ve ilk uçucularla çok daha hızlı reaksiyona girer [10].

Buhar daha ucuz bir hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir ve gaz fazında daha fazla hidrojen içeriğinden dolayı küçük ölçülerde daha yüksek yağ verimi sağlar [10].

3.2.4.2. Sıvı ürünün özellikleri

Piroliz sıvı ürününün elementel ve kimyasal bileşimi, üretildikleri piroliz koşullarına bağlıdır. Sıvı ürünün bileşimi, hammaddenin bileşiminden çok farklı değildir ancak yüksek derecede oksijenler içerir [17].

Sıvı verimleri, yüksek sıcaklıklarda ve uzun kalma sürelerinde azalır. Aynı zamanda ürün, oksijenini kaybeder ve çok yüksek sıcaklıklarda polinükleer aromatik hidrokarbonlar oluşabilir. Yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında, orta derecede ısıl değere sahip gaz baskın üründür. Yüksek ısıtma hızları ile birlikte orta sıcaklıklarda (450-550°C) çoğunlukla yoğunlaşabilen buharlar ve aerosoller elde edilir. Düşük sıcaklıklarda ise çoğunlukla katı ürün elde edilir [17].

Piroliz süresi ve sıcaklığı arasındaki karmaşık etkileşimin sıvı ürün kalitesine etkisi tam olarak açıklanamamıştır. Çünkü farklı uygulamalar için piroliz sıvı ürününün özellikleri tam olarak belirlenememiştir ve 'standart' özelliklere sahip piroliz sıvısı bulunmamaktadır. Geleneksel yakıtlar için belirlenmiş standartlar ve ölçüm yöntemleri mevcut iken, biyokütleden üretilen piroliz sıvısı için uygun standart ve yöntemler henüz belirlenmemiştir [17].

Sıvı ürün kalitesinin belirlenmesindeki anahtar faktörlerden biri kararlılıktır. Besleme ve sistem parametrelerinin kararlılığa etkisi tamamen anlaşılammıştır. Kalite kriterlerinin geliştirilebilmesi için geleneksel yakıtlarinkine analog olan standartların ve özelliklerin geliştirilmesi gerekir [7].

Sıvı ürünün yoğunluğu, bileşiminin ilk belirtisidir. C/H oranı, bundan dolayı moleküler yapısı, yoğunluğu etkiler. Hidrojen oranı arttığında yoğunluk azalır ve ısıl değer artar. Isıl değer aynı zamanda kükürt içeriğinden de etkilenir. Yoğunluk ile viskozite arasında bir ilişki ortaya çıkar. Ağır yağlar aynı zamanda

genellikle yüksek viskoziteye sahiptir. Yapılan çalışmalar, piroliz yağlarının yoğunluğunun, proses sıcaklığı, piroliz reaktöründen çıkan gazın sıcaklığı ve numune konumuna bağlı olduğunu göstermiştir. Gazın çıkış sıcaklığı arttıkça yoğunlaşan yağların yoğunluğu da artmaktadır [6].

Viskozite akışkan sürtünmesinin bir ölçüsüdür. Sıvı ürün türlerinin ayırımında en önemli kriterlerinden biridir. Sıvı ürün depolama tanklarının dizaynı, kaynak olanakları ve atomizasyon viskozite ile belirlenir [6].

Sıvı ürünün en önemli özelliklerinden biri, polifenoller ile birlikte yoğunlaşma reaksiyonları veya yavaş polimerizasyona bağlı olarak süreye eğilimidir. Bu eğilim, viskozitenin artması ve yüksek sıcaklıklarda hızlanması ile ortaya çıkar. Bu etki, 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda faz ayırımı ile sonuçlanır [7].

Beslemenin içerdiği su ile birlikte piroliz reaksiyonunda üretilen su, sıvı üründe açığa çıkar. Su, sıvı ürün ile yaklaşık %30-45'e kadar karışabilir ve sıvı ürünün fosil yakıtlarla karışmadığı belirtilmelidir. Üründeki su miktarı aynı zamanda ikincil reaksiyonların veya parçalanmanın derecesini, sıvı toplama sisteminden ayrılan gaz ürünlerin sıcaklığını kapsayan proses parametrelerine bağlıdır. Su bir açıdan çok önemlidir – suyun artması viskoziteyi azaltır, kararlılığı artırır ve ısı değeri azaltır [7].

Viskozite su içeriği, proses konfigürasyonu, proses parametreleri, hammadde, hammaddenin depolama koşulları ve depolama süresinin bir fonksiyonudur. Viskozite veya viskozite değişiminin kararlılığın büyük bir göstergesi olduğunun belirlenmiş olmasına rağmen, bu parametrelerin hiçbiri arasında bir ilişki kurulmamıştır [7].

Selülozun parçalanması ile elde edilen ürünler, sıvı ürünün pH'ının düşük olmasını sağlayan asetik asit ve formik asit gibi kuvvetli organik asitleri içerir. Nötralizasyon polifenollerin hızlı polimerizasyonuna neden olur, bu sebeple reaktifler alternatif bir yolla kullanılmadıkça asitlik sürdürülmelidir [7].

Parlama noktası, atmosferik basınçta akışkan üzerinde oluşan yakıt buharlarının harici tutuşturma ile yanmasına neden olan düşük sıcaklıktır. Yanma, ani bir patlama şeklinde gerçekleşir [6]. Genellikle 25°C'de birim hacim başına kütlece ve hacim oranı ile belirlenir. Fuel oiller farklı hidrokarbonların karışımı

olduğundan, kesin değerler belirlenemez. Tutuşma limitleri artan sıcaklık ile genişlediğinden üst limit %100 ve alt limit sıfırdır [6].

Tutuşma sıcaklığı veya kendiliğinden tutuşma sıcaklığı, harici tutuşturma kaynağı olmadan, yakıt-hava karışımının kendiliğinden tutuştuğu en düşük sıcaklıktır. Tutuşma sıcaklığı, test cihazının yüzeyine ve dizaynına bağlıdır. Tutuşma sıcaklığı moleküler bileşimden etkilenir. Parafinler ve izomerleri bulunuyorsa, zincir uzunluğu arttıkça tutuşma sıcaklığı düşer. Halkalı bileşikler (aromatikler) daha kararlıdır. Bundan dolayı aromatiklerce zengin yağlar, özellikle katran yağları için tutuşma sıcaklığı 380-440°C ye yükselir. Günümüzde, piroliz yağlarının düşük tutuşma limiti veya tutuşma sıcaklığı değeri vermek mümkün değildir. Aromatiklerce zengin bileşimlerinden dolayı, nispeten yüksek tutuşma sıcaklıkları kabul edilebilir [6].

3.2.4.3. Sıvı ürünlerin uygulama alanları

Pirolizden elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri fosil yakıtların ısıl değerinden daha düşük olmasına rağmen, yakıt olarak birçok kuruluş tarafından hem test denemelerinde hem de ticari olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Yanma testleri Kanada'da Canmet'te ve Finlandiya'da bulunan Neste firmalarında başarı ile tamamlanmış ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunan Red Arrow tarafından kazan yakıtı olarak kullanılmıştır [7].

Isı ile kıyaslandığında yüksek katma değerine sahip olması ve dağıtım ve satış kolaylığına bağlı olarak, elektrik üretimi uygulamada önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Genişletilmiş motor testlerinin sonuçları, pirolizden elde edilen ham sıvı yakıtın hiçbir ön işlem uygulanmaksızın 250kW dizel motorunda başarıyla yakıldığını göstermiştir. Bu motor Ormrod tarafından tasarlanmış ve yaklaşık 200 saat işletim süresi sağlanmıştır. Deneyim kazanan diğer kuruluşlar İtalya'da Ins. Motori ve Pasquali; Amerika Birleşik Devletleri'nde Kansas Üniversitesi ve MIT ve Finlandiya'da Wartsila'dır [7].

Orenda 2.5 MW gaz türbinine uygun silo yakıcıda filtre edilmiş sıvı ürünün başarılı bir şekilde kullanımını bildirmiş ve ENEL statik test donanımında gaz türbininde sıvı ürünün yanmasının etkisini incelemiştir [7].

Taşıma yakıtları için iki yol mümkündür; dizele iyileştirme ile birlikte nafta benzeri ürün elde etmek için hidrojenle muamele veya aromatlara dönüştürmek için zeolit kullanılarak parçalama. Bu yöntemlerin hiçbiri teknik olarak kanıtlanmamıştır ve katalizör ömrü ve kararlılığı üzerine endişeler taşımaktadır. Hidrojenle muamele yöntemlerinin yüksek basınç ve yüksek miktarda hidrojen gerektirmesi, bu yöntemi çok daha pahalı yapmaktadır. Zeolit yöntemi bu dezavantajlara sahip değildir fakat hala kabul edilemeyen yüksek ürün maliyetine sahiptir [7].

Yüksek değerlerinden dolayı kimyasalların üretimi daha fazla ilgi çekicidir. Kimyasalların üretim olanakları özel kimyasallar, gübreler, çevresel kimyasallar ve reçineleri kapsar. Yakıtlar ve kimyasalların birlikte üretimi şüphesiz çok ilginç olanaklar sağlar [7].

Potansiyel olarak yüksek değerlerinden dolayı piroliz sıvılarının enerji ve enerji dışı kullanımları ticari olarak oldukça ilgi çekmektedir. Birleştirilmiş enerji ve kimyasal üretim fabrikalarının, prosesin ekonomik uygulanabilirliğini maksimum değere ulaştırmak için önemli potansiyele sahip olduğu fark edilmiştir [7].

4. BITTİM TOHUMU

Bu türe ülkemizin genellikle Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinde özellikle Siirt, Bitlis ve Hakkari illerinde rastlanmaktadır. Ağaçlar kışın yapraklarını döker ve 4-10 m kadar boy alır. Yaprakları çoğunlukla 5 yaprakçıklı olup yaprakçık sayısı 2-4 çift arasında değişir.

Uç yaprakçığı her zaman mevcut olup yan yaprakçıklar büyüklüğünde veya onlardan daha büyüktür. Yaprakçıklar antepfıstığı yapraklarında olduğu gibi kısa saplıdır.

Çiçekler antepfıstıklarında olduğu gibi bileşik salkımlar halinde bulunup erkek çiçeklerde başçıklar bir parça daha küçük ve hafif kızılımsı, dişi çiçeklerde yumurtalık daha küçük, dişicik borusu daha belirgin, dişicik tepeleri daha ince ve uzun tepesi sarı yeşildir.

Bu türde meyve basık yuvarlak olup, dıştaki yumuşak kabuk olgunlaşmaya başlayınca önce kızarmakta daha sonra koyu zeytin yeşiline dönmekte, fıstıkta olduğu gibi kavlamayıp meyvenin sert kabuğu (endocarp) çok sert olduğundan dişle kırılmamaktadır [19].

Siirt bölgesinde, bu türün meyve kabuğu ve küçük meyvelerinin öğütüldükten sonra sıkılması ile sabit yağ elde edilir. Bıttım yağı yeşilimsi, esmer renkli, hafif belsem kokulu ve zeytin yağı kıvamında bir yağdır, derilerin parlatılmasında ve sabun yapımında kullanılır. Bu yağ ile elde edilen sabun 'bıttım sabunu' adı ile tanınmaktadır [20].

