

**DEĞİŞİK BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN
PİROLİZ YÖNTEMİYLE
SENTETİK YAKIT ELDESİ VE
ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ**

Müjde Aslı IŞIKDAĞ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

AĞustos-2007

Bu tez alıŐması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiŐtir. Proje No: 060207

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Müjde Ashı Işıkdag'ın "Değişik Biyokütle Kaynaklarından Piroliz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi ve Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi" başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 12.07.2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DEĞİŞİK BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN PİROLİZ YÖNTEMİYLE SENTETİK YAKIT ELDESİ VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ

Müjde Ash IŞIKDAĞ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Funda ATEŞ
2007, 131 sayfa

Bu çalışmada; biyokütle kaynağı olarak, buğday, arpa, yulaf samanı ve mısır koçanı seçilmiştir. Tüm deneylerde ortalama partikül boyutundaki biyokütle örneklerinin statik ortamda, 7°C/dk ısıtma hızında, 300, 400, 500, 600, 700, 800°C 'de katalizörsüz ortamda ve ağırlıkça %10 alümina katalizörü eklenerek 300, 500 ve 800°C'da, yavaş pirolizi gerçekleştirilmiş, sıcaklığın ve katalizörün piroliz ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimine katalizörsüz ve katalizörlü ortamlarda orta sıcaklıklarda (500-600°C) ulaşılmış olup, katalizörsüz ortamda verimler; buğday samanı için %19,06; arpa samanı için %19,77; yulaf samanı için %20,26 ve mısır koçanı için %22,19 olarak elde edilmiştir. Katalizör orta sıcaklıklarda sıvı ürün verimini, yüksek sıcaklıklarda gaz ürün verimini arttırıcı etki göstermiştir. Çalışmada katalizörsüz ve katalizörlü ortamdan elde edilen sıvı ürünlerin ¹H- NMR; katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerin ise elementel analizleri yapılmış, FT-IR spektrumları ve GC-MS kromatogramları alınmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre, sıvı ürünlerin yapısını aromatikler, fenoller, ketonlar, karboksilik asitler, esterler, alkan ve alkenler, alkoller, aldehitler ve azotlu bileşikler oluşturmaktadır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, elde edilen sıvı ürünlerin yenilenebilir enerji kaynağı ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Buğday samanı, arpa samanı, yulaf samanı, mısır koçanı, piroliz, sentetik yakıt, kimyasal hammadde.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION OF SYNTHETIC FUEL FROM DIFFERENT BIOMASS SOURCES VIA PYROLYSIS AND EXAMINATION OF THE PRODUCTS

Müjde Ash İŞIKDAĞ

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Funda ATEŞ
2007, 131 pages

In this study, wheat straw, barley straw, oat straw and corncob were chosen as a biomass source. In all experiments, slow pyrolysis experiments were performed on average particle sizes of biomass samples, in a static atmosphere with a heating rate of 7°C/min at pyrolysis temperatures of 300, 400, 500, 600, 700, 800°C without catalyst, and at pyrolysis temperatures of 300, 500, 800°C using with 10% alumina catalyst. The effect of pyrolysis temperature and catalyst on the product yields has been examined. In the pyrolysis experiments with or without catalyst, the maximum oil yield was obtained at moderate pyrolysis temperature (500-600°C), and yields of wheat straw, barley straw, oat straw and corncob were obtained as %19.06, %19.77, %20.26 and %22.19, respectively. Catalyst increased the oil yield at moderate temperatures and gas yield at high temperatures. In this study, ¹H- NMR analysis of oil yields obtained with and without catalyst, and elemental analysis, FT-IR spectrum and GC-MS results of oil products without catalyst were determined. According to this analysis results; it was observed that, the structure of oil yields were composed of aromatics, phenols, ketones, carboxylic acids, esters, alkanes and alkenes, alcohols, aldehydes and nitrogenous compounds. When all the results evaluated, it was determined that oil products obtained can be used as renewable energy source and chemical feedstock.

Keywords: Wheat straw, barley straw, oat straw, corncob, biomass, pyrolysis, synthetic fuel, chemical feedstock.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, yüksek lisans çalışmalarım süresince benden anlayış ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimleriyle bana her zaman destek olan sayın hocam Yard. Doç. Dr. Funda ATEŞ'e,

Her zaman desteklerini ve yardımlarını gördüğüm sayın hocalarım Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN ve Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Analizlerim sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Esin APAYDIN'a,

Beni yetiştiren ve bugünlere gelmemde büyük katkıları bulunan ve hayatımın her kademesinde bana destek olan Aileme,

Çalışmalarım süresince bana her zaman yardımcı olan, benden zamanını ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Burak IŞIKDAĞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Müjde Aslı IŞIKDAĞ

Ağustos - 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI	3
2.1. Biyokütle Enerjisi	7
2.2. Biyokütle Oluşumu ve Fotosentez.....	9
2.3. Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri	10
2.3.1. Ekstraktif Bileşenler	11
2.3.2. Hemiselüloz	12
2.3.3. Selüloz	13
2.3.4. Lignin.....	14
2.3.5. İnorganik Bileşenler	16
2.4. Biyokütle Kaynakları.....	17
3. TÜRKİYE VE DÜNYADA TAHIL ÜRETİMİ	19
3.1. Buğday.....	19
3.2. Arpa	21
3.3. Mısır.....	22
3.4. Yulaf	24
4. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	26
4.1. Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri	26
4.1.1 Gazlaştırma	28

4.1.2. Sıvılaştırma.....	32
4.1.3. Piroliz.....	33
4.2. Piroliz Mekanizması ve Oluşan Ürünler	33
4.3. Piroliz Sıvı Ürünü ve Özellikleri	36
4.4. Sıvı Ürünün Uygulama Alanları.....	38
4.5. Piroliz İşlemi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar	42
4.6. Piroliz Yöntemleri.....	45
4.6.1. Hızlı (Flash) Piroliz.....	46
4.6.2. Yavaş (Geleneksel) Piroliz.....	49
4.7. Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	50
4.7.1. Isıtma hızı	51
4.7.2. Partikül boyutu	52
4.7.3. Sıcaklık etkisi	54
4.7.4. Piroliz ortamı	57
4.7.5. Katalizör	60
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	63
5.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri	64
5.1.1. Nem Miktarı Tayini.....	64
5.1.2. Kül Miktarı Tayini.....	64
5.1.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini	65
5.1.4. Ekstrakte edilenlerin miktar tayini	66
5.1.5. Hemiselüloz miktar tayini	66
5.1.6. Lignin miktar tayini	67
5.1.7. Selüloz miktar tayini.....	67
5.1.8. Hammaddenin elementel analizi	68
5.1.9. Hammaddenin ısıl değerinin belirlenmesi	68
5.2. Kullanılan katalizör	68
5.3. Hammaddenin Pirolizi.....	69
5.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	70
5.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi.....	70
5.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Infrared (IR) spektrumları	70
5.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H- NMR spektrumları	71

5.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizleri	71
5.4.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması	71
5.4.6. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS analizleri	72
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	73
6.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri	73
6.2. Katalitik Olmayan ve Katalitik Piroliz Sonuçları.....	75
6.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	85
6.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları	85
6.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Infrared (IR) spektrumları	88
6.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumları	93
6.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizleri sonuçları.....	100
6.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması	109
6.3.6. n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS sonuçları	111
7. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	117
KAYNAKLAR.....	121

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. 2001 yılı yenilenebilir- yenilenemez enerji kaynakları kullanımı.....	3
2.2. Fotosentezin şematik gösterimi.....	9
2.3. Hemiselülozun yapısı.....	13
2.4. Selülozun yapısı.....	13
2.5. Ligninin yapısı.....	15
4.1. Biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünün kullanımı.....	30
4.2. Piroliz sıvısının uygulama alanları	41
4.3. Selülozun pirolizi sırasında oluşan reaksiyon yolu	43
4.4. Selülozun transglükosilasyon reaksiyonları ile susuz şekerler ve diğer ürünlere dönüşmesi.....	44
4.5. Biyokütle piroliz yöntemleri.....	55
5.1. Sabit yatak piroliz deney düzeneği.....	70
6.1. Buğday samanının pirolizinden elde edilen katı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	79
6.2. Buğday samanının pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi	80
6.3. Buğday samanının pirolizinden elde edilen gaz ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	80
6.4. Arpa samanının pirolizinden elde edilen katı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi	81
6.5. Arpa samanının pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	81
6.6. Arpa samanının pirolizinden elde edilen gaz ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	82
6.7. Yulaf samanının pirolizinden elde edilen katı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	82
6.8. Yulaf samanının pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	83
6.9. Yulaf samanının pirolizinden elde edilen gaz ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	83

6.10. Mısır koçanı pirolizinden elde edilen katı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	84
6.11. Mısır koçanı pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	84
6.12. Mısır koçanı pirolizinden elde edilen gaz ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.....	85
6.13. Buğday samanının katalizörsüz ortamda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu.....	93
6.14. Buğday samanının katalizörsüz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ¹ H- NMR spektrumu.....	96
6.15. Buğday samanının alümina katalizörü ile pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ¹ H- NMR spektrumu	96
6.16. Arpa samanının katalizörsüz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ¹ H- NMR spektrumu.....	97
6.17. Arpa samanının alümina katalizörü ile pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ¹ H- NMR spektrumu.....	97
6.18. Yulaf samanının katalizörsüz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ¹ H- NMR spektrumu.....	98
6.19. Yulaf samanının alümina katalizörü ile pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ¹ H- NMR spektrumu.....	98
6.20. Mısır koçanının katalizörsüz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ¹ H- NMR spektrumu.....	99
6.21. Mısır koçanının alümina katalizörü ile pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ¹ H- NMR spektrumu.....	99
6.22. Buğday samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün gaz kromotogramı.....	101
6.23. Arpa samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün gaz kromotogramı.....	101
6.24. Yulaf samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün gaz kromotogramı.....	102
6.25. Mısır koçanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün gaz kromotogramı.....	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Dünyadaki yenilenebilir enerji kaynakları.....	4
2.2. 1998 yılı dünya enerji üretimi ve tüketimi	4
2.3. Temel yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım formları.....	5
2.4. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri.....	6
2.5. Farklı biyokütle örneklerinin bileşimleri	12
2.6. Farklı biyokütle örneklerinin kimyasal içerikleri (% Orijinal temelde)	16
3.1. Yıllara göre Dünya ve Türkiye buğday ekiliş, üretim, verimi.....	20
3.2. Yıllara göre Dünya ve Türkiye arpa ekiliş, üretim, verimi	22
3.3. Yıllara göre Dünya ve Türkiye mısır ekiliş, üretim, verimi	23
3.4. Yıllara göre Dünya ve Türkiye yulaf ekiliş, üretim, verimi.....	25
4.1. Sıvılaştırma ve pirolizin karşılaştırılması	27
4.2. Termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları	28
4.3. Termal gazlaştırıcı çeşitleri ve ürünler	29
4.4. Farklı yakıtların optimum gazlaştırma sıcaklığında gazlaştırması sonucu oluşan gazların bileşimi	31
4.5. Katı atıkların piroliz sonuçları ve gazın analizi.....	35
4.6. Hızlı piroliz bio-oillerinin tipik elementel ve su içeriği	38
4.7. Bio-oilin özellikleri ve modifikasyon metodları	39
4.8. Piroliz sıvısının özellikleri	40
4.9. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler.....	46
6.1. Biyokütle örneklerinin kısa analiz sonuçları.....	73
6.2. Biyokütle örneklerinin bileşen analizi sonuçları.....	74
6.3. Biyokütle örneklerinin elementel analizleri, H/C, O/C oranları ve kalorifik değerleri.....	75
6.4. Buğday samanının katalizörsüz ortamdaki piroliz sonuçları.....	75
6.5. Arpa samanının katalizörsüz ortamdaki piroliz sonuçları.....	76
6.6. Yulaf samanının katalizörsüz ortamdaki piroliz sonuçları	76
6.7. Mısır koçanının katalizörsüz ortamdaki piroliz sonuçları	76
6.8. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda buğday samanı biyokütle örneğinin katalizörlü piroliz deney sonuçları.....	77

6.9. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda arpa samanı biyokütle örneğinin katalizörlü piroliz deney sonuçları.....	78
6.10. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda yulaf samanı biyokütle örneğinin katalizörlü piroliz deney sonuçları	78
6.11. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda mısır koçanı biyokütle örneğinin katalizörlü piroliz deney sonuçları.....	78
6.12. Farklı sıcaklıklarda buğday samanının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi.....	86
6.13. Farklı sıcaklıklarda arpa samanının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi	86
6.14. Farklı sıcaklıklarda yulaf samanının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi.....	87
6.15. Farklı sıcaklıklarda mısır koçanının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi	87
6.16. Buğday samanı biyokütle örneğinin katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları.....	89
6.17. Arpa samanı biyokütle örneğinin katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları.....	90
6.18. Yulaf samanı biyokütle örneğinin katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları.....	91
6.19. Mısır koçanı biyokütle örneğinin katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları.....	92
6.20. Buğday samanının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.....	94
6.21. Arpa samanının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.....	94
6.22. Yulaf samanının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.....	95
6.23. Mısır koçanının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde	

miktarları.....	95
6.24. Buğday samanının katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC MS sonuçları.....	103
6.25. Arpa samanının katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.....	104
6.26. Yulaf samanının katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.....	105
6.27. Mısır koçanının katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.....	106
6.28. Piroliz sıvı ürünlerinin sınıflandırılması.....	108
6.29. Buğday samanının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları.....	109
6.30. Arpa samanının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları.....	109
6.31. Yulaf samanının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları.....	110
6.32. Mısır koçanının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları.....	110
6.33. Katalizörsüz ortamda buğday samanının n-pentan alt fraksiyonuyla elde edilen hidrokarbonların $C_{26}H_{54}$ pikine göre bağlı alanları.....	113
6.34. Katalizörsüz ortamda arpa samanı n-pentan alt fraksiyonuyla elde edilen hidrokarbonların $C_{26}H_{54}$ pikine göre bağlı alanları.....	114
6.35. Katalizörsüz ortamda yulaf samanının n-pentan alt fraksiyonuyla elde edilen hidrokarbonların $C_{25}H_{52}$ pikine göre bağlı alanları.....	115
6.36. Katalizörsüz ortamda mısır koçanının n-pentan alt fraksiyonuyla elde edilen hidrokarbonların $C_{17}H_{36}$ pikine göre bağlı alanları.....	116

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
DP	: Polimerizasyon derecesi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC-MS	: Gas Chromatography / Mass Spectroscopy
ha	: Hektar
¹ H-NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
HP	: Hewlett-Packard
kkb	: Kuru külsüz baz
kWe	: Kilo watt enerji
kWh	: Kilo watt saat
LHV	: Düşük ısı değer
MHV	: Orta ısı değer
MJ	: Mega joule
MPa	: Mega paskal
ms	: Mili saniye
MTep	: Milyon ton eşdeğer petrol
MW	: Mega watt
Nm	: Nano metre
Nm ³	: Normal metreküp
NIST	: National Institute of Standard Technology
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PEE	: Petrol enerji eşdeğeri
tcf	: Trilyon feet küp
TIC	: Toplam iyon kromatogramı
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
TWh	: Tera watt saat
UNCED	: Birleşmiş Milletler Çevre ve Gelişme Konferansı
µm	: Mikro metre

1. GİRİŞ

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınma için temel girdilerden birisi durumundadır. Artan nüfusa, şehirleşmeye, sanayileşmeye, teknolojinin yaygınlaşmasına ve refah artışına paralel olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde büyümektedir. Buna karşılık enerji tüketiminin mümkün olan en alt düzeyde tutulması, enerjinin tasarruflu ve verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir [1].

Etrafımızdaki enerjiyi kullanmak üzere depolamak ve bir enerjiyi bir başka enerji çeşidine dönüştürmek için birçok yöntem vardır. Enerji kaynakları, dünyanın geleceği için çok önemli bir rol oynamaktadır. Enerji kaynakları üç grupta incelenir [2].

1- Yenilenemeyen Kaynaklar (Fosil Yakıtlar)

2- Yenilenebilir Enerji Kaynakları

3- Yeni Kaynaklar (Nükleer Kaynaklar)

Fosil yakıtlar; kömür, petrol ve doğal gazdır. Nükleer kaynaklar ise fisyon (bölünme) ve füzyon (ergime)' dur [2].

Dünya enerji ihtiyacı nüfus artışına bağlı olarak hızla artmaktadır. Nüfus artışı, fosil yakıtlar ve onların neden olduğu hava kirliliğinden duyulan rahatsızlık, insanları geri dönüşümlü, yeni ve nispeten daha temiz enerji kaynaklarını kullanmaya yönlendirmektedir [2]. Gelecek nesiller için gerekli olan fosil yakıtlardan kömürün 250 yıl, petrolün ise 50 yıl sonra tükeneceği düşünüldüğünde, bunların yerini yeni enerji kaynaklarının almasının ne kadar gerekli olduğu bir kez daha ortaya çıkmaktadır [1].

Yenilenebilir enerji, günümüzde dikkat çeken en önemli gelişmelerden birisidir. Bu enerji kaynakları, fosil ve nükleer yakıtlarla karşılaştırıldığında, çevre ile çok daha dost enerji kaynaklarıdır [3]. Yenilenebilir enerji kaynakları, dünyada sınırlı olan fosil yakıt rezervlerini tükenmekten kurtaracaktır. Ayrıca bu kaynaklar, günümüzün en önemli çevre sorunları arasında yer alan ve yanma sonucu ortaya çıkan CO₂ gazının ve küresel ısınmanın azaltılmasında büyük önem taşımaktadır [1].

Dünyadaki enerji üretim teknolojileri büyük çapta fosil kökenli enerji kaynaklarına bağımlıdır. Bu kaynakların gelecek için rezervlerinin tükenmekte olması insanoğlunun yeni enerji kaynakları araştırmasındaki en önemli nedendir. Ayrıca fosil yakıtların çevre ve insan sağlığı açısından yarattığı olumsuzluklar her geçen gün katlanarak artmaktadır. Bu yakıtlar yakıldığında sera gazlarının açığa çıkmasına neden olmaktadır. Bunlardan en belirleyici olanları karbondioksit ve metandır. Diğerleri ise kükürt, partikül madde, azotoksit ve küldür. Dünyanın karşı karşıya kaldığı ve geleceğin en büyük problemlerinden birisi olan küresel ısınmanın nedeni, yanma sırasında ortaya çıkan CO₂ ve metan gibi sera gazlarının bünyelerinde ısı tutma özelliğine sahip olmalarıdır. Güneş, gün doğumundan batımına kadar atmosferin içine ısı ve ışığını verir. Doğal döngünün devamı için, bu ısının tekrar uzaya transferi gerekmektedir. Oysa fosil yakıtların neden olduğu sera gazları, ısının bir kısmının atmosferde tutulmasını sağlayarak, dünyanın ısınmasına ve iklimlerin değişmesine neden olurlar.

Fosil yakıtlardan kömürün neden olduğu diğer bir önemli çevre ve sağlık sorunu ise, asit yağmurlarıdır. Doğada bulunan kömürde mutlaka bir miktar da kükürt bulunmakta ve kömür yandıkça bu kükürt, kükürtdioksit gazı (SO₂) olarak atmosfere dağılmaktadır. Bu gaz havadaki nemle buluştuğunda sülfürik asit (H₂SO₄) buharlarına dönüşür ve yağmurla birlikte yeryüzüne iner. "Asit yağmurları" denilen bu olgu, hem yapılardaki paslanma ve yıpranmaları artırır, hem de canlı organizmalar tarafından solunduğunda, pek çok sağlık sorunu doğurur. Tüm bu olumsuzluklardan dolayı ülkeler, enerji taleplerinin karşılanması için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir [4,5].

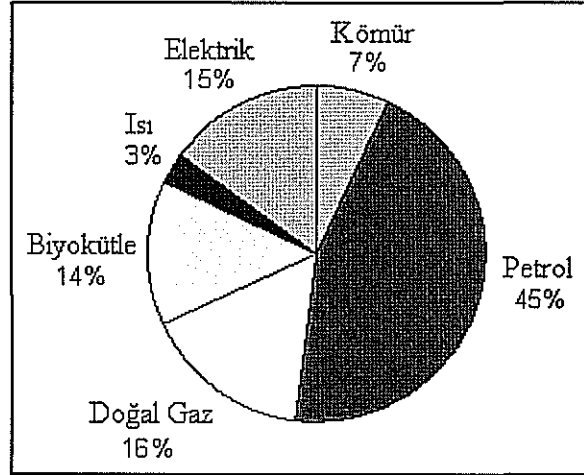
Bu çalışmadaki amaç, gelecek nesiller için alternatif bir enerji kaynağı olduğu düşünülen tarımsal atıkların pirolizine, sıcaklığın ve katalizörün etkisini inceleyerek, elde edilen sıvı ürünün petrol eşdeğeri yakıt ve kimyasal hammadde girdisi olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır.

2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Enerji, iş yapma kapasitesi veya kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Isı enerjisi, ışık enerjisi, mekanik enerji, elektrik enerjisi, kimyasal ve nükleer enerji gibi çeşitli formları vardır. Yenilenebilir enerji, tekrar tekrar kullanılabilen, tükenmeyen ve kısa sürede yerine konulan enerjidir [6].

Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, biyokütle ve jeotermal enerji, gelgit enerjisi, dalga enerjisi olarak sıralanabilir [1]. Şekil 2.1'de 2001 yılında dünyadaki farklı kaynaklardan elde edilen enerjinin tüketimi görülmektedir [7].

Son yıllarda, dünya enerji ihtiyacının %14'ünün yenilenebilir enerji kaynakları ile karşılandığı belirlenmiştir. Bu kaynaklar, doğadan doğrudan elde edilen, birincil enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji, hidrojen ve nükleer enerji gibi temiz ve tükenmez bir enerjidir. Çizelge 2.1'de günümüzde dünyada bilinen yenilenebilir enerji rezervleri verilmiştir. Çizelge 2.2'de ise dünyadaki yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi ve tüketimi görülmektedir [5].



Şekil 2.1. 2001 yılı yenilenebilir- yenilenemez enerji kaynakları kullanımı [7]

Çizelge 2.1. Dünyadaki yenilenebilir enerji kaynakları [5]

Kaynak	Kapasite(MW)	Yıllık ortalama üretim(TWh/yıl)
Modern biyokütle	35,000	185
Rüzgar	20,000	50
Jeotermal	8200	44
Hidrolik	3000	15
Güneş (Fotovoltaik)	1200	1
Güneş (Termal)	350	0,2

Çizelge 2.2. 1998 yılı dünya enerji üretimi ve tüketimi [5]

Kaynaklar	Üretim (10 ¹⁸ joule)	% Üretim	Toplam Tüketim
Petrol	152,0	40,0	73,60 milyon varil/gün
Doğal gaz	85,5	22,5	82,20 tcf/yıl
Kömür	88,6	23,3	5,01 milyar ton/yıl
Nükleer	24,5	6,5	2,30 trilyon kWh/yıl
Hidroelektrik	26,6	7,0	2,6 trilyon kWh/yıl
Biyokütle	2,5	0,7	196,00 milyar kWh/yıl

2003 yılı içerisinde ise dünya birincil enerji kaynakları tüketiminin %39'sı petrolden,% 24'ü kömürden, %24'ü doğal gazdan, %6'sı hidrolik güçten, % 6'sı ise nükleer kaynaklardan karşılanırken; 2004 yılında; toplam tüketim 10.2 milyar ton petrol enerjisi eşdeğeri (PEE) kadar olmuştur. Bu değer %37'si petrolden, %27'si kömürden, %24'ü doğal gazdan, %6'sı hidrolik güçten, %6'sı nükleer kaynaklardan karşılanmıştır. Toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin payı % 1-2 olarak tahmin edilmektedir [6].

Teknolojideki gelişmelerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının maliyetleri gün geçtikçe azalsa da ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve rahat ulaşılamaması gibi nedenlerden dolayı, halen fosil yakıtlarla karşılaştırılabilecek düzeyde değildir. Ancak, bu kaynakların geleceğin en önemli enerji kaynakları olacakları kesindir. Gelecekte, bunların biri veya birkaçı dünyanın enerji talebinin önemli bir kısmını karşılayacaktır [6].

Türkiye'deki yenilenebilir enerji kaynakları üretim ve tüketimine bakacak olursak, 1998 yılında üretim, 11 Mtep olarak belirlenmiştir. Bu değer, toplam birincil enerji kaynakları ihtiyacının %15'ini oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, toplam kömür üretiminden sonra ikinci en yüksek üretime sahip kaynaklardır. Yenilenebilir enerji kaynakları talebinin yaklaşık üçte ikisini biyokütle (odun, hayvan ve bitki atıkları) karşılamaktadır. Geri kalan üçte birlik kısım ise hidrolik enerji ile sağlanmaktadır. Türkiye'de bugün yenilenebilir kaynaklardan en çok hidrolik enerji ve klasik biyokütle enerjisi kullanılmaktadır [8]. Çizelge 2.3'de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunların enerjiye dönüşüm süreçleri verilmiştir [5]. Türkiyedeki yenilenebilir karakterli başlıca enerji kaynaklarının potansiyelleri ise toplu olarak Çizelge 2.4'de verilmiştir [8].

Çizelge 2.3. Temel yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım formları[5]

Enerji Kaynakları	Enerji Dönüşüm ve Kullanımı
Hidrolik Enerji	Güç üretiminde,
Modern Biyokütle	Isı ve Güç üretimi, piroliz, gazlaştırma
Jeotermal Enerji	Kentsel ısınma, güç üretimi, termal su, sıcak- kuru kaya
Güneş Enerjisi	Evlerde; ısınma, pişirme, kurutma amaçlı, fotovoltaik pillerde, su ısıtması, termal güç üretiminde
Rüzgar Enerjisi	Güç üretiminde, rüzgar jeneratörlerinde, yeldeğirmenlerinde, su pompalarında
Dalga Enerjisi	Birçok dizayn
Gel-Git Enerjisi	Barajlarda, gel-git akımları güç üretimi

Çizelge 2.4. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri [8]

KAYNAKLAR	Brüt	Teknik	Ekonomik (kullanılabilir)
Hidrolik Enerji			
(MW)	10,75x10 ⁴	53.750	34.862
(milyar kWh/yıl)	430	215	124,5
Jeotermal Enerji			
Isı (MW)	31.500	7500	2843
(Mtep/yıl)	-	5,4	1,8
Elektrik (MW)	4500	500	350
(milyar kWh/yıl)	-	-	1,4
Güneş Enerjisi			
Isı+elektrik (MW)	1115x10 ⁵	14x10 ⁵	1,16x10 ⁵
(milyar kWh/yıl)	97,7x10 ⁴	6105	305
(Mtep/yıl)	8x10 ⁴	500	25
Rüzgar Enerjisi			
Elektrik(MW)	22x10 ⁴	5,5x10 ⁴	2x10 ⁴
(milyar kWh/yıl)	400	110	50
Klasik Biyokütle Enerjisi			
Yakıt (Mtep/yıl)	30	10	7
Modern Biyokütle Enerjisi			
Yakıt (Mtep/yıl)	90	40	25

Çizelge 2.3'de yer alan ekonomik potansiyel, kullanılabilir potansiyele eşdeğerdir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nca yapılan tahminlere göre, önümüzdeki günlerde, yenilenebilir enerji kaynaklarının artması, bunun yanı sıra, toplam enerji arzındaki payının azalması beklenmektedir [8].

2.1. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, biyolojik olarak üretilen bütün maddeleri tarif etmek için kullanılan bir terimdir. Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Bitkilerden (yosun dahil), ağaçlardan ve ekinlerden elde edilen bütün organik maddeler için kullanılan temel bir ifade şeklidir. Biyokütle enerjisi ise, her türlü biyokütle tarafından depolanan enerjidir. Ormanlardaki ağaçlar, tarımsal ve endüstriyel atıklar, insan veya hayvan atıkları gibi bitkisel ve hayvansal maddelerden elde edilmektedir [2].

Dünyanın enerji talebine yardımcı olması açısından biyokütle ve katı atıkların kullanımına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde, enerji kaynağı olarak biyokütlenin kullanımı önemli rol oynamaktadır. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak fosil yakıtlara bir alternatif olarak kullanılması, çevrenin korunması ve fosil yakıtların kullanımını sınırlandırmak açısından oldukça önemlidir [9].

Bitkiler, yaşamlarını sürdürmek için gerekli fotosentez olayında güneş enerjisini kullanırlar. Bitkisel kaynaklı biyokütlerdeki enerji, aslında fotosentez olarak bilinen işlemin aracılığı ile güneş enerjisi ile oluşmaktadır. Diğer bir tanımı ile de; bitkilerin ve bitki ile diğer hayvanları yiyen hayvanların veya bunların ürettikleri atıkların içinde biriken enerjiye biyokütle enerjisi denilmektedir. Bu enerji biyokütlenin yakılmasıyla yeniden elde edilebilmektedir. Yanma esnasında, biyokütle kaynağı olan bitkinin içerdiği ısı ve karbondioksit açığa çıkar. Aslında biyokütlenin kullanımı fotosentezin tersidir [2].

Bitkiler büyürken, fotosentez sırasında atmosferden aldıkları karbondioksitin karbonunu bünyelerinde biriktirip biyokütleyi oluştururken oksijeni dışarıya verirler, yakıldıklarında ise CO₂ yeniden atmosfere verilmektedir. Bu nedenle biyokütle yakılmasına "sürdürülebilir biyokütle enerjisi kullanımı" adı verilmektedir [10].

Farklı biyokütle kaynaklarından enerji üretmek mümkündür. Örneğin, biyokütle ile çalışan çoğu elektrik jeneratöründe saman ve evsel atıklar gibi atık maddeler kullanılmaktadır. Günümüzde biyokütle üzerine yapılan çalışmalar

özellikle yakıt üretimi için özel enerji bitkileri yetiştirme fikrine dayanmaktadır [5]. Enerji ormancılığının yaygınlaşması ile, biyokütle kaynağı bitkileri yetiştirmek ve bunları kullanmak mümkündür. Türkiye'nin enerji ormanları konusunda başlattığı pilot çalışmalar bulunmaktadır [10].

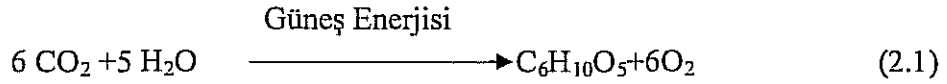
Biyokütle ve katı atıklar biyokimyasal ve termokimyasal prosesler ile enerjiye dönüştürülmektedir. Maksimum katı, sıvı ve gaz ürün verimi için optimum proses koşulları sağlanabildiği için termokimyasal dönüşümlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün direkt yakıt olarak veya saflaştırılarak yakıt ve/veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliği yoğun olarak araştırılmaktadır. Katı ürün (char) ise, kömür tozu olarak yakıt amaçlı veya aktif karbon olarak arıtma proseslerinde kullanılabilir. Özellikle orta sıcaklıklarda, az miktarda üretilen gaz ürün piroliz bitkilerinden talep edilen enerjinin önemli kısmını sağlayabilmektedir [9].

Biyokütlenin temiz yanan, kolay bulunabilen, çevre ile dost bir enerji kaynağı olmasının yanında, yandığında fosil yakıtlara göre daha düşük oranda CO₂, SO₂, NO₂ ve kül oluşturması gibi birçok avantajları vardır. CO₂ insan sağlığı için tehdit oluşturmakta ve küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bu nedenle varlığı istenmez. Kükürtdioksit ve azotoksitler de hava kirliliğine ve asit yağmurlarına neden olmaktadır. Petrol, dizel yakıtı, kömür gibi fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan bu gazlar, su buharı ile buharlaşır ve daha sonra yağın yağmurlar kar veya oluşan sislerle atmosfere geri dönerler. Asit yağmurları, sulara, ormanlara, toprağa ve insan sağlığına önemli ölçüde zarar vermektedir. Çevrenin korunumu için kükürt ve azotoksitlerin atmosfere yayılımını kısıtlamak önemli bir amaçtır. Bu amaçla biyokütle kullanımı gelecek için büyük önem taşımaktadır [5]. Birleşmiş Milletler Çevre ve Gelişme Konferansı'nda (UNCED) sunulan bir analize sonucuna göre, biyokütlenin 2050 yılında dünyanın enerji tüketiminin yarısını karşılayabileceği tahmin edilmektedir [11].

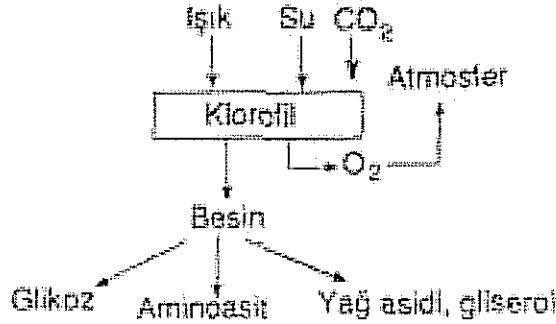
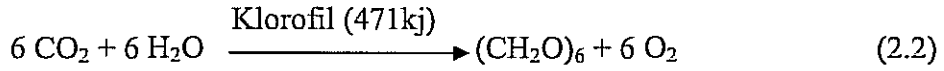
2.2. Biyokütle Oluşumu ve Fotosentez

Ateşin keşfedilmesinden bugüne kadar insanoğlunun kullandığı en önemli yenilenebilir enerji kaynağı, fotosentez yoluyla güneş enerjisini depolayan biyokütle olmuştur. Yeşil bitki dokusu tarafından emilen güneş enerjisi, CO₂ ' in azalmasını sağlar ve bitkilerdeki diğer sentetik reaksiyonlar için gerekli hammadde ve enerji kaynağı olarak kullanılan karbonhidratları oluşturur. Bu şekilde güneş enerjisi bitkinin içinde tutulur ve depolanır [12].

Temel olarak güneş enerjisinin kullanıldığı ve bu enerjinin havadaki karbondioksit ile suyu, karbonhidrat, lignin ve glikoz gibi çeşitli karbon bileşikleri ile oksijene dönüştürdüğü fotosentez işlemi, bir çok basamaktan oluşmaktadır. Şekil 2.2'de fotosentez olayının şematik gösterimi verilmiştir. İlk basamakta oluşan glikoz için kimyasal tepkime basit olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Bitkilerin esas bileşeni olan karbonhidratlar için ise güneş enerjisi kullanarak oluşan tepkime aşağıdaki gibi yazılabilir:



Şekil 2.2. Fotosentezin şematik gösterimi

Fotosentez 3000 milyar GJ/yıl'lık bir enerji ile 200 milyar ton karbonu, toprak veya su biyokütlesine dönüştürmek için, güneş enerjisinin sadece küçük bir bölümünü kullanmaktadır. Güneşin dünyaya verdiği enerjinin yaklaşık $1,5 \times 10^{18}$ kWh/yıl olduğu ve bu konunun da dünyada tüketilen toplam enerjiden 10.000 kat büyük olduğu bilinmektedir. Dünya yüzeyine gelen bu enerjinin yaklaşık %0,1'i fotosentez olayıyla biyokütleyle dönüştürülerek depolanmaktadır. Her yıl bitkiler, enerjinin mevcut yıllık tüketiminin 10 mislini depolamaktadırlar. Bu büyük miktarlardaki enerji sadece ülkenin enerji kaynaklarını oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda organik kimyasal endüstri için büyük oranda verimli stoklar da sağlar. Böylece kıymetli yenilenemez petrol ürünlerinin tüketimini korumuş olur. Üstelik çevreye duyarlı olmanın yanısıra ekolojik dengesizliği önlemektedir. Birikmiş bitki enerjisinden doğrudan yakılarak veya çeşitli işlemler kullanılarak, etanol, metan vs. potansiyel yakıtlar elde etmek için faydalanılabilir [12].

2.3. Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri

Yapısında; selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler, lipitler, proteinler, basit şekerler, nişasta, su, hidrokarbonlar, kül ve diğer bileşenleri içeren her türlü lignoselülozik yapıya “biyokütle” adı verilir [13,14]. Lignoselülozik bileşikler kristal ve amorf bölgelerden oluşmuş büyük bir polimorfos yapıdır. Yapısındaki heterojen bölge ise çok çeşitli hücreler ve hücre duvarlarından oluşan, selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak adlandırılan biopolimerlerden meydana gelmektedir. Karmaşık yapıları nedeniyle ve ekonomik yollarla bileşenlerine ayrılmaları zor olduğundan, bu üç temel bileşenden oluşan lignoselüloziklerin birer kimyasal besleme olarak kullanılmaları oldukça zordur. Lignoselülozik yapıları kullanılabilir, değerli, diğer kimyasallara dönüştürmenin en eski ve en basit yolu ise termokimyasal yöntemlerden biri olan pirolizdir [15,16].

Lignoselülozik biyokütlenin termal bozunması sırasında oluşan gaz ve sıvı ürünler; büyük bileşenli biyokütlenin direkt bozunması ile veya birincil reaksiyonlar sonucu elde edilen uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonları sonucu meydana gelmektedirler. Biyokütlenin yapısını oluşturan hem selüloz hem de hemiselüloz, polisakkarit polimerleridir ve her ikisinin bozunma mekanizmaları birbirleriyle benzerlik gösterir. Bu bileşenlerden hemiselüloz zayıf kristal yapısından

dolayı en önce bozunmaya başlamaktadır. Lignin ise üç fenil propan yapısının rastgele karşılıklı bağlanmasıyla oluşmuş bir polimerik yapıdır ve daha aromatik karakterde olduğu için daha kararlıdır [17,18].