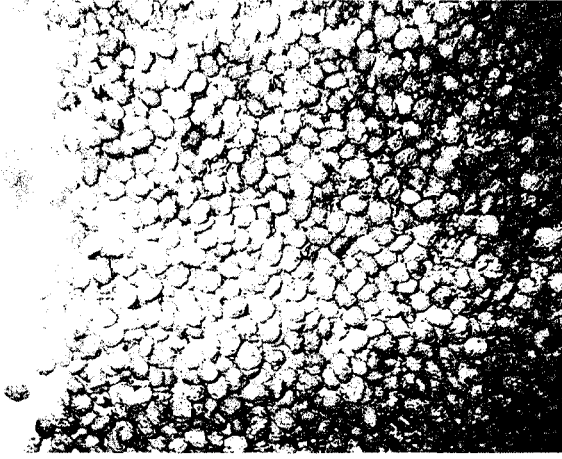
Daha çok derin süzek ve kireçli toprakları seven bu türün çöğürleri kıraç kayalık ve taşlık topraklarda vadi tabanlarındaki killi topraklara da uyabilmekte ve kuvvetli bir kök sistemi meydana getirebilmektedir. Kötü koşullara uyma bakımından melengiçlerden sonra gelir. *Pistacia vera*, L. ile iyi uyur ve aşı yerinde genellikle şişkinlik yapmaz. Orta kuvvette bir anaçtır. Bıttım çöğürleri daha çok derin ve kuvvetli topraklar için önerilmektedir. Siirt bölgesinde yapılan gözlemlerde bu türün aynı zamanda killi topraklara da uyabilecek bir Antepfıstığı anacı olduğu belirtilmektedir.

Türkiye'de yetişmekte olan bıttım ağaçlarının meyveleri irilik bakımından farklılıklar göstermektedir. Genel olarak iki tip bıttım bulunmaktadır. Bıttım A

tipinin meyveleri, B tipine nazaran daha iri olmakta ve Siirt yoresinde “Kültür Bittim” diye anılmaktadır. Bu bittimde meyve, ortalama olarak 10,42 mm uzunluk ve 7,31 mm genişliktedir. 100 dane ağırlığı 41,18 g, sert kabuğun kalınlığı 1.00 mm dir. Ayrıca Bittim A’nın dış yeşil kabuğu, B tipine nazaran daha koyu yeşil ve sert kabuğa (endokarp) daha sıkıca bağlıdır.

Bittim B ise A tipinin yaklaşık yarısı büyüklüğünde ve Siirt yoresinde “Yabani Bittim” diye anılmaktadır. Bu tip 8,3 mm uzunluk ve 5,4 mm genişliktedir. 100 dane ağırlığı 19.98 g’dir. Sert kabuğun kalınlığı 0.7 mm’dir [19].

Deneyleerde kullanılan bittim tohumunun resmi aşağıda Şekil 4.1’de görölmektedir.



Şekil 4.1. Deneyleerde kullanılan bittim tohumunun resmi

4.1. Ağaç Özelliği

Ülkemizde Gaziantep, Siirt, Hakkari, Bitlis ve kısmen Mardin illerinde yoğun olarak bulunur. Çoğu *Pistacia* türleri gibi yaprağını döker. Boyları 10 metreyi bulan ağaçlar oluştururlar.

4.2. Yaprak Özelliği

Yaprak şekli ve büyüklüğü bakımından çok çeşitlilik göstermekle birlikte, genellikle 2-4 çift yaprakçık içerir. Uç yaprakçıkları mevcut olup, genellikle yan yaprakçıklar büyüklüğündedir.

4.3. Çiçek Özelliği

Çiçekleri *P. vera* çiçeklerine benzemekle birlikte özellikle erkek çiçekler daha sık salkımlı ve kızılımsı renktedir. Çiçek salkım sapları yeşil veya açık yeşil renktedir. Çiçeklenme zamanı en geç olan türdür.

4.4. Meyve Özelliği

Meyveleri küremsi şekilli, biraz basık, 6.6 - 12.3 m uzunluk ve 4.8 - 9.6 m genişliktedir. Meyvelerin dış kabuk rengi yeşildir. Doğada iri meyveli ve küçük meyveli olarak iki tipi vardır. İri meyveli olan bittimler yağlı olup, daha çok sabun sanayii'nde kullanılır.

4.5. Anaç Özelliği

Bittim anacı üzerine aşılınmış kültür fıstıklarının aşı yerinde ve anaç kısmında az bir şişkinlik olup, ancak dikkatle incelendiğinde görülebilir. Fidan üretiminde çöğürlerin çok fazla boylanmamasına rağmen özellikle kök boğazı ve topraktan 10 cm yükseklikte aşı noktası diğer türlere göre daha kalın olduğundan aşılama kolaylık sağlamak ve tercih edilmektedir.

Çöğürleri düzgün gövde oluştururlar. *P. vera* ve *P. atlantica* çöğürleri daha uzun boylu olmalarına rağmen aşı yerinde gövde çapları fazla gelişmemektedir. Kuru koşullarda yapılan çalışmalarda üzerine aşılana çeşitleri geliştirme ve taç oluşturma bakımından *P. atlantica* ve *P. khinjuk*, *P. vera*'ya göre daha iyi sonuç vermektedir. Anaç olarak kullanılan *Pistacia* türleri içerisinde topraktaki azottan en iyi yararlanan türün *P. khinjuk* olduğu belirlenmiştir. Kuru koşullarda *P. khinjuk* anaç olarak kullanıldığında, toprak yapısına bağlı olarak 8-10 m aralıklarla dikilmesi gerekmektedir [21].

4.6. Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

İsviçre’de kurulan biyokarbon Neuchatel SA olan ilk adını daha sonra biyoalternatif SA (BASA) olarak değiştiren pilot fabrika 1983 yılında işletilmeye başlamıştır. Fabrikada kullanılan besleme hızı 40-100 kg/h dır. Reaktörün son sıcaklığı 1000°C, basıncı ise 2 ve 5 mbar’dır. 3-5 saat arası gerçekleştirilen deneme çalışmalarında Çizelge 4.1’de özetlenen sonuçlar elde edilmiştir [6].

Çizelge 4.1. BASA piroliz fabrikasının 3-5 saat işletim sonuçları

	İşletme 1: Kökner Ağacı	İşletme 2: Kayın Ağacı
Girdi		
Odun, kg	255	165,3
Odunda bulunan su miktarı, kg	–	24.70
Hava, kg	–	65.90
Çıktı		
Karı ürün, kg	74.25	50.28
Sıvı ürün, kg	38.40	25.87
100°C’nin altında oluşan gaz ve su buharı, kg	n.a.	112.94
Verim, ağırlıkça %		
Katı ürün	29	30.4
Sıvı ürün (geri kazanılmış, ağırlıkça %20 su içeriği ile)	15	15.7
100°C’nin altında oluşan gaz ve su buharı, kg	n.a.	n.a.

Karaosmanoğlu, F. ve arkadaşları, kolza bitkisinin sapı ve samanının borsal reaktörde statik atmosferde, 10°C/dk ve 30°C/dk ısıtma hızlarında ve 350°C, 450°C, 550°C ve 650°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda pirolizini gerçekleştirmişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimi 650°C piroliz sıcaklığında ve 30°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen sıvı ürünün çeşitli karakteristiklerini belirleyerek biyoyakıt adayı olarak sunmuşlardır [22].

Karaosmanoğlu, F. ve Tetik, E. aynı koşullarda yaptıkları başka bir çalışmada 650°C’de ve 30°C/dk ısıtma hızında elde ettikleri sıvı ürünün ampirik formülünün $CH_{1.39}O_{0.46}$ olduğunu ve ısıl değerinin 27.15 MJ/kg olduğunu belirlemişlerdir [23].

Koçkar, Ö.M. ve Onay, Ö., kolza bitkisinin sabit yatakta yavaş ve hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Deneyler iki farklı reaktörde gerçekleştirilmiş ve ısıtma hızının, piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun, sürükleyici gaz hızının piroliz ürünlerinin verimi ve kimyasal bileşimlerine etkisi incelenmiştir. Yavaş piroliz koşullarında en yüksek sıvı ürün verimini 550°C'de, +0.6-1.8 mm parçacık boyutunda, 100cm³/dk N₂ akış hızında, ve 30°C/dk ısıtma hızında elde etmişlerdir. Hızlı piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimini 300°C/dk ısıtma hızında %68 olarak bulmuşlardır [24].

Besler, S. ve Williams, P.T. çam kozalağının statik kesikli reaktörde 300 ila 720°C arasında değişen sıcaklıklarda ve 5 ila 80 K/dk ısıtma hızlarında yavaş pirolizini incelemiştir. Piroliz sıcaklıkları ve ısıtma hızları ile ilgili olarak oluşan gazın, sıvı ürünün ve katı ürünün özelliklerini ve içeriklerini belirlemiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığının artmasıyla katı ürünün yüzdesinin azalmakta, gaz ve sıvı ürünlerin yüzdelere artmakta olduğu belirlenmiştir. Sıvı ürünün FT-IR ve elementel analizleri, sıvı ürünün yüksek oranda oksijen içerdiğini göstermiştir [25].

Zabaniotou, A.A., Yunanistan'da yakın zamanda (1999) kurulan biyokütle piroliz pilot fabrikasında elde edilen ürünlerin özelliklerini bildirmiştir. Biyokütle piroliz fabrikasında 1200-1450 kg/h kapasite ile ıslak biyokütle (Arbutus Unedo) kullanılmıştır. Fabrika yaklaşık 400°C sıcaklığında işletilmiştir. Kuru temel üzerinden hesaplandığında %14-18 verim ile elde edilen katı ürünün %76 karbon içeriği ile iyi bir kaliteye sahip olduğu ve ısıl değerinin 6760 kcal/kg olduğu belirlenmiştir. Sıvı ürünün ise %63 oranında karbon ve 6250 kcal/kg ısıl değere sahip olduğu bulunmuştur [26].

Pütün, E. ve arkadaşları fındık kabuğunun yenilenebilir yakıt ve kimyasal besleme kaynağı olma olasılığını belirlemek için sabit yatak piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde en yüksek sıvı ürün verimi 550°C piroliz sıcaklığında ve 7 K/dk ısıtma hızında %23,1 olarak bulunmuş sıvı ürün pentan çözünenleri ve çözünmeyenleri(asfaltenler) olarak gruplandırılmıştır. Pentan çözünenleri fraksiyonlu sütun kromatografi ile pentan, toluen, eter ve metanol alt gruplarına ayrılmıştır. Daha sonra birçok kromatografik yöntemle sıvı ürünün özelliklerini belirlemiştir [27].

Zabaniotou,A.A. ve arkadaşları pamuk atığının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi amacıyla, pamuk atığının pirolizinde sıcaklığın ürün verimlerine etkisini araştırmışlardır. Deneyleri kesikli reaktörde 1 bar helyum atmosferinde gerçekleştirmişler ve ısıtma hızını 80-100°C/s arasında, sıcaklığı ise 350-850°C aralığında tutmuşlardır. Katı ve gaz ürünleri büyük miktarlarda elde edilirken, sıvı ürünü çok düşük miktarlarda elde edilmiştir [28].

Koçkar, Ö.M., ve arkadaşları ısıtma hızının, son piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun ve piroliz atmosferinin piroliz ürünlerinin verimi ve kimyasal bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, sabit yatak reaktörde ekstrakte edilmiş ayçiçeği posasının piroliz deneylerini yapmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimini %23 olarak N₂ atmosferi ortamında, 550°C piroliz sıcaklığında ve 7°C/dk ısıtma hızında elde etmişlerdir. Kimyasal karakterizasyon sonucunda ekstrakte edilmiş ayçiçeği posasının pirolizinden elde edilen sıvı yakıtın potansiyel olarak değerli bir yakıt ve kimyasal girdi olarak kullanılabilceğini belirlemişlerdir [29].

Koçkar, Ö.M. ve arkadaşları, piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürünlerinin verimi ve kimyasal bileşimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla, aspir tohumunu sabit yatakta yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimini %44 olarak 500°C'de, +0,425 - 1,25 m parçacık boyutu aralığında, 5°C/dk ısıtma hızında 100cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızında elde etmişlerdir. Bu çalışmada, aspir tohumunun pirolizinden elde edilen sıvı ürünün 41,0 MJ/kg kalorifik değere sahip olduğunu ve ampirik formülünün CH_{1,92}O_{0,11}N_{0,02} olduğunu belirlemişlerdir. Kromatografik ve spektroskopik çalışmalar ile, bu sıvı ürünün yenilenebilir yakıt ve kimyasal girdi olarak kullanılabilceğini göstermişlerdir [30].

Şensöz, S. Çam kabuğunun dıştan ısıtmalı sabit yatak reaktöründe pirolizini gerçekleştirerek sıcaklık ve ısıtma hızının verim ve ürünlerin bileşimleri üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Piroliz deneylerini 300-500°C piroliz sıcaklıklarında ve 7-40°C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirmiştir. En yüksek sıvı ürün verimini 450°C'de elde etmiştir. Bu sıvı ürünü Fourier transform infrared spektroskopisi ile karakterize etmiştir. Buna ek olarak, sıvı ve katı ürünlerin elementel bileşimlerini ve kalorifik değerini bulmak için analiz etmiş ve sıvı

ürünün ampirik formülünün $CH_{1.43}O_{0.332}N_{0.0013}$ olduğunu ve ısıl değerinin 31,03 MJ/kg olduğunu belirlemiştir [31].

Schröder, E., 10 mm parçacık boyutundaki kayın ağacı numunesini sabit yatakta geleneksel piroliz koşullarında piroliz etmiştir. Yatak sıcak azot gazı akışı yardımıyla 3-10K/dk ısıtma hızında en yüksek 525°C'ye ısıtılmıştır. Sıcaklık ve sürenin bir fonksiyonu olan bozunmadan kaynaklanan kütle kaybını sürekli olarak kaydetmiştir. Oluşan sıvı, katı ve gaz ürünlerin miktarlarını belirlemiş, sırasıyla elementel bileşimleri ve kalorifik değerlerini bulmuştur [32].

Shen, S.G., ve arkadaşları, tarımsal atık olan mısır koçanını ufalayarak 200 ml'lik paslanmaz çelikten yapılmış borusal reaktörde N_2 atmosferinde piroliz etmişlerdir. 600°C'nin altında farklı piroliz sıcaklıklarında ve 30 K/dk ısıtma hızlarında elde edilen gazların ve sıvıların bileşimlerini belirlemiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla katı ve sıvı ürünlerin verimleri azalmış fakat gaz ürünlerin verimleri artmıştır. Sıvı ürünün verimi yaklaşık olarak %34-40,96, gaz ürünün verimi %27-40,96, katı ürünün verimi ise %23,6-31,6'dır. 600°C'nin üstünde bu ürünlerin verimlerinde çok az değişiklik gözlenmiştir. Gaz ürünleri gaz kromatografi kullanılarak analiz edilmiştir ve sıcaklık 350-400°C arasında iken oluşan gazların %80-95 aralığında CO_2 ve CO içerdiği ve sıcaklık sürekli olarak arttırıldığında H_2 , CH, C_2H_4 , C_3H_6 ve C_3H_8 'in verimlerinin giderek azaldığı belirlenmiştir. Sıvı ürünler GC ile analiz edildiğinde ise fenol, 2-furanmetanol ve 2-siklopentandion içerikleri bulunmuştur. FT-IR analizleri ise sıvı ürünlerin kuvvetli -OH absorpsiyon piklerine sahip olduğunu göstermiştir [33].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan çalışmada, bittim (*Pistachio khinjuk*) yağlı tohumundan petrol eşdeğeri sentetik sıvı ürün elde edilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, bittim yağlı tohumlarına, ısı dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi uygulanmış ve elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenerek, sıvı yakıt kaynağı ve kimya endüstrisi girdisi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bittim tohumlarının alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesinde piroliz çalışmalarından önce örnekte bulunan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz ve yağ miktar tayinleri yapılarak örneğin özellikleri belirlenmiştir.

Özellikleri belirlenen örneğe, piroliz reaktöründe ve farklı koşullarda piroliz işlemi uygulanmıştır. Çalışmalar, sabit yatak reaktörde normal piroliz ortamı (statik) ve sürükleyici gaz (N_2) ortamında yavaş piroliz koşullarında yürütülmüştür. Çalışmalarda piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızı gibi değişkenlerin piroliz ürünlerinin verimleri üzerine etkisi belirlenmiş ve sıvı ürün verimi göz önüne alınarak en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Piroliz deneylerinden elde edilen katran, sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılarak, fraksiyonların verimleri hesaplanmış ve IR spektrumları alınmıştır.

5.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Ülkemizde çoğunlukla Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yetişen bittim tohumları Batman'dan alınarak laboratuarda gölgede kurumaya bırakılmış, daha sonra öğütülerek kuru bir ortamda saklanmıştır.

5.1.1. Boyut küçültme

Bittim tohumları, "Retsch marka SK-1 type" değirmende öğütülmüş ve +.02-1.8 mm ortalama parçacık boyutunda numune elde edilmiştir.

5.1.2. Nem tayini

Sabit tartıma getirilmiş olan saat camına, analiz için hazırlanan örneklerden %0.2 duyarlılıkta bir miktar alınarak $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'e ayarlanmış etüvde bekletilir. Etüve konulan örnek 2 saat arayla desikatörde soğutularak tartılır ve bu işleme istenilen duyarlılıkta ağırlık kaybı olana kadar devam edilir. Nem miktarı örneğinin ağırlık yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [34].

$$\text{Nem (\%)} = [(A-B/A)] 100 \quad (5.1)$$

Burada;

A : Kurutma işleminden önce örneğin ağırlığı, (g)

B : Kurutma işleminden sonra örneğin ağırlığı, (g)

5.1.3. Uçucu madde tayini

Sabit tartıma gelmiş kroze içine havada kurutulmuş örnekten 0.0001 g hassasiyetiyle yaklaşık 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek $900\pm 20^{\circ}\text{C}$ 'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika tutulduktan sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Soğutma işleminin 15 dakikayı geçmemesine dikkat edilmelidir. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [34].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(A-B)/A] * 100 - M \quad (5.2)$$

Burada;

A : Örneğin ağırlığı, (g)

B : Örneğin işlem sonundaki ağırlığı, (g)

M : Örneğin nemi, (%)

5.1.4. Toplam kül tayini

Öğütülen örnekten yaklaşık 2 g tartılır ve daha önce 600°C fırında, 0.1 mg hassasiyetle sabit tartıma getirilmiş kroze konulur. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'deki etüve konulur. 1 saat sonra krozenin kapağı

kapatılarak desikatöre alınır ve tartılır. İki işlem arasındaki fark 0.1 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile örneğin beraber tartımından, kroze-kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Daha sonra kroze içindeki örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Fırın sıcaklığı 580-600°C arasında olmalı ve örneğin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş yapılmalıdır. Kroze kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulur, 30 dakikalık aralıklarla iki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [35].

$$\text{Kül (\%)} = (A/B) * 100 \quad (5.3)$$

Burada ;

A : Kül ağırlığı, (g)

B : Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

5.1.5. Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş olan örnekten 0.001 g duyarlılıkta 3 g alınır. 200 ml 0.255 N sülfürik asit çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek kaynatma kabında 200 ml 0.313 N sodyum hidroksit çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0.255 N sülfürik asit çözeltisi ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül 103±2°C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasında ki fark 0.001 g oluncaya kadar tutulur. Bu etüvde kurutma işleminden sonra 550±15°C'de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı ağırlıkça % olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır [36].

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = (A_1 - A_2) / A_0 * 100 \quad (5.4)$$

Burada ;

A₀ : Örneğin ağırlığı, (g)

A₁ : Kurutma işleminden sonra kapsül ve örneğin toplam ağırlığı, (g)

A₂ : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

5.1.6. Yağ miktarı tayini

Öğütme işlemi yapılan örnekten 0.01 g duyarlılıkla 10 g tartılır ve kartuşun içine konulur. Kartuş ekstraksiyon cihazına yerleştirilir ve balona yeterli miktarda çözücü konulur, yeteri kadar ekstraksiyon işleminden sonra çözücü-yağ karışımından çözücü uzaklaştırılır. Yağ miktarı, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [37].

$$\text{Yağ Miktarı (\%)} = (A_1 - A_2) * 100 \quad (5.5)$$

Burada ;

A_1 : Örneğin ağırlığı, (g)

A_2 : Ekstraksiyon işleminden sonra çözücünden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

5.2. Hammaddenin Pirolizi

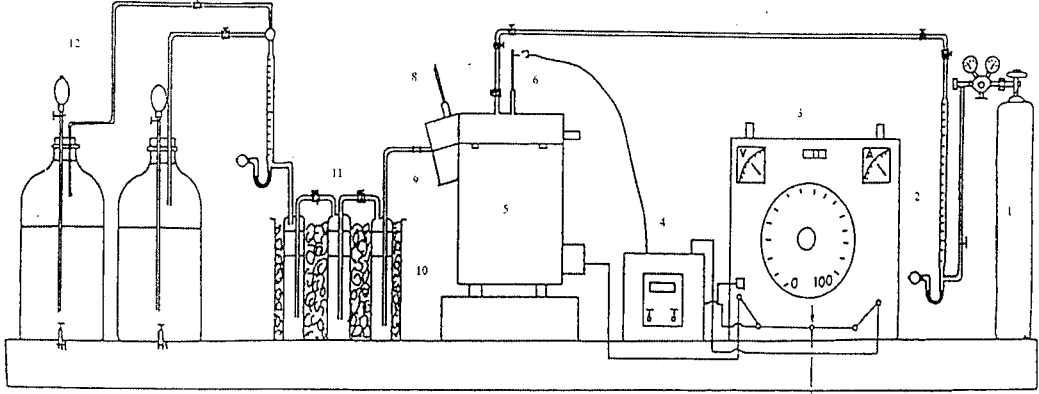
Yapılan tüm çalışmalarda, piroliz ürünlerinin verimleri üzerine piroliz parametrelerinin etkileri ayrı ayrı laboratuvar düzeyinde incelenmiş, özellikle sıvı ürün verimini artırılması amacıyla, pirolizde ısı ve kütle aktarım sınırlamalarının ortadan kaldırılması çalışmaları irdelenmiş ve bu çalışmaların verimler üzerine etkisi belirlenmiştir.

Yapılan tüm deneylerde, değirmende öğütülen bittım tohumlarından belirli miktarlarda tartılarak kullanılmıştır.