Biyokütlenin yapısını oluşturan bu üç temel yapının farklı sıcaklıklardaki farklı davranışlara sahip olmaları, kimyasal yapıları ile açıklanabilir. Selüloz sahip olduğu daha basit kimyasal yapıya bağlı olarak, oldukça dar bir sıcaklık aralığında bozunabilmektedir. Daha az kararlı olan hemiselüloz ise, selüloza göre daha önce bozunmaya başlamaktadır. Hem selüloz, hem de hemiselüloza karşılık, lignin ise farklı türdeki fonksiyonel grupları ve güçlü bağları nedeniyle 400-700°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında bozunmaktadır [19].

Biyokütle yapısında, kuru temel üzerinden, %88'den %99.9'a kadar birçok organik bileşeni içermektedir. Odunun yapısını oluşturan bileşenlerin kuru temel üzerinden ortalama % bileşimleri, ekstrakte edilenlerin %1'den %10'un üstündeki değerler arasında olduğu durumda; hem sert hem yumuşak odun için %40-45 oranında selüloz, yumuşak odun için %25-35, sert odun için ise % 17-25 oranında lignin ve yine yumuşak odun için %20, sert odun için ise %15-35 oranında hemiselüloz olarak tespit edilmiştir. Bu değerler diğer biyokütle örnekleri için de belirlenmiş ve Çizelge 2.5'de verilmiştir [20].

2.3.1. Ekstraktif bileşenler

Ekstraktifler, biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla alınabilen bileşenler olarak tanımlanabilir. Ekstrakte edilenler, çok çeşitli kimyasal bileşenler içermektedirler. Bunlar, zamlar, yağlar, reçineler, şekerler, nişastalar, alkaloidler ve tanenler olarak sıralanabilir. Bu bileşenler bir çok ürünün karakteristik özellikleri olan, renk ve koku gibi özellikleri ile birçok biyokütlenin çürümelere ve böceklere karşı direnci kazanma gibi bazı özellikleri kazanmasından sorumludur [20].

Çizelge 2.5. Farklı biyokütle örneklerinin bileşimleri [20]

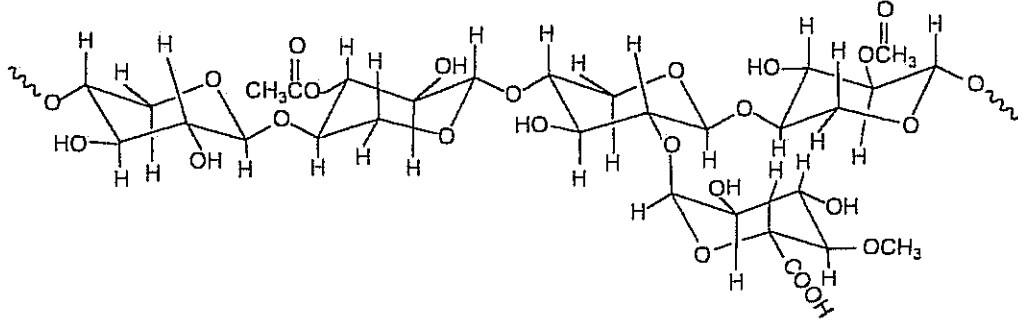
Biyokütle	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	Ekstraktifler	Kül
İskandinav Kayın Ağacı ¹	40,0	39,0	21,0	X	0,3
Yumuşak Odun ¹	45,8	24,4	28,0	X	1,7
Sert Odun ¹	45,2	31,3	21,7	X	2,7
İskandinav Çamı ²	40,0	28,5	27,7	3,5	X
Odun Kabuğu ¹	24,8	29,8	43,8	X	1,6
Küspe ²	41,3	22,6	18,3	13,7	2,9
Hindistan Cevizi Kabuğu ²	36,3	25,1	28,7	8,3	0,7
Mısır Sapı ²	42,7	23,6	17,5	9,8	6,8
Zeytin Kabuğu ¹	24,0	23,6	48,4	X	4,0
Buğday Samanı ²	30,5	28,9	16,4	2,4	11,2-6,6
Pirinç Kabuğu ²	31,3	24,3	14,3	8,4	23,5
Pirinç Samanı ²	37,0	22,7	2,6	2,1	19,8-16,1

¹Ağırlıkça kuru ve ekstrakte edilenlersiz temelde ²Kuru temelde X: Analiz edilmemiş

Ekstrakte edilen bileşenler biyokütlenin yapısından polar çözücülerle veya apolar çözücülerle ekstrakte edilebilmektedir. Kullanılan bu çözücülere örnek olarak, polar çözücüler için su, metilen klorür ve alkol; apolar çözücüler için ise toluen veya hekzan verilebilir. Ekstraktifler, yağlar, parafin (wax), alkaloidler, proteinler, fenolik yapılar, basit şekerler, zamklar, reçineler, nişasta, glikozidler, sabun ve eser miktarda petrol içerir [21].

2.3.2. Hemiselüloz

Hemiselülozun kimyasal yapısı Şekil 2.3'de görülmektedir [19]



Şekil 2.3. Hemiselülozun kimyasal yapısı [19]

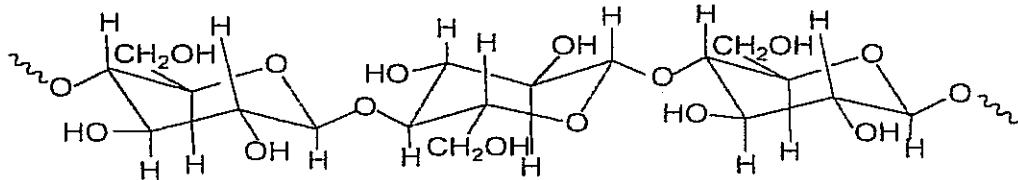
Hemiselüloz, selüloza göre termal dayanıklılığı daha az olan, yani daha kolay bozulan bir biyokütle bileşenidir. Isıl bozunma sırasında, daha yüksek oranda yanmayan gazlar ve daha az oranda katran oluşumuna sebep olmaktadır. Hemiselülozun bozunma sıcaklığı 250-350°C aralığındadır. Hemiselüloz yapısında, beş karbonlu şekerler (genellikle D-ksiloz ve L-arabinoz) ve altı karbonlu şekerler (D-galaktoz, D-glikoz ve D-mannoz) ile üronik asit bulunur [22, 23].

Hemiselülozun yapısındaki karbonhidratlar glikosidik bağlardan kolayca kopabilir. Hemiselüloz kimyasal yapısında içerdiği birçok su molekülü nedeniyle, selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir [24].

2.3.3. Selüloz

Selüloz biyokütlenin yapısındaki en yaygın glikoz biyopolimeridir. Başka bir deyişle, çözünmez, lineer, dallanmamış yapıdaki 1-4 β glikosidik bağlardan oluşmuş homopolisakkaritlerdir. Elementel analize göre, $(C_6H_{10}O_4)_n$ kapalı formülüne sahip olan selüloz, β -glikoz bağlarının oluşturduğu uzun bir zincirden meydana gelmektedir ve lignine göre ısıl değeri daha düşüktür [16, 25, 26].

Üst ısıl değeri (HHV) 7500 Btu/lb olan selülozun kimyasal yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir [19]



Şekil 2.4. Selülozun kimyasal yapısı [19]

Selülozun yapısındaki bu düz zincir oluşturan β bağları, selüloz zincirini oluşturan yüksek derecedeki hidrojen bağları nedeniyle kimyasal tepkimelere karşı oldukça dirençlidir. Zincirin yapısındaki bu hidrojen bağları, glikosidik bağda meydana gelen hidrolitik kırılmalar sonucu oluşan moleküllerin bükülmesine engel olarak, polimerin daha sert olmasını sağlamaktadır [17, 26].

Selüloz, biyokütlenin yapısındaki, yanıcı, kolayca tutuşabilen bileşenlerin oluşmasından sorumlu olan bileşendir. Selülozun termal bozunması; dehidratasyon, hidroliz, oksidasyon, dekarboksilasyon ve transglikolizasyon reaksiyonları sonucu olur. Selülozun ısıl bozundurulması su, oksijen ve asitlerin varlığında hızlandırılabilir. Sıcaklığın artması selülozun polimerizasyon derecesinin önemli ölçüde azalmasına neden olurken, serbest radikaller, karbonil, karboksil ve hidroperoksit grupları oluşmasını sağlar. Isıtma devam ettikçe termal bozunma hızı da artar [22]. Yapılan çalışmalar, yanıcı ve uçucu bileşenlerin oluşmasına neden olan selülozun 325-400°C sıcaklıklar arasında bozunduğunu göstermektedir [23].

2.3.4. Lignin

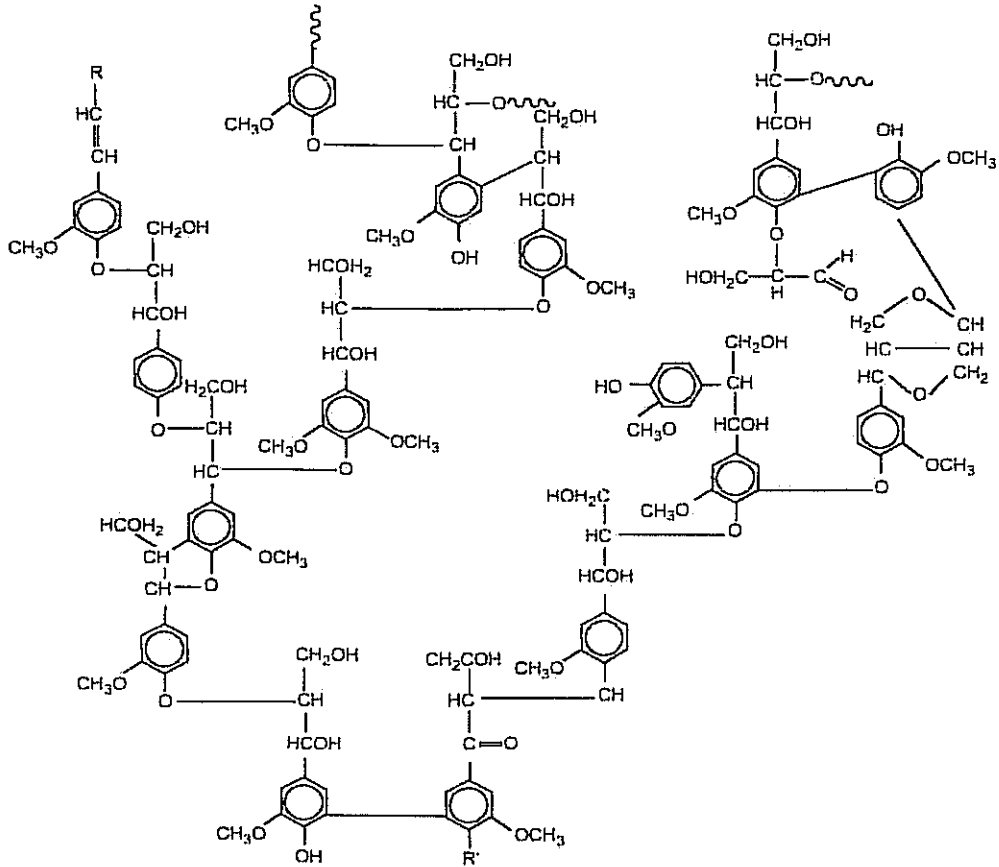
Lignin karmaşık bir polifenolik yapıdır [26]. Ligninin pirolizi sonucu oluşan fenoller, eter ve karbon-karbon bağlarındaki ayrılmadan meydana gelmektedir ve bozunması sırasında, selülozun bozunmasındakinden daha fazla miktarda atık char oluşmaktadır. Lignin, oldukça geniş bir polimerizasyon reaksiyonu sonucu, genellikle $C_{10}H_{12}O_3$ formüllü alkolden türeyen ve moleküler ağırlığı yaklaşık 10.000 olan oldukça karmaşık bir aromatik yapıdan meydana gelmektedir [16, 22]. Elementel analize göre ligninin kapalı formülü, $C_{10}H_{11}O_2$ olarak verilmektedir [25].

Ligninin bozunması ile ortaya çıkan lignin piroliz ürünlerine karar verebilmek için ligninin yapısına kütle spektrometresi kullanılarak karar verilmektedir. Yapılan çalışmalar, ligninin 200°C'dan başlayarak 700°C'a kadar bozunduğunu göstermektedir [23]. 150°C ile 300°C arasında, α ve β aril-alkil-eter bağlarının parçalanması gerçekleşir. 300°C civarında alifatik zincir aromatik

halkadan ayrılmaya başlar ve ligninin yapısında bulunan karbon-karbon bağı 370-400°C'da bölünür. Ligninin bozunma reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve pik 225-450°C arasında görülür. Pikin oluştuğu bu aralık azot ve hava gibi pirolizin yapıldığı ortama göre değişmektedir [22].

Üst ısıl değeri 9.111 Btu/lb olarak belirlenmiş olan ligninin yapısı Şekil 2.5'de görülmektedir [19].

Yapılan birçok çalışmada, biyokütlenin yapısındaki lignin, hemiselüloz ve selülozun bileşimleri bulunmuştur. Farklı biyoküteller için yapılan analizler sonucu bulunan % değerleri Çizelge 2.6'da görülmektedir [27].



Şekil 2.5. Ligninin yapısı [19]

Çizelge 2.6. Farklı biyokütle örneklerinin kimyasal içerikleri (% Orijinal temelde) [27]

Biyokütle	Ekstraktifler (Alkol/Benzen)	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Ayçiçeği Kabuğu	12,4	56,1	26,5	28,2
Kolza Çekirdeği	16,2	50,3	13,6	27,7
Çam Kozalağı	15,4	46,5	18,8	37,4
Pamuk Atığı	16,3	61,8	40,3	15,4
Zeytin Atığı	12,5	36,6	14,9	31,7

2.3.5. İnorganik bileşenler

Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik kısım Na, K gibi alkali metaller, Mg, Ca gibi toprak alkalilerden ve S, Cl, N, P, Si, Al gibi diğer bileşenler ile ağır metallerden (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) oluşmuş, genellikle oldukça küçük yapıdaki kısmını oluşturmaktadır. Yanma olayı gerçekleştikten sonra, inorganik kısımdan geriye kalanlara kül adı verilir. Depolanması ve taşınması toprak, kum ve taş gibi bazı safsızlıklara neden olabilmektedir. Biyokütlenin yapısındaki inorganik fraksiyon %0.1'den %12'ye kadar çeşitlilik gösterir. Genel olarak, ormanlardan elde edilen biyokütlelerin, saman ve tahıllara göre daha düşük oranda inorganik madde içerdiği tespit edilmiştir.

Yapıda bulunan safsızlıklar arasında bazıları diğerlerine göre daha zararlı olabilmektedir. Özellikle yapıda bulunan alkalilere bakılacak olunursa, kül tortularının oluşmasında, topaklaşmada, korozyonda ve partikül yayılımında önemli bir rol oynadıkları görülür. Ayrıca, Si, K, Mg 'un da külün özelliklerinin oluşmasında önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Cl ve S ise korozyona ve seçici katalitik indirgeme katalizörlerinin zehirlenmesine sebep olabilmektedir. Yapıda bulunan ağır metaller ise, çevresel bazı problemlere sebep olarak gösterilebilmektedir. Örneğin, azot, NH₃ ve HCN'ye dönüşebilmekte ve daha sonra NO_x oluşumuna sebep olmaktadır [20].

2.4. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları; ağaç ve orman atıkları, tarımsal ekinler ve bunların atık yan ürünleri, kentsel katı atıklar, hayvan atıkları ve su bitkileri ile su yosunları ve algler olarak sıralanabilir.

Biyokütle enerjisinin çoğunluğu, ağaç ve ağaç atıklarından (%64), kentsel katı atıklardan (%24), tarımsal atıklardan (%5) ve toprakta depolanan gazlardan (%5-7) üretilmektedir [2].

Biyokütle çok eski bir enerji kaynağıdır. Gelişmiş ülkeler, enerjisinin %4'ünü biyokütle ile karşılamaktadır. Biyokütle enerjisi organik kütlelerin yakılmasından elde edilir. Elektrik üretimi için biyokütle özel enerji santrallerinde özel bir yöntemle yakılır. Bu yakıt kaynağı tarım atıklarından elde edilir. Enerji için yakılan biyokütle atıkları tarımda biriken atık oranını %60-90 azaltmaktadır [2].

Enerji üretimi için kullanılan biyokütle kaynakları çeşitli malzemelerden oluşmaktadır. Biyokütle enerjisi modern biyokütle ve geleneksel biyokütle olmak üzere iki ana kategoriye ayrılmaktadır [2]. Modern biyokütlenin çok yönlü kullanım alanı olmakla beraber, geleneksel enerji kaynaklarının yerini almak için geliştirilmektedir. Biyokütle birçok yoldan elde edilebilmektedir. Odun gibi geleneksel biyokütle dışındaki modern biyoküteller (modern biyokütle), elektrik üretimi, ısı üretimi, yakıtın bir yerden bir yere taşınması gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Modern biyokütle kaynakları; enerji ormancılığı ürünleri ile orman ve ağaç endüstrisi atıkları, enerji bitkileri, tarım kesimindeki bitkisel hayvansal atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sınırlanabilir [14]. Diğer taraftan, geleneksel biyokütle (odun, tezek gibi) süreksiz yollardan elde edilmektedir. Geleneksel biyokütle ticari amaçla değil genellikle, evlerde ısınma amaçlı veya yemeklerin pişirilmesi için kullanılmaktadır [3].

Biyokütle enerjisinin diğer enerjilerden farkı, bu enerji kaynaklarının çok çeşitli olması ve çeşitli dönüşüm süreçlerinden elde edilmesidir. Biyokütle kaynakları üç temel kategoriye ayrılabilir [2]:

1-Atıklar

- Tarım üretimi atıkları

- Kereste atıkları
- Kentsel ve endüstriyel atıklar
- Hayvansal atıklar

2-Orman ürünleri:

- Kereste
- Ağaç, çalı, dal atıkları
- Orman temizliğinden toplanan çöpler

3-Enerji bitkileri

- Kısa dönümlü kereste harmanı
- Bitkisel harmanlar
- Çim
- Şeker pancarı gibi enerji bitkileri
- Yem olarak kullanılan harman
- Baklagiller

Su bitkileri:

- Algler
- Su yosunları

3- TÜRKİYE VE DÜNYADA TAHIL ÜRETİMİ

Tahıllar, insan ve hayvan beslenmesindeki önemli rolü ve tarımsal, ekolojik ve sosyo-ekonomik önemi nedeniyle, ülkemiz tarımında vazgeçilmez ürünler grubudur. Serin iklim tahıllarından en önemli iki cins buğday ve arpa, sıcak iklim tahıllarının en önemli iki cinsi mısır ve çeltiktir. Bu tahıl cinslerinde üretimin son on yıldaki durumunun dünya verileriyle karşılaştırılarak incelenmesi, üretim ve tüketim potansiyellerinin daha iyi anlaşılmasına olanak verebilir [28].

Türkiye’de hububat üretimi, tarım sektörünün olduğu kadar genel ekonomimizin de temelini oluşturmaktadır. Hububat üretimi oldukça geniş bir üretici kitlesini ilgilendirmektedir. Hububatın insan beslenmesinde temel gıda maddesi olarak önemli bir yere sahip olması, milyonlarca üreticinin yıllık gelirini sağlayan önemli bir kaynak olması ve çok sayıda sanayii kuruluşunun ham maddesi olması özelliklerinden dolayı ekonomik ve sosyal yaşantımızda diğer tarım ürünlerine göre önemi büyüktür. Ayrıca, ülkemizde hububat üretiminin bitkisel ürün türleri içerisinde tarımsal gelirimize katkısı en yüksek düzeydedir [29].

3.1. Buğday

Buğday, tek yıllık bir bitki olup, her türlü iklim ve toprak koşullarında yetişebilecek çok sayıda çeşitlere sahip olması nedeniyle, dünyanın hemen her tarafında yetiştirilmektedir. Buğday gerek dünyada; gerekse ülkemizde en fazla üretilen tarım ürünüdür.

Hububat sektörü bitkisel üretim değerinin %22’sini, buğday ise %15’ini oluşturmaktadırlar. Hububat sektörünün sadece üretim değeri yönünden milli gelire katkısı %2,6 iken, buğdayın %1,7’dir. Görüldüğü üzere anavatanı Anadolu olarak kabul edilen buğday, ülkemizde hububat üretiminin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Türkiye dünya buğday üretiminde, sekizinci sırada yer almaktadır [29].

Bugün ülkemizde ekili - dikili tarım alanlarının yaklaşık % 50’sinde hububat, üçte birinde de sadece buğday üretilmektedir. Son 20 yılda buğday ekim

alanlarında fazla bir değişim görülmemekte olup, ekili alanlar 9-9,4 milyon hektar civarında değişim göstermiştir. Diğer taraftan, ülkemizde tarımsal işletmelerinin yaklaşık %85'inde hububat üretimi yapılmaktadır. Başta buğday olmak üzere hububat ürünlerinin, ülkemiz için hem ekonomik ve hem de sosyal açıdan taşıdığı önem büyüktür [29].

Buğdayın dünyada ve Türkiye'de 1994-2003 yılları arasındaki ekim, üretim ve verim değerleri Çizelge 3.1 'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, dünya ve ülkemizde son on yılda buğday ekim alanlarında artış olmazken; dünyanın üretim artışı, ülkemizdeki üretimden daha belirgin olmuştur. Ülkemiz çeşit sayısındaki yüksekliğe karşın; buğday verim ve üretiminde belirgin artışlar sağlanamamaktadır [28].

Çizelge 3.1. Yıllara göre dünya ve Türkiye buğday ekim, üretim, verimi [28]

YILLAR	DÜNYA			TÜRKİYE		
	Ekim (bin ha)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/ ha)	Ekim (bin ha)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/ ha)
1994	215.160	527.092	2449	9800	17.514	1787
1995	216.356	542.507	2507	9400	18.015	1916
1996	226.858	585.142	2579	9350	18.515	1980
1997	226.262	613.273	2710	9340	18.663	1998
1998	220.117	593.315	2695	9400	21.011	2235
1999	213.371	587.808	2754	9380	18.008	1919
2000	215.518	585.965	2718	9400	21.008	2235
2001	214.689	509.519	2750	9350	19.007	2032
2002	213.716	573.513	2683	9400	19.500	2074
2003	208.765	556.348	2665	9400	19.000	2021

Ekim alanlarının tarla alanları üst sınırına ulaşması ve üretimin kurak koşullarda yapılması; verimi ve dolayısıyla üretimi düşürmektedir. 1994-2003 yılları arasında dünya buğday verimi 2449 -2750 kg/ha, Türkiye buğday verimi ise 1787-2235 kg/ha arasında değişmiştir [28].

Üretimimiz yıllara göre değişmekle birlikte 2003 yılında 19.000.000 ton olan buğday üretimimiz, 2004 yılında ise iki milyon tonluk bir artış ile 21 milyon ton olarak gerçekleşmiştir [30].

3.2. Arpa

Arpa dünyada tahıllar içinde üretimde buğday ve mısırdan sonra 3. sırada yer almaktadır. Türkiye’de ise buğdaydan sonra ikinci sıradadır. Buğdaygillerden; tek yıllık bir uzun gün bitkisi olan arpa (*Hordeum vulgare*) değişik gün uzunluklarına da uyum sağlayabilmektedir. Serin iklim tahılları içinde iklimden en fazla etkilenen arpadır. Arpa, fazla soğuk ve fazla sıcak olmayan, bağıl nemi yüksek olan yerlerde iyi gelişir. Sıcaklığı 0 °C nin altına düşmeyen ve 18 – 20 °C'nin üzerine çıkmayan, bağıl nemi %70 - 80 olan yerler arpa için çok uygundur. Kurağa ve soğuğa dayanıklı değildir. Bu nedenle Doğu Anadolu’nun yüksek yaylalarında kışlık ekim yapılamaz. Soğuk bölgelerde iki sıralı, ılıman bölgelerde ise altı sıralı arpalar yetişir [31].

Arpa ekilişi, dünyada yıllara göre belirgin düzeyde azalırken; ülkemizde belirgin bir değişim göstermemiştir. Ancak, ülkemizin arpa üretim ve veriminde yıldan yıla az da olsa sürekli bir artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 2003 yılında 2347 kg/ ha olan Türkiye arpa verimi, aynı yıl 2472 kg/ha olan dünya arpa veriminin altındadır. Verim ve üretim bu düzeyde kalırsa, gelecekte arpa dışalımını karşılanmaz duruma gelebilir. Arpa veriminde % 5 oranında bir artış bile, ülkemiz arpa üretimi için yeterli görünmektedir. Sulu tarım alanlarındaki toprak verimliliğinin sürdürülmesi için, tarla bitkileri ekim nöbeti içinde, tuza dayanıklı arpa çeşitlerinin yer alması gerektiğinden, yakın gelecekte bu yörelerin arpa üretiminde artış beklenebilir.

Arpanın dünyada ve Türkiye’de 1994-2003 yılları arasındaki ekim, üretim ve verim değerleri Çizelge 3.2 ’de verilmiştir [28].

Çizelge 3.2. Yıllara göre dünya ve Türkiye arpa ekim, üretim, verimi [28]

YILLAR	DÜNYA			TÜRKİYE		
	Ekim (bin ha)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/ ha)	Ekim (bin ha)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/ ha)
1994	72.314	161.322	2203	3500	7000	2000
1995	68.132	140.966	2069	3525	7500	2127
1996	65.718	155.346	2363	3650	8000	2191
1997	63.460	154.617	2436	3700	8200	2216
1998	56.780	137.698	2425	3750	9000	2400
1999	53.383	128.417	2405	3650	7700	2109
2000	54.516	133.123	2441	3629	8000	2204
2001	56.152	143.856	2561	3640	7500	2060
2002	54.856	136.492	2488	3600	8300	2305
2003	57.237	141.503	2472	3450	8100	2347

Dünya arpa ihtiyacının %40'ı Rusya, Kanada, Almanya, Fransa ve İspanya tarafından karşılanmaktadır. Üretimde lider olan ilk on ülkenin üretimleri incelendiğinde; son 7 yıl içinde en fazla üretim artışı Avustralya'da, en fazla üretim düşüşü ise Almanya'da gerçekleşmiştir [31]. Türkiye'de 2004 yılı itibariyle 9 milyon ton üretimle, arpa üretiminde, diğer yıllara göre artış söz konusudur [30].

3.3. Mısır

Mısır, ülkemizde tarla ürünleri arasında ekiliş alanı bakımından yedinci sırada (buğday, arpa, nohut, mercimek, pamuk, ayçiçeği), üretim miktarı bakımından ise üçüncü sırada yer alan bir üründür. Hemen hemen ülkemizin tüm bölgelerinde yetiştirilmesine rağmen ekonomik olarak Adana başta olmak üzere Akdeniz Bölgesi'nde, Karadeniz Bölgesi'nde ve Marmara Bölgesi'nde

yetiştirilmektedir. Yıllara göre dünya ve Türkiye mısır ekim, üretim, verimi Çizelge 3.3'de görülmektedir. TÜİK verilerine göre Türkiye'de, 2004 yılı mısır üretimi yaklaşık 3 milyon ton olarak belirlenmiştir [30].

Mısır, gerek besin maddesi olarak gerekse glikoz, nişasta, yağ ve yem sanayinin ham maddesi olarak önemli bir üründür. Ülkemizde üretilen mısırın tamamına yakını yurtiçinde tüketilmektedir. İçinde bulundurduğu zengin besin maddesi nedeniyle insan ve hayvan beslenmesinde büyük değer taşımaktadır.

Dünyada üretilen mısırın yaklaşık %27'si insan beslenmesinde ve kullanımında, %73'ü ise hayvan yemi olarak tüketilmektedir. Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde üretilen mısırın %45,9'u hayvan beslenmesinde, %54,1'i insan beslenmesinde kullanılırken, gelişmiş ülkelerde hayvan yeminin payı %88,9'a ulaşmaktadır [30,32].

Çizelge 3.3. Yıllara göre dünya ve Türkiye mısır ekim, üretim, verimi [28]

YILLAR	DÜNYA			TÜRKİYE		
	Ekim (bin ha)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/ ha)	Ekim (bin ha)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/ ha)
1994	138.407	569.222	4116	485	1850	3814
1995	136.459	517.173	3789	515	1900	3689
1996	139.887	589.150	4211	550	2000	3636
1997	141.412	585.091	4137	545	2080	3816
1998	139.042	615.505	4426	550	2300	4181
1999	138.852	607.499	4375	518	2297	4434
2000	139.232	592.743	4288	555	2300	4144
2001	139.033	615.097	4424	550	2200	4000
2002	138.271	604.162	4369	500	2100	4200
2003	142.685	638.043	4471	575	2800	4869

Ülkemizde 1980 yılından sonra mısır ekim alanında önemli artış olmuştur. Bugün yaklaşık 60 ilimizde mısır tarımı yapılmaktadır. Bunun önemli nedenlerinden biri; kıyı bölgelerimizde, buğdaydan sonra ikinci ürün mısır yetiştiriciliğinin yaygınlaşmasıdır. Özellikle Çukurova bölgesinde ana ürün olan pamuk tarımında son yıllarda yaşanan işçi sıkıntısı yanı sıra, pahalı girdi, yüksek maliyet ve düşük taban fiyatı uygulamaları sonucu, buğday ve mısır yetiştiriciliği pamuğa göre daha karlı duruma gelmiştir. Buğday ve mısır yetiştiriciliğinde pamuğa göre daha az işçi ve ilaç kullanılmakta olup, maliyeti pamuğa göre daha düşük olmaktadır. Ayrıca, bölgede buğday ve mısır tarımı çok iyi düzeyde makinalaşmış durumdadır. Bu nedenle, buğday ve mısır hasadında iş gücü sıkıntısı söz konusu değildir. Öte yandan, Güneydoğu Anadolu ve İç Anadolu bölgelerimizde de mısır ekim alanları genişlemiştir.

Mısır ekimine özendirici nedenler; yüksek verimli çeşitlerinin olması, suyla gübrenin etkin kullanımı, üretiminin makinalaştırılmış olması ve pazarlamasının kolaylığıdır [28].

3.4. Yulaf

Yulaf son yıllara kadar sadece hayvan beslemede kullanılırken bugün insan beslenmesinde aranan bir ürün olmuştur. Bisküvi ve bebek maması yapımında yulaf unu kullanıldığı gibi, yulaf ezmesi kolesterol ve yüksek tansiyon tedavisinde kullanılmaktadır. Ülkemizde ekim alanı ve üretimi gittikçe azalan yulafa sağlıklı beslenme konusundaki duyarlılıkların artmasıyla daha çok önem verilmeye başlanmıştır [33].

Yulafın 1994-2003 yılları arasındaki dönem içinde, dünyadaki ekimi 19,1-12,3 milyon hektar, üretimi 33,9-24,4 milyon ton, verimi 1659 -2144 kg/ha arasında değişmiştir. Aynı dönemde Türkiye’de yulaf ekimi 140-162 bin ha, üretimi 230-314 bin ton, verimi 1643-2044 kg/ha arasında değişmiştir. Yulaf ekim ve üretimi dünyada azalırken, Türkiye’de ekim aynı kalmakta, üretiminde ise hafif artışlar görülmektedir. Yulafın dünyada ve Türkiye’de 1994-2003 yılları arasındaki ekim, üretim ve verim değerleri Çizelge 3.2 ’de verilmiştir [28].

TÜİK'dan alınan verilere göre 2004 yılında Türkiye'de yulaf üretimi ise tahminen 275 bin tondur [30].

Çizelge 3.4. Yıllara göre dünya ve Türkiye yulaf ekim, üretim, verimi [28]

YILLAR	DÜNYA			TÜRKİYE		
	Ekim (bin ha)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/ ha)	Ekim (bin ha)	Üretim (binton)	Verim (kg/ ha)
1994	19.084	33.892	1776	140	230	1643
1995	17.392	28.854	1659	148	250	1689
1996	16.769	31.193	1860	162	275	1703
1997	15.589	32.227	2067	158	280	1772
1998	13.392	26.581	1985	159	310	1956
1999	12.645	24.372	1953	154	290	1883
2000	12.698	26.142	2059	154	314	2044
2001	13.118	27.343	2084	150	265	1767
2002	12.570	25.559	2033	155	290	1871
2003	12.253	26.269	2144	154	270	1753

4. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütleden bir çok farklı yöntem ile enerji elde etmek mümkündür. Hangi yöntemin kullanılacağı, hammaddenin özelliklerine ve istenen enerjinin türüne bağlı olarak değişmektedir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi için en avantajlı özelliklere sahip olan dönüşüm proseslerini içeren bir çok şema oluşturulmuştur. Brown (1994) ve Moo-Young (1987) gibi bir çok yazar dönüşüm teknolojilerini farklı şekillerde açıklamışlardır [14].

Biyokütleden faydalanmak için gereken dönüşüm teknolojileri beş temel gruba ayrılabilir [2]:

- 1- Doğrudan yanma işlemleri
- 2- Biyokütleden hidrojen eldesi
- 3- Agrokimyasal işlemler
- 4- Biyokimyasal işlemler
- 5- Termokimyasal işlemler

Termokimyasal işlemlerde, her çeşit biyokütleden enerji dönüşümlerinde yararlanılabilir. Ancak düşük nemli otsu bitkiler (küçük taneli tarla atıkları) ve odunsular (odun endüstrisi atıkları ve kereste atıkları) en uygun olanlarıdır. Biyolojik işlemler ise, özellikle mikroskobik sindirim ve mayalanmalardır. Yüksek nemli otsu bitkiler (sebzeler, şeker kamışı, şeker pancarı, hububat, süpürge darısı, pamuk), deniz ürünleri ve gübre de biyolojik sindirim için en uygun olanlarıdır. Agrokimyasal işlemlerde ise ekstraksiyon, özellikle mekanik ekstraksiyon, biyokütleden enerji taşıyıcısı elde etmek için uygulanan diğer bir işlemdir (örneğin; kolza tohumundan kolza yağı eldesi) [2].

4.1. Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri

Lignoselülozik biyoküteller gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, fosil yakıtlara bir alternatif olarak günümüzde oldukça ilgi çekmektedir. Bu tür enerji kaynaklarına olan ilgi, ekonomik ve çevresel faktörlere dayanmaktadır. Termokimyasal dönüşüm prosesleri, biyokütlenin değerli ürünlere dönüşümünü sağlar ve fosil yakıtların tüketiminin azalmasına katkıda bulunur.

Çevresel olarak ele alındığında, biyokütle kullanımının avantajı açıkça görülmektedir. Çünkü, daha düşük N ve S içerikli lignoselülozik atıkların yakıt olarak kullanımı, atmosferde sera etkisine neden olan NO_x ve SO_x ile CO_2 gazlarının daha az oranda oluşmasını sağlar [34].

Odun ve biyokütlenin diğer formları, temel yenilenebilir enerji kaynaklarının bazılarıdır ve yenilenebilir sıvı, gaz ve katı yakıt üretimi için temel kaynaklardır. Enerji; odun ve biyokütleden birçok yolla sağlanabilir [14].

- ✓ Isıtımda, buhar üretmede ve elektrik üretimi amacıyla kullanılmak üzere doğrudan yakma ile,
- ✓ Yakıt gazlarının yanması için gerekli ısıyı sağlamak, motor veya türbinlerde elektrik üretimi için gazlaştırma ile,
- ✓ Elektrik üretimi veya ısınma amaçlı kullanılan fuel oilin yerini alabilecek sıvı yakıt üretimi için hızlı piroliz ile sağlanabilir. Ayrıca sıvı ürün, çeşitli özel ve yararlı kimyasalların üretiminde de kullanılabilir [14].

Termokimyasal dönüşüm işlemleri, gazlaştırma, piroliz ve doğrudan sıvılaştırma şeklinde kategorilere ayrılmaktadır. Sıvılaştırma ve piroliz bazen birbirleriyle karıştırılmaktadır. Her ikisi de, organik hammadde bileşenlerinin sıvı ürünlere dönüştürüldüğü termokimyasal işlemlerdir. Sıvılaştırma işleminde, makromolekül hammaddeler, uygun katalizörün ortamda bulunmasıyla hafif molekül parçalarına ayrılırlar. Diğer taraftan pirolizde katalizör genellikle kullanılmaz ve bozunmuş olan hafif bileşikler gaz fazında gerçekleşen homojen reaksiyonlarla kullanılabilir yakıtta dönüşürler. Sıvılaştırma ve pirolizin karşılaştırılması ve proses koşulları Çizelge 4.1'de görülmektedir. Çizelge 4.2'de ise termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sıvılaştırma ve pirolizin karşılaştırılması [2]

Proses	Sıcaklık (K)	Basınç (Mpa)	Kurutma
Sıvılaştırma	525-600	5-20	Gerekmez
Piroliz	650-800	0,1-0,5	Gerekli

Çizelge 4.2. Termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları [13]

Isıl İşlem	Birincil Ürünler	Örnek
Piroliz	Gaz Sıvı Katı	Gaz yakıt Sıvı yakıt Katı yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Gaz yakıt
Yanma	Isı	Isıtma

Isıl süreçlerden elde edilen birincil ürünler, kullanılan dönüşüm süreçlerine bağlı olarak katı, sıvı ve gaz olabilir. Bunlar doğrudan doğruya kullanılabilirdiği gibi, başka kimyasallara çevrilerek de kullanılabilirler.

Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden en verimli ve en ekonomik olanı pirolizdir ve özellikle sıvı hidrokarbon üretiminde en çok kullanılan proses olarak dikkat çekmektedir [35].

4.1.1 Gazlaştırma

Gazlaştırma, en iyi şekilde gaz üretimi için yüksek sıcaklıklarda yapılan bir bozundurma işlemidir. Biyokütlenin kısmi oksidasyonu sonucu elde edilen ve üretici gaz olarak bilinen gaz, karbondioksit ve azotla birlikte, karbonmonoksit, hidrojen ve metanın bir karışımıdır [36]. Gazın bileşimi, orijinal katı biyokütleden (genellikle odun ya da kömür) daha farklıdır.

Biyokütleden gaz ürün eldesi biyokütle enerji dönüşüm işlemlerinin en sonucusudur. Bu termokimyasal dönüşüm prosesinde biyokütle, oksijenin oldukça az olduğu sınırlanmış oksijen, hava, buhar veya bunların kombinasyonlarının olduğu, katalizörlü veya katalizörsüz bir ortamda, 750-850°C sıcaklık aralığında ısıl olarak bozundurulmaktadır. Bu işlem, yanma işlemine ek olarak piroliz basamağını içeren endotermik bir süreçtir ve 800°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda katı üründe (char) bu endotermik tepkime serisine katılarak, oluşan gaz karışımı içerisindeki katı karbon miktarını artırmaktadır [37].

Çeşitli boyut ve tiplerde ticari gazlaştırıcılar bulunmaktadır. Odun, kömür, hindistan cevizi kabuğu ve pirinç kabuğunu kapsayan çeşitli yakıtlar, gazlaştırıcılarda biyokütle kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Çoğu bölgelerde

biyokütle kaynağının gazlaştırılması sonucu ortaya çıkan güç 80 MW ile sınırlıdır [2].

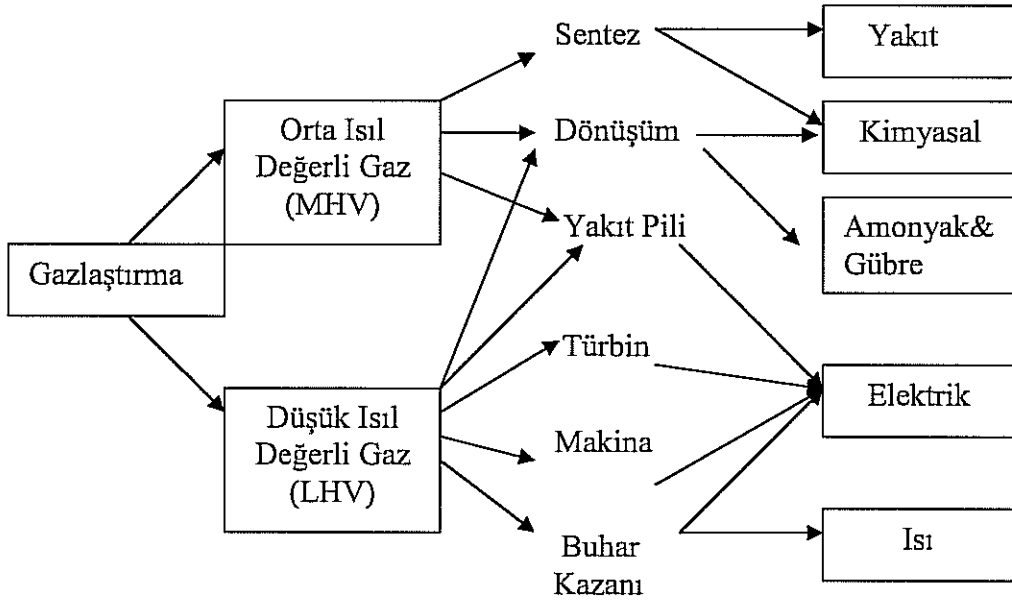
Çizelge 4.3'de farklı termal gazlaştırıcılar ve elde edilen gaz ürünler görülmektedir [36].

Çizelge 4.3. Termal gazlaştırıcı çeşitleri ve ürünler [36]

Hava ile kısmi oksidasyon	<p><u>Ana ürün:</u> CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, tar</p> <p>Düşük ısı değerli gazlar elde edilir. (~5 MJ/m³)</p> <p>Özellikle gaz türbinlerinde yanma sırasında kullanım problemleri ortaya çıkabilir.</p>
O ₂ ile kısmi oksidasyon (Pirolitik gazlaştırma)	<p><u>Ana ürün:</u> CO, CO₂, H₂, CH₄, tar (N₂ oluşmaz)</p> <p>Orta ısı değerli gazlar elde edilir. (~10-12 MJ/m³)</p> <p>Daha kaliteli yakıt gazları oluşumu ile oksijen kullanımı ve maliyet telafi edilir.</p>
Buhar gazlaştırıcıları	<p><u>Ana ürün:</u> CO, CO₂, H₂, CH₄, tar</p> <p>Nispeten yüksek ısı değerli yakıt elde edilir. (~15-20 MJ/m³)</p> <p>Proses iki aşamalı olarak gerçekleşir:</p> <p>Birincil reaktörde, char ve gaz üretilir. İkinci reaktörde, char yanar ve yeniden ısıtılmış kum sirküle edilir. Yüksek metan ve yüksek hidrokarbon gaz içeriği ile gazın ısı değeri artırılır, ancak ikinci reaktörde kaybolan karbondan dolayı verim düşmektedir.</p>

Gazlaştırma sonucu üretilen gaz, ısı ya da buhar elde etmek için yakılabilir ya da elektrik elde etmek için gaz türbinlerinde kullanılabilir [2]. Pirolitik, yani oksijenli, gazlaştırma sonucu elde edilen orta değerli gaz ise, taşlılar için yakıt olarak ve yararlı kimyasalların sentezi için daha uygundur. Ayrıca havanın kullanıldığı gazlaştırıcılarda oluşan gazlardan, yüksek azot içeriklerinden dolayı, amonyak sentez proseslerinde yararlanılabilir. Şekil 4.1’de biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünlerin kullanımı özetlenmiştir [36].

Gazlaştırma yöntemleri, temel olarak beş aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama pirolizdir, ikinci aşamada ise uçucu bileşenlerin yanması gerçekleşir, üçüncü aşamada katı ürün (char) bozunur, yani yanar, bunu takip eden aşama katı ürünün gazlaşmasıdır ve son olarak gaz-gaz reaksiyonları meydana gelmektedir. Diğer termokimyasal yöntemlerde olduğu gibi oluşan gazın bileşimi, sıcaklık, ortamın oksijen, hava, buhar veya bunların kombinasyonları gibi birçok işletim parametresine bağlıdır [20, 38]



Şekil 4.1. Biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünün kullanımı

Biyokütleden enerji elde etmede gazlaştırma işlemi oldukça ilgi çekici bir yöntemdir. Birçok araştırmacı bu konu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır.

Encinar ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada düşük sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma işlemlerinde yüksek oranda sıvı ürün (katran), oluştuğunu göstermişlerdir. Eğer amaç yoğunlaşmayan gaz ürünlerin elde edilmesi ise, sıcaklığın piroliz işlemindeki sıcaklıklardan çok daha yüksek olması gerektiğini vurgulamışlardır [38].

Krzysztof J. Ptasiński ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, farklı biyokütellerin hava ortamında gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünlerin miktarları bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 4.4’de görülmektedir. Bu beslemeler için karbon sınır sıcaklığı 600°C’ın altındadır ve bu nedenle en düşük gazlaştırma sıcaklığı 600°C olarak seçilmiştir [39].

Çizelge 4.4. Farklı yakıtların optimum gazlaştırma sıcaklığında gazlaştırması sonucu oluşan gazların bileşimi [39]

Yakıt Cinsi	Sıcaklık (°C)	Hava Akımı kg/kg biyokütle	Gaz Ürünün Bileşimi (mol kesri)						
			H ₂ O	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ S
Kömür	832	2,836	0,005	0,500	0,158	0,324	0,009	0,001	0,003
Bitkisel yağlar	875	3,837	0,003	0,467	0,251	0,275	0,003	0,001	0,000
Saman	659	1,401	0,063	0,384	0,225	0,205	0,113	0,010	0,000
İşlenmiş odun	655	1,628	0,062	0,409	0,213	0,194	0,112	0,010	0,000
İşlenmemiş odun	642	1,452	0,076	0,380	0,227	0,177	0,126	0,013	0,000
Çimen/bitki	621	1,240	0,097	0,363	0,232	0,146	0,145	0,018	0,000
Çamur	600	1,237	0,186	0,412	0,192	0,056	0,147	0,004	0,003
Gübre	600	1,247	0,246	0,395	0,171	0,038	0,147	0,002	0,001

Gazlaştırma işlemi yenilenebilir H₂ üretimi açısından önemli bir metottür. Ancak bu teknoloji yüksek enerji gereksinimi nedeniyle halen laboratuvar ölçekli çalışılmaktadır. Minimum enerji tüketimi ile maksimum H₂ kazanımı amacıyla Pengmei Lv ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada katı ürünün katalizör olarak kullanıldığı, oksijen ve buhar ortamında gazlaştırma işlemi yapılmıştır. Gazlaştırma için hava ve oksijen/buhar ortamları kullanılmış ve oksijen/buhar ortamında daha fazla oranda H₂ elde edildiği ve oluşan gazların ısı değerlerinin diğer ortama göre neredeyse iki katı olduğu saptanmıştır [40].

4.1.2. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma işlemi, katalizörün kullanıldığı veya kullanılmadığı, orta sıcaklıkta ve yüksek basınçta yapılan termokimyasal bir işlemdir. İşlem sonucu satılabilir sıvı ürün üretilir. Sıvılaştırmada ortama çözücü yoluyla eklenen reaktif hidrojenin veya karbonmonoksit taşıyıcı gazının kullanıldığı orta sıcaklıklarda, yüksek basınçta sıvı ürünler elde edilen bir dönüşüm yöntemidir. Bu termokimyasal işleme olan ilgi azdır, çünkü reaktörler ve yakıt sağlama sistemleri, piroliz işlemleri için olandan daha karmaşık ve daha pahalıdır [2,41, 42].

Bu yöntem başlangıçta kömürün sıvılaştırılması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Daha sonra ise birincil ürünleri sıvı ürün (katran) olan bir termokimyasal işlem olarak kullanılmaya devam etmiştir. Sıvılaştırma yöntemleri doğrudan ve dolaylı yöntemler olarak iki grupta incelenebilir. Doğrudan sıvılaştırma, sıvı ürün katranın ve/veya yoğunlaşabilen organik buharların elde edilmesi için yapılan bir hızlı piroliz işlemi olarak tanımlanabilir. Dolaylı sıvılaştırma ise; katalizörün kullanılması ile piroliz veya gazlaştırma ile elde edilen yoğunlaşamayan gazların sıvı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir [37].

Termokimyasal sıvılaştırmada temel amaç, 300-400°C gibi bir sıcaklık aralığında ve yüksek basınçta, katalizör kullanmadan veya alkali katalizörler ile gaz ürünleri azaltarak büyük moleküler ağırlıktaki organik bileşenlerden, düşük moleküler ağırlıktaki sıvı ürünü elde etmektir. Bu amaçla Yejian Qian ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, 280-420°C sıcaklık aralığında, sodyum karbonat katalizörlüğünde, çözücü ve hidrojen kaynağı olarak suyun kullanıldığı bir ortamda odunun sıvılaştırılması incelenmiştir. 380°C da

maksimum sıvı ürün verimi elde edilmiştir ve analitik sonuçlara göre, sıvı ürünün hidrokarbon, aldehit, keton, hidroksil, benzen ve ester karışımından oluştuğu belirlenmiştir[41].

4.1.3. Piroliz

Piroliz, havanın olmadığı ortamda biyokütlenin, 750°C'e kadar ısıtılmasıyla sıvı ürüne (bio-oil veya bio-crude), katıya (char) ve yoğunlaştırılmayan gazlara çevrildiği termokimyasal bir bozunma işlemidir [2]. Piroliz ile biyokütle, hidrokarbon bakımından zengin gaz karışımı, katran ve karbon bakımından zengin katı ürün üretmek için oksijenin olmadığı ortamda ısıtılır ya da sınırlı bir oksijen kaynağında yakılır. Eser miktarda oksijenin bulunduğu ortamda gerçekleşen bu bozunma işlemi aynı zamanda yanma ve gazlaştırma işlemlerinin de ilk basamağıdır. Termokimyasal işlemlerinin hepsi temel-piroliz proseslerini içermektedirler [19, 35].

Biyokütlenin pirolizine olan ilgi, diğer ısıl dönüşüm prosesleri üzerinde önemli lojistik ve ekonomik avantajlar sağlaması nedeniyle, hızla büyümektedir. Bunun nedeni, sıvı ürünün, kullanılıncaya kadar depolanarak saklanabilmesi ve kolayca taşınabilmesi gibi avantajlara sahip olmasıdır.

Piroliz işlemleri iki basamakta ilerlemektedir. Başlangıçtaki hızlı basamağı, yavaş basamak izlemektedir. Odunun hızlı pirolizi sırasında gerçekleşen birincil piroliz reaksiyonlarının, ikincil reaksiyonlar dakikalar içinde tamamlanırken, saniyeler içerisinde gerçekleştiği belirtilmiştir [20].

4.2. Piroliz Mekanizması ve Oluşan Ürünler

Piroliz işlemi sonucunda öncelikle birincil ürünler oluşur. Birincil ürünlerin özellikleri ve verimleri, işlemin yapıldığı birçok parametreye göre değişim göstermektedir. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda üç farklı fazda toplanabilirler [13]:

- a-Yanıcı gazlar (karbon atom sayısı<4)
- b-Sıvı ürün (bio-oil) (karbon atom sayısı<20)
- c-Katı ürün (char) (uzun karbon zincirleri)

Birincil ürünlerin farklı teknolojilerle işlemlerden geçmesi sonucunda, ikincil ürünler elde edilmektedir. İkincil ürünler, benzin ve dizel, metanol, yapısında hidrojen ve amonyak içeren kimyasalları içermektedir [13]. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin dışında ayrıca bazı kimyasallar ve su da oluşmaktadır [2]. Piroliz ürünleri;

1-Güç santrallerinde yapay yakıt olarak,

2-Rafinerilerde yapay yakıt olarak,

3- Gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak,

4-Güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı sıvı karışımı halinde katı yakıt olarak,

5-Demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler [13].

Piroliz sonucu elde edilen üründeki katı (char), sıvı (katran, tar) ve gaz ürün verimleri; sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, partikül boyutu, katalizör ve biyokütlenin bileşimi gibi işlem parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Bu parametreler yalnızca piroliz mekanizmasını değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda ikincil reaksiyonların oluşmasına da neden olurlar. Bu nedenle piroliz deneylerini, bu parametreler yardımıyla, ikincil reaksiyonlara girmeyen birincil ürünleri daha yüksek miktarda elde edecek şekilde yürütmek mümkündür. Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler yorumlanırken bunu dikkate almak gereklidir [19].

Biyokütle veya diğer atıklara 500°C'de piroliz işlemi uygulandığında, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşerek gelişigüzel yerleşirler. Eğer amaç, biyokütle pirolizinden ortaya çıkan sıvı ürün miktarını arttırmaksa; düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı, kısa gaz alıkonma zamanı gereklidir. Yüksek oranda katı ürün eldesi için, düşük sıcaklık, düşük ısıtma hızı seçilmelidir. Gaz yakıt oranını arttırmak için ise, yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı, yüksek gaz alıkonma zamanı uygundur [13].

İstanbul'un katı atıkları farklı sıcaklıklardaki azot ortamında pirolize edilmişlerdir. Şehrin katı atıklarından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.5. Katı atıkların piroliz sonuçları ve gazın analizi [2]

Sıcaklık (K)	Katı (w.t.%)	Sıvı (w.t%)	Gaz (w.t%)	CO ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)	HC (vol%)	CO (vol%)	Diğerleri (vol%)
507	97,0	0,0	3,0	22,1	0,6	32,5	13,8	31,0
584	76,2	15,9	7,9	18,9	3,9	32,9	18,2	26,1
655	62,9	25,4	11,7	34,5	0,4	21,4	10,6	33,1
683	49,0	35,0	16,0	45,1	4,6	20,9	9,4	19,7

Piroliz sırasında oluşan birincil ürünlerin gaz ürünlere dönüşümü sıcaklık arttıkça artmaktadır. 500°C'in üzerindeki sıcaklıklarda birincil katran; CH₄, C₂H₆ ve H₂ gibi düşük moleküllü gazlara dönüşecektir. Bu nedenle, yüksek gaz ürün verimi 700-900°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında alınabilmektedir. Bunun nedeni; yüksek sıcaklıkların, hem birincil piroliz reaksiyonlarının hızını, hem de gaz ürünlere dönüşmek üzere katranda meydana gelen termal parçalanmaları artırması ile açıklanabilir. Sıcaklık önemli ölçüde ısıtma hızını da etkilemektedir. Isı aktarımı biyokütle partikülleri ile çevre arasındaki sıcaklık farkı ile orantılıdır. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında, ısı aktarımı ve ısıtma hızı da yüksek olur ve buna bağlı olarak küçük partikül boyutlarındaki odun ve zeytin atığı için yapılan deneylerde char verimlerinin azalırken, gaz ürün verimlerinin arttığı görülmüştür [20].

Yüksek char veriminin düşük ısıtma hızlarında ve düşük sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemlerinde elde edilmesi, dehidratasyon reaksiyonlarının daha baskın olması ile açıklanabilir. 300°C'in altındaki sıcaklıklarda selülozun dehidratasyon reaksiyonları, dolayısıyla katı ürün verimi baskındır. Selüloz daha kararlı olan susuz selüloza dönüşürken, gaz ürünler olan CO₂, CO ve H₂O oluşur. Susuz selülozun daha kararlı olması, daha yüksek katı ürün verimi sağlamaktadır. 300°C'nin üzerine çıkıldığında, selüloz katranın, yapısını oluşturan levoglikosanı meydana getirmek üzere depolimerize olur. Yüksek ısıtma hızlarında dehidratasyonun oluşması için yeterli zaman olmadığından, birincil uçucu bileşenlerin depolimerizasyonu için daha az kararlı bileşenlerin oluşmasına ve buna bağlı olarak da katı ürün veriminin düşmesine neden olmaktadır. Düşük

ısıtma hızlarındaki yüksek char verimini, yine buhar-katı etkileşimi (ikincil reaksiyonlar) ile açıklamak mümkündür [20].

Biyokütlenin bileşimi de, ürün dağılımını etkileyen önemli bir parametredir. Birch ağacı ve küspe ile serbest düşmeli reaktörde yapılan piroliz çalışmalarında, quebracho, saman ve zeytin atıklarına göre, daha fazla oranda uçucular, daha az miktarda char ürün verimi elde edilmiştir. Hızlı piroliz çalışmalarında elde edilen charların ağırlıkça yüzde verimleri 800°C'da; kayın ağacı için %5,8-7,2, küspe için % 5,0-6,6, beyaz quebracho odunu için %10, saman ile yapılan çalışmalarda %13 ve zeytin atığı ile yapılan piroliz işlemlerinde % 20-27 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar tarımsal atıkların pirolizinden elde edilen katı ürün veriminin, yapılarındaki yüksek miktarda kül içerdiği nedeniyle yüksek miktarda olduğunu göstermektedir. Zeytin atıklarının yüksek orandaki lignin içeriği de, bunların pirolizi sonucu oluşan char ürün veriminin yüksek olmasına katkıda bulunmaktadır [20].

4.3. Piroliz Sıvı Ürünü ve Özellikleri

Bio-oil, ya da diğer adıyla piroliz sıvı ürünü, genellikle koyu kahverengi renkli organik bir sıvıdır. Bir çok çalışmada, piroliz sıvısının özellikleri ve bu özelliklerin belirlenmesinde kullanılan metotlar incelenmiştir. Petrolden elde edilen yakıtlara göre, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün özelliklerinin, kimyasal içeriği nedeniyle, daha farklı olduğu tespit edilmiştir [14].

Piroliz sıvısı; su ve piroliz basamakları sonucunda yoğunlaştırılan organik bileşenlerden oluşan bir karışımdır. Piroliz buharlarının oluşumu sırasındaki zaman ve sıcaklık profili, meydana gelecek olan sıvı ürünün bileşimini ve kalitesini etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklar organik buharlarda kırılmalara ve daha kısa yapıların oluşumuna neden olmaktadır [20].

Piroliz sıvısı, yapısında bulunan üç anahtar grubun depolimerizasyon ve parçalanma reaksiyonları sonucu oluşmuş farklı büyüklükteki moleküllerden meydana gelmiştir. Bu nedenle piroliz sıvısının elementel kompozisyonu biyokütleninkine benzemektedir. Petrol yakıtların aksine, piroliz sıvısı genel olarak ağırlıkça 15-20 % gibi yüksek oranda oksijen içermektedir. Bu oksijenin

büyük bir kısmı sıvının yapısında bulunan 200'den fazla bileşikten gelmektedir. Bu bileşiklerin oluşumu ise, kullanılan biyokütlenin cinsine ve proses koşullarına (sıcaklık, alıkonma süresi ve ısıtma hızı) bağlıdır. Sıvı ürün önemli miktarda su içermektedir. Belirlenen diğer önemli gruplar ise hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, karboksilik asitler ve fenolik bileşikleridir. Fenolik bileşenlerden en önemlisi moleküler ağırlıkları 900'den 2500'e doğru sıralanan oligomerlerdir. Piroliz sıvılarının kimyasal bileşimleri, üretildikleri piroliz koşullarına bağlıdır.

Literatürde yer alan bir çok farklı çalışmada, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün elementel yapısı belirlenmiştir. Yapılan bir hızlı piroliz işleminde, alıkonma zamanının 0,5-5s., sıcaklığın da ortalama 450-550⁰C olduğu durumlarda maksimum ürün verimi elde edildiği görülmüştür. Bu durumda, beslemedeki bileşimine bağlı olmaksızın, sıvı ürünün yüksek oranda oksijenleştiği belirlenmiştir. Piroliz sıvısının elementel analizi Çizelge 4.6 'da verilmiştir [14].

Birçok piroliz sıvısını oluşturan bileşenlerinin yapısında bulunan oksijen, hidrokarbon yakıtlarının ve biyokütle yakıtlarının, özelliklerinin ve davranışlarının farklı olmasının başlıca sebebidir [43]. Pirolitik metodlarla elde edilen sıvı ürün, sıvılaştırma ile elde edilene göre, daha yüksek oksijen içeriğine sahip ve daha az kararlıdır [20].

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, kullanımı, taşınması ve depolanabilmesi gibi özellikleri bakımından oldukça elverişlidir. Bu da yanma işlemlerinde ve mevcut olan ekipmanların kullanımında oldukça önem taşır. Var olan yakma fırınlarının herhangi bir biriminde büyük bir değişiklik yapmadan, katı biyokütlenin doğrudan yakılması mümkün değildir ve bu bir dezavantajdır. Ancak piroliz sıvı ürünleri için ekipmanlarda önemli bir değişikliğe gerek yoktur. Yakıtın yanması sırasında, yüksek viskoziteye sahip olmasından ve askıda kalan chardan dolayı ortaya çıkan problemlerin çözümü için ise, birçok kuruluştta başarılı gelişmeler kaydedilmektedir [14].

Üretim, depolama, ulaşım, iyileştirme işlemleri ve kullanımını kapsayan her türlü uygulamada, piroliz sıvısının özellikleri oldukça önemlidir. Bu, Çizelge 4.7'de özetlenmiştir. Bazı problemler çözümlenebilirken, bazıları ise hiçbir biçimde çözümlenemez.

Çizelge 4.6. Hızlı piroliz bio-oillerinin tipik elementel ve su içeriği [14]

Bileşen	Wt %
Su	20-30
Karbon	44-47
Hidrojen	6-7
Oksijen	46-48
Azot	0-0.2

Piroliz sıvısının, geleneksel yakıtlarla karşılaştırıldığında en önemli dezavantajı, katı içeriği, yüksek vizkositesi ve kimyasal kararsızlığıdır. Çizelge 4.8’de odundan elde edilen ham sıvının tipik özellikleri verilmiştir [36]

4.4. Sıvı Ürünün Uygulama Alanları

Piroliz sıvısı, buhar kazanlarında, fırınlarda, makinalarda ve elektrik üretimi için türbinlerde, benzin veya dizel yerine kullanılabilir. Ayrıca piroliz sıvısından ekstrakte edilen veya türetilen bir çok kimyasal, endüstride önemli alanlarda kullanılabilir [36].

Sıvı ürünün yapısında birkaç yüz çeşit kimyasal bileşik belirlenmiştir ve günümüzde her bir bileşenin veya kimyasal grubun geri kazanımına artan bir ilgi söz konusudur. Bu kimyasalların çok küçük konsantrasyonlarının bile geri kazanımı oldukça önemlidir. Kimyasalların ve yakıtların üretimi, kısa dönem içinde ekonomik kalkınma için çeşitli imkanlar sunacaktır [36].

Geri kazanılan kimyasallardan; reçineler için formaldehit ve polifenoller, bakterilere ayrışabilen dondurucular için, kalsiyum ve/veya magnezyum, hidroksiasetaldehit, tarımsal amaçlı kullanılacak olan kimyasallar ve yiyecek endüstrisi için tatlandırıcı ve koku esansı sağlamak mümkündür. Kurulmuş olan pazarlar için üstesinden gelmeleri gereken problemler ise, daha az yaygın olan kimyasallar için pazarlar kurmak ve daha düşük maliyetli ama etkili ayırma-arıtma teknikleri tasarlamak olarak özetlenebilir. Günümüzde uygulanabilir tek pazar, yiyecek tatlandırıcıları içindir [14,36].

Çizelge 4.7. Bio-oilin özellikleri ve modifikasyon metodları [20]

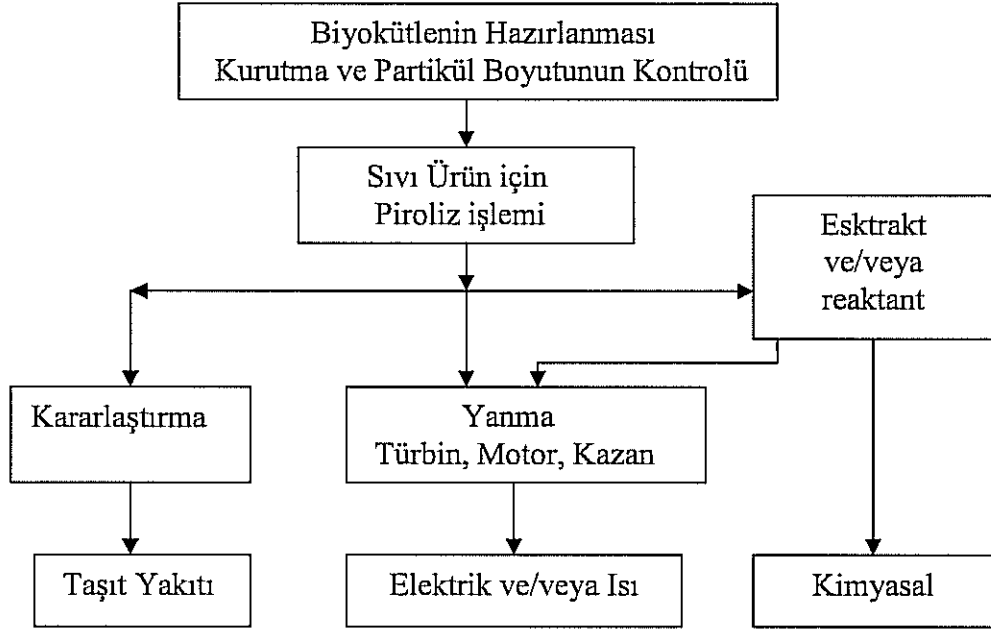
Özellik	Etki	Çözüm
Askıdaki Char	<ul style="list-style-type: none"> - Erozyon - Ekipman tıkanması - Yavaş yanma hızlarından kaynaklanan yanma problemleri - Birikmelere ve yüksek CO yayınlamalarına yol açan "parlamalar" meydana gelebilir. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sıcak buhar filtrasyonu - Sıvı Filtrasyonu. - Char değişimi, örneğin boyut küçültmesi. - Uygulamanın değiştirilmesi
Alkali metaller	<ul style="list-style-type: none"> - Kazanlar, motorlar ve türbinleri içeren yanma uygulamalarında katı birikimleri. - Türbinlerde, özellikle yüksek performanslı makinalarda hasar potansiyeli önemlidir. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sıcak buhar filtrasyonu - Yağın işlenmesi veya iyileştirilmesi. - Uygulamanın değiştirilmesi. - Külün uzaklaştırılması için beslemenin muamelesi.
Düşük pH	<ul style="list-style-type: none"> - Kazanlar ve borularda korozyon 	<ul style="list-style-type: none"> - Dikkatli malzeme seçimi. - Paslanmaz çelik ve bazı olefin polimerler kabul edilebilir.
Polimerlerle Uyuşmazlık	<ul style="list-style-type: none"> - Halkaların ve contaların kabarması veya tahrip olması 	<ul style="list-style-type: none"> - Dikkatli malzeme seçimi.
Yüksek sıcaklık duyarlılığı	<ul style="list-style-type: none"> - Sıcak yüzeylerde bozunmaya ve tıkanmaya neden olan sıvı bozunması - 400°C' nin altındaki yüzeylerde damlaların yapışması 	<ul style="list-style-type: none"> - Uygun soğutma imkanları. 500°C' nin üstündeki sıcak yüzeyler ile temastan kaçınılmalıdır.
Yüksek viskozite	<ul style="list-style-type: none"> - Ekipmanların yüksek masraf veya sızıntı veya boruların kopma olasılıklarına neden olan yüksek basınç düşüşleri 	<ul style="list-style-type: none"> - Dikkatli düşük sıcaklıkta ısıtma ve/veya metanol veya etanol gibi co-solventlerin ilavesi.
Su içeriği	<ul style="list-style-type: none"> - Viskozite, ısı değeri, yoğunluk, kararlılık, pH, homojenlik gibi özelliklere karmaşık etki 	<ul style="list-style-type: none"> - Problemlerin belirlenmesi. - Uygulamaya göre optimizasyon
Homojen olmama	<ul style="list-style-type: none"> - Fazların katmanlara ayrılması veya kısmi ayrılma. - Filtrasyon problemleri 	<ul style="list-style-type: none"> - Prosesin değiştirilmesi. - Pirolizparametrelerinin değiştirilmesi. - Beslemenin, düşük ligninli ile değiştirilmesi. - Katkı maddeleri. - Su içeriğinin kontrol edilmesi.

Çizelge 4.8. Piroliz sıvısının özellikleri [36]

Görünüş	Piroliz sıvısı koyu kahverengi kolay akabilen bir sıvıdır. Başlangıçtaki beslemeye ve piroliz şekline bağlı olarak, rengi siyahla koyu kırmızı-kahverengi arasından koyu yeşile kadar değişebilir. Sıvı ürünün rengi, içerisindeki mikro-karbon varlığı ve kimyasal içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Sıvının yüksek azot içeriği ise ona, koyu yeşil bir renk katmaktadır
Koku	Piroliz sıvısının kendine özgü bir kokusu vardır. Bu keskin koku, gözleri de tahriş edebilir. Kokunun nedeni, düşük moleküler ağırlıktaki aldehitler ve asitlerdir. Sıvı ürün yani katranın yapısında formaldehit ve asetik asitten, büyük moleküler ağırlıklı fenoller, susuz şekerler ve diğer oligosakkaritlere kadar oldukça geniş aralıkta değişen yüzlerce farklı kimyasal bulunmaktadır.
Karışabilirlik	Sıvı ürün, dengede tek fazlı şekilde oluşan farklı miktarlarda su içermektedir. İçerdiği su miktarı ağırlıkça %15'den en yüksek değer olarak %50 arasında değişmektedir. Piroliz sıvısı yapısında bir miktar su olmasına izin verilebilir, ancak belli bir sınırdan sonra içerdiği su, faz ayırımına neden olur, diğer bir deyişle, sıvı ürün suyun içerisinde çözünmez.
Yoğunluk	Hafif yakıt yağları (fuel-oil) ile karşılaştırıldığında 0,85 kg/litre olan yoğunluk değeri, piroliz sıvıları için 1,2 kg/litre gibi oldukça yüksektir. Bunun anlamı, piroliz sıvısının enerji içeriğinin, fuel-oilin ağırlıkça %42'i, hacimsel olarak %61'i olduğudur. Yüksek yoğunluk değerine dikkat etmek, pompa gibi ekipmanların tasarımında göze almak gereklidir.
Viskozite	Piroliz sıvısının viskozitesi, 40°C için, en düşük değer olan 25 cSt ile 1000 cSt gibi yüksek değerlere kadar ulaşabilir. Viskozite değeri, beslemeye, sıvının su içeriğine, ışığa ne kadar maruz kaldığına ve yaşına bağlıdır. Viskozite değeri birçok yakıt uygulamaları için önemli bir parametredir.
Distilasyon	Piroliz sıvıları buhar fazından sıvı faza bir kez dönüştürüldüğünde, tekrar buhar fazına tam olarak dönüştürülemez. Eğer sıvı ürün, içerisindeki suyu uzaklaştırmak amacıyla veya hafif fraksiyonları distile etmek için 100°C ve üzerindeki sıcaklıklara ısıtılırsa, hızlı bir şekilde reaksiyon verdiği görülür. Orijinal sıvının ağırlıkça %50 si oranında bir katı atık ve uçucu organik buharlar ile su içeren distilat elde edilir.
Piroliz sıvısının yaşlanması	Piroliz sıvısının doğası ve karmaşık yapısı nedeniyle özelliklerinin zamanla değişmesi, aşağıda sıralanan bazı farklı davranışlar göstermesine neden olmaktadır. Viskozitesinin artması, Uçuculuğun azalması Faz ayırımı ve reçinemi tortuların oluşumu

Sıvı ürünün taşıt araçları için yeniden modofiyeye edilmesi mümkündür ancak ekonomik değildir. 250kWe'lik çift yönlü yakıt motoru için 400 saatlik bir işlem gereklidir. Piroliz sıvı ürününün uygulama alanları Şekil 4.2 de özetlenmiştir [36].

Biyokütlenin hızlı pirolizi sonucu oluşan kimyasallar; asetik asit, yapıştırıcılar, gıda tatlandırıcıları, levoglikosanone, hidrojen , hidroksiasetaldehit, levoglikosan, koruyucu maddeler, reçineler, gübre ve şekerler olarak sıralanabilir. Birçok ülkede gıda tatlandırma işlemlerinde odunun piroliz ürünlerinden üretilen kimyasallar kullanılmaktadır [36].



Şekil 4.2. Piroliz sıvısının uygulama alanları [36]

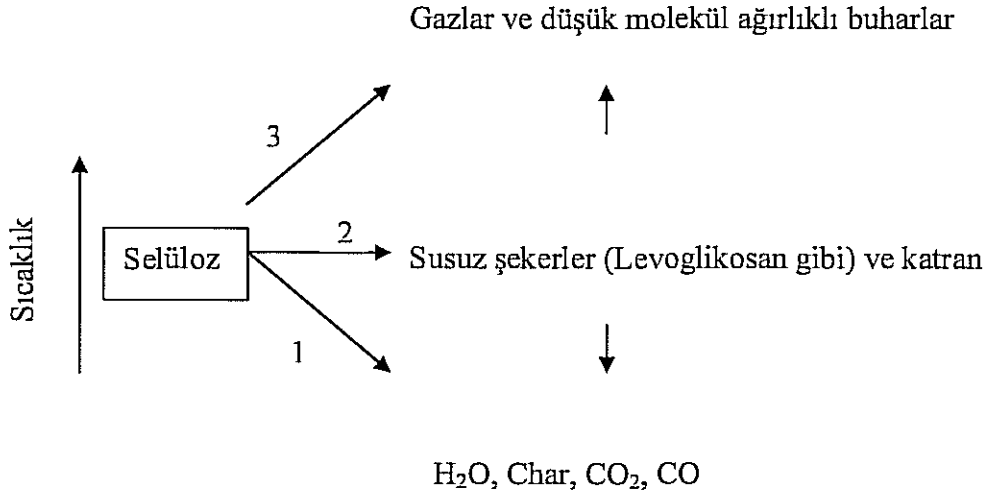
4.5. Piroliz İşlemi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar

Piroliz işlemi sırasında meydana gelen kimyasal mekanizmalar Shafizdاده, 1982 tarafından incelenmiştir. Odunsal biyokütlenin temel bileşeni olan selülozun pirolizi sırasındaki reaksiyonları Shafizdاده Şekil 4.3'deki gibi göstermiştir[19].

Piroliz sırasında 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızlı reaksiyonlar görülmektedir. Selülozun bozunması iki tip reaksiyonla gerçekleşir: Başlangıçta düşük sıcaklıklarda, kademeli olarak, bozunma, parçalanma ve charlaşma reaksiyonları gerçekleşir. İkinci olarak ise; yüksek sıcaklıklarda levoglikosanın oluşumuyla birlikte hızlı bir gaz ürün oluşumu söz konusudur. İlk olarak meydana gelen bozunma reaksiyonları, depolimerasyon, hidroliz, oksidasyon, dehidratasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını içermektedir [20]

Selülozun bozunması sırasında meydana gelen reaksiyonlar, glikolaldehitin ve levoglikosanın oluşumunda seçiciliğe neden olmaktadır. Glikoaldehitin oluşum reaksiyonları ile levoglikosanın oluşumu birbirleri ile rekabet halindedir.

Reaksiyon koşulları ile selülozdan levoglikosanın seçici oluşumu sağlanırken, bunun aksine glikolaldehit az miktarda oluşur ya da bunun tersi de mümkün olmaktadır. Selüloza %0.05 NaCl eklenmesi ile oluşan levoglikosan miktarı azalırken, glikolaldehit veriminin arttığı belirlenmiştir. K, Li ve Ca iyonları ise, odundan elde edilecek char miktarını, katranın (ve levoglikosanın) oluşumu lehine desteklemektedir. Diğer metal iyonları da, özellikle Fe ve Cu, odundan ve kağıttan elde edilen levoglikosan ürün veriminin (ve charın) artmasını sağlamaktadır [20].