Çalışmalar statik retortta normal piroliz ortamı (statik) ve sürükleyici gaz (N_2) ortamında yürütülmüştür. Piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 250 cm³ hacmindeki retort ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Konik ağızlı retort çıkış borusu, sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 watt'lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiş ve sıvı ürünün yoğunlaştırılarak toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bağlantı sağlanmıştır. Sıvı ürün toplama kapları, yaklaşık 0°C'de bulunan buz banyosuna yerleştirilmiştir. Retort sıcaklığı, retortta konulan hammaddenin hemen üzerindeki bir K tipi ısı çift yardımı ile ölçülmüş ve kontrol panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Retort piroliz sıcaklığı ve

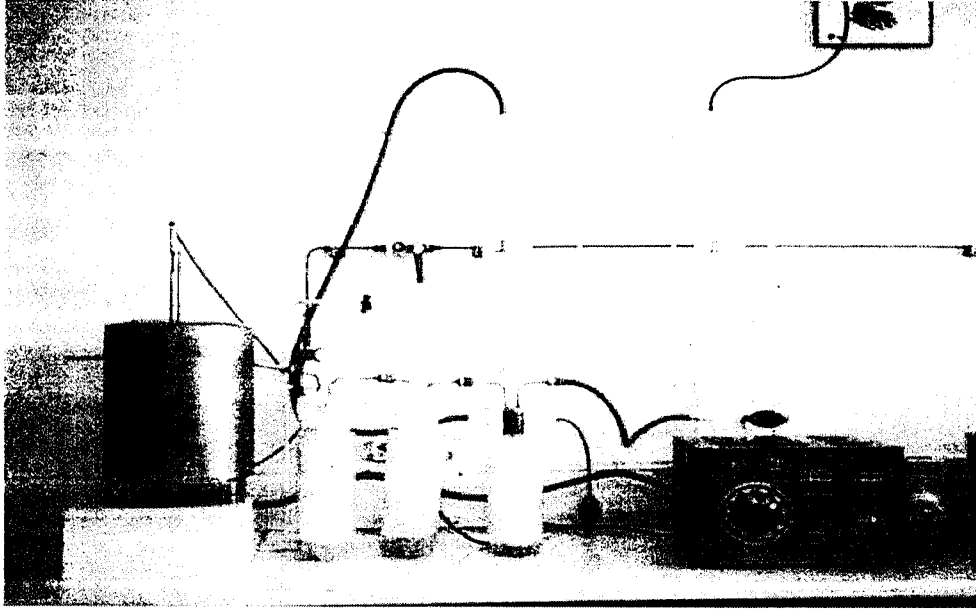
ısıtma hızı istenilen değerlere kontrol panelinden ayarlanmıştır. Sistemi terk eden gaz, sabun köpüğü film akış ölçer ile ölçülmüştür. Sürükleyici gaz ortamında yapılan deneylerde ise, sisteme giren azot gazı akış hızı bir rotametre yardımıyla ayarlanarak gönderilmiştir. Piroliz deney düzeneği Şekil 5.1 ve 5.2’de, piroliz reaktörü ise Şekil 5.3’de verilmiştir.

Deneylerde, değirmende öğütülen bittim tohumlarından 10 g tartılarak reaktör içine konulmuştur. Daha sonra reaktör fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle olan bağlantısı yapılmış, kontrol panelinden istenen piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenmiş, gaz çıkışı olmadığı kontrol edilerek deneye son verilmiştir. Deney süresince sistemi terk eden gaz ürün akış debisi ve retort sıcaklığı sürekli olarak ölçülmüştür.

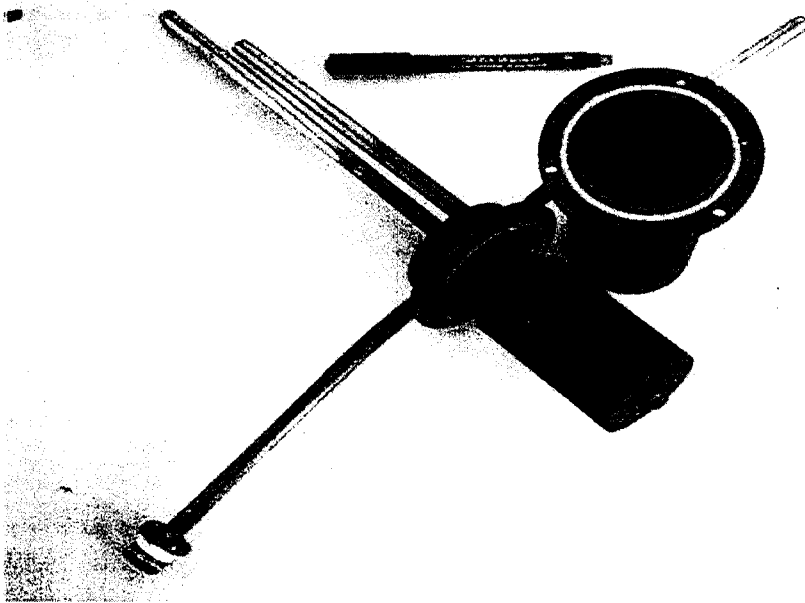


- | | | |
|--------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Azot tüpü | 5. Fırın ve retort | 9. Retort çıkış borusu |
| 2. Gaz akış ölçeri | 6. Isıl çift | 10. Buz banyosu |
| 3. Güç ünitesi | 7. Sürükleyici gaz girişi | 11. Sıvı ürün toplama kapları |
| 4. Kontrol ünitesi | 8. Termometre | 12. Gaz toplayıcı |

Şekil 5.1. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği



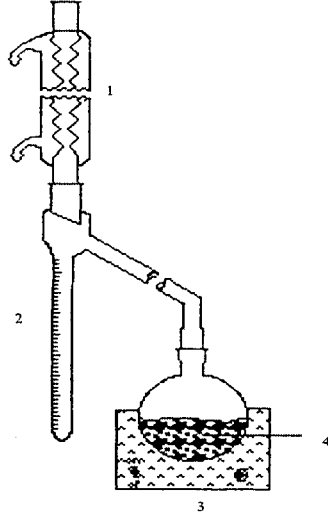
Şekil 5.2. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği



Şekil 5.3. Piroliz reaktörü

Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama şişelerinde toplanan sıvı ürün diklorometan ile yıkanarak alınmış, suyu ayrılmış ve miktarı ölçülmüştür. Katran (tar) içindeki eser miktarda ayrılmayan suyu da uzaklaştırmak için susuz sodyum sülfattan süzölmüş ve daha sonra çözücüsü rotavaporda uzaklaştırılarak sıvı ürün verimi (katran) belirlenmiştir. Retortta kalan katı ürün (char) tartılarak katı ürün verimi bulunmuştur. Gaz ürün verimi toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Ölçülen su miktarının kontrolü amacıyla ayrıca yapılan deneylerde, sıvı toplama şişelerinde toplanan sıvı ürün toluen ile yıkanarak alınmış ve Dean&Stark düzeneğinde su miktarı kesin olarak belirlenmiştir (Şekil 5.4).



- | | |
|------------------|---------------------------------|
| 1. Geri soğutucu | 3. Mantolu ısıtıcı |
| 2. Mezür | 4. Toluen-katran ve su karışımı |

Şekil 5.4. Dean&Stark düzeneği

Bıtım tohumunun yavaş pirolizi değişik piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle ortalama parçacık boyutundaki örnekte 5, 40°C /dk iki farklı ısıtma hızında; 400, 500, 550, 600, 650 ve 700 °C olmak üzere altı farklı piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve böylece piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir.

Bir sonraki aşamada çalışmalar sürükleyici gaz ortamında yürütülmüştür. Bu gruptaki deneylerde, ısıtma hızı 40°C /dk, piroliz sıcaklığı 600°C olarak seçilmiş ve çalışmalar 50, 100, 200, 400 cm³/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

5.3. Sıvı Ürünün İncelenmesi

Çalışmalarda elde edilen sıvı ürünün yapısının belirlenmesi ve bunun yanında diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılabilmesi amacıyla, sıvı ürüne çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır.

5.3.1. Sıvı ürünün infrared spektrumu (IR)

Piroliz sıvı ürünlerinin fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi amacıyla IR spektrumları Jasco FTIR-300E Infrared Spectrophometer cihazında KBr disk kullanılarak alınmıştır.

5.3.2. Sıvı ürünün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Bıtım tohumu piroliz sıvı ürününün içerdiği alifatik, aromatik ve polar bileşikleri ayırabilmek amacı ile sütun kromatografisi uygulanmıştır.

70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C'de 4 saat aktive edilmiştir. Piroliz katranından 1 g örnek hassas olarak tartılmış ve n-pentanda çözünebilen kısım tamamen çözünerek çözülmeyen kısım asfaltenler ayrılmıştır. Çözünen kısmın çözücüsü uçurularak kalan kısmı tartılmış ve n-pentanda çözünenlerin verimi hesaplanmıştır. Daha sonra önceden hazırlanmış sütuna yüklenmiştir. Bu ayırma işleminden sırasıyla yaklaşık 200'er ml olmak üzere n-pentan, toluen ve metanol çözücülerini geçirilerek alifatik, aromatik ve polar bileşikler ayrılmıştır. Ayrılan eluatların çözücülerini rotavaporda uzaklaştırılarak yüzde verimler hesaplanmıştır. Sütun kromatografisi optimum koşullarda elde edilen katrana uygulanmıştır.

6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR DANDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan biyokütle adayı bittim tohumunun nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları verilerek hammadde tanıtılmıştır. Hammaddenin özellikleri belirlendikten sonra, farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızı etkisi farklı grafiklerle gösterilerek tartışılmıştır.

6.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Öğütölmüş bittim tohumu üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, sabit karbon, kül analiz sonuçları ve ham selüloz ve yağ miktar tayinlerinin sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Bittim tohumunun analiz sonuçları

Analiz	%Ağırlık
Nem	6,47
Uçucu madde	82,55
Sabit karbon	7,25
Kül	3,73
Ham selüloz	34,74
Yağ miktarı	30,83

6.2. Piroliz Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

Bu bölümde, bittim tohumunun sabit yatak reaktörde yavaş piroliz koşullarında, statik ve sürükleyici gaz ortamında yapılan deney sonuçları verilmiş ve incelenmiştir.

Yavaş piroliz koşullarında yapılan çalışmalarda piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisi ayrı ayrı incelenmiştir.