Şekil 4.3. Selülozun pirolizi sırasında oluşan reaksiyon yolu [19]

a. Reaksiyon Yolu-1

300°C'ın altındaki sıcaklıklarda birinci yol boyunca oluşan reaksiyonlar ve ürünler baskındır. Burada, kimyasal bağlardaki ayrılmalar, serbest radikallerin oluşması, suyun ayrılması, karbonil, karboksil ve hidroperoksit gruplar gibi grupların oluşması ve bunun yanında CO, CO₂ ve hatta char atıklarının meydana gelmesi ile moleküler ağırlıkta (veya polimerizasyon derecesinde) azalma görülmektedir. Bu reaksiyonların üç temel basamaktan oluştuğu düşünülmektedir [19].

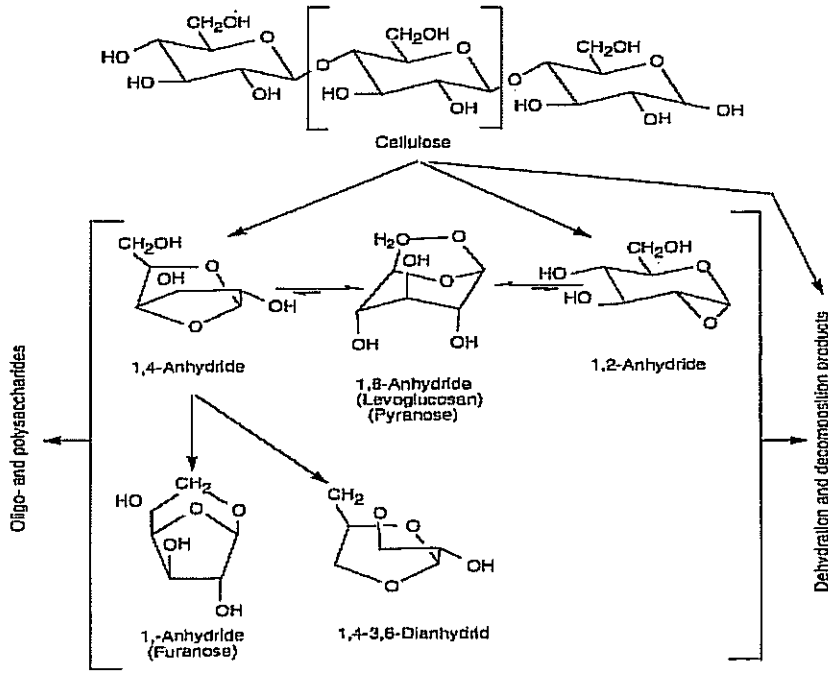
1. basamakta pirolizin başlayışı ile serbest radikaller oluşmaktadır.
2. basamakta bağların ayrılması ile reaksiyonların yayılması meydana gelmektedir
3. son basamakta ise ürünleri oluşumu gerçekleşmektedir.

b. Reaksiyon Yolu-2

Bu reaksiyonlar yüksek sıcaklık bölgeler için önem taşımaktadır. Reaksiyonlar sonucunda katranın temel bileşiği olan levoglukosan, oligosakkarit gibi susuz şekerler ve furanların dehidratasyonu sonucu oluşan oligosakkaritleri

içeren birincil katran oluşmaktadır. Bu bölgedeki temel reaksiyon, selülozik makromoleküllerin trans glikosilasyon (selülozun yapısındaki glikosidik köprülerdeki serbest hidroksil grubunun moleküler içi yerdeğiştirilmesi) ile depolimerizasyonunu içermektedir. Bu reaksiyon Şekil 4.4'de şematik olarak görülmektedir.

Bu reaksiyonlar, dehidratasyon reaksiyonları ile birlikte meydana gelmektedir. Daha sonra , bağ kopmaları ve gaz fazında meydana gelen reaksiyonlar sonucu, gazlar, yoğunlaşabilen buharlar oluşur. Sıcaklığın artmasıyla, sıvı ürünün oluşum reaksiyonları önem kazanmaktadır [19].



Şekil 4.4. Selülozun transglikozilasyon reaksiyonları ile susuz şekerler ve diğer ürünlere dönüşmesi [19].

c. Reaksiyon Yolu-3

500°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında piroliz işleminde üçüncü yol üzerindeki reaksiyonlar baskın hale gelmektedir. Bu reaksiyon yolu, bağların ayrılması, dehidratasyon ve dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon gibi reaksiyonları içermektedir. Bunlar sonucunda çeşitli gaz karışımları ve düşük moleküler ağırlıklı uçucu bileşenler meydana gelmektedir. Bu ürünler reaksiyon yolu-2 de oluşan ürünlerin ikincil reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Ancak, selülozik makromoleküllerin ürünlere direkt olarak dönüşümleri tam olarak açıklanamamaktadır [19].

Piroliz işlemindeki işletme parametrelerinin piroliz mekanizmasına etkisi ve buna bağlı olarak oluşan ürün dağılımı direk olarak ikincil reaksiyonlara bağlamak mümkündür [19].

4.6. Piroliz Yöntemleri

Tüm piroliz işlemleri sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Fakat ürün dağılımı, kullanılan piroliz metodu ve reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Yavaş ısıtma hızının olduğu, uzun sürelerde gerçekleşen piroliz işlemlerinde, sıvı ürün verimi azalırken, katı ürün veriminin arttığı; yüksek ısıtma hızlarında, kısa reaksiyon sürelerinde yapılan işlemlerde ise sıvı ürün veriminin yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre, piroliz işlemleri temel olarak yavaş piroliz ve hızlı veya flash piroliz olmak üzere iki şekilde incelenebilir [44,45].

Çizelge 4.10'da yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri ve oluşan ürünler görülmektedir [13]

Çizelge 4.9. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler [13]

Yöntem	Alınma Zamanı	Isıtma Hızı	Maksimum sıcaklık (°C)	Ana Ürün
Karbonizasyon	Saatler-Günler	Çok Düşük	400	Aktif Kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Bio-oil, aktif karbon ve gaz
Hızlı	0,5-5 s	Oldukça Yüksek	650	Bio-oil
Flash Sıvı Gaz	< 1 s < 1 s	Yüksek Yüksek	< 650 < 650	Bio-oil, kimyasal maddeler, yakıt gazı
Ultra	< 0,5s	Çok Yüksek	1000	Kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Vakum	2-30s	Orta	400	Bio-oil
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	<500	Bio-oil, kimyasal maddeler
Metanla piroliz	< 10 s	Yüksek	>700	Bio-oil

4.6.1. Hızlı (Flash) Piroliz

Hızlı piroliz işlemi biyokütlenin yüksek sıcaklıklara hızlı bir şekilde ısıtılmasıyla, buharların, gazların ve charın elde edildiği bir bozunma işlemidir. Oluşan buharların soğutulması ve yoğunlaştırılması sonucu, koyu kahverengi, ısı değeri yaklaşık olarak geleneksel mazotun yarısı kadar olan, sıvı ürün elde edilmektedir. Hızlı piroliz sonucunda, kullanılan biyokütleyle bağlı olarak yaklaşık ağırlıkça %60-75 sıvı ürün, %15-25 katı ürün (char) ve %10-20 yoğunlaştırılmayan gaz ürünler meydana gelmektedir. Elde edilen bio-oil ve char yakıt olarak kullanılabilir, gaz ürünler ise prosese geri besleme olarak geri gönderilebilmektedir [21].

Flash ya da hızlı piroliz ile yüksek oranda sıvı ürün, 'bio-oil', elde edilmektedir. Bu tür piroliz işlemlerinde kuru besleme temeline göre ağırlıkça %70'in üzerinde sıvı ürün elde edilebilmektedir. Bu işlem çok yüksek ısıtma

hızında (100°C/s veya 10000°C/s), buhar alıkonma süresinin 2 dakikadan az olduğu kısa alıkonma zamanında, 650°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve sıvı piroliz ürünlerinin hızla soğutulması ile gerçekleşmektedir. Böylece, oluşan sıvı ara ürünlerin yüksek molekül ağırlığındaki gaz ürünler içerisinde dağılmadan önce, hızla yoğuşmaları sağlanmaktadır. Bu piroliz işlemlerinde, yüksek ısıtma hızları ve kısa alıkonma sürelerinde maksimuma ulaşan sıvı ürünler (600°C'a kadar) ve gaz ürünler (700°C'ın üzerindeki sıcaklıklar) katı ürün miktarını azaltmaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, flash veya hızlı piroliz ile elde edilen sıvı ürünün 450-650°C sıcaklık aralığında maksimum olduğu, artan sıcaklıklarla sıvı ürün verimi azalırken, gaz ürün veriminin arttığı belirlenmiştir. Katı ve gaz ürünlerin harcandığı noktada piroliz işleminde sıvı ürün maksimize edilmektedir [13, 37].

Literatürde hızlı piroliz ile ilgili olarak yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Her çalışmada farklı kaynaklardan elde edilen ürünler ve/veya farklı parametreler incelenmiş, işletim koşullarının piroliz ürün dağılımına etkileri vurgulanmıştır.

Luo ve arkadaşları, 3 farklı odun çeşidinin (*Pterocarpus indicus*, *Cunninghamia lanceolata*, ve *Fraxinus mandshurica*) ve pirinç saplarının maksimum 3kg/s besleme hızında, akışkan yataklı reaktörde, inert atmosferde hızlı pirolizini incelemişler, azot akışının kumlu akışkan yüzeyde 3-6 Nm³/h olduğu çalışmalar için reaksiyon sıcaklığın 500-700°C arasında belirlemişleridir. Maksimum sıvı ürün 500°C'da elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar; ürün verimleri, ürünlerin ısı değerleri ve düşük su içeriklerine göre değerlendirildiğinde, en iyi sıvı ürünün *Pterocarpus indicus*'dan elde edildiği, pirinç saplarının ise, yüksek su ve kül içeriği ile en kötü sıvı ürünü verdiği görülmüştür [46].

Elliott ise yapmış olduğu piroliz çalışmasında üç farklı biyokütle kaynağı kullanmıştır: Meşe odunu, yumuşak odun (güney çamı), yeşillik ot (çim). Tüm 105-250 µm partikül boyutundaki biyokütle örneklerinin vortex hızlı pirolizi sonucunda <1s. kalma süresi için, tüm biyokütelerde yaklaşık 520°C'da maksimum sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler analiz edilmiş ve sonuçlar, literatürde diğer biyokütle örnekleri için verilen değerler ile

karşılaştırılmıştır. Sıvı ürünün, bio-olin içerdiği inorganik bileşenleri, charı ve homojen sıvı fazdan meydana gelen alkali metalleri içerdiği saptanmıştır [47].

Piskorz ve arkadaşları da İtalyan sweet sorghum ve küspesinin atmosferik basınçta pirolizini incelemişlerdir. Sıcaklık aralığı 400-560°C aralığında, uçucu alıkonma süresi ise 222-703 ms. aralığında olarak seçilmiştir. Kuru temel üzerinden maksimum sıvı ürünü 510°C'da (500ms) elde etmişlerdir. Daha kısa alıkonma sürelerinde (225 ms) ve 525°C'da yapılan piroliz işlemi sonucunda biraz daha fazla sıvı ürün elde edilebileceğini de vurgulamışlardır [48]

Euphorbia Characias (Spurge) küspesinin hızlı pirolizi Conti ve arkadaşları tarafından 400-750°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Isıtma hızı, akışkan olarak kullanılan azotun akış hızı 10⁴°C/s, alıkonma süresi 0,5s olarak açıklanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, 400-550°C sıcaklıkları arasında sıvı ürünün arttığı, 550°C'dan sonra ise gaz ürün veriminin artması ile azalma gösterdiği görülmüştür. Patrick ve Williams'ın 1996'da yaptıkları bir başka çalışmada ise farklı odun atıkları için maksimum pirolitik sıvı ürün 500°C'da elde edilmiştir. Ayrıca, yapıdaki kanserojen ve tehlikeli poliaromatik hidrokarbonların da (PAH) oranlarının 5 ppm'den az olduğu bulunmuştur. Bunların derişimleri sıcaklık arttıkça artmaktadır. Ancak 550°C'da hızlı piroliz sonucunda oluşan sıvı ürün ihmal edilebilir oranda PAH içermektedir [49].

Gerçel F. ve Pütün E. tarafından yapılan çalışmada ise, ay çiçeğinin sabit yataklı bir reaktörde, hızlı pirolizi sırasında sürükleyici gaz akış hızı etkileri ile piroliz sonucu elde edilen ürünlerin son sıcaklıkları ve kimyasal bileşimleri incelenmiştir. Buna göre, 50 cm³ /dk akış hızında azot atmosferi içinde 550°C piroliz sıcaklığında ve 5°C/s ısıtma hızında, en yüksek bio-oil derişimi ağırlıkça %52,85 olarak bulunmuştur. Ayçiçeğinden elde edilen bio-oilin kimyasal yapısı yakıt ve kimyasal besleme olarak bu bio-oilin değerli bir kaynak olabileceğini göstermiştir [50].

Shiguang Li ve arkadaşları, legume samanı ve kayısı çekirdeğinin serbest akışlı bir reaktörde, hızlı pirolizini çalışmışlar ve biyokütlenin pirolizinin kimyasal kompozisyonla sıkı bir ilişkisi olduğunu görmüşlerdir. Hızlı ısıtma ve piroliz koşullarında, piroliz olan biyokütle ile buhar düzenleyici arasındaki etkileşim sonucu ara ürünler oluşmuş, bu da daha fazla H₂ gazının oluşmasına

neden olmuştur. Legume samanı için CO ve H₂ 'nin üretilen gaz karışımı içindeki derişimi molce %65,4 kayısı çekirdeği için molce %55,7 mol olarak bulunmuştur [51].

4.6.2. Yavaş (Geleneksel) Piroliz

Yavaş piroliz, temel olarak odun kömürünün üretilmesi amacıyla insanlar tarafından binlerce yıldır kullanılan bir yöntemdir. Odunun yavaş pirolizinde, biyokütle yaklaşık 500°C'ye ısıtılır. Buhar alıkonma süresi ise 5 dk ile 30 dk arasında değişmektedir. Bu piroliz işleminde, hızlı pirolizde olduğu gibi buharların hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaşmaması ve böylece buhar fazındaki bileşenlerin birbirleriyle reaksiyona girmeye devam etmesi ile temel olarak katı ürün ve bunun yanında sıvı ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Yavaş pirolizde ısıtma hızı hızlı pirolize göre oldukça düşüktür [21].

Biyokütlenin yavaş pirolizi, ısıtma hızının 100°C/dk'dan az olduğu işlemlerdir. Piroliz işlemleri için sıcaklık aralığı ise, 400-600°C olarak belirlenmiştir. Bu yöntemde meydana gelen reaksiyonların mekanizması ve oluşan ürünler, hızlı veya flash pirolize göre oldukça farklıdır. İşlem sonunda birçok değerli ürün meydana gelmektedir. Yavaş piroliz sonucu elde edilen temel ürünler katı ve sıvı ürünlerdir. Katı ürün char, yanma işlemlerinde besleme olarak kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan yavaş piroliz işlemi sonucunda bio-oil ve charın yanında, ikincil bozunmalar sonucunda gaz ürünler de elde edilmektedir. Oldukça geniş ürün dağılımı nedeniyle günümüzde yavaş pirolize olan ilgi de artmıştır. Sıcaklığın, ısıtma hızı ve alıkonma süresi, yavaş piroliz için oldukça önemli parametrelerdir [23, 37].

Pütün A.E.,ve arkadaşları geri beslemeli tubular reaktörde *Euphorbia rigida*, ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) ve fındık kabuğunun (*Corylus avellana*) pirolizini çalışmışlar, her üçünün de yenilenebilir enerji kaynağı ve kimyasal besleme olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışmada, piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz verimi ve bio-oil'in kimyasal bileşimine etkileri araştırılmıştır. En yüksek bio-oil verimi, 823K sıcaklıkta, 7°C/dk ısınma hızında, N₂ atmosferinde, ayçiçeğinden elde edilmiştir. Ancak optimum

koşullarda bu değer *Euphorbia rigida* (%31,5) ile karşılaştırılabilir. Son sıcaklık 673K'den 823K'e ulaştığında ayçiçeğinden elde edilen bio-oil verimi %26,4'e yükselirken, *Euphorbia rigida*'dan elde edilen %30,8'e yükselmiştir. Piroliz ürünlerinin elementel analizleri HPSEC ve ¹H-NMR spektroskopisi ile yapılmış, son günlerde kullanılan taşıt yakıtları ile distilasyon sonucu karşılaştırılmıştır. Bio-oil'in alt fraksiyonlarındaki pentan, hidrokarbon içeriğinin belirlenmesi için gaz kromatografi ile analiz edilmiştir. *Euphorbia rigida*, ayçiçeği ve fındık kabuğundan elde edilen bio-oillerin kimyasal yapılarının oldukça yakın olduğu görülmüştür [52].

Karaosmanoğlu ve arkadaşları kolza bitkisinin sap ve saman kısımlarının 350, 450, 550 ve 650°C'da borsal reaktörde, 10°C/dk ve 30°C/dk ısıtma hızlarında yavaş pirolizini araştırmışlar, maksimum sıvı ürünü 30°C/dk ısıtma hızında 650°C'da elde etmişlerdir. Sıvı ürünün kimyasal karakterizasyonu, biyokütleden elde edilen bio-oilin yakıt olarak kullanılabilceğini göstermiştir [45].

Pütün ve arkadaşları tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise, pamuk atıklarının ve sapsarının sabit yataklı borsal reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının ve sürükleyici gazın piroliz ürünleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Isıtma hızının 7°C/dk olduğu durumda, en yüksek sıvı ürün verimini 550°C'da elde etmişlerdir. Elde edilen piroliz sıvı ürününün elementel analiz, GC, IR ve ¹H NMR spektroskopisi ile yapısı aydınlatılmıştır [53].

4.7. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Biyokütlenin yapısındaki temel bileşenler lignin, selüloz ve hemiselülozdur. Ligninin; selüloz ve hemiselüloz ile karşılaştırıldığında daha geniş bir sıcaklık aralığında bozunduğu görülmektedir. Selüloz ve hemiselüloz ise daha dar sıcaklık aralığında daha hızlı bozunmaktadır. Bundan dolayı lignin, piroliz boyunca ısı kararlılığına sahiptir. Bu bileşenlerin bozunma hızları ve miktarları, reaktör sıcaklığı, biyokütle ısıtma hızı gibi proses parametrelerine bağlıdır [14].

Pirolizi etkileyen faktörler; ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, alıkonma süresi, parçacık boyutu, katalizör kullanımı ve piroliz ortamı olarak sıralanabilir.

4.7.1. Isıtma hızı

Pirolizde sıvı veriminde önemli bir parametre de ısıtma hızıdır. Genellikle hızlı ısıtma hızlarında daha yüksek verime ulaşılmıştır. Literatürde, sıcaklık, partikül boyutu, alıkonma süresi gibi piroliz parametrelerinin ürün dağılımına etkisi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Isıtma hızının etkisi ise tam olarak tanımlanmamıştır [54]. Hızlı ısıtma hızı 10^3 ile 10^5 °C/s 'dir. Ancak bu hızlarda yapılan çalışma çok azdır. Selülozik maddelerin pirolizinde, yavaş ısıtma hızlarında, katı ürün oluşumu artmaktadır. Isıtma hızının artması ile sıvı ürün miktarı artmaktadır [13]. Uzun alıkonma zamanları, düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda ise katı ürün verimi maksimum olmaktadır [55].

Pütün A.E. ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada fıstık kabuğunun farklı ısıtma hızlarında, azot akış hızının $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ olduğu durumda, 773K sıcaklıkta 5-100-300-500 ve $700^\circ\text{C}/\text{min}$ ısıtma hızlarında pirolizi incelenmiştir. Isıtma hızının ürün dağılımında önemli bir parametre olduğu ve ısıtma hızının artmasıyla katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ürün veriminin $300^\circ\text{C}/\text{min}$ 'ya kadar arttığı daha sonra ise gaz oluşumunun artmasıyla azalma gösterdiği görülmüştür. Bunun nedenini, yüksek ısıtma hızlarında gazlaşma reaksiyonlarının daha baskın olması ve katranın bozunmasıyla oluşan uçucuların da artmasıyla sıvı ürün veriminin azalması ile gaz ürün veriminin artması şeklinde açıklamak mümkündür [56].

Isıtma hızının piroliz ürünleri üzerine etkisini anlayabilmek için, 0,6-0,85 mm. partikül boyutundaki bittim bitkisi tohumunun, azot ortamında, $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında yapılan pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün veriminin $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında yapılabileceğine göre ağırlıkça %25 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Piroliz işlemi sırasında ısıtma hızının artması, kütle ve ısı transferindeki sınırlamaları ortadan kaldırarak sıvı ürünün maksimuma ulaşmasına neden olmaktadır. Isıtma hızı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ürün veriminin ise arttığı gözlemlenmiştir. Bunu destekleyen bir başka çalışmada da çam

kabuğunun sabit yataklı reaktörde 7 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında farklı sıcaklıklarda pirolizi incelenmiş, ısıtma hızının artması ile sıvı ürün veriminin arttığı, katı ürünün ise azaldığı tespit edilmiştir [57,58].

Esparto yeşillikleri Fas'ta yetişen bir çimensi bitkidir. Espartonun sabit yataklı reaktörde 400 ile 700°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda 50-150-250°/min ısıtma hızlarında pirolizi çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, yine sıcaklık ve ısıtma hızı arttıkça, katı ürün veriminin azaldığı görülmüştür. Tüm sıcaklıklar için, ısıtma hızı arttığında elde edilen sıvı ürün verimi düşük ısıtma hızlarına göre daha yüksek olmuştur. Gaz ürün dönüşümünün ise ısıtma hızı arttıkça bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir [54].

Koçkar O.M. ve Onay Ö. İse, sabit yataklı reaktörde, Brassica Napus L. pirolizini incelemişlerdir. Kolza örneğine yavaş ve hızlı piroliz deneyleri uygulanmıştır. Bunun için iki ayrı reaktör kullanılmıştır. Sabit yataklı Heinze reaktöründe 550⁰ C'da, +0.6-1.8mm partikül büyüklüğünde ve 100cm³ /dk N₂ akış hızında en yüksek sıvı ürün verimi % 51,7 olarak bulunmuştur. İyi sürükleyici sabit yatak reaktöründe yapılan çalışmalarda 300⁰C/dk ısıtma hızında en yüksek sıvı ürün verimi %68 olarak tespit edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı üründe yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar, kolzadan elde edilen yağın yenilebilir bir yakıt ve kimyasal besleme olarak kullanılabileceğini göstermiştir [59].

4.7.2. Partikül boyutu

Partikül boyutu, piroliz ürün dağılımını etkileyen en önemli parametrelerden birisi olarak bilinmektedir. Çünkü partikül boyutu piroliz reaktörü içerisindeki yakıtın yanma hızını etkilemektedir. Partikül boyutunun büyümesi, ısıtma hızını azaltarak char ürün veriminin artmasına neden olmaktadır. Küçük partikül boyutlarında çalışıldığı zaman ise, uçucuların reaktörde alıkonma süreleri artmakta buna bağlı olarak da hidrokarbonların parçalanması ile oluşan hidrojen miktarı artmaktadır. O halde, küçük parçacık boyutundaki biyokütle örneklerinin pirolizinde sıvı ürün oluşumunun, büyük parçacık boyutundaki biyokütle

örneklerinin pirolizinde ise katı ürün oluşumunun maksimum olduğunu söylemek mümkündür [20].

Yapılan çalışmalar, partikül boyutunun kendi başına değil, parçacığın ısınma hızı ile birlikte bir etki yapabileceğini göstermektedir. Tek başına partikül boyutunun değişimi ürün verimlerini çok fazla etkilememektedir. Piroliz işlemi sırasında, büyük partikül boyutundaki biyokütle örnekleri daha yavaş ısınacaktır ve bu nedenle ortalama partikül sıcaklıkları daha düşük olacak, daha az miktarda uçucular oluşacaktır. Bu durum, sıvı ürün veriminin daha az olmasına neden olabilmektedir [60,61].

Parçacık boyutunun etkisi ile ilgili literatürde yapılmış bir çok çalışma bulunmaktadır. Uzun B. ve arkadaşları, soya kabuğunun 300°C/dk ısıtma hızında, sürükleyici gaz olarak azotun kullanıldığı ortamda, farklı partikül boyutundaki örneklerine uygulanan piroliz işlemi sonucu, piroliz ürün dağılımında önemli bir değişim olmadığını görmüşler ve ürün dağılımının, özellikle, sıcaklığa bağlı olarak değiştiği, partikül boyutuna ise daha az oranda bağlı olduğu sonucuna varmışlardır [61].

Pütün A. E ve arkadaşlarının pirinç sapları ile yapmış oldukları 5°C/dk ısıtma hızındaki yavaş piroliz çalışması sonucunda, $0,425 < D_p < 0,85$ mm. arasında değişen altı farklı partikül boyutunun piroliz sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemişler ve partikül boyutunun ürün dağılımı üzerine önemli bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir [62].

Parçacık boyutunun etkisi yanında hammaddenin uzunluğunun piroliz verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hammaddenin uzunluğunun 0.5 -1 cm arasında değiştiği durumlarda ürün dağılımına uzunluğun bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Parçacık boyutu 0.5-0.9mm aralığında değişen çam kabuklarının 765°C 'deki pirolizinde, artan parçacık boyutuna bağlı olarak katı ve sıvı ürün verimlerinde fazla etki yapmadığı, gaz ürünlerde ise çok az verim artışına neden olduğu fakat sıvı ürün bileşimine etkisinin olmadığı görülmüştür [63].

Ateş ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada da, susam sapı biyokütle örneğinin sabit yataklı reaktörde 400 ve 700°C sıcaklık aralığındaki pirolizi incelenmiştir. Farklı parametrelerin piroliz üzerine etkisi araştırılmıştır. 0,224 ve 1,8mm. parçacık boyutundaki biyokütle örnekleri ile yapılan çalışmalar

sonucunda, parçacık boyutunun ürün dağılımı üzerine etkisinin ihmal edilebileceği vurgulanmıştır [64].

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

4.7.3. Sıcaklık etkisi

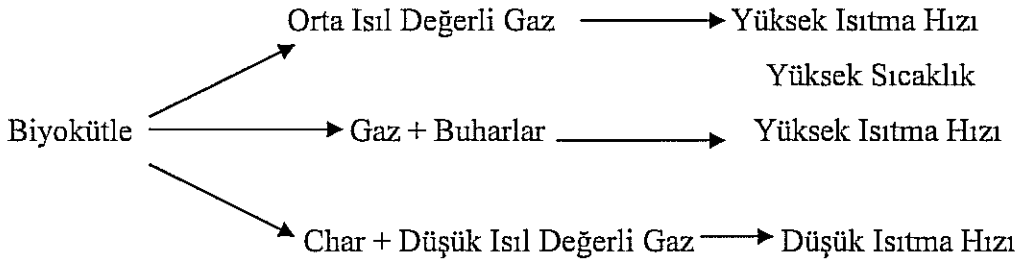
Yüksek piroliz sıcaklıkları, katranın yapısındaki ısıl parçalanmalar ile, sıvı ürün veriminin azalmasına gaz ürün veriminin ise artmasına neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çevre ile parçacıklar arasındaki sıcaklık farkı yüksek olduğu için ısıtma hızı da yüksektir, buna bağlı olarak da hızlı ısınma ile char ürün verimi azalmaktadır. Sıcaklıkların yüksek olması ile, gaz ürünler içindeki hidrokarbonlar parçalanmakta, hidrojenin ve gaz ürünlerin oluşumu söz konusu olmaktadır [20].

Pirolizde, reaksiyon sıcaklığı ve reaktör sıcaklığını ayırt etmek önemlidir. Isı transferini sağlayan sıcaklık değişiminin olması için reaktör sıcaklığının çok daha yüksek olması gereklidir. Odunun hızlı pirolizinde, düşük reaksiyon sürelerinde, sıvı ürün veriminin en az %50 olması için, en düşük sıcaklık ortalama 435°C'dir. Birçok odunsal biyokütle için sıcaklığın, maksimum üretilen ürün üzerine etkisi en iyi 500-520°C 'da yapılan çalışmalarda anlaşılmıştır. Diğer tarım ürünleri için maksimum ürün veriminin olduğu bu sıcaklık farklı olabilmektedir. Sıcaklığın, üretilen yakıtın kalitesi üzerine etkisi tam olarak anlaşılamamıştır. Waterloo Üniversitesi tarafından yapılan çalışma kimyasal ürünler üzerine, kül, DP (polimerizasyon derecesi), ısıtma hızı ve reaktör sıcaklığının etkisini göstermektedir. İkincil gaz\buhar faz ilişkisi, yakıt bio-oil'in kalitesinin tanımlanması için oldukça önemlidir. Uzatılmış alıkonma sürelerinde (>1s.), biyokütlenin yapısında bulunan ligninden türemiş fraksiyonlar daha homojen sıvı üretebilmek için, daha hızlı depolimerize olabilirler. Bio-oil'in kalitesi ayrıca reaktör tasarımı ile de ilgili bir durumdur [14].

Şekil 4.5’de başlıca piroliz yöntemlerinin basitleştirilmiş bir gösterimi verilmiştir. Yüksek sıcaklıklar ve yüksek ısıtma hızlarında, orta ısı değerli gaz temel üründür.

Literatürde farklı biyokütle örneklerinin pirolizine sıcaklığın etkisini incelemek üzere yapılmış bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda elde edilen veriler, sıcaklık artışının katı ürün verimini azalttığını, gaz ürün verimini ise arttırdığını göstermiştir. Sıvı ürün verimi ise belli bir sıcaklığa kadar artmış, daha sonra ise meydana gelen ikincil tepkimeler sonucu gaz ürün veriminin artması ile azalma göstermiştir. Her biyokütle için maksimum sıvı ürünün elde edildiği sıcaklık farklıdır. Örneğin, zeytin küspesi ile yapılan piroliz çalışmasında sıvı ürün verimi 600°C’da, pamuk saplarının 7°C/dk ısıtma hızında pirolizi sonucu elde edilen verim 550°C’da, pirinç samanının 553K- 753K’de, 10K/dk pirolizi sonucu ise elde edilen sıvı ürün ise 693K’da maksimum olarak elde edilmiştir [53, 65, 66].

Piroliz işleminde sıcaklığın artması sonucu gaz ürün verimindeki artışı, reaktörün içindeki piroliz buharlarının ikincil reaksiyonları ile açıklamak mümkündür. Sıcaklığın artması ile, biyokütlede daha büyük birincil bozunmalar meydana gelmekte ya da char atığında ikincil bozunmalar oluşmakta bu da char ürün veriminde azalmaya neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda charda oluşan bu ikincil bozulmalar, sıcaklığın artmasına paralel olarak, gaz ürün veriminin artmasına da katkıda bulunmaktadır [53].



Şekil 4.5. Biyokütle Piroliz Yöntemleri [1]

Yüksek sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemlerinde H₂, CO, CH₄ gibi gaz ürünler elde edilmektedir. Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaşması ile gaz ürün veriminin arttığı gözlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde ise sıvı ürün verimi artmaktadır. İşlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında da doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve H/C oranları azalmaktadır [53, 67].

J.M.Encinar ve arkadaşları *Cynara cardunculus L.*'nin sabit yataklı bir reaktörde pirolizi sonucu ürün dağılımını incelemişlerdir. 300°C ile 800°C arasında 0,4-2mm partikül büyüklüğünde, 2,5 ve 10g örnek ağırlıklarında ve 100 ile 300 cm³/dk azot akış hızlarında çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Deneyler izotermal koşullarda yapılmıştır. Partikül büyüklüğü, azot akış hızı ve başlangıçtaki örnek ağırlığının bu çalışmadaki koşullara çok bir etkisi az iken, sıcaklığın önemli bir faktör olduğu görülmüştür. Sıcaklıktaki kararsızlığın artışı, karışımın karbon içeriğinin, gaz üretimine olan eğilimin ve kül yüzdesinin artmasına neden olmuştur. Diğer taraftan, sıcaklıktaki artışla beraber, uçucu madde ve katı ürün miktarının azaldığı tesbit edilmiştir. H₂, CH₄, CO ve CO₂ gazları elde edilen ana gazlardır. Gaz kompozisyonu ve elementel analizi sonucu, katı ve gaz fazlar için uygun sıcaklık değerine karar verilmiştir. Buna göre, kömürün niteliği açısından 600⁰C ve 700⁰C arasındaki sıcaklıkta pirolizin yapılması gerektiği sonucunu vermiştir [68].

Demirbaş A. zeytin kabuğu, mısır ve çay atıklarının 950-1250K' de silindirik reaktörde pirolizini incelemiştir. Bu çalışmada, deneysel olarak kullanılan farklı tarımsal atıklarda, kimyasal işlem sırasındaki sıcaklığın, partikül büyüklüğünün, lignin ve inorganik madde içeriklerinin char verimi ve reaktivite üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığı yükseltildiğinde char verimi azalmıştır. Örneklerin partikül büyüklükleri arttırıldığında ise char veriminin arttığı görülmüştür. Yüksek sıcaklık ve daha küçük partiküller ısınma hızının artması sonucu, char veriminin düşmesine neden olmuştur. Zeytin kabuğundaki yüksek lignin içeriği nedeniyle mısıra göre daha fazla char verimi elde edilmiştir. Zeytin kabuğundan elde edilen charın gazlaştırmada, kül içeriğinin daha fazla

olması nedeniyle, mısırdan elde edilene göre daha reaktif olduğuda bu çalışmada görülmüştür [69].

Bir başka çalışmada ise, odunsu biyokütle/kömür karışımlarının 200°C ve 1400°C sıcaklıkları arasında hem yavaş hem de hızlı ısıtma hızlarındaki pirolitik davranışları araştırılmıştır. Karşılaştırmalı araştırmalar sonucunda elde edilen sonuçlar karışımların pirolitik karakteristiklerinin ana materyalle aynı özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Böylece, inert koşullar (oksitleme yok) altında iki yakıt hiçbir kimyasal etkileşim olmaksızın birbirlerinden bağımsız olarak ısıl dönüşüm geçirmektedirler. Temel piroliz ürünlerinin verimi (örneğin uçucular ve char) karışımdaki kömür ve odunsu biyokütlenin yüzdeleri ile doğru orantılıdır. Ayrıca, bu çalışmada, karışım numunelerinden elde edilen gaz ürünlerinin kompozisyonlarının bile ana yakıtların bileşimi ile doğru orantılı olduğu gösterilmiştir. Bu bulgular, odunsu biyokütle / kömür karışımlarının yanma sistemlerindeki davranışlarını tahmin etme ve anlamaya yardımcı olabilmektedir [70].

Apaydın ve arkadaşları ise, antep fıstığı kabuğunun atmosferik basınçta, sabit yataklı reaktörde 300, 400, 500, 550 ve 700°C sıcaklıklarda yavaş pirolizini yapmışlar ve sıcaklığın ürün verimi ve bileşimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Sıcaklık artışı ile katı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin arttığı, sıvı ürün veriminin ise maksimuma ulaştıktan sonra azalma gösterdiği gözlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimini %20,5 oranında 500-550°C sıcaklık aralığında elde etmişlerdir. Elde edilen yağın ve katı ürünün karakterizasyonu sonucunda antep fıstığı kabuğunun geleneksel yakıtlarla benzerlik gösterdiği sonucuna varılmıştır [71].

4.7.4. Piroliz ortamı

Biyokütle pirolizi; normal, sürükleyici gaz, su buharı ve hidrojen ortamlarında yapılmaktadır. Farklı ortamların kullanılması ile ürünlerin kalitesi ve miktarları değişmektedir [72].

Pirolizden elde edilen katı ürün üzerinde bulunan anorganik maddeler, piroliz sırasında karbonlaşma tepkimelerini ve dehidratasyonu hızlandırmaktadır.

Dolayısıyla aktif karbon artışı ile daha düşük miktarda sıvı ürün elde edilmektedir. Sürükleyici gaz ortamında yapılan pirolizlerde sürükleyici gaz olarak N₂, He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır. Sıvı ürünü veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın birincil piroliz ürünleri hızla ortamdan uzaklaştırılıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlemesi ve dolayısıyla kütle aktarım sınırlamasının ortadan kaldırılmasıdır [73].

Yapılan bir çalışmada dört farklı pirinç dış yaprağının hava, oksijen ve azot atmosferlerinde üç farklı ısıtma hızındaki (10, 20 ve 50 °C/dak) termogravimetrik davranışları incelenmiştir. 700°C'de, aktif ve pasif bölgelerdeki ısıl bozunurluğu, başlangıç bozunma sıcaklığı ve kalıntı ağırlığı tespit edilmiştir. Bu ısıl bozunma indisleri; ısıtma hızına, uygulandığı atmosfere, pirinç dış yapraklarının içerdiği inorganik maddelere ve kimyasal bileşime bağlıdır. Isıtma hızı artırıldığında, başlangıç bozunma sıcaklığı azalırken, hem bozunma hızı hem de 700°C'deki kalıntı miktarı artmaktadır. Pirinç dış yapraklarının selülozik içeriği ne kadar yüksek olursa ısıl bozunma hızı ve başlangıç bozunma sıcaklığı da o kadar yüksek olur. Ayrıca, pirinç dış yapraklarındaki yüksek kül içeriği 700°C'deki kalıntı miktarının da artmasına neden olmaktadır. Aktif bölgedeki bozunma hızı oksijen varlığında, hava ve azot varlığındakine oranla daha yüksektir. Hava ve oksijen atmosferlerinin oksidatif atmosferlerine kıyasla azot atmosferindeki kalıntı miktarının da daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Hava ve oksijen ortamlarındaki pirinç dış yapraklarının 700 °C'deki kalıntı miktarlarının başlangıç kül içeriğinden daha düşük olduğu ve azalan kül değerlerinin hava için %2,95'den % 13,10'a değiştiği, oksijen ortamında ise %4,20'den %17,05'e değiştiği belirlenmiştir [74].

Açıkgöz ve arkadaşları; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül büyüklüğü ve sürüklenme gazı akış hızı parametrelerinin piroliz ürün verimi ve ürün kompozisyonu üzerinde etkilerini belirlemek amacıyla keten tohumu ile sabit-yataklı hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda maksimum yağ (yakıt) veriminin, 550 °C piroliz sıcaklığında, partikül büyüklüğünün 0,6mm < d_p< 1,8mm olduğu aralıkta, 300 °C/dak ısıtma hızında ve 100 cm³/dak sürüklenme gazı akış hızında (N₂), %57,7 olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen piroliz ürünleri; elementel analiz

ve çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Yağ üzerinde yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar; 38,35 MJ/kg ısı değere ve $CH_{1.64}O_{0.11}N_{0.03}$ basit formüle sahip olan yağın yenilenebilir bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermektedir [75].

Pütün ve arkadaşları soya küspesinin üç farklı atmosferde pirolizini incelemiştir. Statik ortamda yapılan piroliz çalışmaları ile sıcaklığın ve partikül boyutunun etkisi araştırılmış, azot ve su buharı ortamlarının etkisi incelenmiştir. $0,850 < D_p < 1,250$ mm parçacık boyutunda, 550°C sıcaklıkta, 200 cm³/ dk. azot akış hızında yapılan deneyler sonucunda sıvı ürün verimi % 33,78 olarak elde edilirken, 1.3 cm/s subuharı hızında sıvı ürün için %42,79 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin kromatografik ve spektroskopik analizleri yapılarak yapıları incelenmiştir. Yapılan analizler ve elde edilen H/C oranı biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin yakıtlarla benzer olduğunu göstermiştir [76].

Hidrojen atmosferlerinde yapılan pirolize “Hidropiroliz” denilmektedir. Hidropiroliz sonucu ürün verimi ve oluşan düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların, yani uçucuların, oranları artmaktadır. Hidrojen ortamında, organik bileşikler ve birincil ürünler katı ürünler daha hızlı bozulmaktadır. Hidropiroliz ortamında yeniden polimerleşme en aza inmekte ve oluşan serbest radikaller hidrojenlenerek kararlı hale gelmektedir [77].

Pütün A.E., Pütün E. ve Gerçel *Euphorbia rigida* nın iyi sürükleyici sabit yataklı borusal reaktörde hidropirolizini yapmışlardır. Bu çalışma ile, ekstrakte edilen *Euphorbia rigida* örneğinin yenilebilir yakıt ve kimyasal besleme olarak uygun bir kaynak olabilirliği araştırılmıştır. Hidropiroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının hidropiroliz ürünleri ve kimyasal bileşimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, 550°C hidropiroliz sıcaklığında 100°C/dk ısıtma hızında, 150 bar hidrojen basıncı ve 5 dm³/dk hidrojen akış hızında en yüksek bio-oil verimi %39,8 olarak bulunmuştur. Nükleer manyetik rezonans (¹ H-NMR) tekniği ile bio-oilin elementel analizi yapılmıştır [78].

4.7.5. Katalizör

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülebilmektedir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdaki uzaklaştırılması ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir.

Biyokütlenin katalitik pirolizi ile ilgili çalışmalara bakıldığında, katalizörün sıvı ürün verimi ve dağılımını doğrudan etkilediği görülmektedir. Piroliz işlemlerinde, nikel dolomit ve alkali, toprak alkali ve geçiş metali tuzları katalizör olarak kullanılabilir. En yaygın olarak kullanılan katalizörler, alkali metal karbonatları ve boraktır. Bazı çalışmalarda Na, Li ve K karbonatlarının sıvı ürüne göre, daha çok gaz ürün verimini ve piroliz dönüşümünü arttırdığı, sıvı ürün verimini ise TiO_2 , $ZnCl_2$, $AlCl_3$, ZnO ve Fe_2O_3 katalizörlerinin arttırdığı saptanmıştır [79].

Literatürde katalizör kullanılarak yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Odunun sıvılaştırılması üzerine asit ($HCOOH$) ve alkali (Na_2CO_3 ve K_2CO_3) katalizörlerin etkisinin incelendiği bir çalışmada, odundan hazırlanan sulu çamurun sıvılaştırılmasına asit katalizörün gerek sıvı ürün verimi, gerekse yağdaki karbon yüzdesi yönünden diğer alkali katalizörlere göre daha etkili olduğu saptanmıştır [80].

Yılğın ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, sulu formik asit ortamında ($HCOOH$) kavak odununun sıvılaştırılmasında temel parametre olarak katalizör miktarı (Na_2CO_3) ve sıcaklık göz önüne alınarak incelenmiştir.

Sıvılaştırma üzerine katalizör miktarının etkisinin $250^{\circ}C$ sıcaklık ve 2 saat'lik sıvılaştırma süresi için araştırıldığı deneylerde, yağ veriminin katalizör miktarındaki ilave artış ile artmadığı ve katı madde miktarının katalizörsüz deneylerden daha az olduğu bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda (220 , 250 , 270 ve $300^{\circ}C$) yürütülen deneylerde, yağ verimi ve reaksiyonda oluşan gaz miktarı

sıcaklığın artması ile artarken katı ürün miktarının sıcaklık ile kararlı bir şekilde azaldığı görülmüştür [81].

Çay atığının katalitik pirolizinde ise, biyokütle örnekleri 700°C'da katalizörlü ve katalizörsüz olarak pirolize tabi tutulmuş, ağırlıkça % 10 Na₂CO₃ K₂CO₃ ve ZnCl₂ katkısı ile sıvı ürün veriminin arttığı, katalizör miktarı %10'dan %70'e çıkarıldığında ise sıvı ürün veriminde azalma olduğu belirlenmiştir [79].

Ateş ve arkadaşları tarafından yürütülen bir diğer çalışmada ise hem statik hem de su buharı ortamında *E. Rigida*'nın sabit yataklı Heinze reaktöründe katalitik pirolizi incelenmiştir. Katalizör olarak Co-Mo katalizörü farklı oranlarda kullanılmıştır. Her iki ortamda da, katalizörün sıvı ürün veriminin, artan katalizör yüzdelere paralel olarak arttırdığı gözlenmiştir. Katalizör olumlu etkisini gaz ürün verimini kısıtlayıp sıvı ürün verimini artırma yönünde göstermiştir [82].

Buna paralel olarak aynı grup tarafından *E. Rigida*'nın 550°C'da 7°C/dk ısıtma hızında sabit yataklı reaktörde, üç farklı katalizör ile pirolizi incelenmiştir. Sırasıyla Criterion-534, aktive edilmiş alümina ve doğal zeolit kullanılarak yapılan yavaş piroliz çalışmalarında, katalizörün sıvı ürün verimini arttırdığı görülmüştür [83].

Ateş ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, *E. Rigida* ve susam sapının sabit yataklı reaktörde DHC-32 ve HC-K 1,3Q katalizörleri ile katalitik pirolizi incelenmiştir. Ağırlıkça %5, 10 ve 20 oranlarındaki katalizör ilavesi ile 500 ve 750°C sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve katalizörsüz ortamda yapılan deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, 500°C sıcaklıkta katalizörsüz piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin, her iki biyokütle için de katalitik piroliz sonucunda arttığı görülmüştür. Katalitik deneyler katalitik olmayan deneylerle karşılaştırıldığında, sıcaklığın 750°C'a artmasıyla, sıvı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin ise arttığı gözlenmiştir [84].

Chen G. ve arkadaşları biyokütleden hidrojen eldesi amacıyla, pirinç sapı ve talaş biyokütle örneklerinin farklı katalizörler kullanarak pirolizini incelemiştir. Katalitik ve katalitik olmayan piroliz sonuçları karşılaştırıldığında, katalitik piroliz sonucunda hidrojen zengin gaz ürün elde edilebileceğini vurgulamışlardır [85].

Hernandez ve arkadaşları ise, yüksek yoğunluklu polietilen malzemenin akışkan yataklı reaktörde ağırlıkça %20 oranında HZSM-5 veya HUSY katalizörleri ekleyerek katalitik pirolizini incelemişler ve yoğunlaşabilen bileşenlerin bileşiminin katalizörsüz ve katalizörlü ortamlarda oldukça farklı olduğunu görmüşlerdir. Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün yapısının C₁₀-C₄₀ karbon dağılımındaki parafinlerden oluştuğu, aromatik yapıların olmadığı saptanmıştır. Ancak az miktarda eklenen zeolit (HZSM-5 veya HUSY) katalizörlerinin, sıvı üründeki doymuş ve doymamış hidrokarbonlarda önemli ölçüde azalmaya neden olduğu, aromatiklerin ve dallanmış yapıdaki parafinlerin oluşumunu ise pozitif yönde etkilediği saptanmıştır [86].

5- DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmalarda, ülkemizde de bol miktarda yetiştirilen buğday, arpa, yulaf gibi bitkilerin endüstriyel açıdan kullanımı bulunmayan ve tamamen atıklarından oluşan saman kısımları ve tanelerinden besin amaçlı yararlanılan mısır bitkisinin koçanı, biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir. Bu biyokütle kaynaklarından petrol eşdeğeri sentetik sıvı ürün elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, biyokütle örneklerine ısıl dönüşüm yöntemlerinden piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri yapılarak petrol eşdeğerliliğinin belirlenmesi ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

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

Daha sonra, hammaddenin sabit yataklı Heinze reaktöründe katalizörsüz ve katalizörlü ortamlarda 300, 400, 500, 600, 700 ve 800°C farklı sıcaklıklarda yavaş ısıtma hızında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanılmadan ve katalizör kullanılarak yapılan deneyler sonucunda katalizörün ürün verimi ve sıvı ürünün yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Katalizör olarak, biyokütlenin ağırlıkça %10'u kadar, önceden aktiflenip desikatörde bekletilmiş olan alümina kullanılmıştır.

Çalışmalarda, özellikle farklı sıcaklıkların ve katalizörün, piroliz ürün dağılımı ve yapısı üzerine etkisi belirlenmiş ve en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış, ısıl değerleri belirlenmiş, FTIR ve ¹H-NMR spektrumları ve GC-MS kromatogramları alınmıştır.

Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi ile pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları ayrılmış, verimleri hesaplanmıştır. Pentanda çözünen kısımların n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatogramları alınarak karbon dağılımları belirlenmiştir.

5.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan buğday samanı, arpa samanı, yulaf samanı ve mısır koçanı biyokütle örnekleri, Edirne ilimizden temin edilmiştir. Bitkiler, laboratuarda kurumaya bırakılmış, daha sonra öğütülerek ortalama partikül boyutuna getirilmiş ve stoklanmıştır.

5.1.1. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örneklerden saat camının üzerine %0,2 duyarlılıkla bir miktar alınarak, $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ' ye ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [87].

$$\text{Nem}(\%) = [(g_1 - g_2) / g_2] * 100 \quad (5.1)$$

Burada;

g_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

g_2 : Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

5.1.2. Kül miktarı tayini

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

kapağı ile hammaddelerin birlikte tartımlarından kroze+kapak ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Daha sonra, kroze içindeki örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Örneğin alev almaması için ısıtma işlemi yavaş olmalı ve yakılan örnek hava almamalıdır. Fırın sıcaklığı 580-600°C arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem yarım saat ara ile, iki tartım arasındaki fark 0,2 mg. oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [88]

$$\text{Kül(\%)} = (g_1/g_2) * 100 \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 : Kül ağırlığı (g)

g_2 : Kuru örneğin ağırlığı (g)

5.1.3. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkla yaklaşık 1g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20°C'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Soğutma işleminin 15 dakikayı geçmemesine dikkat edilmelidir. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [89].

$$\text{Uçucu madde miktarı(\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] - M * 100 \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte;

g_1 : Kullanılan örneğin ağırlığı (g)

g_2 : Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M: Kullanılan örneğin nem yüzdesi

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

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (5.4)$$

5.1.4. Ekstrakte edilenlerin miktar tayini

Kurutulmuş olan örnekten bir miktar tartılır (g_0) ve hacimce 2:1 oranında hazırlanmış olan benzen/etanol karışımı ile sabit sıcaklıkta, yaklaşık 3 saat süreyle Soxhlet ekstraksiyon sistemi ile ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sonunda geriye kalan örnek havada kurutulduktan sonra, sıcaklığı 105-110°C aralığındaki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilir. Sabit tartıma gelen örnek desikatörde soğutulduktan sonra tartılarak (g_1) ekstrakte edilenlerin miktarı, aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır [90].

$$\text{Ekstrakte edilenler}(\%) = (g_0 - g_1) / g_0 * 100 \quad (5.6)$$

Burada;

g_0 : Başlangıçta alınan örnek ağırlığı (g)

g_1 : Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlık (g)

5.1.5. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstrakte edilenlerin analizi sonucu geriye kalan örnekten bir miktar alınarak (g_1) bir erlenin içerisine konular ve üzerine 150ml. NaOH çözeltisi (20g/l) eklenerek su banyosunda 3,5 saat süreyle ısıtılır. Filtre edildikten sonra hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar yıkanır ve sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Sabit tartıma gelen örnek desikatörde soğutulduktan sonra tartılır (g_2) ve hemiselüloz miktarı eşitlikten bulunur [90].

$$\text{Hemiselüloz miktarı}(\%) = [(g_1 - g_2) / g_0] * 100 \quad (5.7)$$

Bu eşitlikte;

g_0 = Başlangıçta alınan örnek ağırlığı (g)

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

g_2 = Kurutulduktan sonraki ağırlık (g)

5.1.6. Lignin miktar tayini

Ektrakte edilenler deneyi sonunda geriye kalan artıktan 1g. alınarak önceden tartımı alınmış bir erlenin içerisine konulur ve sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Desikatörde soğutulan örnek tartılır (g_3). Örnek, üzerine 30 ml. %72'lik sülfürik asit ilave edilerek, 8-15°C'da 24 saat süreyle bekletilir. Daha sonra, başka bir erlene transfer edilerek 300 ml saf su ile seyreltilir ve su banyosunda 1 saat süre ile ısıtılır. Soğuduktan ve süzöldükten sonra, süzgeç kağıdında geriye kalan tortu, süzöntüde hiç sülfat iyonu kalmayınca kadar yıkanır. (Sülfat iyonu varlığı %10'luk baryum klorür çözeltisi ile kontrol edilir). Süzgeç kağıdında geriye kalan örnek, sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, desikatörde oda sıcaklığında soğutulur ve tartılır (g_4). Örnekteki lignin miktarı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır [90].

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = [g_4 * (1 - \text{Ekstrakte edilenler})] / g_3 * 100 \quad (5.8)$$

Burada;

g_3 = Ekstrakte edilenler deneyi sonunda kalan artıktan alınan örnek miktarı (g)

g_4 = Kurutulduktan sonraki ağırlık (g)

5.1.7. Selüloz miktar tayini

Selüloz miktarı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmaktadır [90].

$$\text{Selüloz miktarı} = 100 - (\text{Ekstrakte edilenler} + \text{Hemiselüloz} + \text{Selüloz} + \text{Lignin}) \quad (5.9)$$

5.1.8. Hammaddenin elementel analizi

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

5.1.9. Hammaddenin ısı değerin belirlenmesi

Hammaddenin ısı değeri Anadolu Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 cihazında belirlenen azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarları kullanılarak Dulong formülü yardımıyla hesaplanmıştır [91].

$$\text{Kalorifik değer (Mj/kg)} = 33,83 \times C + 144,3 \times (H - O/8) + 9,42 \times S \quad (5.10)$$

5.2. Kullanılan Katalizör

Deneysel çalışmalarda katalizör olarak, aktive edilmiş alümina kullanılmıştır.

Alümina, ana komponenti alüminyum oksit (Al_2O_3) olan maddeler topluluğudur. Pek çok farklı hidrat ve bu oksidin çeşitli saflık derecelerindeki karışımları aktive edilmiş alümina olarak isimlendirilen adsorbanları oluşturur.

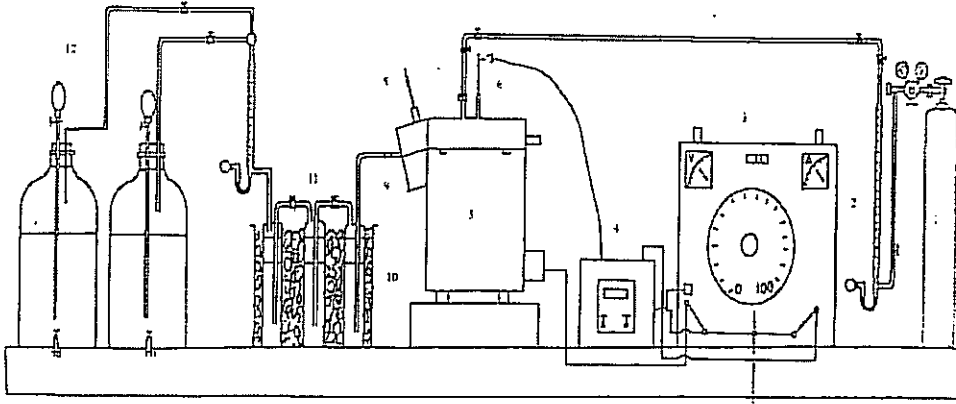
Aktive edilmiş alümina, α - alümina trihidrat ($\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) mineralinden ya da monohidrat jelinden ($\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$) hazırlanır. Yüksek sıcaklıklarda dehidratasyon reaksiyonları ve bu materyallerin yeniden kristallenmesi yer alır ve böylece farklı boyutta gözenekler oluşur. Yüzeyi silikajelden daha fazla polardır, asidik ve bazik karakterdedir. Aktive edilmiş alümina 200-300°C arası sıcaklıklarda kolayca rejenere edilebilir. Alümina, bir platin, nikel, krom oksit taşıyıcısı olduğundan, en çok, katalizör olarak kullanılmaktadır [72].

5.3. Hammaddenin Pirolizi

Piroliz çalışmaları, statik ortamda, 316 paslanmaz çelikten yapılmış 250 cm³ hacmindeki sabit yataklı Heinze reaktöründe ve bu reaktörü çevreleyen 2000 Watt gücünde, rezistanslı, izolasyonu yapılmış bir fırında gerçekleştirilmiştir. Konik ağızlı reaktör çıkış borusu, sıvı ürünün burada yoğuşmasını önlemek amacıyla 600 Watt'lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiş ve konik ağıza teflon bant sarılarak, sıvı ürün katranın yoğuşarak toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır. Piroliz deney düzeneği şekil 5.1'de verilmiştir.

Piroliz deneylerinde kullanılan hammadde, değirmende öğütölerek ortalama partiköl boyutuna getirilmiştir. Ortalama partiköl boyutundaki 10g. örnek reaktöre yerleştirilmiş, sıvı toplama kapları ile bağlantıları yapılarak, kaçakları önlemek amacıyla bağlantı yerleri teflon bant ile iyice sarılmıştır. Sıvı ürün toplama kapları, yaklaşık 0°C'de bulunan buz banyosuna yerleştirilmiştir. Daha sonra, kontrol siteminden voltaj ile, ısıtma hızı 7°C/dk. olarak ayarlanmış, çalışılacak sıcaklık set edilmiştir. Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra 30 dk. beklenerek gaz çıkışının sona ermesi sağlanmıştır. Bağlantılar sökülerek sıvı toplama kapları içinde biriken katran+su karışımı diklorometan çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve ayırma hunisi yardımıyla katran ve su birbirinden ayrılmıştır. Susuz Na₂SO₄'tan süzöldükten sonra sıvı ürünün (katran), döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılıp, miktarı belirlenmiştir. Char miktarı ise, reaktörde kalan miktar tartılarak bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Katalitik piroliz deneylerinde ise, ortalama partiköl boyutundaki örnekten 10g alınıp, ağırlıkça %10 oranında alümina katalizörü karıştırılarak pirolizi gerçekleştirilmiştir. Katalitik piroliz deneyleri, dört biyokütle örneği için de, 7°C/dk ısıtma hızında, 300, 500 ve 800°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Sabit yatak piroliz deney düzeneği

- | | | |
|---------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Azot tüpü | 5. Fırın ve reaktör | 9. Reaktör çıkış borusu |
| 2. Gaz çıkış 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 |

5.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Katalizörlü ve katalizörsüz deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış ve ayrıca elementel analizleri yapılmıştır.

5.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

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

5.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Infrared (FTIR) spektrumları

Katalizörsüz ortamda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları Anadolu Üniversitesi Bitki

İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum 2000 spektrometresinde KBr pencereler yardımıyla alınmıştır.

5.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H- NMR spektrumları

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin yapılarında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H- NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi laboratuvarında bulunan Bruker Avancell 500 MHz cihazında alınmıştır.

5.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizleri

Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerin yapılarını aydınlatmak amacıyla HP 5973 quadrupole dedektörlü HP 6890 gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Cihazda 0,25 µm kalınlıkta %5 phenyl-methyl polysiloxane (HP-5), 30 m x 0,25 mm kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak ise dakikada 1,2 ml akış hızında helyum kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 45°C’de seçilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 45°C’den 290°C’ye dakikada 5°C sıcaklık yükseltilmesiyle ulaşılmış ve bu sıcaklıkta da 10 dakika bekletilmiştir.

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

5.4.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Dört biyokütle örneğinin katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ayrılması ve pentanda çözünen kısmın karbon dağılımını belirlemek üzere n-pentan alt fraksiyonu sütun kromatografisi yöntemi ile ayrılmıştır.

Sütun kromatografi deneylerinde 60-120 mesh parçacık boyutundaki silikajel kullanılmıştır. Silikajel 600°C’de 8 saat aktive edilmiş, işlem sonunda

üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiş ve desikatörde soğutulmuştur. Kromatografi için, 40 cm. uzunluğunda, 0,2 cm iç çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun $\frac{3}{4}$ 'ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Hammaddelerden elde edilen sıvı ürünlerden 1g alınarak, bir gün süreyle 100 ml. n-pentanda bekletilmiş ve çözücüsü uzaklaştırılarak pentanda çözünen ve çözünmeyen kısmı olan asfaltın verimleri hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uzaklaştırılan kısım karıştırılarak çözünen kısım silikajel üzerine alınmış, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Pentanda çözünen kısımdan, yapısındaki alifatik fraksiyonları ayırmak amacıyla, sütundan 200ml. n-pentan çözücüsü geçirilmiştir. Böylelikle, sütundan alifatik hidrokarbonlar alınmıştır.

5.4.6. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS analizleri

Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatogramı alınarak karbon dağılımları standart dizel ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. GC-MS analizleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında bulunan Hewlett-Packard 6890 model gaz kromatografisi cihazında, taşıyıcı gaz olarak helyum ve HP5 kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. Piroliz sıvı ürünlerinin yapısını aydınlatmak amacıyla kullanılan programın aynı kullanılmış olup, sadece burada en yüksek pik alanına sahip bileşene göre bağıl alan hesabı yapılmıştır.

6- DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılan buğday samanı, arpa samanı, yulaf samanı ve mısır koçanı biyokütle örneklerini tanıtmak için kısa ve bileşen analizi sonuçları ile, elementel analiz sonuçları ve belirlenen ısı değerleri verilmiştir. Hammaddelerin özellikleri belirlendikten sonra, katalizörsüz ve katalizörlü ortamlarda yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar verilmiş, piroliz ürün verimlerine sıcaklığın ve katalizörün etkileri gösterilerek tartışılmıştır.

Ayrıca, piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları da detaylı olarak verilmiştir.

6.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri

Buğday samanı, arpa samanı, yulaf samanı ve mısır koçanı üzerinde gerçekleştirilen nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analiz sonuçları ile, hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstrakte edilenler miktar tayinlerinin sonuçları sırasıyla Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Biyokütle Örneklerinin Kısa Analiz Sonuçları

Kısa Analiz (Ağırlıkça %)	Buğday Samanı	Arpa Samanı	Yulaf Samanı	Mısır Koçanı
Uçucu Madde	74,2	73,8	75,9	76,7
Sabit Karbon	13	14,2	0,1	15,7
Kül	6,9	5,1	17,5	1,2
Nem	5,9	6,9	6,7	6,4
Partikül Boyutu (mm)	Buğday Samanı	Arpa Samanı	Yulaf Samanı	Mısır Koçanı
	0,47	0,38	0,43	0,65

Çizelge 6.2. Biyokütle Örneklerinin Bileşen Analizi Sonuçları

Bileşen Analizi (Ağırlıkça %)	Buğday Samanı	Arpa Samanı	Yulaf Samanı	Mısır Koçanı
Ekstrakte edilenler	5,5	5,5	2,2	1,9
Hemiselüloz	45,2	43,1	49,6	32,1
Selüloz	31,2	34,2	31,6	52,9
Lignin	18,1	17,2	16,6	13,1

Dört biyokütle örneği içerisinde nem ve uçucu madde miktarları birbirine çok yakın iken farklılık kül miktarlarında göze çarpmaktadır. Kül miktarı en düşük biyokütle (%1,2) mısır koçanı, en yüksek biyokütle ise (%17,5) yulaf samanıdır. Diğer iki biyokütlede çok büyük bir fark gözlenmemiştir.

Ekstrakte edilen bileşenlere baktığımızda ise yine farklılık yulaf samanı ve mısır koçanında göze çarpmakta olup, bu biyoküteller için bu bileşen yüzdeleri sırasıyla %2,2 ve %1,9 değerlerinde elde edilmiştir. Bilindiği gibi biyokütlede ilk bozunmaya başlayan bileşen hemiselülozdur. Bu durumda yulaf samanı en yüksek, mısır koçanı ise diğerlerine göre oldukça düşük miktarda hemiselüloz içermektedir. Bozunma sıcaklıklarına göre ikinci sıradaki bileşen ise selüloz olup, saman biyokütle örneklerinde bu bileşen çok benzerken, mısır koçanının önemli bir selülozik biyokütle örneği olduğunu söylemek mümkündür. Bozunma aralığının en geniş olduğu bilinen ve yüksek sıcaklıklara kadar bozunmasını sürdüren lignin bileşeni en düşük olan biyokütle de yine mısır koçanıdır.

Çizelge 6.3'de ise biyokütle örneklerinin elementel analizleri gösterilmiştir. Bu hesaplamalar kuru külsüz bazda (kkb) yapılmıştır. Buna göre biyokütle örneklerinin C, H, O, N yüzdeleri ve kalorifik değerlerinin birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 6.3. Biyokütle örneklerinin elementel analizleri, H/C, O/C oranları ve kalorifik değerleri

Biyokütle	C	H	O	N	H/C	O/C	Kalorifik Değeri (Mj/kg)
Buğday samanı	52,89	6,33	40,42	0,36	1,43	0,57	19,74
Arpa samanı	52,23	6,38	39,96	1,43	1,46	0,57	19,68
Yulaf samanı	55,48	6,27	37,78	0,47	1,36	0,51	21,00
Mısır Koçanı	52,69	6,40	40,65	0,26	1,46	0,57	19,73

6.2. Katalitik Olmayan ve Katalitik Piroliz Sonuçları

Tüm biyokütle örnekleri için yapılan piroliz deneyleri statik ortamda yapılmış, ortalama partikül boyutundaki örnekler için sıcaklıklar; 300, 400, 500, 600, 700 ve 800°C, sabit ısıtma hızı ise 7°C/dak olarak alınmıştır.

Katalizörsüz ortamda yapılan deneylerden elde edilen piroliz sonuçları (kkb) Çizelge 6.4, ve 6.7 arasında , verilmiştir.

Çizelge 6.4. Buğday samanının katalizörsüz ortamdaki piroliz sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	31,82	14,11	31,59	22,48
400	27,87	15,53	32,98	23,62
500	26,17	19,06	29,43	25,34
600	24,65	17,86	32,44	25,05
700	22,71	14,62	39,05	23,63
800	22,42	14,11	40,99	22,48

Çizelge 6.5. Arpa samanının katalizörsüz ortamdaki piroliz sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	36,53	13,81	26,82	22,84
400	33,35	16,19	28,19	22,27
500	28,41	19,05	29,70	22,84
600	28,26	19,77	30,54	21,43
700	25,68	15,22	37,02	22,08
800	24,83	14,22	39,70	21,25

Çizelge 6.6. Yulaf samanının katalizörsüz ortamdaki piroliz sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	31,92	15,04	28,90	24,14
400	29,62	15,11	29,81	25,46
500	26,60	18,86	30,72	23,82
600	25,13	20,26	31,79	22,82
700	23,48	16,55	33,85	26,12
800	23,28	15,17	35,08	26,47

Çizelge 6.7. Mısır koçanının katalizörsüz ortamdaki piroliz sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	30,52	15,42	29,85	24,21
400	30,61	16,13	29,90	23,36
500	27,70	21,96	30,58	19,76
600	27,38	22,19	30,93	19,50
700	26,40	16,24	36,25	21,11
800	25,43	14,50	37,55	22,52

Biyokütlenin pirolizinde sıcaklık, piroliz reaksiyonlarının yürüyüşünü ve ürün verimlerini etkileyen en önemli parametredir. Piroliz işlemi yaklaşık 300°C’da başlar ve 900°C’a kadar devam eder. Bu nedenle çalışma aralığı 300-800°C olarak seçilmiştir.

Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, maksimum sıvı ürün verimlerinin, buğday samanı için 500°C’da %19,06, arpa samanı için 600°C’da %19,77, yulaf samanı için 600°C’da %20,26, mısır koçanı için ise 600°C’da %22,19 olarak elde edildiği görülmektedir. Tüm biyokütle örnekleri için en düşük sıvı ürün verimi 300°C’da elde edilmiştir.

Piroliz ürün verimlerine ve oluşan kimyasallara etki eden bir diğer parametre de katalizördür. İkinci olarak çalışmalarda katalizör etkisi incelenmiştir.

Dört biyokütle örneğinin 300, 500 ve 800°C sıcaklıklarda, biyokütleyle göre ağırlıkça %10 alümina katalizörü kullanılarak pirolizi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlü deneyler sonucu elde edilen katı, sıvı, gaz ürünler ile su verimleri hesaplanmış, katalizörün ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklardaki dört biyokütle örneğinin katalitik pirolizi sonucu elde edilen ürünlerin dağılımları Çizelge 6.8- 6.11 arasında görülmektedir.

Çizelge 6.8. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda buğday samanı biyokütle örneğinin katalizörlü piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	% Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	32,60	16,63	27,49	23,28
500	26,38	23,62	26,95	23,05
800	23,39	12,15	42,68	21,78

Çizelge 6.9. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda arpa samanı biyokütle örneğinin katalizörlü piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	% Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	35,14	16,48	24,40	23,98
500	28,75	22,72	24,56	23,97
800	24,43	12,61	41,71	21,25

Çizelge 6.10. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda yulaf samanı biyokütle örneğinin katalizörlü piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	% Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	32,75	17,15	27,12	22,98
500	27,44	21,77	24,01	26,78
800	23,88	13,83	36,19	26,10

Çizelge 6.11. Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda mısır koçanı biyokütle örneğinin katalizörlü piroliz deney sonuçları

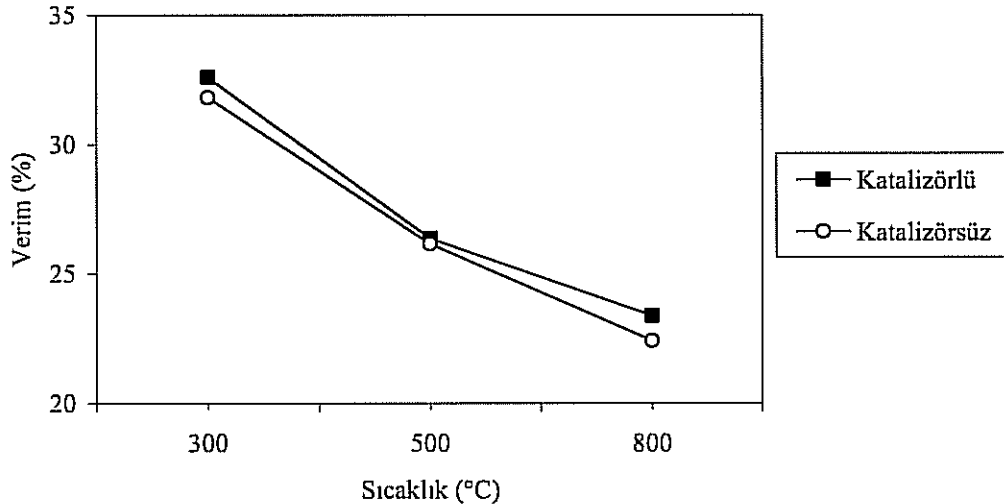
Piroliz Sıcaklığı (°C)	% Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	30,54	17,24	28,52	23,70
500	28,46	23,59	24,57	23,38
800	25,28	12,96	38,22	23,54

Düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda yapılan katalizörlü piroliz deneylerinde de sıcaklığa karşı, katalizörsüz piroliz deneyleri ile benzer bir ürün dağılımı gözlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimleri buğday samanı için 500°C'da %23,62, arpa samanı için %22,72, yulaf samanı için %21,77 ve mısır koçanı için %23,59 olarak elde edilmiştir. Tüm biyokütle örnekleri için en düşük sıvı ürün verimi 300°C'da elde edilirken, optimum değere 500°C'da ulaşılmış, sıcaklığın artmasıyla gaz ürün verimi artarken, katı ürün verimi azalmıştır.

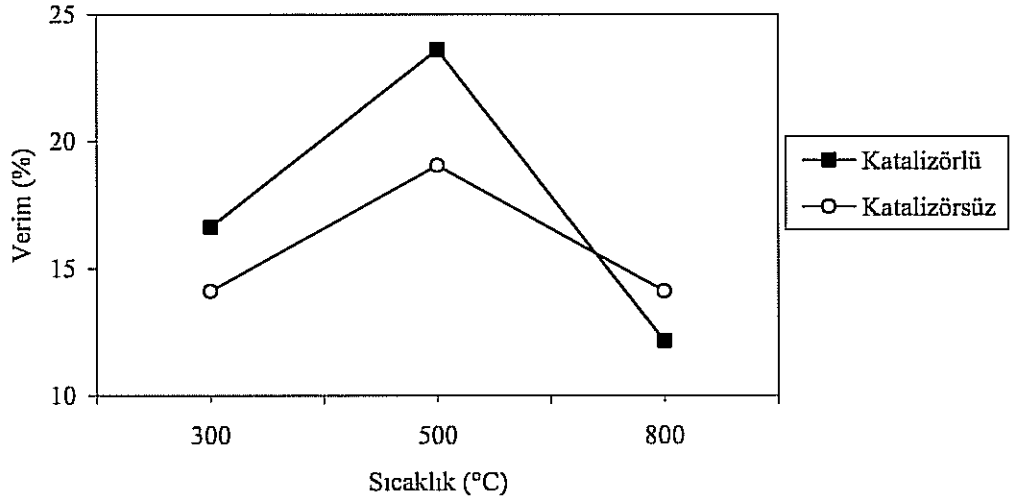
Katalizörsüz ve katalizörlü ortamda yapılan piroliz deneylerinde elde edilen katı, sıvı, gaz ürün verimleri ve dönüşümler incelendiğinde tüm biyokütle örnekleri için de, sıcaklığın artmasıyla katı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin arttığı, sıvı ürün veriminin ise belli bir değere kadar arttığı, daha sonra sıcaklığın artmasıyla azalma gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6.1'den 6.12'ye kadar dört farklı biyokütleden düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda, katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri karşılaştırılarak grafiğe geçirilmiştir.

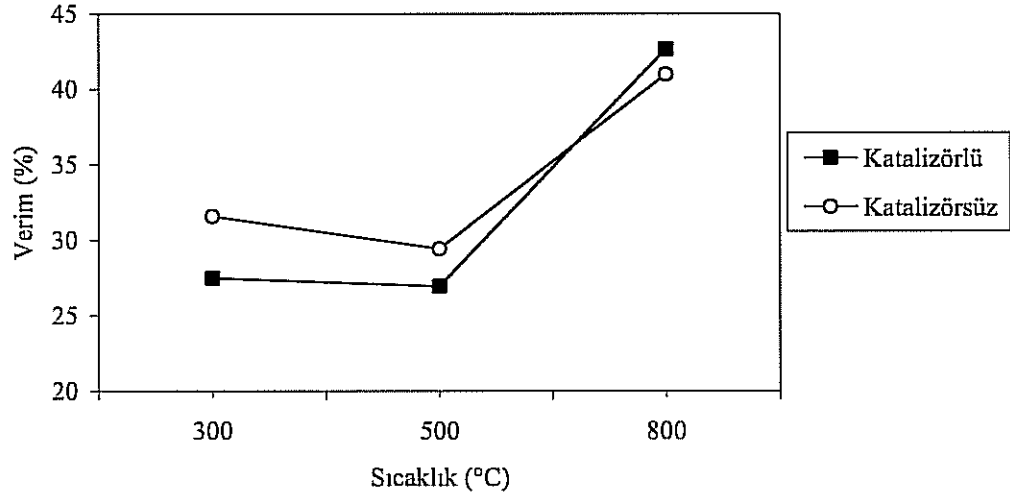
Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda özellikle sıvı ürün verimi karşılaştırıldığında düşük ve orta sıcaklıklarda ($\leq 500^{\circ}\text{C}$) katalizör, etkisini sıvı ürün verimini arttırmak yönünde göstermiş olup 500°C 'de sıvı ürün verimleri tüm biyokütle örnekleri için katalizörsüz ortama göre artmıştır. Örneğin bu artış, buğday samanı için %23,9, arpa samanı için %19,4, yulaf samanı için %15,4 ve mısır koçanı için ise %7,4 olarak saptanmıştır. 500°C 'den yüksek sıcaklıklarda ise katalizör, kraking tepkimelerini hızlandırarak oluşan birincil piroliz buharlarını gaz ürün oluşturacak şekilde parçalayarak sıvı ürün verimini azaltıp gaz ürün verimini artırıcı bir etki göstermiştir. 800°C 'de gaz ürün verimindeki artış miktarları ise, buğday samanı için %4,1, arpa samanı için %5,1, yulaf samanı için %3,2 ve mısır koçanı için ise %1,8 olarak saptanmıştır.