6.2.1. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak reaktörde düşük ısıtma hızı (5°C/dk) ve yüksek ısıtma hızı (40°C/dk), ortalama parçacık boyutundaki örneğe, 400,500,550,600,650 ve 700°C olmak üzere altı farklı piroliz sıcaklığında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deney sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 6.2 ve 6.13'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 400°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 400 °C Isıtma hızı: 5°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	73,75	26,25	22,94	16,18	34,63
2	74,62	25,38	21,54	17,11	35,97
Ortalama	74,18	25,81	22,24	16,64	35,3

Çizelge 6.3. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 500°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 5°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	78,43	21,57	31,52	16,18	30,74
2	77,84	22,16	32,51	16,26	29,07
Ortalama	78,13	21,87	32,01	16,22	29,9

Çizelge 6.4. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 5°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	78,88	21,12	34,97	15,07	28,84
2	78,88	21,12	36,1	15,07	27,71
Ortalama	78,88	21,12	35,54	15,07	28,27

Çizelge 6.5. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600 °C Isıtma hızı: 5°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	79,21	20,79	36,98	17,29	24,94
2	79,54	20,46	37,75	16,18	25,61
Ortalama	79,37	20,63	37,36	16,74	25,27

Çizelge 6.6. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 650°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 650 °C Isıtma hızı: 5°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	78,88	21,12	30,73	12,84	35,30
2	79,44	20,56	32,48	10,38	36,58
Ortalama	79,16	20,84	31,61	11,61	35,94

Çizelge 6.7. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) 700°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 700 °C Isıtma hızı: 5°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	79,21	20,79	29,18	13,95	36,08
2	79,77	20,23	29,73	15,07	34,97
Ortalama	79,49	20,51	29,45	14,51	35,52

Çizelge 6.8. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 400°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 400 °C Isıtma hızı: 40°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	82,61	17,39	36,16	16,26	30,19
2	82,61	17,39	36,94	17,11	28,56
Ortalama	82,61	17,39	36,55	16,69	29,37

Çizelge 6.9. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 500°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 40°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	83,21	16,79	36,57	16,18	30,46
2	83,36	16,64	36,68	16,18	30,5
Ortalama	83,28	16,72	36,62	16,18	30,48

Çizelge 6.10. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 550°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 40°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	83,33	16,67	37,08	13,95	32,29
2	83,44	16,56	38,42	15,07	29,96
Ortalama	83,38	16,62	37,75	14,51	31,13

Çizelge 6.11. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 600°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600 °C Isıtma hızı: 40°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	83,48	16,52	41,2	11,57	30,71
2	83,33	16,67	40,42	11,61	31,3
Ortalama	83,4	16,6	40,81	11,59	31,0

Çizelge 6.12. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 650°C'de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 650 °C Isıtma hızı: 40°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	83,66	16,34	39,53	11,43	32,7
2	83,70	16,30	37,75	12,75	33,2
Ortalama	83,68	16,32	38,64	12,09	32,95

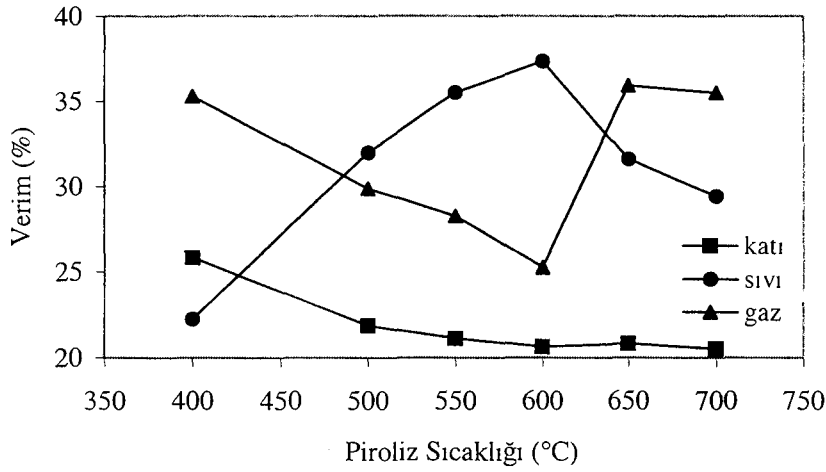
Çizelge 6.13. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 700 °C Isıtma hızı: 40°C/dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	83,66	16,34	37,86	13,52	32,28
2	83,62	16,38	37,61	13,58	32,43
Ortalama	83,64	16,36	37,74	13,55	32,35

Biyokütle pirolizinde, piroliz sıcaklığı, piroliz reaksiyonlarının yürüyüşünü belirleyen en önemli etkenlerden biridir. Genel olarak, biyokütle pirolizi yaklaşık 350°C’de başlar ve 900°C’a kadar olan sıcaklıklarda devam eder. Bu nedenle, çalışmalar 400-700°C piroliz sıcaklığı aralığında yürütülmüş ve sonuçlar irdelenmiştir.

Ayrıca pirolizde ısıtma hızı, pirolizde ısı transfer ve kütle transfer hızını denetleyen bir diğer etkin parametredir. Geleneksel yavaş piroliz koşulları içerisinde 5 ve 40°C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında çalışmalar yürütülmüş ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir.

Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 6.1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda da görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde de artış gözlenmiş, 400°C’de %74,18 olan piroliz dönüşümü 600°C’de %79,37’ye, 700°C’de ise %79,49’a yükselmiştir. Sıvı ürün ise 400°C piroliz sıcaklığında %22,24 iken piroliz sıcaklığı 600°C’ye yükseltildiğinde en yüksek değer olan %37,36’ya ulaşmıştır. Piroliz sıcaklığının daha da artırılması ile 650°C’de %31,61 değerine düşmüş; son olarak sıcaklığın 700°C’a yükseltilmesiyle %29,45 değerine düşmüştür. Grafikte piroliz sıcaklığının artırılmasıyla özellikle gaz ürün veriminde artış açıkça görülmektedir.

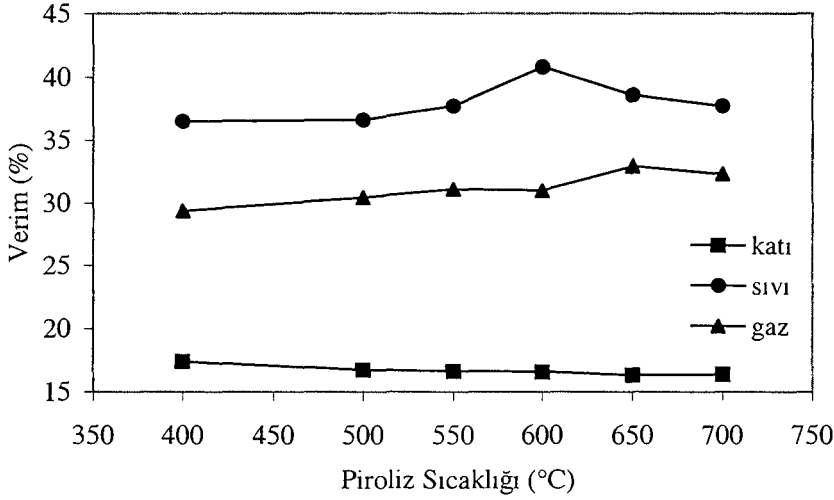


Şekil 6.1. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk), farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, düşük ısıtma hızında olduğu gibi, piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte, piroliz dönüşümünde bir artış gözlenmiş ve 400°C'de %82,61 olan piroliz dönüşümü, 600°C'de %83,40'a, 700°C'de ise %83,64'e yükselmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi %40,81 ile yine 600°C'de elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla, sıvı ürün veriminde bir azalma, buna karşılık gaz ürün veriminde bir artış gözlenmiştir. Piroliz sıcaklığı 700°C'ye çıkarıldığında sıvı ürün verimi %37,74 olarak elde edilmiştir; buna karşılık 600°C'de %31,0 olan gaz ürün verimi 700°C'de %32,35'e yükselmiştir. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 6.2'de verilmiştir.

Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) ve yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) elde edilen sonuçlar birlikte incelendiğinde, 600°C piroliz sıcaklığında, 5°C/dk ısıtma hızında piroliz dönüşümünün %79,37 iken 40°C/dk yüksek ısıtma hızında %83,40'ye ulaştığı görülmüştür. Buna paralel olarak sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiş ve %37,36 olan sıvı ürün verimi %40,81'e yükselmiştir.

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi, aynı parçacık boyutunda altı farklı piroliz sıcaklığında yüksek ısıtma hızında (40°C/dk), düşük ısıtma hızına göre (5°C/dk) yüksek piroliz dönüşümü ile birlikte yüksek sıvı ürün verimi gözlenmiştir.



Şekil 6.2. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Sonuç olarak, sabit yatak reaktörde yavaş piroliz koşullarında statik ortamda yapılan çalışmalar sonucunda ortalama parçacık boyutunda, yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) ve 600°C piroliz sıcaklığında en yüksek sıvı ürün verimi %40,81 olarak elde edilmiştir.

6.2.2. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak reaktörde ortalama parçacık boyutundaki örneğe 40°C/dk ısıtma hızında, 600°C piroliz sıcaklığında, 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk olmak üzere dört farklı azot akış hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyle sonuçunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 6.14-17'de verilmiştir.

Çizelge 6.14. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 50cm³/dk akış hızında yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600 °C Isıtma hızı: 40°C/dk Azot akış hızı: 50 cm ³ /dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	84,33	15,67	40,82	15,07	28,44
2	84,11	15,89	40,84	15,85	27,42
Ortalama	84,22	15,78	40,83	15,46	27,93

Çizelge 6.15. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 100cm³/dk akış hızında yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600 °C Isıtma hızı: 40°C/dk Azot akış hızı: 100 cm ³ /dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	84,34	15,66	40,86	15,07	28,41
2	84,44	15,56	41,54	15,07	27,83
Ortalama	84,39	15,61	41,2	15,07	28,12

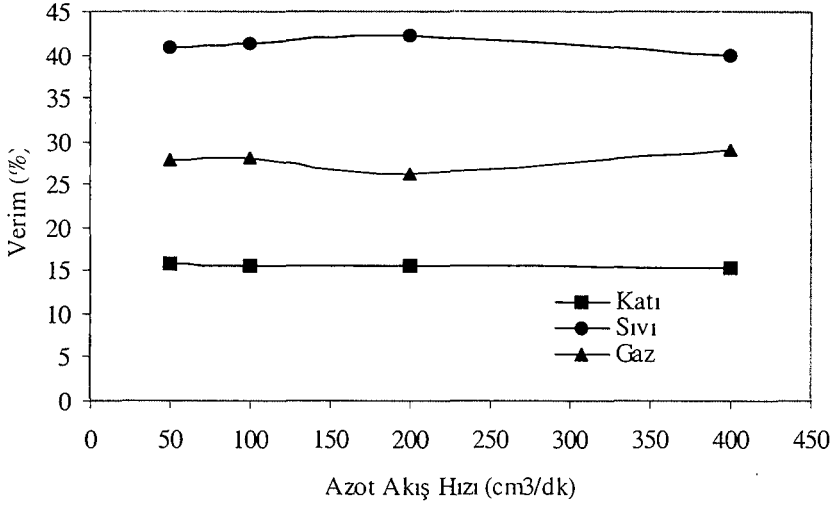
Çizelge 6.16. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 200cm³/dk akış hızında yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600 °C Isıtma hızı: 40°C/dk Azot akış hızı: 200 cm ³ /dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	84,55	15,45	42,09	16,18	26,28
2	84,44	15,56	42,32	16,18	25,94
Ortalama	84,49	15,51	42,21	16,18	26,11

Çizelge 6.17. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 400cm³/dk akış hızında yapılan piroliz deneyi sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600 °C Isıtma hızı: 40°C/dk Azot akış hızı: 400 cm ³ /dk				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	84,56	15,44	39,64	15,07	29,85
2	84,67	15,33	39,97	16,18	28,37
Ortalama	84,61	15,39	39,80	15,63	29,11

Sabit yatak reaktörde 40°C/dk ısıtma hızında, 600°C piroliz sıcaklığında, ortalama parçacık boyutunda farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz sonuçlarının grafiksel gösterimi Şekil 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6.3. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) ve 600°C’de farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Biyokütle pirolizinde, oluşan hidrokarbon buharlarının sıcak ortamdan hemen sürüklenerek uzaklaştırılması ile pirolizde ikincil reaksiyonların oluşumu bir ölçüde engellenerek, sıvı ürün veriminde bir artış sağlanabilmektedir.

Sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilen deney sonuçlarında görüldüğü gibi, akış hızının artmasıyla piroliz dönüşümünde artış gözlenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızı 50 cm³/dk iken %84,22 olan piroliz dönüşümü, 200 cm³/dk’da %84,49’a ve 400 cm³/dk ise %84,61’e yükselmiştir. Sıvı ürün verimi 50 cm³/dk akış hızında %40,89 iken, akış hızının 200 cm³/dk’ya arttırılmasıyla %41,21’e yükselmiş ve daha da arttırılarak 400 cm³/dk ulaştığında ise sıvı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş ve %39,89 verim elde edilmiştir.

Sabit yatak reaktörde kendi atmosferinde gerçekleştirilen deneyler ile sürükleyici gaz atmosferinde gerçekleştirilen deneyler karşılaştırıldığında, piroliz dönüşümünde çok az bir artış gözlenmiştir. Piroliz dönüşümünde en yüksek değer %83,64 iken, sürükleyici gaz ortamında bu değer %84,61’e yükselmiştir ve sıvı ürün veriminde belirgin bir artış görülmüştür. Sıvı ürün veriminde elde edilen en yüksek değer %40,81 iken, sürükleyici gaz etkisi ile %42,21’e yükselmiştir. Buna karşılık gaz ürün veriminde azalma gözlenmiş ve maksimum gaz ürün verimi %32,35’ten %29,11’e düşmüştür.

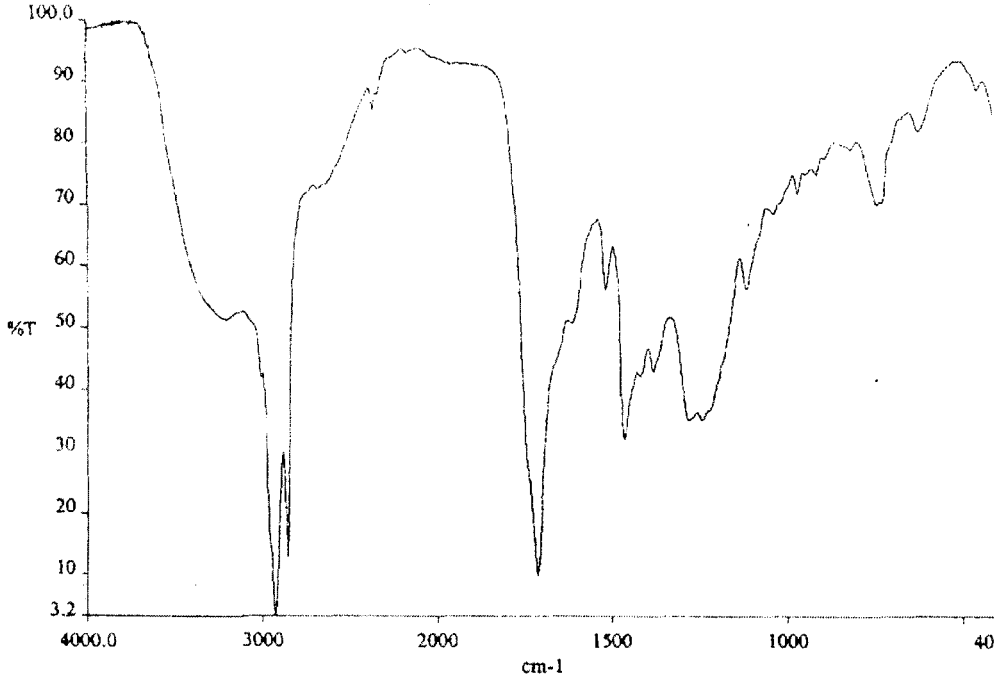
6.3. Sıvı Ürünün İncelenmesi

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

6.3.1. Sıvı ürünün IR spektrumu

Bıtım tohumunun, yüksek verime sahip olan 40°C/dk ısıtma hızı ve 600°C sıcaklığında yavaş piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünün IR spektrumu alınmış ve Şekil 6.4'te verilmiştir.

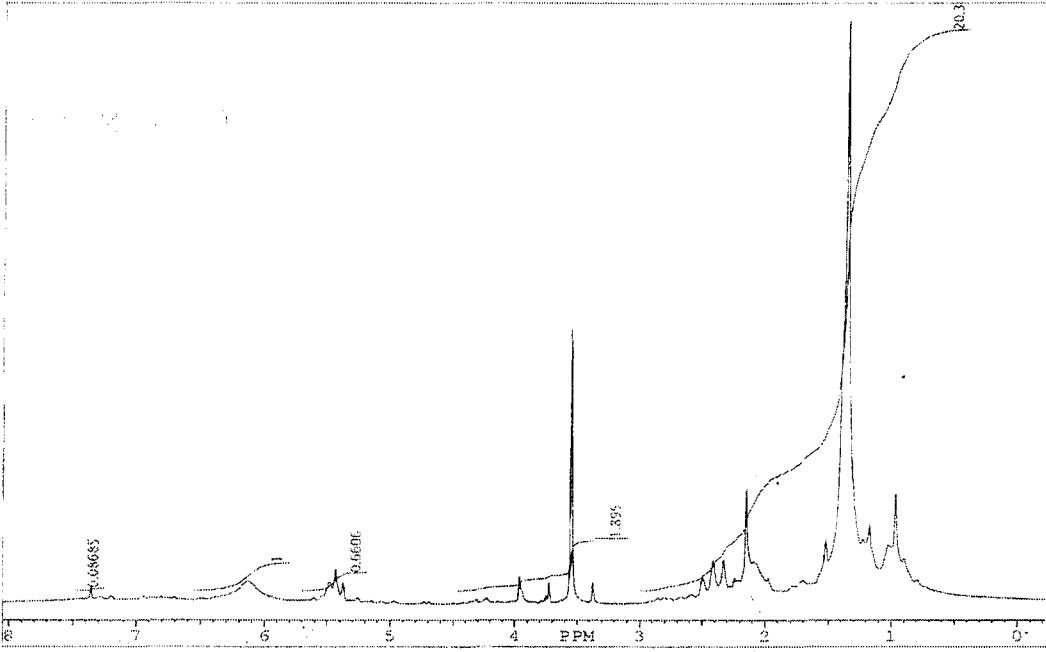
Spektrumlarda 3200-3400 cm^{-1} 'de görülen (O-H) hidroksil grubu polar yapıda olan fenol, alkol ve asidik yapıyı göstermektedir. 2800-300 cm^{-1} arasında ve 1350-1475 cm^{-1} arasında gözlenen bandın alkan varlığını gösteren C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. C=O bağları ise 1650-1750 cm^{-1} arasında görülmekte ve keton, aldehit ve asit varlığını göstermektedir. 1575-1675 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri ise alken ve aromatikleri belirleyen C=C bağları olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.4. Yavaş piroliz yüksek ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünün IR spektrumu

6.3.2. Sıvı ürünün ^1H NMR spektroskopisi

Bıtım tohumunun, yüksek verime sahip olan $40^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve 600°C sıcaklığında yavaş piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünün ^1H NMR spektrumu alınmış ve Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5. Yavaş piroliz yüksek ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünün ^1H NMR spektrumu

6.3.3. Sıvı ürünün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Bıtım tohumunun pirolizinde en yüksek verimle elde edilen sıvı ürüne sütun kromatografisi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.18’de verilmiştir.

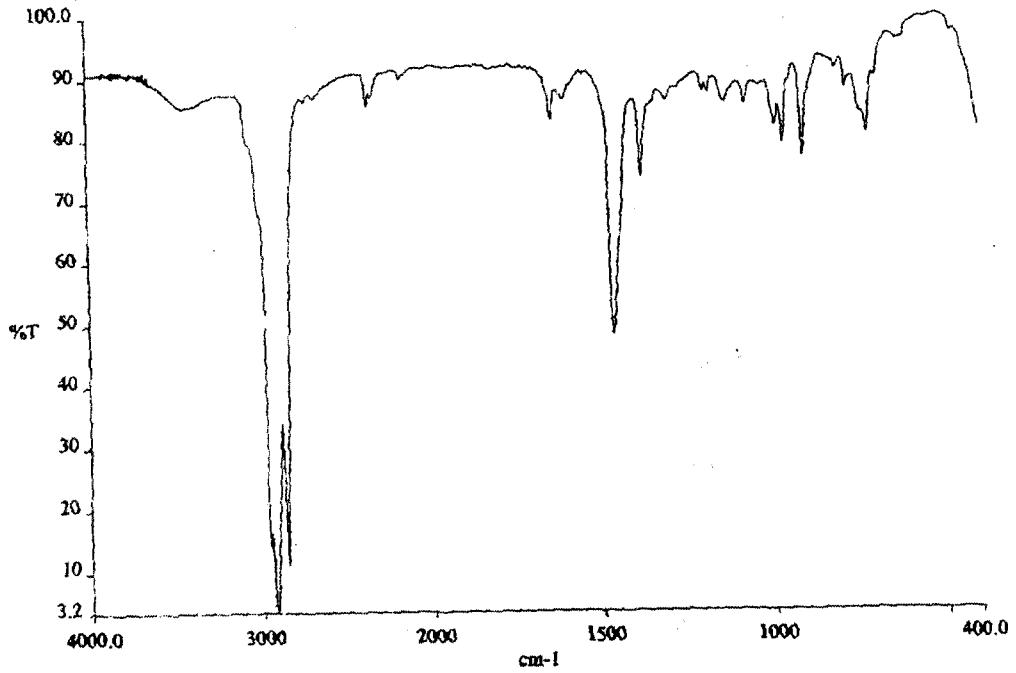
Çizelge 6.18. Sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz Katranı	Asfaltenler %	n-pentanda çözünenler %	n-pentan fraksiyonu %	Toluen Fraksiyonu %	Metanol Fraksiyonu %
1	73,25	26,75	22,03	34,94	43,03

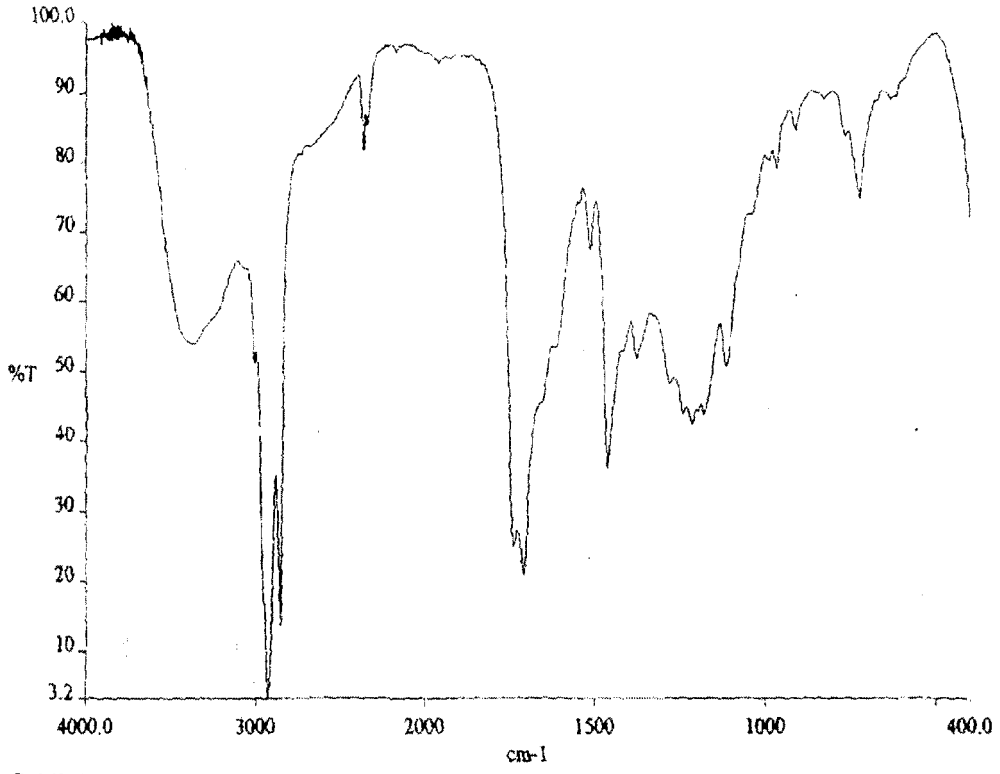
Çalışmada, öncelikle en yüksek verimli sıvı ürünün pentanda çözünebilen ve çözünmeyen kısımları ayrılmıştır. Pentanda çözünmeyen asfaltenlerin, sıvı ürünün %73,25’ini oluşturduğu görülmüştür. Geriye kalan kısım sırasıyla n-pentan, toluen ve metanol eluatlarına ayrılmıştır. Ayrılan eluatlardan parafinlerin verimi %22,03, aromatik hidrokarbonların verimi % 34,94 ve polar bileşiklerin verimi ise %43,03 olarak bulunmuştur.