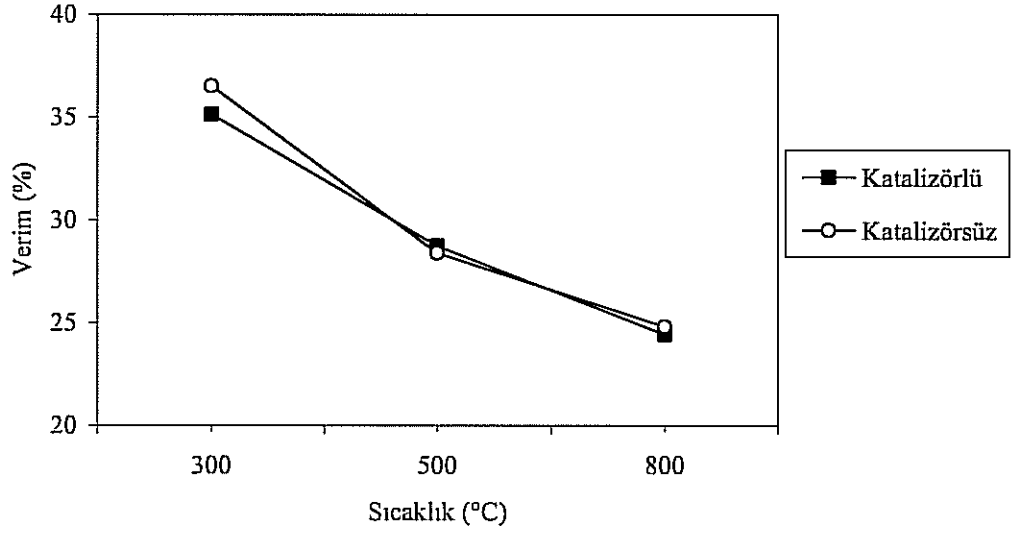
Şekil 6.1. Buğday samanının pirolizinden elde edilen katı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



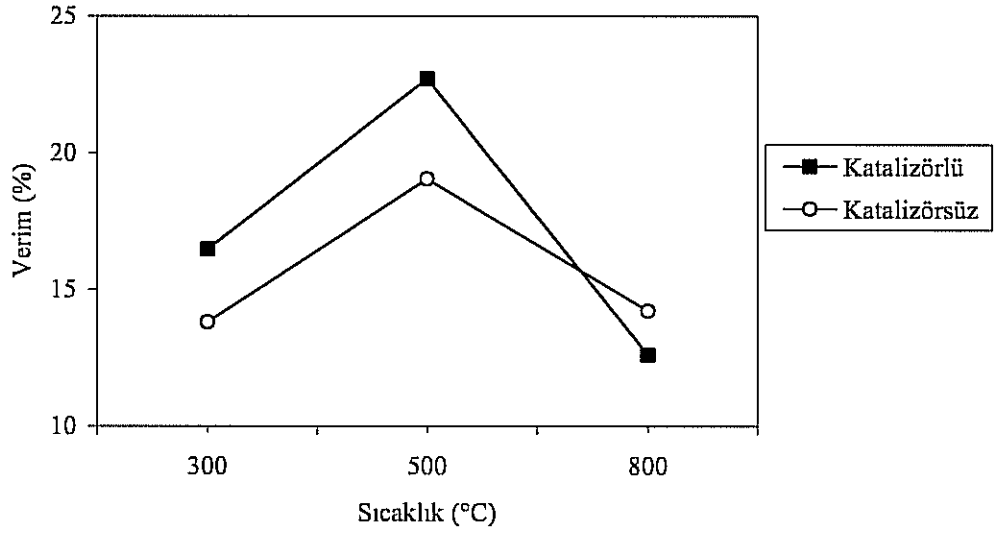
Şekil 6.2. Buğday samanının pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



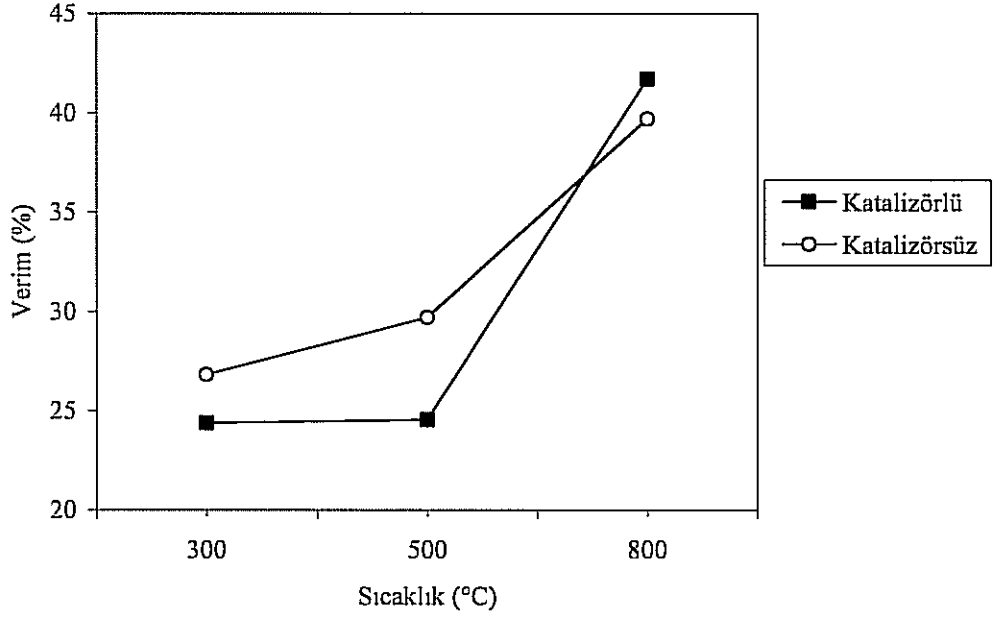
Şekil 6.3. Buğday samanının pirolizinden elde edilen gaz ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



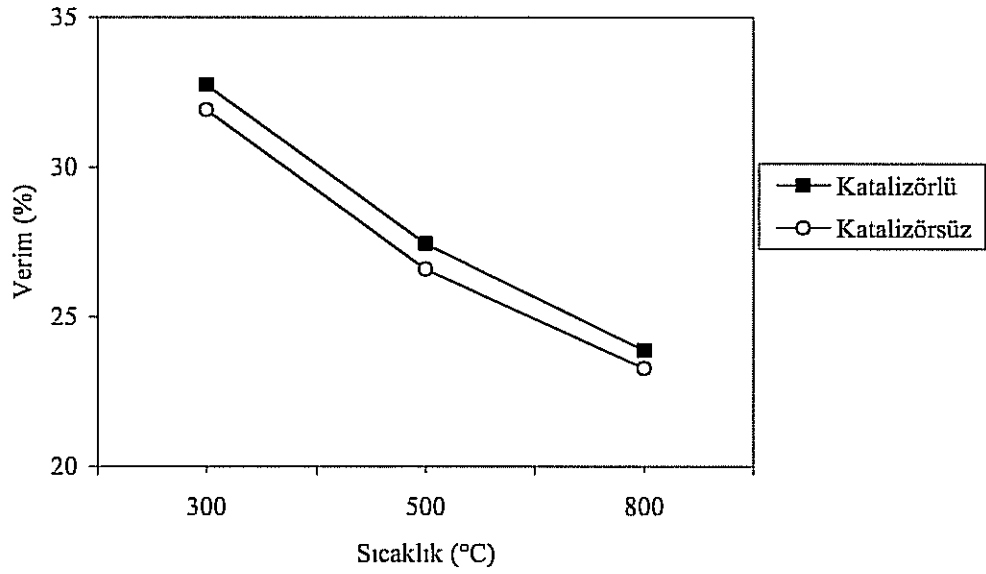
Şekil 6.4. Arpa samanının pirolizinden elde edilen katı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



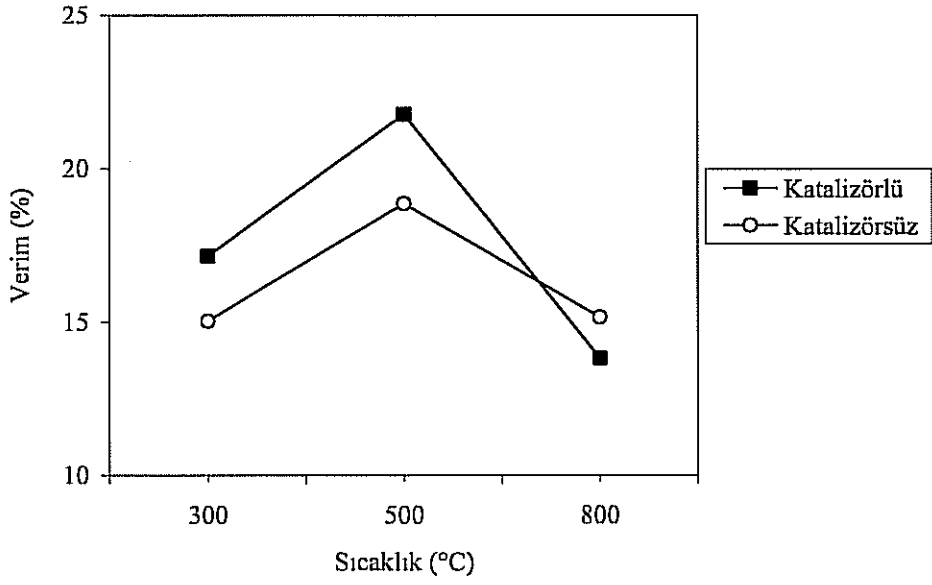
Şekil 6.5. Arpa samanının pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



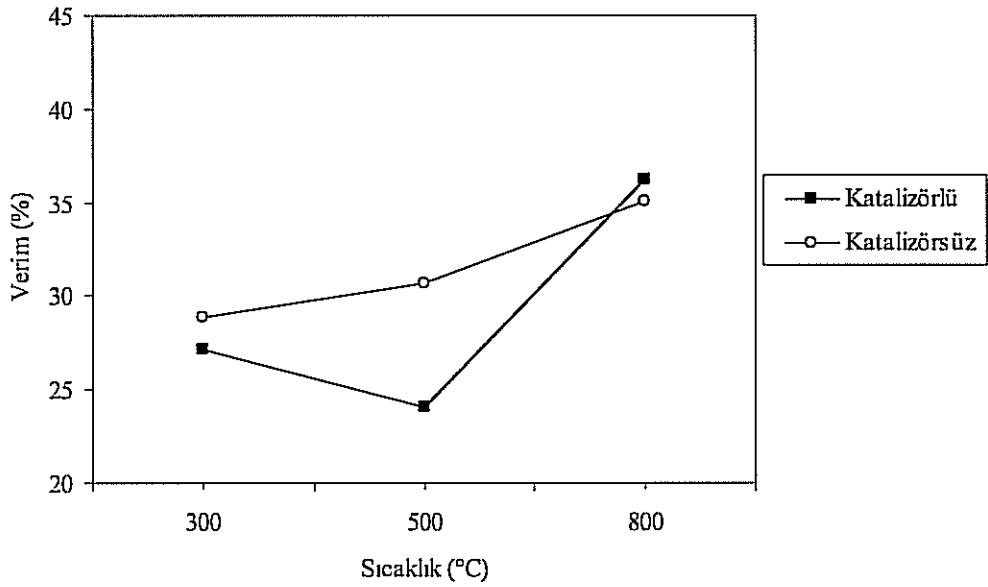
Şekil 6.6. Arpa samanının pirolizinden elde edilen gaz ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



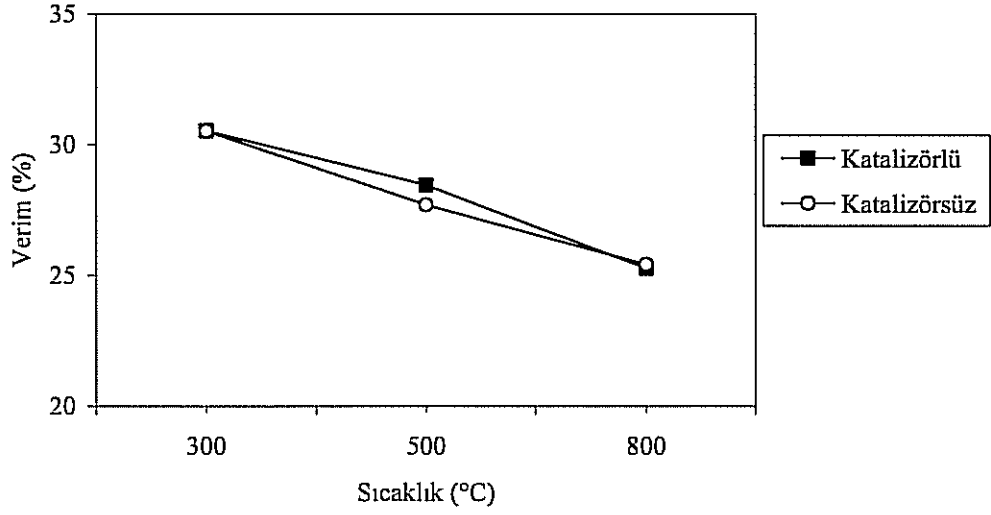
Şekil 6.7. Yulaf samanının pirolizinden elde edilen katı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



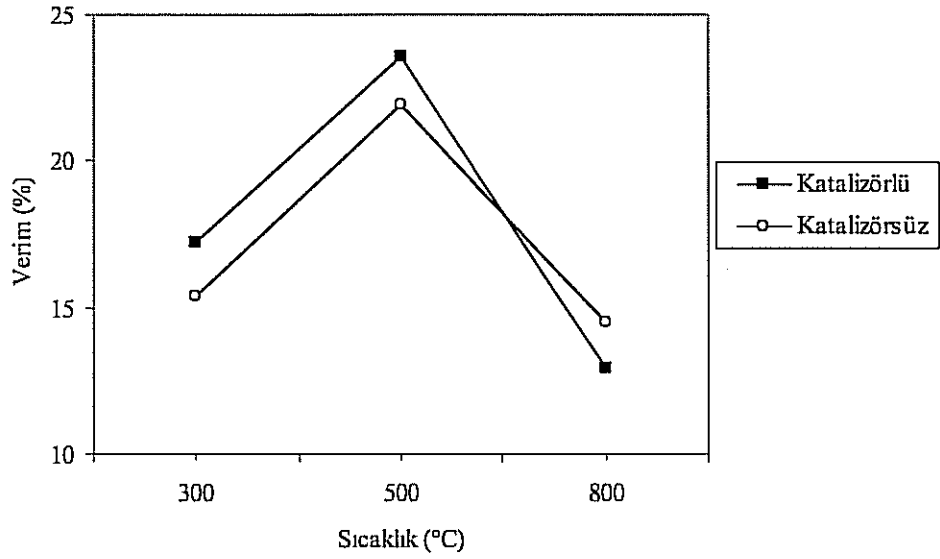
Şekil 6.8. Yulaf samanının pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



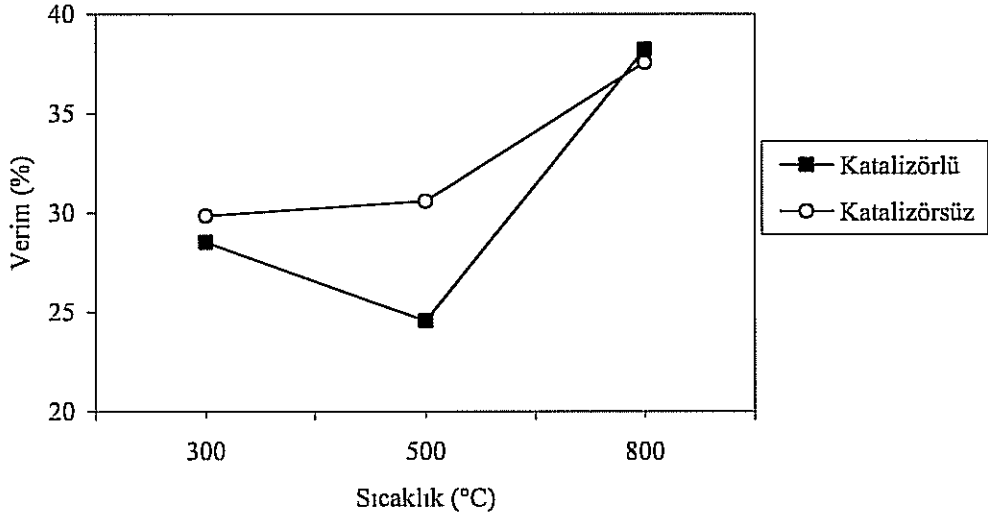
Şekil 6.9. Yulaf samanının pirolizinden elde edilen gaz ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



Şekil 6.10. Mısır koçanı pirolizinden elde edilen katı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



Şekil 6.11. Mısır koçanı pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.



Şekil 6.12. Mısır koçanı pirolizinden elde edilen gaz ürün verimine katalizör ve sıcaklığın etkisi.

6.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

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

6.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Buğday samanı, arpa samanı, yulaf samanı ve mısır koçanının statik ortamda katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği C, H, N, O yüzdelerini hesaplayabilmek için farklı sıcaklıklarda sıvı ürünlerin elementel analizi (kbb) alınmış, sonuçlar ise, Çizelge 6.12 ve 6.15 arasında verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, tüm biyokütle örnekleri için de düşük sıcaklıklarda düşük, yüksek sıcaklıklarda yüksek C ve H yüzdeleri gözlemlendiği söylenebilir. Optimum sıvı ürün veriminin elde edildiği orta sıcaklıklarda saptanan H/C oranları ise buğday, arpa, yulaf samanı ve mısır koçanı sıvı ürünleri için sırasıyla 1,47, 1,43, 1,27 ve 1,35 olarak elde edilmiştir. Oksijen yüzdeleri ise artan sıcaklıkla azalmış ve en yüksek oksijen yüzdesi 300°C'de saptanmıştır. Kalorifik değerler ise, bu değişimler paralelinde sıcaklık yükseldikçe yükselmiştir. Buna göre, dört biyokütle örneği için de elementlerin dağılım eğilimi aynı olup,

bu temelde sıcaklığın biyokütle çeşidinden daha etken bir parametre olduğu da gözlenmiştir.

Çizelge 6.12. Farklı sıcaklıklarda buğday samanının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi

Bileşen	Sıcaklık, °C					
	300	400	500	600	700	800
C	69,36	70,42	71,66	71,21	71,96	72,96
H	7,33	7,60	8,34	8,70	8,31	9,15
O	22,95	21,56	19,63	19,55	19,21	17,45
N	0,36	0,42	0,37	0,54	0,52	0,44
H/C	1,27	1,30	1,40	1,47	1,39	1,50
O/C	0,25	0,23	0,21	0,21	0,20	0,18
Kalorifik Değeri (Mj/kg)	29,90	30,90	32,74	33,12	32,87	34,74

Çizelge 6.13. Farklı sıcaklıklarda arpa samanının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi

Bileşen	Sıcaklık, °C					
	300	400	500	600	700	800
C	65,0	71,3	73,0	73,7	73,9	74,0
H	6,9	7,6	8,4	8,8	8,6	9,4
O	26,2	19,4	17,4	16,3	16,0	15,2
N	1,9	1,7	1,2	1,2	1,5	1,4
H/C	1,27	1,28	1,38	1,43	1,40	1,52
O/C	0,30	0,20	0,18	0,17	0,16	0,15
Kalorifik Değeri (Mj/kg)	27,22	31,59	33,68	34,69	34,52	35,86

Çizelge 6.14. Farklı sıcaklıklarda yulaf samanının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi

Bileşen	Sıcaklık, °C					
	300	400	500	600	700	800
C	63,29	63,87	64,78	64,99	64,56	68,13
H	6,37	6,70	6,88	6,88	6,93	7,28
O	29,01	28,63	27,45	26,85	27,35	23,02
N	1,33	0,80	0,89	1,28	1,16	1,57
H/C	1,21	1,26	1,27	1,27	1,29	1,28
O/C	0,34	0,34	0,32	0,31	0,32	0,25
Kalorifik Değeri (Mj/kg)	25,37	26,11	26,89	27,07	26,91	29,40

Çizelge 6.15. Farklı sıcaklıklarda mısır koçanının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi

Bileşen	Sıcaklık, °C					
	300	400	500	600	700	800
C	65,79	68,60	69,87	70,98	70,66	72,02
H	7,36	7,91	7,99	7,99	7,75	8,02
O	26,57	23,23	21,53	20,25	21,27	19,66
N	0,28	0,26	0,61	0,78	0,32	0,30
H/C	1,34	1,38	1,37	1,35	1,32	1,34
O/C	0,30	0,25	0,23	0,21	0,23	0,20
Kalorifik Değeri (Mj/kg)	28,08	30,43	31,28	31,89	31,25	32,39

6.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Infrared (FTIR) spektrumları

Biyokütle örneklerinin katalizörsüz ortamdaki pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları çizelgeler halinde Çizelge 6.16- 6.19 arasında verilmiştir.

Dört biyokütle örneği için de katalizörsüz ortamda, düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği fonksiyonel grupların değişmediği saptanmıştır. Bu nedenle 500°C'da buğday samanı biyokütle örneği için katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu Şekil 6.13 'de gösterilmiştir.

Sıvı ürünlerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3350 cm^{-1} dolaylarında merkezlenen, yayvan, O-H gerilim titreşim bantı gözlenmiş olup, fenolik O-H'dan dolayı genişlemiştir. 2850 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1} civarlarında alifatik CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1715 cm^{-1} dolaylarında ketonun karbonil titreşim bantları, ayrıca 1610 cm^{-1} 'de zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. 1460 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının C-H titreşim bantları, 1463 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 gruplarının makaslama titreşim bantları, 1363- 1378 cm^{-1} arasında alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları, 1215- 1220 cm^{-1} 'de eter (C-O) gerilim titreşim bantları, 1219- 1238 cm^{-1} 'de O-H bükülme titreşim bantları, 1096- 1112 cm^{-1} arasında ketonun karbonil bükülme titreşim bantları, 1036 cm^{-1} civarlarında düzlem içi C-H bükülme titreşim bantları, 930 cm^{-1} 'de düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bantları ve 755 cm^{-1} 'de, zayıf pik rocking bantları gözlenmiştir

Çizelge 6.16. Buğday samanı biyokütle örneğinin katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Boyu (cm ⁻¹)		
	300°C	500°C	800°C
O-H Gerilim titreşim bandı	3383	3379	3380
Alifatik CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bandı	2929	2928	2929
Alifatik CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H gerilim titreşim bandı	2855	2850	2854
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715	1715	1717
Zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bandı	1610	1610	1610
Aromatik halka gruplarının C=C gerilim titreşim bandı	1515	1515	1515
Alifatik CH ₃ gruplarının C-H titreşim bandı	1460	1460	1460
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bandı	1376	1377	1378
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1463	1463	1463
Eter (C-O) gerilim titreşim bandı	1218	1219	1220
O-H bükülme titreşim bandı	1236	1235	1236
Ketonun karbonil bükülme titreşim bandı	1112	1111	1112
Düzlem içi C-H bükülme titreşim bandı	1036	1034	1036
Düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bandı	930	931	930
Zayıf pik, rocking bantları	755	754	756

Çizelge 6.17. Arpa samanı biyokütle örneğinin katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları

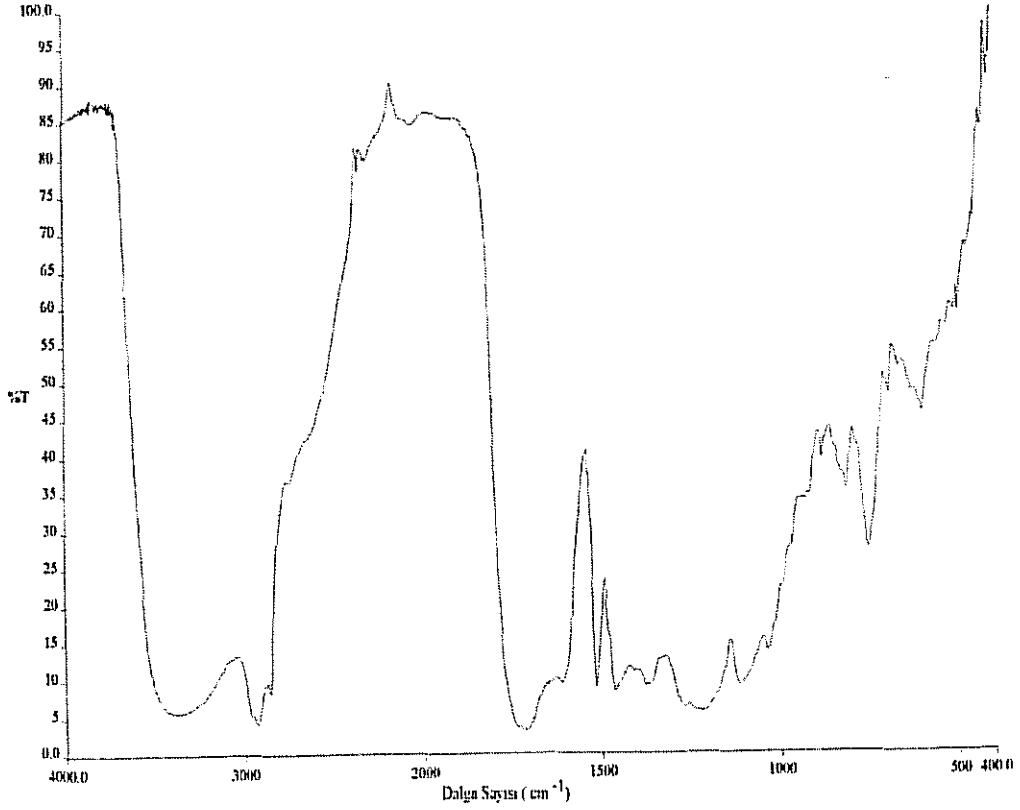
Fonksiyonel Grup	Dalga Boyu (cm ⁻¹)		
	300°C	500°C	800°C
O-H Gerilim titreşim bandı	3360	3315	3355
Alifatik CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bandı	2930	2968	2918
Alifatik CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H gerilim titreşim bandı	2851	2861	2850
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715	1718	1716
Zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bandı	1610	1610	1610
Aromatik halka gruplarının C=C gerilim titreşim bandı	1515	1515	1515
Alifatik CH ₃ gruplarının C-H titreşim bandı	1460	1460	1463
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bandı	1376	1363	1378
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1463	1463	1463
Eter (C-O) gerilim titreşim bandı	1218	1220	1268
O-H bükülme titreşim bandı	1236	1238	1219
Ketonun karbonil bükülme titreşim bandı	1112	1107	1112
Düzlem içi C-H bükülme titreşim bandı	1036	1030	1036
Düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bandı	930	928	921
Zayıf pik, rocking bantları	755	753	736

Çizelge 6.18. Yulaf samanı biyokütle örneğinin katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Boyu (cm ⁻¹)		
	300°C	500°C	800°C
O-H Gerilim titreşim bandı	3374	3356	3354
Alifatik CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bandı	2930	2927	2927
Alifatik CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H gerilim titreşim bandı	2860	2851	2855
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715	1714	1714
Zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bandı	1610	1609	1615
Aromatik halka gruplarının C=C gerilim titreşim bandı	1515	1515	1515
Alifatik CH ₃ gruplarının C-H titreşim bandı	1460	1460	1456
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bandı	1377	1378	1378
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1463	1463	1463
Eter (C-O) gerilim titreşim bandı	1215	1220	1218
O-H bükülme titreşim bandı	1233	1236	1233
Ketonun karbonil bükülme titreşim bandı	1111	1111	1112
Düzlem içi C-H bükülme titreşim bandı	1036	1036	1036
Düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bandı	917	921	924
Zayıf pik, rocking bantları	756	755	755

Çizelge 6.19. Mısır koçanı biyokütle örneğinin katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Boyu (cm ⁻¹)		
	300°C	500°C	800°C
O-H Gerilim titreşim bandı	3383	3373	3394
Alifatik CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bandı	2934	2930	2933
Alifatik CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H gerilim titreşim bandı	2855	2860	2860
Ketonun karbonil titreşim bandı	1716	1715	1718
Zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bandı	1610	1610	1610
Aromatik halka gruplarının C=C gerilim titreşim bandı	1515	1515	1515
Alifatik CH ₃ gruplarının C-H titreşim bandı	1460	1460	1460
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bandı	1367	1373	1378
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1463	1463	1464
Eter (C-O) gerilim titreşim bandı	1216	1215	1216
O-H bükülme titreşim bandı	1237	1236	1238
Ketonun karbonil bükülme titreşim bandı	1110	1111	1096
Düzlem içi C-H bükülme titreşim bandı	1035	1035	1022
Düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bandı	930	928	930
Zayıf pik, rocking bantları	756	756	757



Şekil 6.13. Buğday samanının katalizörsüz ortamda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu

6.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Tüm biyokütle örneklerinin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri katalizörsüz ve katalizörlü ortamda yapılan deneyler için Çizelge 6.20-6.23 arasında verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları ise sırasıyla Şekil 6.14-6.21 arasında gösterilmiştir.

Çizelge 6.20. Buğday samanının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün ¹H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Katalizörsüz (%)	Katalizörlü (%)
Aromatik	6,5-9,0	11,17	5,38
Fenolik (-OH) yada olefinik	5,0-6,5	20,23	31,69
Halka birleştiren metilen (Ar- CH ₂ - Ar)	3,3-4,5	18,45	14,44
Aromatik halkaya α konumunda (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2,0-3,3	26,28	35,61
Aromatik halkaya β konumunda (CH ₂ , CH ve γ CH)	1,6-2,0	7,13	1,46
Diğer aromatik halkaya β konumunda protonlar	1,0-1,6	13,41	10,19
Aromatik halkaya γ konumunda CH ₃	0,5-1,0	3,33	1,23

Çizelge 6.21 Arpa samanının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün ¹H NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

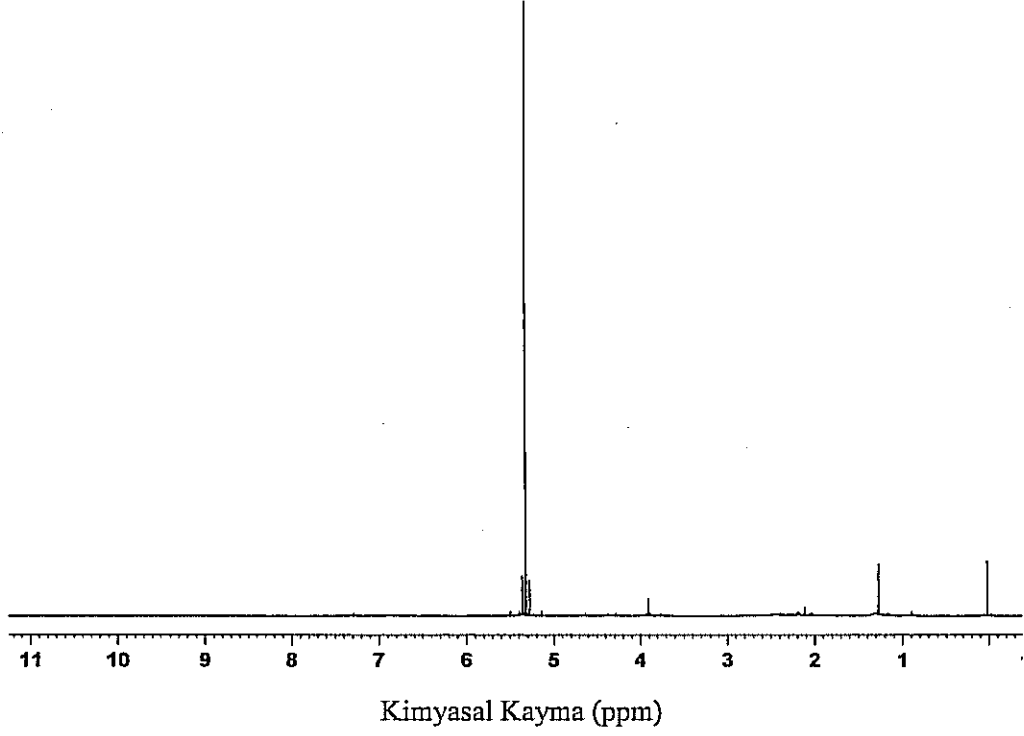
Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Katalizörsüz (%)	Katalizörlü (%)
Aromatik	6,5-9,0	8,43	7,08
Fenolik (-OH) yada olefinik	5,0-6,5	42,45	13,95
Halka birleştiren metilen (Ar- CH ₂ - Ar)	3,3-4,5	15,58	17,04
Aromatik halkaya α konumunda (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2,0-3,3	15,49	39,10
Aromatik halkaya β konumunda (CH ₂ , CH ve γ CH)	1,6-2,0	3,71	4,26
Diğer aromatik halkaya β konumunda protonlar	1,0-1,6	11,46	15,25
Aromatik halkaya γ konumunda CH ₃	0,5-1,0	2,88	3,32

Çizelge 6.22. Yulaf samanının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün ¹H NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

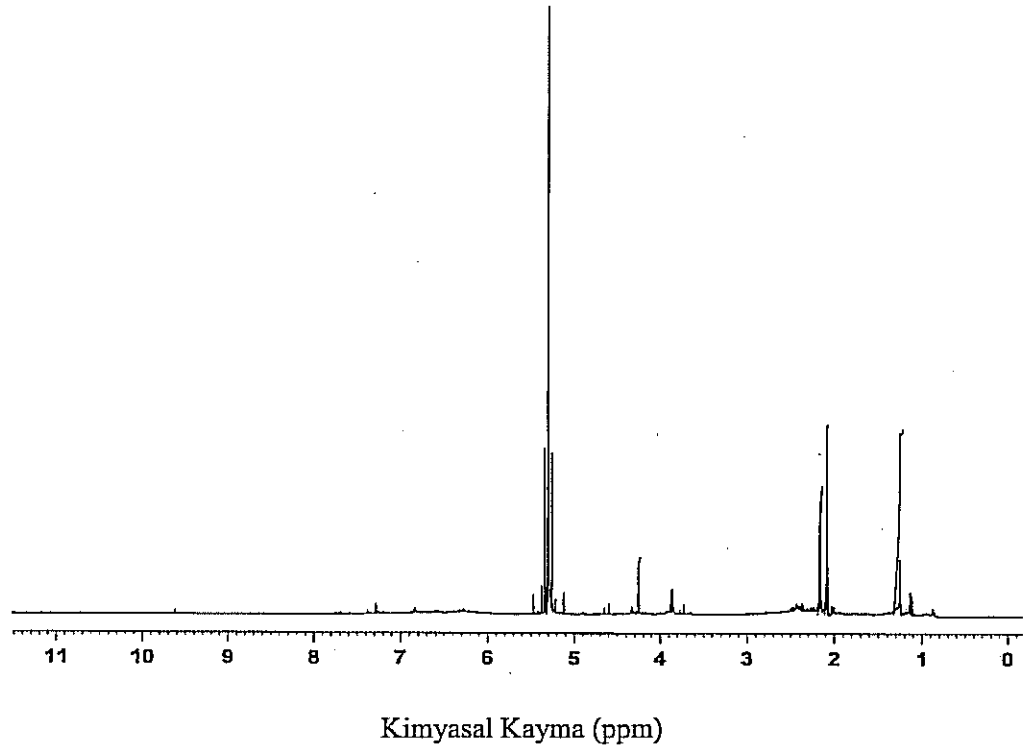
Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Katalizörsüz (%)	Katalizörlü (%)
Aromatik	6,5-9,0	14,27	1,31
Fenolik (-OH) yada olefinik	5,0-6,5	43,68	73,50
Halka birleştiren metilen (Ar- CH ₂ - Ar)	3,3-4,5	12,45	4,46
Aromatik halkaya α konumunda (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2,0-3,3	18,23	16,54
Aromatik halkaya β konumunda (CH ₂ , CH ve γ CH)	1,6-2,0	2,89	0,26
Diğer aromatik halkaya β konumunda protonlar	1,0-1,6	6,86	3,41
Aromatik halkaya γ konumunda CH ₃	0,5-1,0	1,62	0,52

Çizelge 6.23. Mısır koçanının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün ¹H NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