6.3.4. Sütun kromatografisi eluatlarının IR spektrumu

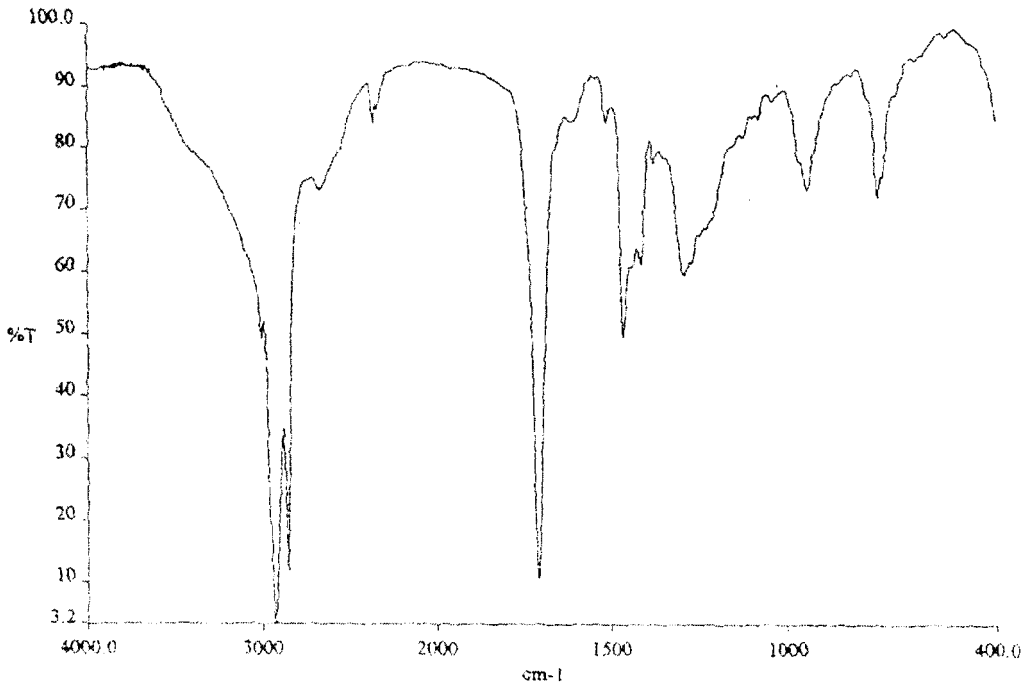
Sütun kromatografisinde elde edilen, n-pentan eluatının IR spektrumu Şekil 6.6'da, toluen eluatının IR spektrumu Şekil 6.7'de ve metanol eluatının IR spektrumu Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.6. n-pentan eluatının IR spektrumu



Şekil 6.7. Toluene eluatının IR spektrumu

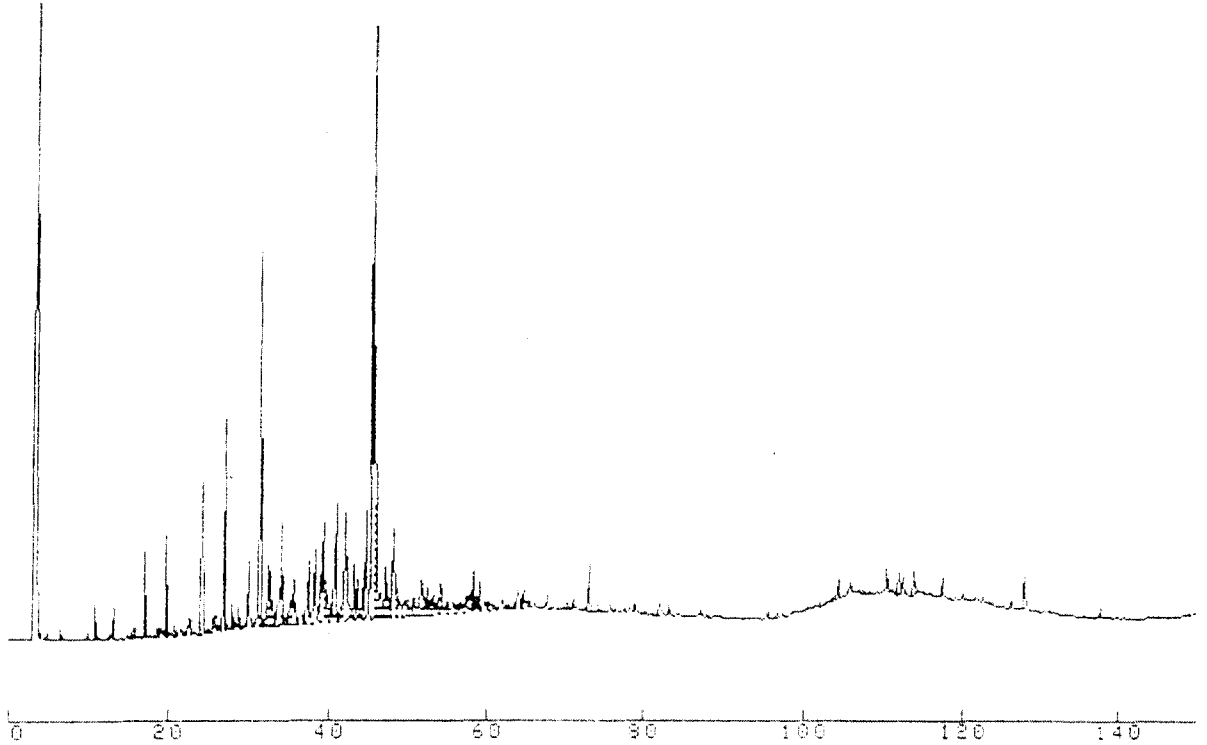


Şekil 6.8. Metanol eluatının IR spektrumu

Şekil 6.6'de görüldüğü gibi, n-pentanda 2900-2800 cm^{-1} 'de (C-H), 1475-1350 cm^{-1} 'de (C-H) eğilme bantları gözlenir. Toluen eluatının IR spektrumunda 3500-3400 cm^{-1} 'de (O-H), 1600-1450 cm^{-1} 'de (C=C), 1250-1000 cm^{-1} 'de (C-O), 800-750 cm^{-1} 'de (Ar-H) eğilme bantları gözlenir. Şekil 6.8'de ise metanolün 3400-3200 cm^{-1} 'de (O-H), 1720-1680 cm^{-1} 'de (C=O), 1250-1000 cm^{-1} 'de (C-O) eğilme bantları gözlenmiştir.

6.3.5. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromotogramı

Sıvı ürünün n-pentan eluatının gaz kromotogramı Şekil 6.9'da verilmiştir. Gaz kromotogramında n-pentan fraksiyonunun karbon sayısının genel olarak C_9 - C_{30} aralığında olduğu görülmüştür. Ancak alifatik karbonların C_{12} - C_{18} aralığında yoğunlaştığı belirlenmiştir.



Şekil 6.9. Sıvı ürünün n-pentan eluatının gaz kromotogramı

7. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Günümüzde kullanılan enerji ve organik kimyasalların büyük bir bölümünün temel kaynağı, birincil enerji kaynakları olan petrol, doğal gaz ve kömürdür. Dünyada fosil kaynaklarının sınırlı olması ve bu kaynakların kullanımının önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olduğu gerçeği, araştırmaları yeni enerji kaynakları araştırmaya yöneltmiştir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında, rüzgar, güneş, gel-git ve biyokütle öncelikli olarak değerlendirilen ve belirli ölçüler çerçevesinde kullanıma giren enerji kaynakları konumundadır. Biyokütleden çeşitli dönüşüm süreçleri ile elde edilebilen sıvı yakıtlar, geleneksel sıvı yakıtların aksine atmosferde ek CO₂ yükü yaratmaması ve çeşitli organik atıkların enerji kaynağı olarak dönüşümüne olanak yaratması göz önüne alındığında biyokütlenin yenilenebilir enerji kaynakları arasında ayrı bir öneme sahip olduğu görülmektedir.

Biyokütleden enerji elde edilmesinde hammaddeye bağlı olarak farklı kimyasal, biyokimsal ve termokimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Termokimyasal yöntemler arasında yer alan ve özellikle hammaddenin oksijensiz ortamda ısıl bozunması olan piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı ürün, yüksek kalorifik değere sahip, ölçülebilir, taşınabilir ve depolanabilir özellikleriyle, petrol türevi sıvı yakıtlar ve petrokimya endüstrisi girdisi için bir seçenek oluşturmaktadır.

Avrupa ve Amerika'da tarımsal enerji kaynağı olarak yağlı tohumların kullanım çalışmaları giderek artmakta, çeşitli proseslerle sıvı yakıt eşdeğeri ürünler elde edilmektedir.

Bu çalışmada, biyokütle enerji kaynağı olarak, ülkemizde sınırlı miktarda ekimi gerçekleştirilen ancak oluşacak talep karşısında GAP bölgesinde ekimi önemli ölçüde gerçekleştirilebilecek olan bıtım yağlı tohumu seçilmiştir.

Bıtım yağlı tohumlarından direkt piroliz yöntemi ile ham petrol eşdeğeri yakıt ve kimyasal kaynak olarak kullanılacak sıvı ürün elde edilebilmesi amaçlanmış ve biyokütle pirolizinde yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmesi için pirolize etki eden parametreler en uygun koşullarda çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalar iki aşamada yürütülmüştür. Deneysel ilk aşamada, normal piroliz ortamında, ikinci aşamada ise sürükleyici gaz (N₂) ortamında yürütülmüştür.

Öncelikle yavaş piroliz koşullarında sabit yatak reaktörde statik (kendi piroliz atmosferinde) çalışmalar yürütülmüş ve en önemli parametre durumunda olan piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda ortalama +0.2-1.8 mm parçacık boyutu örnekte, 5 - 40°C/dk iki farklı ısıtma hızında, 400, 500, 550, 600, 650 ve 700°C olmak üzere altı farklı piroliz sıcaklığında piroliz deneyleri yürütülmüştür.

Genel olarak, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde de artış gözlenmiş, 40°C/dk ısıtma hızında, piroliz sıcaklığının 400°C'dan 700°C'a yükselmesiyle piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümü yaklaşık %82,61 değerinden %83,64 değerine yükselmiştir. Buna karşın, sıvı ürün verimi 40°C/dk ısıtma hızında, piroliz sıcaklığının 400°C'dan 600°C'a yükselmesiyle %36,55'den %40,81 değerine yükselme göstermiş ve piroliz sıcaklığının 700°C yükselmesiyle ise sıvı ürün verimi beklendiği gibi az da olsa bir düşme ile %37,74 düzeyinde kalmıştır. Böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış kendisini gaz ürün olarak göstermiştir.

Yavaş piroliz koşullarında, ısıtma hızının etkisi incelendiğinde ise, 600°C piroliz sıcaklığı için 5°C/dk ısıtma hızında %37,36 olan sıvı ürün verimi 40°C/dk ısıtma hızında %40,81 değerine ulaşmıştır. Böylece en yüksek sıvı ürün verimi %40,81 ile 40°C/dk ısıtma hızı +0.2-1.80 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte 600°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir.

Yavaş piroliz koşullarında statik retortta gerçekleştirilen bu çalışmalarda bittim yağlı tohumunun pirolizinde en yüksek sıvı ürün verimlerinin piroliz sıcaklığının 550-600°C aralığında elde edilebileceği görülmüştür. Bu piroliz sıcaklığı aralığı için, ısıtma hızının 5°C/dk'dan küçük sayılabilecek bir artışla 40°C/dk yükseltilmesi ile sıvı ürün verimi %9,23'lik bir artış ile %37,36'dan %40,81 düzeyine ulaşmıştır.

Bu koşullardan elde edilen yaklaşık %40,81 düzeyindeki sıvı ürün veriminin genel biyokütle pirolizleri ile elde edilen sıvı ürün verimleri ile kıyaslandığında küçümsenemeyecek bir değerde olduğu söylenebilir.

Pirolizde sürükleyici inert gaz kullanılmasıyla, piroliz ortamında oluşan hidrokarbon buharlarının daha hızlı bir şekilde sıcak ortamdan uzaklaştırılması, özellikle kütle aktarım sınırlamalarının kaldırılmasını ve pirolizde ikincil reaksiyonların oluşmasını engelleyebileceği bilinmektedir. Bu açıdan yavaş piroliz koşulları içerisinde inert azot gazının hızının etkisi; 40°C/dk ısıtma hızında, +0.2-1.8 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte, 600°C piroliz sıcaklığında, 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk olmak üzere dört farklı azot akış hızında piroliz işlemi uygulanarak incelenmiştir. Statik koşullarda yaklaşık %40,81 olan piroliz sıvı ürün verimi 100-200 cm³/dk azot akış hızı aralığında ancak %42,21 düzeyinde gerçekleşebilmiştir.

Böylece yavaş piroliz koşullarında sürükleyici gaz kullanılması ile ısı ve kütle aktarım sınırlamaları yeterince kırılmamış ve sıvı ürün veriminde ancak %3,43'lük bir artış sağlanabilmiştir.

Tüm bu çalışmalardan elde edilen sıvı ürünlerin IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir.

Ayrıca ¹H NMR spektrumları ile farklı hidrojen türlerinin yüzde dağılımları izlenmiştir.

Sıvı ürünün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması sonucunda polar bileşiklerin alındığı metanol fraksiyonu %43,03 değerinde bulunmuştur. Alifatik hidrokarbonların alındığı n-pentan fraksiyonu %22,03 düzeyinde görülmüştür. Sıvı ürünün n-pentanda çözünen fraksiyonununun %22,03'ün üzerinde olması sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilirliği açısından önemli bir gösterge sayılabilir.

Sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramlarının incelenmesi ve bunların dizel ile kıyaslanması ile aralarında çok önemli bir uyum olduğu görülmüştür.

Pirolizde sıvı ürün veriminin artırılabilirliği amacıyla, daha sonraki çalışmalara hızlı piroliz koşullarında devam edilmelidir.

Yapılan çalışmada statik retortta elde edilen katranın yüksek oranda oksijen içermesi nedeniyle daha sonraki piroliz çalışmalarının su buharı ya da hidrojen atmosferi gibi hidrojen verici ortamlarda yürütülmesi daha iyi sonuçlar verebilir.

Ayrıca yapılan literatür çalışmalarında, biyokütle pirolizinde belirli bazı katalizörlerin (HZSM-5, Zeolit) kullanımının piroliz ürün verimlerini oldukça etkilediği görülmüştür.

Biyokütle pirolizi için örnek seçilen bıtım yağlı tohumunun pirolizinde daha sonraki çalışmalarda ekonomikliğinin belirlenmesi ve endüstriye uygulanabilmesi amacıyla ileriki çalışmaların pilot ölçekte piroliz işlemleri tasarlanarak uygulanması gereklidir.

Sonuç olarak yapılan çalışmada, bıtım yağlı tohumlarının pirolizinde sıvı ürün veriminin artırılması için pirolizde etkili parametreler laboratuvar ölçeğinde incelenmiş ve en uygun koşullar ortaya konmuş, umut verici sonuçlar bulunmuştur.

Ayrıca, bu bulgulardan hareketle ülkenin enerji ve kimyasal hammadde kaynağı sorunu karşısında özellikle bıtım yağlı tohumlarının vakit yitirilmeden gündeme alınması ve değerlendirilmesi, bu konudaki çalışmalar ve araştırmalar genişletilerek çok yönlü olarak sürdürülmesi gereklidir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlarla, bıtım yağlı tohumu pirolizi için uygun koşullar belirlemenin yanı sıra, daha sonra biyokütle pirolizi üzerine yapılacak çalışmalar için bir birikim ve biyokütle pirolizinde kullanılacak yeni reaktörlerin tasarımına da bir katkı yapacağı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, *Sürdürülebilir kalkınma ve nükleer enerji*, Ankara, Türkiye (2000).
- [2] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, *Türkiye genel enerji durumuna ilişkin 1995-2001 yılları arası veriler*, Ankara, Türkiye (2001).
- [3] TÜBİTAK Bilim ve Teknoloji Politikaları Dairesi Başkanlığı, *Enerji teknolojileri politikası*, Ankara, Türkiye (2003).
- [4] TÜRE, E., *Hidrojen Enerjisi*, Temiz Enerji Vakfı, Ankara, Türkiye (2001).
- [5] EKİNCİ, E., TIRIS, M. ve TÜRE, Y. E., *Ulusal çevre eylem planı: Enerji sektöründen kaynaklanan hava kirliliği*, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, Türkiye (1997).
- [6] BRIDGWATER, A.V. ve GRASSI, G., *Biomass prolysis liquids upgrading and utilisation*, London and New York (1991).
- [7] BRIDGWATER, A.V. ve PEACOCKE, G.V.C., *Fast prolysis processes for biomass*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **4**, 1-73 (2000).
- [8] GOLDENBERG, J. ve COELHO, S.T., *Renewable energy-traditional biomass vs. modern biomass*, Energy Policy, **32**, 711-714 (2004).
- [9] TÜRE, S., *Biyokütle Enerjisi*, Temiz Enerji Vakfı, Ankara, Türkiye (2001).
- [10] PROBSTEIN, R.F. ve HICKS, R.E., *Synthetic fuels*, McGraw-Hill Chemical Engineering Series, Japan (1982).
- [11] ROWELL, R.M. ve SCHULTZ, T.P., R. Narayan, *Emerging technologies for materials and chemicals from biomass*, American chemical Society, Washington (1990).
- [12] SOFER, S. S. ve ZABORSKY, O. R., *Biomass conversion processes for energy and fuels*, Plenum Press, New York (1981).
- [13] International Energy Agency, *Municipal solid waste and its role in sustainability* (2003).
- [14] Pyrolysis oils from biomass; producing analyzing and upgrading,
- [15] WISE, D.L., *Bioconversion systems*, CRC press, Florida, USA (1984).
- [16] T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, *Türkiye 'de tarım sektörü*.
- [17] BRIDGWATER, A.V., MEIER, D. ve RADLEIN, D., *An overview of fast pyrolysis of biomass*, Organic Geochemistry, **30**, 1479-93 (1999).

- [18] KURAL, O. , *Kömür*, İstanbul (1991).
- [19] AK, B.E., *Bazı Pistacia türleri tohumlarının çimlenmeleri üzerinde araştırmalar*, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü, Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayın Kod No: 297, Adana. 110 s. Türkiye. (Basılmamış)
- [20] BAYTOP, T., *Türkiye’de bitkiler ile tedavi (Geçmişte ve Bugün)*, Nobel Tıp Kitabevi, 2. Baskı, 1999).
- [21] TEKİN, H., . ARPACI S., ATLI, H.S., AÇAR, İ., KARADAĞ, S., YÜKÇEKEN, Y. ve YAMAN, A., *Antepfıstığı Yetiştiriciliği*,: Antepfıstığı Arş. Enst. Müd. Yayın no: 13, Gaziantep, Türkiye, (2001).
- [22] KARAOSMANOĞLU, F., TETİK, E. ve GÖLLÜ, E., *Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant*, Fuel Processing Technology, **59**, 1-12 (1999)
- [23] KARAOSMANOĞLU, F. ve TETİK, E., *Fuel properties of pyrolytic oil of the straw and stalk of rapeplant*, Renewable Energy, **16**, 1090-1093 (1999)
- [24] KOÇKAR, Ö.M. ve ONAY, Ö. *Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.)*,
- [25] WILLIAMS, P.T. ve BESLER, S., *The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass*,
- [26] ZABANIOTU, A.A., *Pyrolysis of forestry iomass by-products in Greece*, Energy Sources, **21**, (5), 395-403 (1999)
- [27] PÜTÜN, A.E., ÖZCAN, A. ve PÜTÜN, E., *Pyrolysis of hazelnut shells shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **52**, 33-49, (1999)
- [28] ZABANIOTOU, A.A., ROUSSOS, A.I. ve KORONEOS, C.J., *A laboratory study of cotton gin waste pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **56**, 47-59 (2000)
- [29] YORGUN, S., ŞENSÖZ, S. ve KOÇKAR, Ö.M., *Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse*, Biomass and Bioenergy, **20**, 141-148 (2001)

- [30] BEİS, H.S., ONAY, Ö. ve KOÇKAR, Ö.M., *Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on the product yields and compositions*, Renewable Energy, **26**, 21-32 (2002)
- [31] ŞENSÖZ, S., *Slow pyrolysis of wood barks from Pinus brutia Ten. and product compositions*, Bioresource Technology, **89**, 307-311 (2003)
- [32] SCHRÖDER, E., *Experiments on the pyrolysis of large beechwood particles in fixed beds*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **71**, 669-694 (2004)
- [33] CAO, Q., XIE, K.C., BAO, W.R. ve SHEN, S.G., *Pyrolytic behavior of waste corn cob*, Bioresource Technology, **94**, 83-889 (2004)
- [34] T.S., Türk Standartları Enstitüsü, *Yağlı tohum su ve uçucu miktar tayini*, TS 1632, 1. Baskı, Nisan (1974)
- [35] T.S., Türk Standartları Enstitüsü, *Yağlı tohum küspelerinde toplam kül tayini*, TS 921, 1. Baskı, Haziran (1971)
- [36] T.S., Türk Standartları Enstitüsü, *Yağlı tohum küspelerinin analiz metodları*, TS 769, 1. Baskı, Mayıs (1971)
- [37] T.S., Türk Standartları Enstitüsü, *Yağlı tohum küspelerinde yağ miktarının tayini*, TS 769, 1. Baskı, Mayıs (1971)