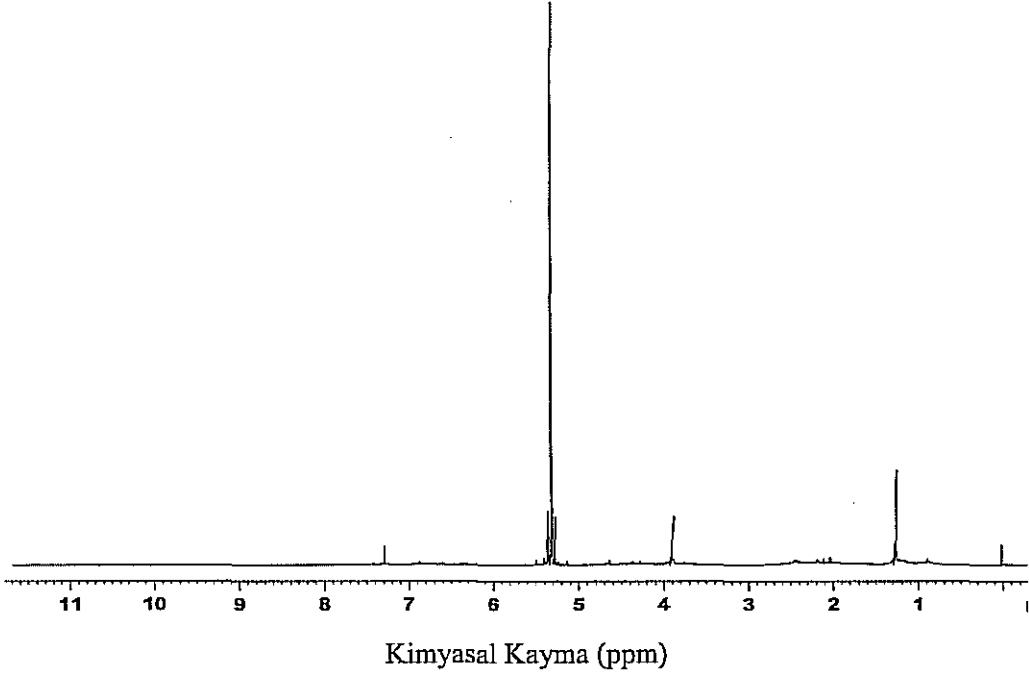
Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Katalizörsüz (%)	Katalizörlü (%)
Aromatik	6,5-9,0	14,86	13,85
Fenolik (-OH) yada olefinik	5,0-6,5	26,99	20,51
Halka birleştiren metilen (Ar- CH ₂ - Ar)	3,3-4,5	14,48	13,72
Aromatik halkaya α konumunda (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2,0-3,3	30,84	36,77
Aromatik halkaya β konumunda (CH ₂ , CH ve γ CH)	1,6-2,0	2,04	3,39
Diğer aromatik halkaya β konumunda protonlar	1,0-1,6	9,73	10,45
Aromatik halkaya γ konumunda CH ₃	0,5-1,0	1,06	1,31



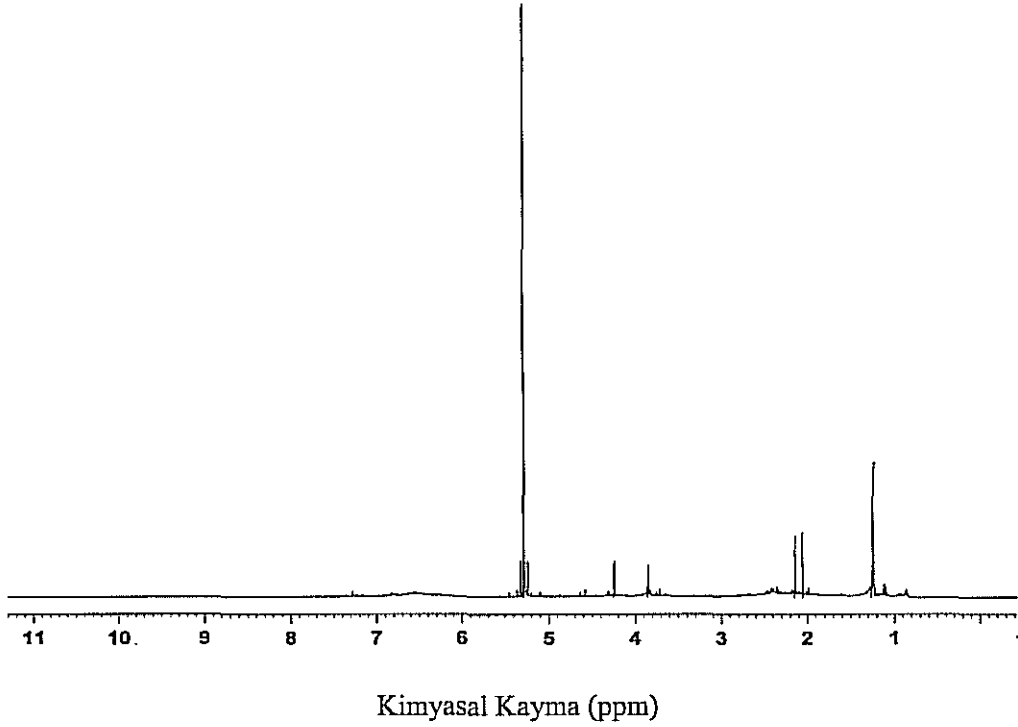
Şekil 6.14. Buğday samanının katalizörsüz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



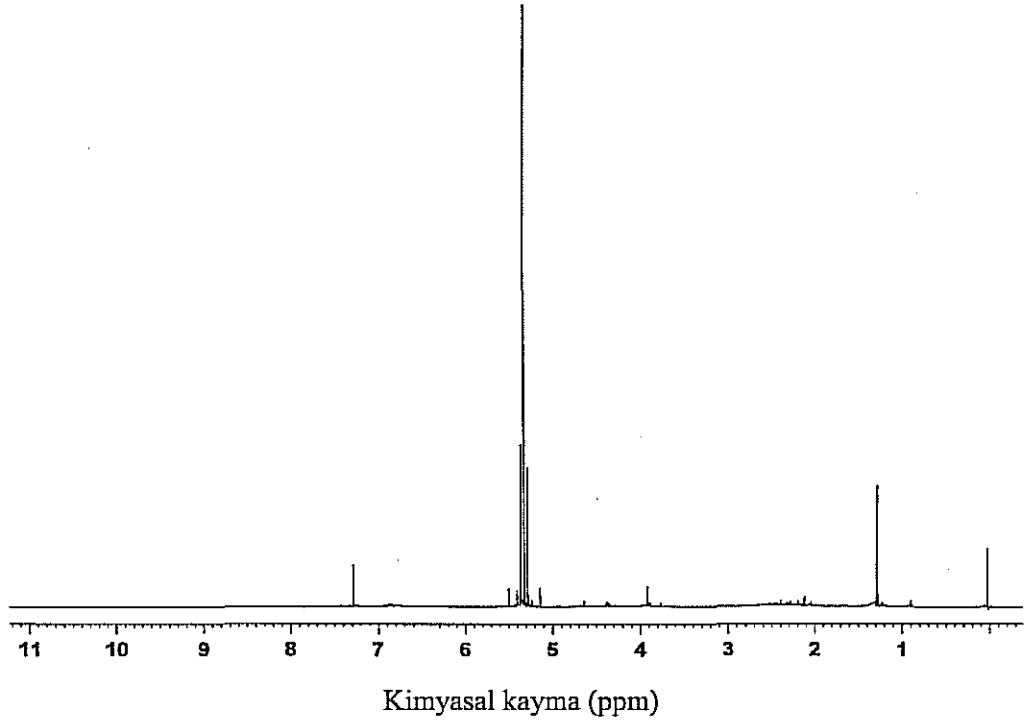
Şekil 6.15. Buğday samanının alümina katalizörü ile pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



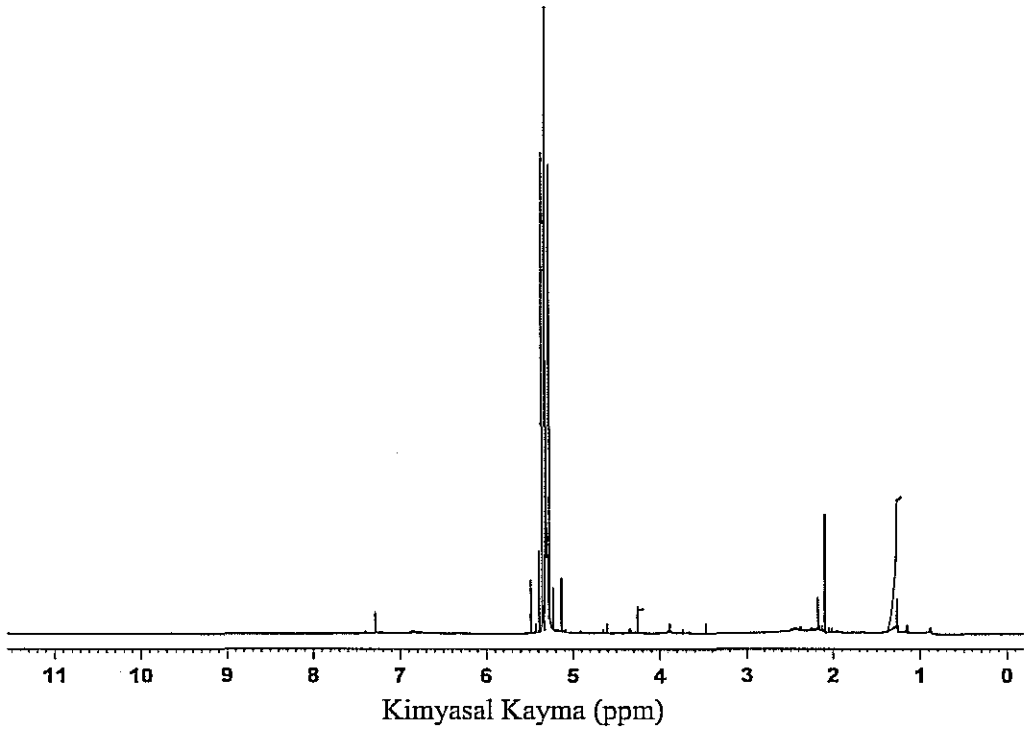
Şekil 6.16. Arpa samanının katalizörsüz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



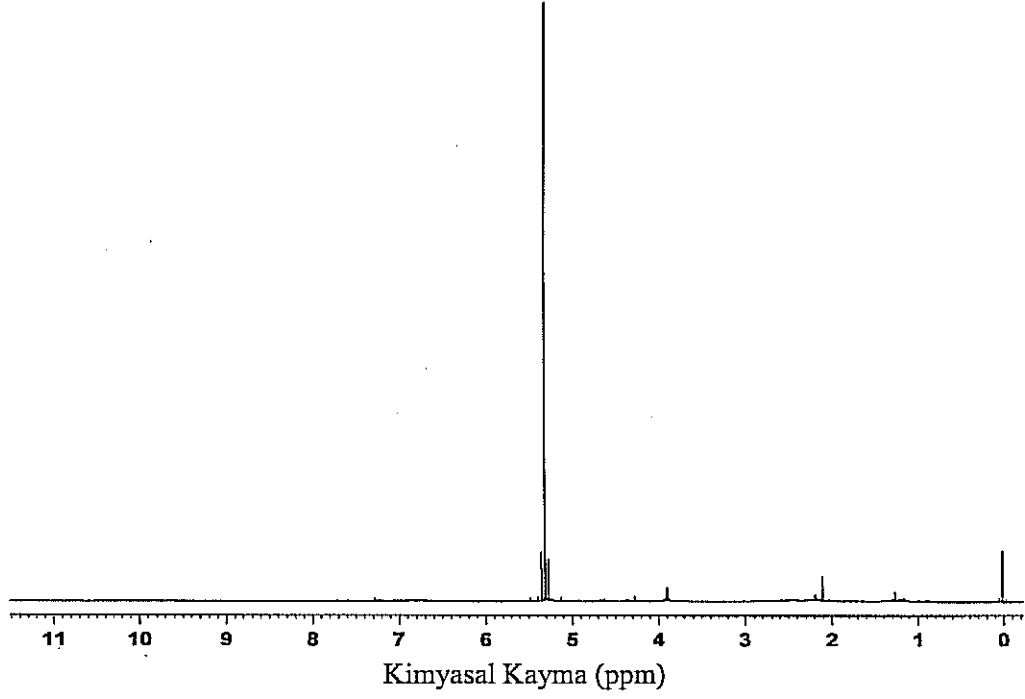
Şekil 6.17. Arpa samanının alümina katalizörü ile pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



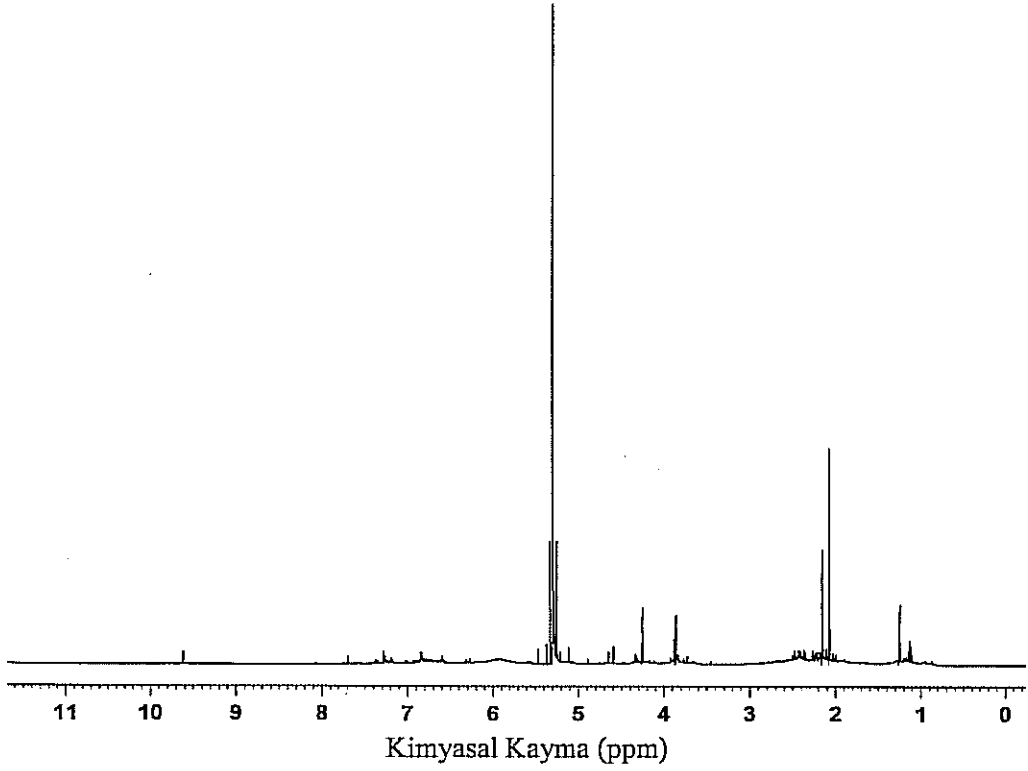
Şekil 6.18. Yulaf samanının katalizörsüz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.19. Yulaf samanının alümina katalizörü ile pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.20. Mısır koçanının katalizörsüz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 6.21. Mısır koçanının alümina katalizörü ile pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumlarından, tüm biyokütle örnekleri için, katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerde aromatikliğin daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Fenolik veya olefinik grupların, buğday ve yulaf samanında katalizörlü ortamda önemli ölçüde arttığı, arpa samanı ve mısır koçanında ise azaldığı gözlenmiştir. Fenolik yada olefinik bağlı hidrojen oranı dört biyokütle içinde en yüksek oranda %73,50 ile yulaf samanının katalizörlü pirolizi ile elde edilmiştir.

Halka birleştiren metilen gruplarının ise buğday, yulaf samanı ve mısır koçanında katalizörsüz ortamda, arpa samanında ise katalizörlü ortamda daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu hidrojen tipini en fazla oranda (% 18,45), buğday samanının katalizörsüz pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürün içermektedir.

Aromatik halkaya α konumunda CH₃, CH₂, CH protonlarının buğday, arpa samanı ve mısır koçanında katalizörlü ortamda arttığı, yulaf samanında ise küçük bir miktar azaldığı, aromatik halkaya β konumunda protonların da buğday ve yulaf samanında katalizörlü ortamda daha az, arpa ve mısır koçanında ise katalizörsüz ortamda daha az olduğu tespit edilmiştir.

β konumunda protonlar, yapılarda aromatik halkaya bağlı alkil gruplarının bulunduğunu göstermektedir ve buğday ve yulaf samanı için katalizörsüz, arpa samanı ve mısır koçanı için de katalizörlü ortamda daha fazla orandadır. Yine, arpa samanının katalizörlü ortamda pirolizi sonucu elde edilen sıvı üründe bu grup %15,25 ile en fazla miktardadır.

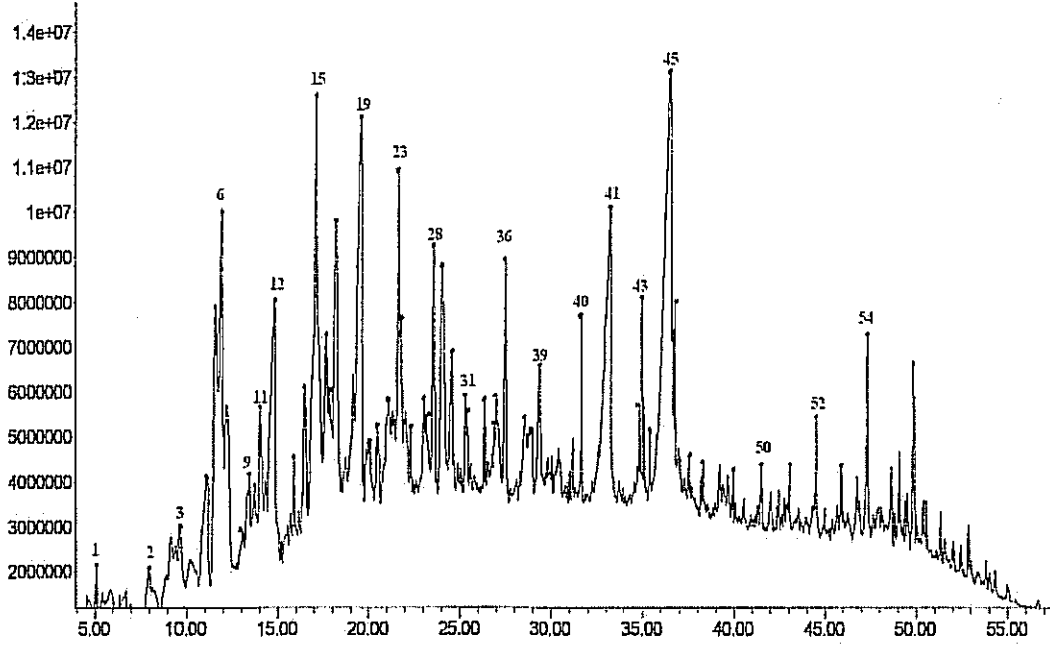
Aromatik halkaya γ konumunda bağlı CH₃ gruplarının da aynı şekilde buğday ve yulaf samanında katalizörsüz, arpa samanı ve mısır koçanında ise katalizörlü ortamda yüksek olduğu saptanan bulgular arasındadır. En yüksek miktar %3,33 ile buğday samanının katalizörsüz pirolizi ile elde edilen sıvıda bulunmuştur.

6.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizleri sonuçları

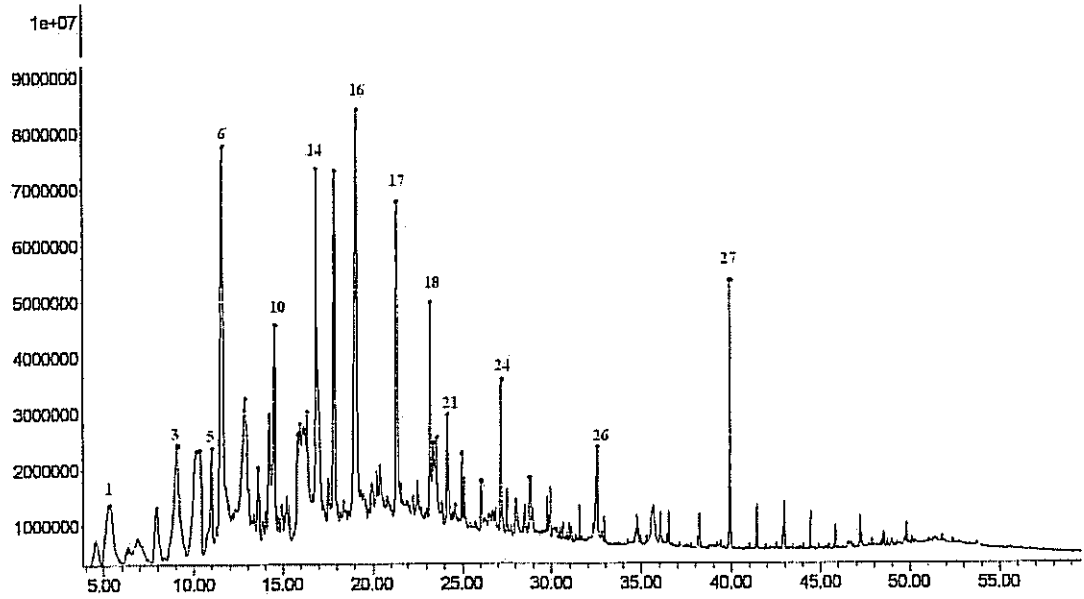
Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerin yapılarını detaylı olarak aydınlatmak amacıyla gaz kromatogramları alınmıştır. Elde edilen kromatogramlar Şekil 6.22-6.25 arasında verilmiştir.

Kromatografik pikler NIST kütle spektra veri kütüphanesi yardımıyla karakterize edilmiş olup pik yüzdeleri ise, TIC (toplam iyon kromatogram) pik

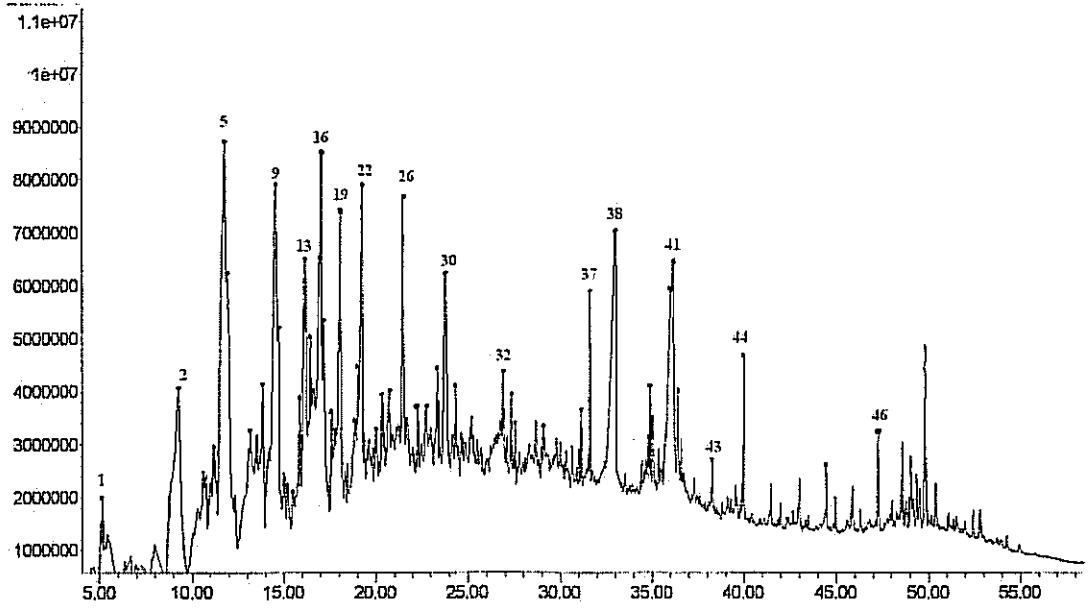
alanlarından hesaplanmış ve dört biyokütle örneği için sırasıyla Çizelge 6.24-6.27'de verilmiştir.



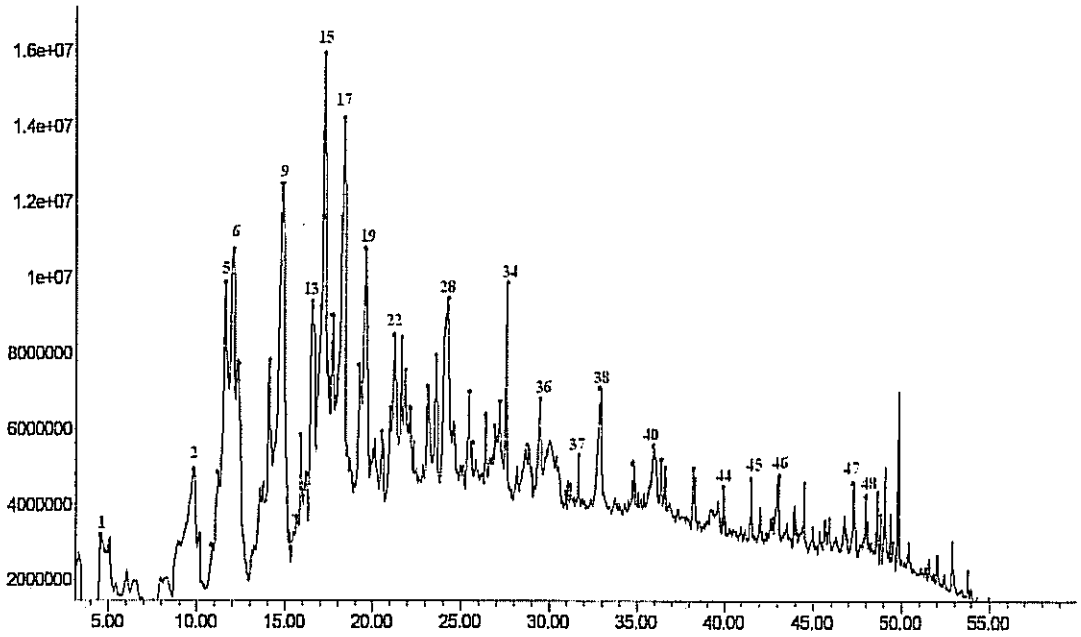
Şekil 6.22. Buğday samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün gaz kromotogramı



Şekil 6.23. Arpa samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün gaz kromotogramı



Şekil 6.24. Yulaf samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün gaz kromotogramı



Şekil 6.25. Mısır koçanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün gaz kromotogramı

Çizelge 6.24. Buğday samanının katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları

<u>Pik numarası</u>	<u>Bileşen</u>	<u>%Alan</u>
1	2-Furanmethanol	0,24
2	Furfuryl alcohol	0.27
3	Phenol	2,64
4	Corylone	2,21
5	Phenol, 4-methoxy-	4,60
6	Phenol, 2-methoxy-	4,27
7	Phenol, 4-methyl	2,51
8	4H-Pyran-4-one, 3-hydroxy-2-methyl	0,28
9	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hyd	0,74
10	Phenol, 3,5-dimethyl-	0,25
11	Phenol, 2,4-dimethyl-	1,02
12	2-Methoxy-4-methyl phenol	3,69
13	1,1,3,3-Tetramethylindane	0,32
14	4-vinylphenol	1,61
15	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy	7,49
16	1,2- Benzenediol, 3- methoxy	1,91
17	2,5- Diethylphenol	1,08
18	4-vinyl-2- methoxy-phenol	3,73
19	Phenol, 2,6,dimethoxy	7,39
20	Benzene,[(2-methylpropyl)thio]-	0,43
21	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	0,58
22	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy	2,84
23	Cis-Isoeugenol	2,44
24	2H-Pyran-2,4(3H)-dione, 3-acetyl-6	1,46
25	Pentadecane	0,34
26	Stibine, trimethyl-	0,90
27	Naphtalene-1,6,7-trimethyl	0,81
28	2,3,5- Trimethoxytolune	2,25
29	Benzenamine, 4- methoxy-N-methyl-	3,27
30	4-methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	1,38
31	2-propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-m)	0,55
32	3-crotyl-5-methyl-4-thiouracil	0,33
33	2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-m)	0,42
34	Heptadecane	0,36
35	Benzaldehyde, 4- hydroxy-3,5-dimethyl	1,30
36	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	1,81

37	Benzaldehyde, 3,4,5- trimethoxy	1,07
38	2,4-Dimethoxy-allylbenzene	0,47
39	1-Butanone,1-(2,4,6-trihydroxy-3-)	1,18
40	Hexadecanoic acid, methyl ester	0,69
41	Hexadecanoic acid	6,12
42	9,12- Octadecadienoic acid- methyl ester	0,40
43	9- Octadecenoic acid- methyl ester	1,26
44	9,12- Octadecadienoic acid	0,29
45	9- Octadecenoic acid	11,21
46	Octadecanoic acid	0,83
47	Linoleic acid	0,20
48	Tricosane	0,13
49	Tetracosane	0,15
50	Pentacosane	0,32
51	Hexacosane	0,21
52	Heptacosane	0,41
53	Octacosane	0,11
54	Tetracosane, 9-octyl	1,27
55	Corymine	0,63
56	Aplysterylacetate	0,83

Çizelge 6.25. Arpa samanının katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları

<u>Pik numarası</u>	<u>Bileşen</u>	<u>%Alan</u>
1	2- Furanmethanol	4,51
2	2,4-Hexadienal	2,39
3	Phenol	6,53
4	Corylone	1,06
5	Phenol, 2-methyl-	2,54
6	Phenol, 2-methoxy-	11,48
7	4H-Pyran-4-one, 3-hydroxy-2-methyl	4,44
8	Phenol, 2,4-dimethyl-	1,46
9	Phenol, 3-ethyl-	3,37
10	2-Methoxy-4-methylphenol	4,60
11	1,1,3,3-Tetramethylindane	1,14
12	2,3-Dihydro-benzofuran	2,16
13	Phenol, 2-ethoxy-	4,03
14	1,2- Benzenediol, 3-methoxy-	8,61
15	4-vinyl-2- methoxy-phenol	6,65

16	Phenol, 2,6-dimethoxy-	11,99
17	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	5,09
18	2,3,5- Trimethoxytoluene	2,90
19	Phenol, 2,4- dimethyl-acetate	1,47
20	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxy)	1,74
21	1,4-Dihydrophenanthrene	1,82
22	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	0,68
23	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	0,50
24	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	2,11
25	1-Butanone,1-(2,4,6-trihydroxy-3-)	0,71
26	Hexadecanoic acid	2,12
27	Hexanedioic acid,dioctyl ester	2,87

Cizelge 6.26. Yulaf samanının katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları

<u>Pik numarası</u>	<u>Bileşen</u>	<u>%Alan</u>
1	2- Furanmethanol	0,50
2	Phenol	7,87
3	Corylone	3,76
4	Phenol, 2-methyl-	3,48
5	Phenol, 2-methoxy-	10,13
6	Phenol, 4-methyl-	4,71
7	4H-Pyran-4-one, 3-hydroxy-2-methyl	1,46
8	Phenol, 2,4-dimethyl-	1,81
9	Phenol, 3-ethyl-	8,06
10	2-Methoxy-4-methylphenol	1,00
11	Phenol,2,3,5- trimethyl-	0,33
12	1,1,3,3-Tetramethylindane	0,85
13	4-vinylphenol	4,09
14	7-methoxy- 3,6,9-trimethylnaphthone	1,75
15	1,2-Benzenediol	1,68
16	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	6,56
17	Naphthalene, 2-methyl-	2,18
18	Naphthalene, 1-methyl-	0,81
19	4-vinyl-2- methoxy-phenol	3,32
20	5- Chlorobenzofuran	0,81
21	Eugenol	1,05
22	Phenol, 2,6-dimethoxy	3,18
23	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	0,49

24	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-	0,61
25	Benzaldehyde, 4- hydroxy-3-methoxy-	0,56
26	Cis-isoeugenol	1,92
27	Pentadecane	0,28
28	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyph)	0,52
29	2,3,5- Trimethoxytoluene	0,85
30	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxy)	2,76
31	Benzaldehyde, 4,6-dihidroxy-2,3-di	0,42
32	Heptadecane	0,68
33	2-Propenoic acid, 3-(4-hidroxy-3-m)	0,56
34	cis-2-methyl-7octadecene	0,32
35	1-Butanone, 1-(2,4,6-trihidroxy-3-)	0,21
36	Hexadecanenitrile	0,35
37	Hexadecanoic acid, methyl ester	0,91
38	Hexadecanoic acid	5,71
39	9- Octadecenoic acid-methyl ester	0,77
40	Linoleic acid	3,80
41	9- Octadecenoic acid	2,16
42	Octadecanoic acid	0,41
43	Tetracosane	0,18
44	Hexanedioic acid, dioctyl ester	0,74
45	Heptacosane	0,43
46	Nonacosane	0,51

Çizelge 6.27. Mısır koçanının katalizörsüz pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları

<u>Pik numarası</u>	<u>Bileşen</u>	<u>%Alan</u>
1	2-Furancarboxaldehyde	0,80
2	Phenol	4,02
3	2- Methylphenol	0,47
4	Corylone	1,82
5	Phenol, 2-methyl-	5,33
6	Phenol, 4-methoxy-	7,66
7	Phenol, 4-methyl-	3,52
8	Phenol, 2,4-dimethyl-	4,35
9	Phenol, 3-ethyl-	8,16
10	Benzene, 1,4-dimethoxy-	2,33

11	2,3-Dihydro-Benzofuran	0,11
12	1,1,3,3-Tetramethylindane	0,79
13	2,3-Dihydro-Benzofuran	4,33
14	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	2,96
15	1-Methoxy- 4-(1'-methylethyl)cycloh	8,33
16	1,2-Benzenediol, 3- methoxy-	2,05
17	4-vinyl-2- methoxy-phenol	7,24
18	Phenethyl alcohol, 2,5-dihidroxy-	1,72
19	Phenol, 2,6-dimethoxy-	4,45
20	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	0,67
21	Benzofuran, 5-methoxy-	0,84
22	Vanillin	2,91
23	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-	1,28
24	2H-Pyran-2,4-(3H)-dione, 3-acetyl-6	1,41
25	Naphthalene,1-(2-propenyl)-	0,66
26	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	1,37
27	Benzene, 1-methyl-4-(phenylmethyl)	1,41
28	Phenol, 2,5-dimethyl acetate	3,73
29	3-crotyl-5-methyl-4-thiouracil	0,92
30	9H-Fluoren-9-ol	0,21
31	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propeny)	0,38
32	Heptadecane	0,17
33	Phenylacetylformic acid,4-hydroxy	0,71
34	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propeny)	1,67
35	Methanone, diphenyl-, hydrazone	0,27
36	2-Pentonone, 1-(2,4,6-trihydroxyph)	0,98
37	Hexadecanoic acid, methyl ester	0,22
38	Hexadecanoic acid	1.17
39	Hexadecane	0,16
40	Linoleic acid	0,11
41	Octadecanoic acid	0,25
42	Heptadecane	0,15
43	Tricosane	0,17
44	Tetracosane	0.16
45	Pentacosane	0,24
46	Hexacosane	0,26
47	Octacosane	0,15
48	Cyclotetracosane	0,32
49	2- Nonadecanol	0,22

Buna göre, sıvı ürünleri oluşturan bileşenleri; alkanlar ve alkenler, aromatik bileşenler, fenoller, ketonlar, karboksilik asitler, esterler, alkoller, aldehitler ve azotlu bileşikler olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırma temelinde her bir biyokütleden elde edilen sıvı ürün bileşimleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.28'de sunulmuştur.

Buna göre, tüm sıvı ürünlerde en yüksek oranda rastlanılan bileşiklerin fenolikler olduğu görülmektedir. Sıvı ürünlerde rastlanılan ana fenolik bileşikler alkil fenoller (özellikle o-m-p- cresol) ve metoksi fenollerdir.

Biyokütle sıvıları iyileştirilmedikleri zaman oldukça karboksilik asidik yapıdadırlar. Çizelge 6.28'den de görüldüğü gibi özellikle buğday ve yulaf samanı sıvı ürünleri yüksek oranlarda karboksilik asit içermektedirler.

Aromatikler de sıvı ürünlerde bulunan önemli bileşikler arasındadır. En yüksek aromatik yüzdeli ürün (%16,63) arpa samanı sıvısıdır. Mısır koçanında da aromatikler bu yüzye yakın saptanmıştır (% 13,19).

Ketonlar da önemli bileşikler olup her bir sıvı üründe rastlanılan bileşikler arasındadır. En fazla ketonik bileşikler (%14,9) yulaf samanı sıvı ürününde bulunmaktadır.

Aldehitler, alifatikler, alkoller, azotlu bileşikler ve esterler de sıvı ürünlerin yapısında bulunan diğer bileşiklerdir.

Çizelge 6.28. Piroлиз sıvı ürünlerinin sınıflandırılması

	Buğday samanı sıvı ürünü	Arpa samanı sıvı ürünü	Yulaf samanı sıvı ürünü	Mısır koçanı sıvı ürünü
Aldehitler	6,59	2,39	0,98	3,72
Alifatikler	3,3	-	2,4	1,78
Alkoller	0,51	4,5	0,50	1,72
Aromatikler	5,13	16,63	7,67	13,19
Karboksilik Asitler	19,62	2,12	12,64	2,24
Azotlu Bileşikler	4,23	-	0,35	0,92
Esterler	2,35	2,87	2,42	0,22
Fenolikler	44,53	62,58	52,22	55,22
Ketonlar	5,13	7,95	14,9	5,85

6.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Biyokütle örneklerinin katalizörsüz ortamda pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının verimleri Çizelge 6.29 ve 6.32 arasında verilmiştir. Daha sonra pentanda çözünen kısmın n-pentan alt fraksiyonu alınarak karbon dağılımını belirlemek için GC-MS'de analiz edilmiştir.

Çizelge 6.29. Buğday samanının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları.

Sıcaklık(°C)	Pentanda Çözünen %	Pentanda Çözünmeyen %
300	29,27	70,73
400	32,86	67,14
500	51,31	48,69
600	55,35	44,65
700	47,21	52,79
800	43,35	56,65

Çizelge 6.30. Arpa samanının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları.

Sıcaklık(°C)	Pentanda Çözünen %	Pentanda Çözünmeyen %
300	27,20	72,80
400	32,86	67,14
500	47,65	52,35
600	50,77	49,23
700	49,44	50,56
800	40,81	59,19

Çizelge 6.31. Yulaf samanının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları.

Sıcaklık(°C)	Pentanda Çözünen %	Pentanda Çözünmeyen %
300	21,00	79,00
400	27,24	72,76
500	37,01	62,99
600	40,90	59,10
700	38,24	61,76
800	34,02	65,98

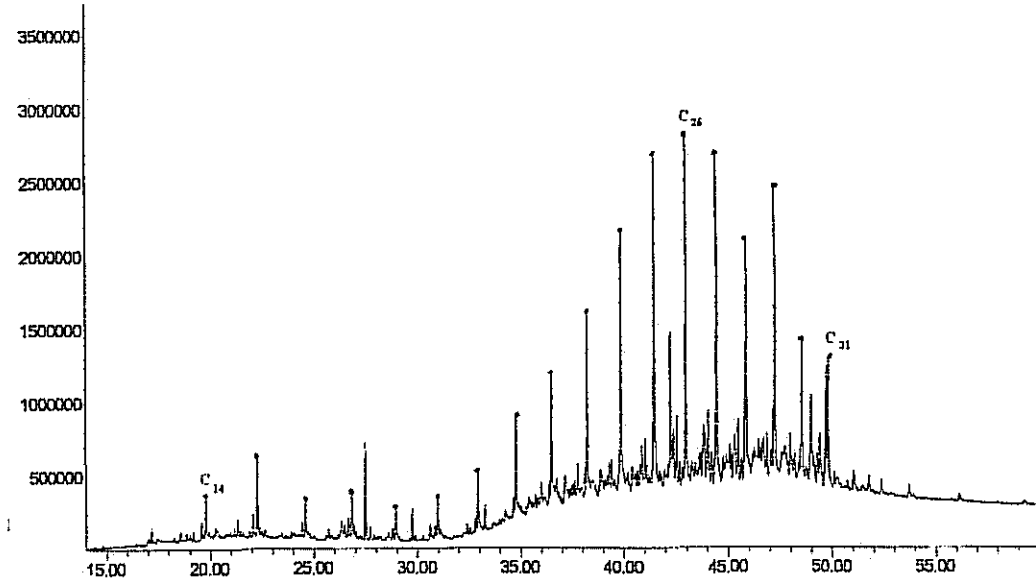
Çizelge 6.32. Mısır koçanının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımları.

Sıcaklık(°C)	Pentanda Çözünen %	Pentanda Çözünmeyen %
300	22,30	77,70
400	29,03	70,96
500	42,08	57,92
600	45,78	54,22
700	41,71	58,29
800	39,41	60,59

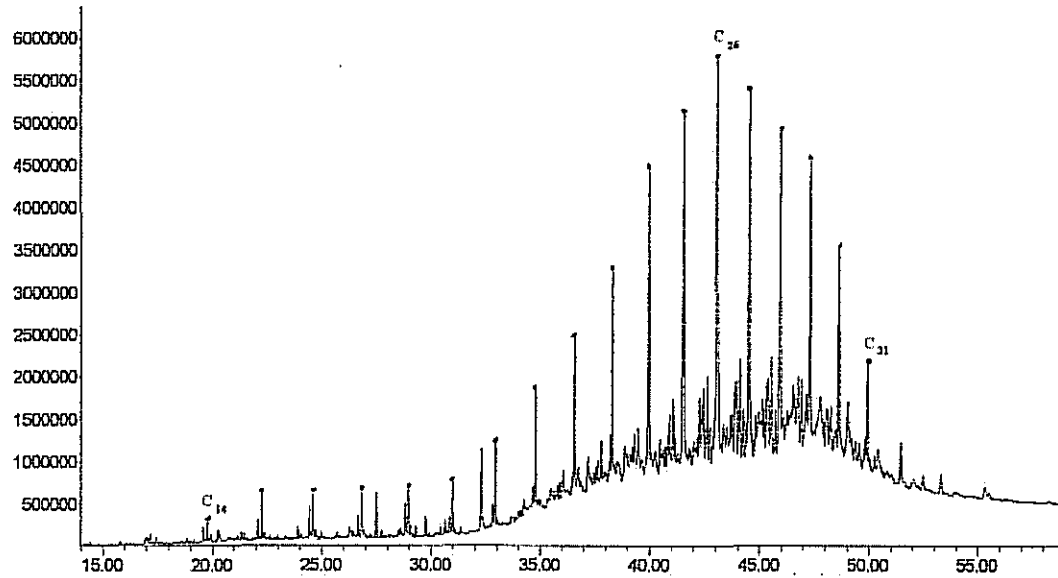
Dört biyokütle örneğinin de katalizörsüz ortamdaki pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ayrılması sonucu elde edilen sonuçlar incelendiğinde, buğday, arpa, yulaf samanı ve mısır koçanı için pentanda çözünen fraksiyonlar orta sıcaklıklarda maksimum olarak elde edilmiştir.

6.3.6. n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS sonuçları

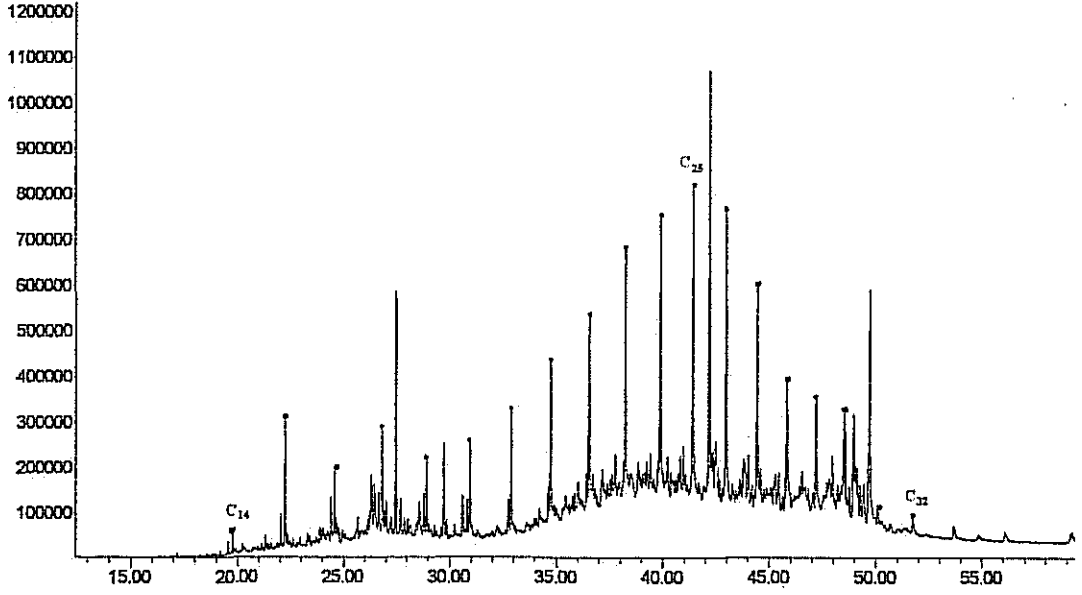
Buğday, arpa, yulaf samanları ve mısır koçanının katalizörsüz ortamdaki pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatogramları sırasıyla Şekil 6.26-6.29 arasında verilmiştir.



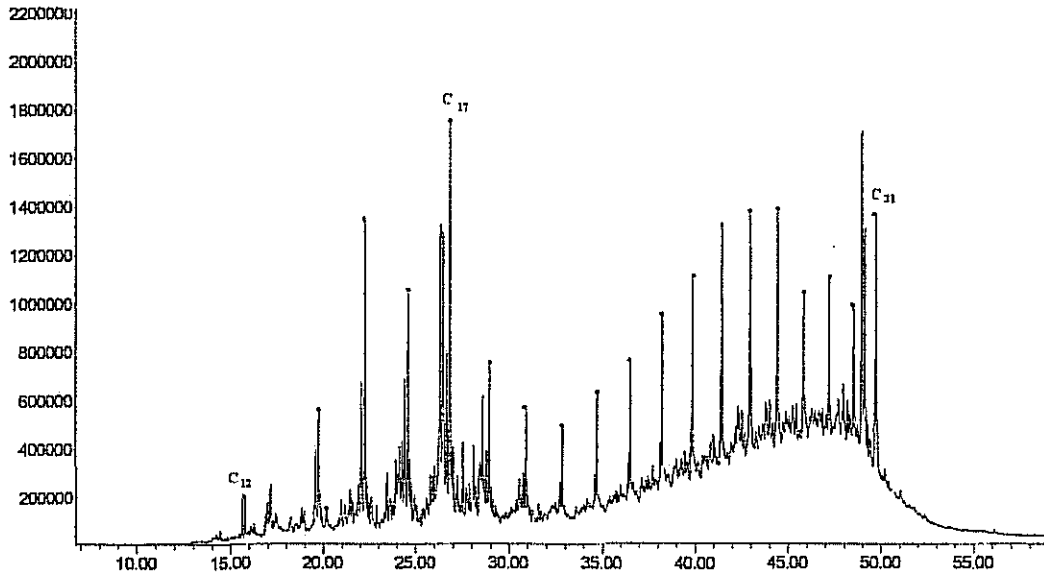
Şekil 6.26. Buğday samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı



Şekil 6.27. Arpa samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı



Şekil 6.28. Yulaf samanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromotogramı



Şekil 6.29. Mısır Koçanının katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromotogramı

Biyokütlenin katalizörsüz ortamdaki n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımları sırasıyla Çizelge 6.33 ile 6.36 arasında verilmiştir. Bağlı alanlar en yüksek alan yüzdesine sahip hidrokarbona göre hesaplanmıştır. Buna göre

hidrokarbon aralığı buğday samanı ve arpa samanı n-pentan eluati için C₁₄-C₃₁, yulaf samanı n-pentan eluati için C₁₄-C₃₂, mısır koçanı için ise C₁₂-C₃₁ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.33. Katalizörsüz ortamda buğday samanının n-pentan alt fraksiyonuyla elde edilen hidrokarbonların C₂₆H₅₄ pikine göre bağlı alanları

Hidrokarbon	Formül	C ₂₆ H ₅₄ Pikine Bağlı Alan
Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	e.m.
Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	0,16
Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	e.m.
Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0,11
Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	e.m.
Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	e.m.
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0,15
Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	0,23
Docosane	C ₂₂ H ₄₆	0,31
Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	0,39
Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0,62
Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	0,96
Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	1
Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	0,91
Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	0,75
Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	0,81
Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	0,45
Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	0,39

e.m. = eser miktarda

Çizelge 6.34. Katalizörsüz ortamda arpa samanı n-pentan alt fraksiyonuyla elde edilen hidrokarbonların C₂₆H₅₄ pikine göre bağlı alanları

Hidrokarbon	Formül	C ₂₆ H ₅₄ Pikine Bağlı Alan
Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	e.m.
Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	e.m.
Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	e.m.
Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	e.m.
Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	e.m.
Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	e.m.
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	e.m.
Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	0,14
Docosane	C ₂₂ H ₄₆	0,21
Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	0,28
Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0,51
Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	0,71
Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	1
Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	0,71
Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	0,70
Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	0,58
Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	0,44
Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	0,16

e.m = eser miktarda

Çizelge 6.35. Katalizörsüz ortamda yulaf samanının n-pentan alt fraksiyonuyla elde edilen hidrokarbonların C₂₅H₅₂ pikine göre bağıl alanları

Hidrokarbon	Formül	C ₂₅ H ₅₂ Pikine Bağlı Alan
Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	e.m.
Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	0,29
Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0,18
Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0,34
Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	0,20
Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	0,22
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0,29
Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	0,42
Docosane	C ₂₂ H ₄₆	0,55
Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	0,64
Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0,94
Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	1
Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	0,98
Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	0,72
Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	0,43
Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	0,43
Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	0,43
Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	e.m.
Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	e.m.

e.m = eser miktarda

Çizelge 6.36. Katalizörsüz ortamda mısır koçanının n-pentan alt fraksiyonuyla elde edilen hidrokarbonların C₁₇H₃₆ pikine göre bağıl alanları

Hidrokarbon	Formül	C ₁₇ H ₃₆ Pikine Bağlı Alan
Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	e.m.
Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	e.m.
Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0,43
Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	0,83
Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0,51
Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	1
Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	0,38
Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	0,23
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0,21
Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	0,27
Docosane	C ₂₂ H ₄₆	0,36
Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	0,50
Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0,56
Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	0,80
Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	0,86
Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	0,84
Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	0,54
Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	0,57
Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	0,50
Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	0,69

e.m = eser miktarda

7. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınma için temel girdilerden birisi durumundadır. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah artışına paralel olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde büyümektedir. Buna karşılık enerji tüketiminin mümkün olan en alt düzeyde tutulması, enerjinin tasarruflu ve verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Çünkü önümüzdeki yıllarda dünyanın karşı karşıya kalacağı en önemli sorunların başında enerji sorunu gelecektir.

Dünyadaki enerji üretim teknolojileri büyük çapta fosil kökenli enerji kaynaklarına bağımlıdır. Bu kaynakların gelecek için rezervlerinin tükenmekte olması ve çevreye verdikleri zararlar insanları yeni enerji kaynakları araştırmasındaki en önemli nedenleridir. Bugün, önemli ölçüde kullandığımız ve enerji ihtiyacımızı karşıladığımız petrolün 40 yıl sonra tükeneceği, kömürün ise ancak 200 yıl dayanabileceği söylenmektedir. Ayrıca fosil yakıtların çevre ve insan sağlığı açısından yarattığı olumsuzluklar her geçen gün katlanarak artmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynakları çevre ile dost ve tükenmeyen enerji kaynakları olarak günümüzde oldukça ön plana çıkmaktadır.

Biyokütle enerjisi, tükenmeyen, çevre dostu bir kaynak olduğu ve pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün taşıtlarda yakıt kaynağı olarak kullanılabilmesi nedeniyle ön plana çıkmaktadır.

Tarımsal atıklar, biyokütle kaynağı olarak önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle bir tarım ülkesi olan ülkemizde tarımsal atıkların değerlendirilmesi önemli bir konudur. Türkiye’de yetiştirilen tarımsal ürünlerin atık miktarları yaklaşık olarak; buğday samanı için 23,5 milyon ton, arpa samanı için 8,96 milyon ton, yulaf samanı için 321 bin ton, mısır koçanı için ise 1,90 milyon ton olarak belirlenmiştir [92]. Bu atıkların değerlendirilmesi amacıyla kullanılması ile enerji elde edebilme yöntemlerinden biri de termokimyasal bir dönüşüm süreci olan pirolizdir. Piroliz petrol eşdeğeri sıvı yakıtlar elde etmek için geliştirilen en ekonomik ve verimli yöntemdir.

Bu çalışmada, buğday samanı, arpa samanı, yulaf samanı ve mısır koçanı biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir. Bu hammaddelerin enerji tüketiminde

kullanılabilirliklerinin araştırılması için katalizörsüz ve ağırlıkça %10 alümina katalizörü kullanılarak statik ortamda, 7°C/dk ısıtma hızında, 300, 400, 500, 600, 700 ve 800°C'da piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz yöntemi ile ham petrol eşdeğeri yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilir sıvı ürün elde etmek amaçlanmış, sıcaklığın ve katalizörün sıvı ürün verimine olan etkisi incelenmiş ve elde edilen sıvı ürünün yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Pirolize etki eden en önemli parametrelerden birisi sıcaklıktır. Sıcaklığın artması ile katı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin ise arttığı bilinmektedir. Deneysel çalışmalarda, dört biyokütle örneğinin yavaş pirolizi sonucunda maksimum sıvı ürün verimi elde etmek için en uygun sıcaklıklar belirlenmiştir. Buna göre, katalizörsüz ortamda maksimum sıvı ürünlerinin buğday samanı için 500°C'da %19,06, arpa samanı için 600°C'da %19,77, yulaf samanı için 600°C'da %20,26, mısır koçanı için ise 600°C'da %22,19 olarak elde edilmiştir. Katalizörlü ortamdaki deneylerde ise buğday, arpa, yulaf samanı ve mısır koçanının düşük, orta ve yüksek sıcaklıklardaki pirolizine katalizörün etkisi incelenmiş, maksimum sıvı ürün verimleri 500°C'da sırasıyla %23,62, %22,72, %21,77 ve %23,59 olarak elde edilmiştir. Buna göre, katalizörün orta sıcaklıklarda sıvı ürün verimini arttırdığını söylemek mümkün olarak görülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, her iki ortamda da, sıvı ürün veriminin belli bir sıcaklığa kadar arttığı daha sonra ise sıcaklık artışıyla birlikte meydana gelen ikincil reaksiyonlar nedeniyle azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artması sonucu meydana gelen bu ikincil tepkimeler gaz ürün verimini arttırırken sıvı ürün verimini azaltma yönünde etki etmiştir. Aynı zamanda artan sıcaklıkla biyokütlerde daha büyük birincil bozunmalar meydana gelmekte ya da char atığında ikincil bozunmalar oluşmakta bu da char ürün veriminde azalmaya neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda charda oluşan bu ikincil bozulmalar da sıcaklığın artmasına paralel olarak, gaz ürün veriminin artmasına katkıda bulunmaktadır. Bunun yanı sıra 500°C'den yüksek sıcaklıklarda katalizör, parçalanma tepkimelerini hızlandırarak oluşan birincil piroliz buharlarını gaz ürün oluşturacak şekilde parçalayarak sıvı ürün verimini azaltıp, gaz ürün verimini arttırıcı bir etki göstermiştir.

Biyokütle örneklerinin, katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin yapısını aydınlatmak ve içerdiği C, H, N, O yüzdelerini hesaplayabilmek için farklı sıcaklıklarda sıvı ürünlerin elementel analizi alınmıştır. Tüm biyokütle örnekleri için de düşük sıcaklıklarda düşük, yüksek sıcaklıklarda yüksek C ve H oranları gözlenmiştir. Oksijen yüzdeleri ise 300°C'da maksimum iken artan sıcaklıkla azalmıştır. Optimum sıvı ürün veriminin elde edildiği orta sıcaklıklarda saptanan H/C oranları ise buğday, arpa, yulaf samanı ve mısır koçanı sıvı ürünleri için sırasıyla 1,47, 1,43, 1,27 ve 1,35 olarak elde edilmiştir. Biyokütle sıvı ürünlerinin kalorifik değerlerinin de sıcaklık artışı ile arttığı gözlenmiştir. Farklı biyoküteller için C ve H değişimi aynı gözlenmiş, sıcaklığın biyokütle çeşidine göre daha etkili ve önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır.

Dört biyokütle örneği için de katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları alınmış, yapılarında OH grubu içeren alkol ve fenollerin, doymuş hidrokarbonların, karbonil grubu içeren aldehit ve ketonların ve olefinlerin bulunduğu saptanmıştır.

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin yapılarında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H- NMR spektrumları alınmış, değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir.

GC-MS sonuçlarına göre sıvı ürünleri oluşturan bileşenler; aromatikler, fenoller, ketonlar, karboksilik asitler, esterler, alkoller, aldehitler, alkanlar, alkenler ve azotlu bileşikler olarak sınıflandırılabilir

Palmitic asit (Hexadecanoic acid), Stearic acid (Octadecanoic acid) ve Linoleic asit sıvı ürünlerde rastlanan karboksilik asit bileşikleridir. Bu tür karboksilik asitler piroliz sıvılarının asidik olmalarının nedenleridir. Son zamanlardaki çalışmalar bu asitlerin uzaklaştırılması yönünde olmuş olup bu amaçla iyileştirme çalışmaları yapılabilmektedir. Arpa samanı ve mısır koçanı sıvı ürünleri ise, bu bileşenin azlığından dolayı daha tercih edilir kabul edilebilir.

Fenolikler de pirolizle elde edilen ana bileşikler arasındadır. Bunlar biyokütlenin lignin bileşeninin bozulmasıyla oluşan oligomerlerdir. Molekül ağırlıkları ise uygulanan piroliz prosesine bağlı olarak yüz ile bin arasında

değişmektedir. Endüstriyel alanda çözücü, reçine, tıpta hammadde ve pestisid hammaddesi olarak kullanılabilir.

Biyokütleden elde edilen sıvı ürünün bir yakıtta benzerliğinin araştırılmasındaki en önemli noktalardan biri de alkanlar ve alkenlerdir. Biyokütle örneklerinin alifatik alt fraksiyonlarının standart dizel ile karşılaştırılması sonucunda büyük benzerlikler gözlenmiştir. Karbon dağılımları ise, buğday ve arpa samanı için C_{14} - C_{31} , yulaf samanı için C_{14} - C_{32} ve mısır koçanı için ise C_{12} - C_{31} arasında elde edilmiştir. En yoğun pikler ise buğday samanında C_{23} - C_{29} , arpa samanında C_{23} - C_{30} , yulaf samanında C_{22} - C_{27} ve mısır koçanında ise C_{15} - C_{17} ve C_{25} - C_{27} arasındadır.

Aromatikler de monoaromatik bileşenler ve PAH'lar olarak sınıflandırılırlar. Buğday, yulaf samanı ve mısır koçanı sıvı ürününde PAH'ları naftalin, indane; arpa samanının sıvı ürününde indane, phenanthrene oluştururken; monoaromatikleri buğday samanı ve mısır koçanı sıvı ürününde benzen ve türevleri, arpa samanı ve yulaf samanında ise benzen, toluen türevleri oluşturmaktadır.

Ayrıca, aldehitler, alkoller, azotlu bileşikler ve esterler sıvı ürünün yapısında rastlanılan diğer bileşiklerdir.

Sonuç olarak, deneysel çalışmalarımızda biyokütle kaynağı olarak kullanılan ve ülkemizde de bol miktarda yetiştirilen buğday, yulaf, arpanın endüstriyel açıdan kullanımı bulunmayan ve tamamen atıklarından oluşan saman kısımları ile tanelerinden besin amaçlı yararlanılan mısır bitkisinin koçanı, biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir. Tarımsal atıkların özellikle bir tarım ülkesi olan ülkemizde uygun şekilde değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Gerek ülkemizde gerekse dünyada enerji tarımcılığın geliştirilmesi ile enerji talebinin büyük bir kısmını karşılayacağı kesindir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, bu biyokütle kaynaklarından elde edilen sentetik sıvı ürünün, petrol eşdeğeri olarak ve enerji sorununa bir alternatif oluşturacağı ve kimyasal hammadde olarak da kullanılacağı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Akkoyunlu, A., “ Türkiye’de Enerji Kaynakları ve Çevreye Etkileri”, *Türkiyede Enerji ve Kalkanma Sempozyumu*, TASAM, 26 Nisan 2006, Ankara.
- [2] Demirbaş, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Manegment* , Turkey, 1357-1378, 2001.
- [3] Goldemberg, J., Coelho, S. T., “ Renewable energy- Traditional biomas vs. modern biomass, *Energy Policy*, **32**, 711-714, 2004.
- [4] Altın, V., “*Enerji Sorunu ve Türkiye*,” Boğaziçi Üniversitesi, 2007.
<http://www.nuce.boun.edu.tr.va3.html>.
- [5] Demirbaş, A., “Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related enviromental issues”, *Progress in Energy and Combustion Science*, **31**, 171-192, 2005.
- [6] Satman, A., “Dünyada Enerji Kaynakları”, *Türkiye’ de 1. Enerji ve Kalkanma Sempozyumu*, TASAM, 26 Nisan 2006.
- [7] Karekezi, S., Lata, K., Coelho, S. T., “ Traditional Biomass Energy”, *International Conference for Renewable Energies*, Bonn, January 2004.
- [8] Atılğan, İ., “An Outlook To Turkish Energy Potential”, *J. Fac. Arch.*, Gazi Üniversitesi., **15**, 31-47, 2000.
- [9] Horne, P.A., Williams, P.T., “Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass”, *Fuel*, **75**, 1051-1059, 1996.

- [10] Uyar, T., S., “*Yenilenebilir Enerji*”, 2007.
<http://www.bugday.org/article.php?ID=79>
- [11] Ramage, J., Scurlock, J., “Biomass. Renewable energy-power for a sustainable future”, In: Boyle G, editor.Oxford: *Oxford University Press*, 1996.
- [12] Anonim, “*Biyokütle Enerjisi*”, Youth For Habitat- Türkiye, 2006.
<http://www.youthforhab.org.tr/tr/yayinlar/enerji/biyokutle/fotosentez.html>
- [13] Bridgewater, A.V., Grassi, G., “Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation”, *Elsevier Applied Science*, England, 1991.
- [14] Bridgewater, A.V., Meier, D., Radlein, D., “An overview of fast pyrolysis of biomass”, *Organic Geochemistry*, **30**, 1479-1493, 1999.
- [15] Meier, D., Faix, O., “ State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review”, *Bioresource Technology*, **68**, 71-77, 1999.
- [16] Anonim, “*Massachusetts Institute of Technology-2005 Bioenerji Konferansı*”, 2006.
<http://ocw.mit.edu/NR/rdonlyres/Chemical-Engineering/10-391JSpring2005/7277D04E-6424-4434861F9E9EA1913C42/0/0331s05bioenergy.pdf>
- [17] Anonim, *Understanding biomass as a source of sugars and energy*, U.S. Department of Energy- Energy Efficiency and Renewable Energy, 2006.
http://www1.eere.energy.gov/biomass/printable_versions/understanding_biomass.html.

- [18] Blanco Lopez, M.C., lanco, C.G., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D. "Composition of gases released during olive stones pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **65**, 313-322, 2002.
- [19] Morff, P.O., " *Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion*", Doktora tezi, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich 2001.
- [20] Vigouroux, R. Z., " *Pyrolysis of biomass*", Kungl Tekniska Högskolan, Royal Institute of Technology, Doktora tezi, Department of Cemical Engineering and Technology, Chemical Technology, **144**, 1104-3466, Stockholm, 2001.
- [21] Mohan, D., Pittman, C. U., Steele, Jr. and P.H., " Pyrolysis of wood/ biomass for bio-oil: A critical Review", *Energy and Fuels*, **20**, 848-889, 2006.
- [22] Anonim, *Thermal Degradation*, Forest Product Laboratory, 2007. <http://www.fpl.fs.fed.us-documnts-pdf.1989-levan89a.pdf>
- [23] Sampath, S.S., Babu, B.V., " Energy and useful products from waste using pyrolysis: A state of the art review", *Proceedings of International Symposium & 58th Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2005)*, New Delhi, 2005.
- [24] Anonim, *Enviromental Regulations 2004- Multi Purpose Training Centre Emmisions*,2006. <http://westyorkshirefire.gov.uk/new/aboutUs/documents/ProductsofCombustin.pdf>
- [25] Şahin, H. T.," Ağaç malzemenin termal bozunma ürünleri, Orman Mühendisliği Dergisi, 42, *Orman Mühendisleri Odası Yayın Organı*, Ankara, Temmuz- Ağustos- Eylül 2005.

- [26] Claassen, P.A.M., van Lier, J. B., Lopez Contreras, A. M., van Niel, E. W. J., Sijtsma, L., Stams, A. J. M., de Vries, S. S., Weusthuis, R.A., “ Utilisation of biomass for supply of energy caeeiers”, *Applied of Microbiol Biotechnology*, **52**, 741-755, 1999.
- [27] Acma, H. H., Yaman, S., “Interpretation of biomass gasification yields regarding temperature intervals under nitrogen–steam atmosphere”, *Fuel Processing Technology*, **88**, 417- 425, 2006.
- [28] Kün, E., Çitçi, C.Y., Birsin, M., Ülger, A. C., Karahan, S., Zencirci, Z., Öktem, A., Güler, M., Yılmaz, N., Atak, M. ,”Tahıl ve yemeklik dane üretimi”, *Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi*, 3-7 Ocak 2007.
- [29] Anonim, *Türkiye Ziraat Odaları Birliği Buğday Raporu*, Mayıs 2005.
- [30] Anonim, *Tarım İstatistikleri, Devlet İstatistik Enstitüsü*, Ağustos 2006.
- [31] Anonim, *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü Raporu*, Eylül 2004.
- [32] Anonim, *Türkiye Ziraat Odaları Birliği Mısır Raporu*, Temmuz 2003.
- [33] Anonim, *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Bitkisel Üretim Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Tahıl ve Baklagil Alt Komisyonu Raporu*, Ankara, 2001.
- [34] Martinez, R., Romero, E., Garcia, L., Bilbao, R., “ The effect of lanthanum on Ni- Al catalyst for catalytic steam gasification of pine sawdust”, *Fuel Processing Technology*, **85**, 201- 214, 2003.
- [35] Soltej E.J., *Pyrolysis Oils From Biomass Producing Analyzing And Upgrading* , 376. *American Chemical Society Symposium*, 1988.

- [36] Bridgwater, A. V., *Thermal Conversion of Biomass and Waste: The status*, 2006.
<http://www.icheme.org/literature/conferences/gasi/Gasification%20Conf%20Papers/Session%202%20presentation-Bridgwater.pdf>.
- [37] Brian He, B., McDonald, A.G., *Thermochemical Processes for Biomass Conversion, Biomass and Biorefinery*, University of Idaho, Moscow.
<http://www.webpages.uidaho.edu/~bhe/biorefinery/4.pdf>
- [38] Encinar, J.M. , Gonzalez, F., Gonzalez, J., “Steam gasification of *Cynara cardunculus* L; influence of variables”, *Fuel Processing Technology*, **75**, 27-43, 2002.
- [39] Ptasiński, K. J. , Prins, M. J., Pierik, A., “Exergetic evaluation of biomass gasification”, *Energy*, **32**, 568- 574, 2007.
- [40] Lv, P., Yuan, Z., Ma, L., Wu, C., Chen, Y., Zhu, J.,” Hydrogen- rich gas production from biomass air and oxygen/ steam gasification in a downdraft gasifier”, *Renewable Energy*, **32**, 2173-2185, 2007.
- [41] Qian, Y., Zou, C., Tan, Jian, He, J., “ Structural analysis of bio-oils from sub-and supercritical water liquefaction of woody biomass”, *Energy*, **32**, 196-202, 2007.
- [42] Qu, Y., Wei, X., Zhong, C., “ Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water, *Energy*, **28**, 597- 606, 2003.
- [43] Oasmaa, A., Czernik, S., “ Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils- state of the art of the end users”, *Energy and Fuels*, **13**, 914- 921, 1999.

- [44] Maggi, R., Delmon, B., “ Comparison between ‘ slow’ and ‘ flash’ pyrolysis oils from biomass”, *Fuel*, **73**, 671-677, 1994.
- [45] Karaosmanoğlu, F., Tetik, E., Göllü, E., “ Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant”, *Fuel Processing Technology*, **59**, 1-12, 1999.
- [46] Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, j., Gu, Y., Cen, K., Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, *Biomass and Bioenergy*, **26**, 455-462, 2004.
- [47] Elliott, D. C., Water, Alkali and Char in Flash Pyrolysis Oils, *Biomass and Bioenergy*, **7**, 179-185, 1994.
- [48] Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D. , Donald, S.S., Bridgwater, A.V., Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse, *Analytical and Applied Pyrolysis*, **46**, 15-29, 1998.
- [49] Conti, L., Scano, G., Boufala, J., “ Bio-oils from arid land plants: flash pyrolysis of euphorbia characias bagasse, *Biomass and Bioenergy*”, **7**, 291-296.
- [50] Gerçel, F.H., Pütün, E, Fast Pyrolysis of Sunflower-Pressed Bagasse Effects of Sweeping Gas Flow Rate, *Energy Sources*, **24**, 451-460, 2002.
- [51] Shiguang, Li, Shaoping, Xu, Shuqin, L., Chen, Y., Qinghua, L., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Tecnology*, **85**, 1201-1211, 2004.
- [52] Pütün, A.E., Özcan, A., Gerçel, H.F., Pütün E., Production of biocrudes from biomass in a fixed-ben tubular reactor: product yields and compositions, *Fuel*, **80**, 1371-1378, 2001.

- [53] Pütün, A. E., Özbay, N., Önal, E., Pütün, E., Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, *Fuel Processing Tecnology*, **86**, 1207-1219, 2005.
- [54] Debdoubi, A., El amarti, A., Colacio, E., Blesa, M. J., Hajjaj, H., “The effect of heating rate on yields and compositions of oil products fromesparto pyrolysis, *International Journal of Energy Research*, **30**, 1243, 1250, 2006.
- [55] Deglise, X. ve Magne, P., Pyrolysis and industrial charcoal; Biomass-renewable energy, (Ed: HALL D.O. ve OVEREND, R.P.) John Willey ve Sons Ltd., London, 221-235, 1987.
- [56] Pütün, A. E., Özbay, N., Apaydın Varol, E., Uzun, B. B., Ateş, F., “ Rapid and slow pyrolysis of pistachio shell: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterizataion of the liquid product”, *International Journal of Energy Research*, (In press, Accepted), 2006.
- [57] Onay, Ö., “ Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well swept fixed bed reactor, *Fuel*, **86**, 1452-1460, 2007.
- [58] Şensöz, S., “ Slow pyrolysis of wood barks from Pinus brutia Ten. And product compositions ”, *Bioresource Technology*, **89**, 307-311, 2003.
- [59] Onay, Ö., Koçkar, Ö. M., “ Fixed-bed pyrolysis of rapessed *Brassica napus* L., *Biomass and Bioenergy* , **26**, 289-299, 2004.
- [60] Beis, S. H., Onay, Ö., Koçkar, Ö. M., “ Fixed- bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions”, *Renewable Energy*, **26**, 21-32, 2002.

- [61] Uzun, B. B., Pütün, A. E., Pütün, E., “ Fast pyrolysis of soybean cake:Product yields and compositions”, *Bioresource Technology*, **97**, 569-576, 2006.
- [62] Pütün, A.E., Apaydın, E., Pütün, E., “ Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis”, *Energy*, **29**, 2171- 2180, 2004.
- [63] Rodriguez, R., Mange, P., Deglise, X., Sugarcane biogases as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **12**, 301-318, 1987.
- [64] Ateş, F., Pütün, E., Pütün, A., “Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 779- 790, 2004.
- [65] Encinar, J.M., Beltran, F. J., Ramiro, A., Gonzalez, J. F., “Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables” *Fuel processing Technology*, **55**, 219- 233, 1998.
- [66] Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J., Yang, Z., “ Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **78**, 438-444, 2007.
- [67] Eliot, D.C., “Relation of Reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils, Pyrolysis oils from biomass producing, analyzing and upgrading” (Ed: SOLTES, J. Ve MILNE, T.A.) ACS Series, **376**, 55-65, 1987.
- [68] Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Gonzalez, J., “Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions”, *Fuel Processing Technology*, **68**, 209-222, 2000.

- [69] Demirbaş, A., “Effects of temperature and partical size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues”, *Journal of Analytical and Appied. Pyrolysis*, **72**, 243-248, 2004.
- [70] Meesri, C., Moghtaderi, B., Lack of synergetic effects in the pyrolytic characteristics of woody biomass/coal blends under low and high heating rate regimes, *Biomass and Bioenergy*, **23**, 55-55, 2002.
- [71] Apaydın Varol, E., Pütün, E., Pütün, A. E., “Slow pyrolysis of pistachio shell”, *Fuel*, **86**, 1892-1899, 2007.
- [72] Ateş, F., “*Euphorbia rigida*’nın sabit yatak reaktörde katalitik pirolizi”, doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001.
- [73] Brigdewater, A.V., Biomass pyrolysis technologies, Biomass for energy and industry, 5th (ed: Grass, G., Gosse G. Ve Dos Santos G.), *Elseveir Applied Science*, London and Newyork, **2**, 489-496, 1990.
- [74] Ghaly, A.E., Mansaray, K.G., Comperative Study on the Thermal Degradation of Rice Husk in Various Atmospheres, *Energy Sources*, **21**, 867-881, 1999.
- [75] Açıkgöz, C., Onay, O., Koçkar, O.M., Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 417-429, 2004
- [76] Pütün, A.E., Apaydın, E., Pütün, E., “Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition”, *Energy*, **27**, 703-713, 2002.

- [77] Probst, R.F., ve Hicks, R.E., "Synthetic Fuels", *Mc Graw-Hill Company*, Newyork, 190, 1982.
- [78] Gerçel, H.F., Pütün, A.E., Pütün, E., Hydrolysis of Extracted *Euphorbia rigida* in a Well-Swept Fixed- Bed Tubular Reactor, *Energy Sources*, **24**, 243-430, 2002.
- [79] Çağlar, A., " Çay atığının katalitik pirolizi: Sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi", *Kastamonu Eğitim Dergisi*, Cilt:12, **2**, 385- 392, 2004.
- [80] Yılın, M., "Odunun Sıvılaştırılması", Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2000.
- [81] Yılın, M., Pehlivan, D., Duranay, N., " Kavak odununun sulu formik asit ortamında sodyum karbonat katalizörü ile sıvılaştırılması", *Science and Eng. J. Of Fırat University*, **17**, 509-515, 2005.
- [82] Ateş, F., Pütün, A. E., Pütün, E., " Catalytic pyrolysis of perennial shrub, *Euphorbia rigida* in the water vapour atmosphere, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **73**, 299-304, 2005.
- [83] Ateş, F., Pütün, A.E., Pütün, E., " Fixed bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalysts", *Energy Conversion and Management*, **46**, 421-432, 2005.
- [84] Ateş, F. , Pütün, A.E., Pütün, E., "Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts", *Fuel*, **85**, 1851- 1859, 2006.

- [85] Chen, G., Andries, J., Spliethoff, H., “Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production”, *Energy Conversion and Management*, **44**, 2289-2296, 2003.
- [86] Hernandez, M.R. ,Garcia, A. N., Marcilla, A., “Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons”, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **78**, 272-281, 2007.
- [87] ASTM, Standart Test Method for Moisture Content of Wood, *In ASTM Annual Book of Ame. Soc.For Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, D 2016-74, (1983).
- [88] ASTM, Standart Test Method for Ash in Wood, *In ASTM Annual Book of Ame. Soc.For Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, D 1102-84 (1983).
- [89] ASTM, Standart Test Method for Volatile Matter in Analysis Sample of Refuse-derived Fuel-3, *In ASTM Annual Book of Ame. Soc.For Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, E-897-82 (1983).
- [90] Li S., Xu S., Liu S., Yang C., Lu Q., “ Fast pyrolysis of biomass in free fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, **85**, 1201-1211, 2004.
- [91] Harker J.,H., Backhurst J.,R., *Fuel and Energy*, Academic Pres, London, 1981.
- [92] Başçetinçelik A., Karaca C., Öztürk H.H., Kaçıra M., Ekinçi K., “Agricultural Biomass Potential in Turkey”, *9 th. International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture and 27th. International Conference of CIGR Section IV Bildiriler kitabı*, 195-199, İzmir, Türkiye, 2005.