

**AYÇIÇEĞİ YAĞ ENDÜSTRİSİ
YAN ÜRÜNÜNÜN ALTERNATİF ENERĐİ
KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ**

Hasan Ferdi GERÇEL
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
1992

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

**AYÇİÇEĞİ YAĞ ENDÜSTRİSİ
YAN ÜRÜNÜNÜN ALTERNATİF ENERJİ
KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ**

Hasan Ferdi GERÇEL

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü yönetmeliĐi uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.**

Danışman: Doç. Dr. Ersan PÜTÜN

Şubat-1992

Hasan Ferdi GERÇEL'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı AYÇİÇEĞİ YAĞ ENDÜSTRİSİ YAN ÜRÜNÜNÜN ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ başlıklı bu çalışma, jürimizce Lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Doç. Dr. Ersan PÜTÜN

Üye: Doç. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM

Üye: Y. Doç. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **12 SUBAT 1992**gün
ve **304-9** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Dünyada genellikle fosil yakıtlara dayanan birincil enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, birçok araştırmacının alternatif enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmaktadır.

Bunların en önemlilerinden biri olan biyokütleden sıvı yakıt üretimi, bu çalışmanın esasını oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, enerji kaynağı olarak incelenen ayçiçek pres küspesinin nem, uçucu madde, yağ, selüloz, protein, kül ve ısı değer tayinleri yapılmıştır. Ayçiçek pres küspesine dönüşüm süreci olarak değişik proses şartlarında piroliz uygulanmış, sıvı ürün ve piroliz verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen piroliz katranının ısı değeri ölçülmüş ve katran sütun kromatografisinde üç ayrı çözücü grubu ile fraksiyonlarına ayrılmış, uygulanan çözücülerin verimleri hesaplanmıştır. Fraksiyonların IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir.

SUMMARY

The diminishing trend of the primary energy sources based on fossil fuels have prompted many researchers to seek alternative renewable sources.

The main purpose of this work was to produce liquid hydrocarbons from biomass which is considered one of the important alternative energy sources of the world.

The moist, volatile matter, oil, cellulose, protein, ash and the calorific value of the oil cake were determined. Pyrolysis, was the conversion method which we have applied for producing alternative fuel. The yields of the tar and char were determined as well.

The pyrolysis tar was fractionated by column chromatography and yields of the solvents were determined. The functional groups of these fractions were determined by IR spectroscopy.

Çalışmalarım süresince beni yönlendiren, çalışmamın her aşamasında yanımda olan, yakın ilgi, anlayış ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım, Doç. Dr. Ersan PÜTÜN'e

Çalışmamın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, her türlü desteği ve bilgiyi sağlayan hocam Y. Doç. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında GC'ların ve elementel analizlerinin alınmasında emeği geçen Araş. Gör. Serpil BEŞLER'e

Tezin teorik ve deneysel safhalarında büyük yardımlarını gördüğüm, başta, Araş. Gör. Sait YORGUN'a ve Araş. Gör. A. Savaş KOPARAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca her zaman yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve elemanlarına da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. ENERJİ SORUNU ve ALTERNATİF ENERJİ KAYNAKLARI	4
2.1. Katı Yakıt Kullanımının Çevreye Etkisi	7
2.2. Alternatif Enerji Kaynakları	9
3. ENERJİ SORUNU ÇÖZÜM SEÇENEĞİ OLARAK BİYOKÜTLEDEN YENİLENEBİLİR ENERJİ	20
3.1. Biyokütle Potansiyeli	20
3.1.1. Dünya'da biyokütle potansiyeli	21
3.1.2. Türkiye'de biyokütle potansiyeli	24
3.2. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	30
3.2.1. Fiziksel süreçler	32
3.2.1.1. <u>Kurutma</u>	32
3.2.1.2. <u>Biriktirme</u>	32
3.2.1.3. <u>Parçacık boyutu küçültülmesi</u>	33
3.2.1.4. <u>Özütleme-ayırma</u>	33
3.2.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler	34
3.2.2.1. <u>Biyokimyasal parçalanma</u>	35
3.2.2.2. <u>Fermentasyon ile alkol eldesi</u>	35

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.2.3. <u>Biyofotoliz</u>	40
3.2.3. Isıl süreçler	40
3.2.3.1. <u>Yakma</u>	41
3.2.3.2. <u>Piroliz</u>	41
3.2.4. Kimyasal Süreçler	50
3.3. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması	54
4. AYÇİÇEK YAĞ SANAYİİ YAN ÜRÜNÜ KÜSPENİN BİYOKÜTLE ENERJİ KAYNAĞI OLARAK KULLANILMASI ..	59
4.1. Ayçiçek Yağ Tesislerinin Genel Durumu	60
4.2. Yan Ürün Olan Küspenin Özellikleri ve Değerlendirilmesi	62
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	68
5.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri	68
5.1.1. Ayçiçek pres küspesinde rutubet ve uçucu madde miktarı tayini ...	68
5.1.2. Ayçiçek pres küspesinde toplam kül tayini	69
5.1.3. Ayçiçek pres küspesinde HCl'de çözünmeyen kül tayini	70
5.1.4. Ayçiçek pres küspesinde yağ miktarı tayini	70
5.1.5. Ayçiçek pres küspesinde ham selüloz miktar tayini	71
5.1.6. Ayçiçek pres küspesinde ham protein miktar tayini	72
5.1.7. Ayçiçek pres küspesinde elementel analiz	72
5.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi	72
5.3. Hammaddenin Pirolizi	73
5.4. Piroliz Katranının İncelenmesi	75
5.4.1. Piroliz katranının infrared spektrumu (IR)	75
5.4.2. Piroliz katranının termo gravimetrik analizi (TGA)	75
5.4.3. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması	75

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.4.3.1. <u>Sütun kromatografisi n-pentan eluatının IR spektrumu</u> ..	76
5.4.3.2. <u>Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi</u>	76
5.4.4. Piroliz katranının simule edilmiş distilasyonu	76
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	78
6.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri	78
6.2. Isıl Değer Ölçüm Sonuçları	79
6.3. Piroliz Sonuçları	79
6.4. Piroliz Katranının İncelenmesi.....	82
6.4.1. Piroliz katranının IR spektrumu	83
6.4.2. Piroliz katranının elementel ve termo gravimetrik analizi	83
6.4.3. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması	85
6.4.4. Piroliz katranının simule edilmiş distilasyonu	86
7. SONUÇ TARTIŞMA ve ÖNERİLER	92
8. KAYNAKLAR DİZİNİ	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya enerji üretiminin yıllara göre değişimi	5
2.2. Dünya enerji tüketiminin yıllara göre değişimi	6
2.3. Dünya nüfusunun yıllara göre değişimi	6
3.1. Biyokütleden enerji eldesi	21
3.2. Bitkilerin işlenmesinde gerekli temel işlemler	32
3.3. Biyokütleden elde edilen ürünler	34
3.4. Biyokimyasal parçalama ile metan gazı eldesi	35
3.5. Petrol ve alkolden etilen eldesinin karşılaştırılması	37
3.6. Mısırdan etanol elde edilen bir tesisin akım şeması	39
3.7. Biyokütlenin ısı dönüşümü	40
3.8. Şeker kamışı küspesi piroliz ürünlerinin yüzdesine partikül boyutunun etkisi	44
3.9. Şeker kamışı küspesi piroliz ürünlerine nem içeriğinin etkisi	44
3.10. Direkt ısıtmalı ve akışkan yataklı retort	45
3.11. Katı ürünün geri döngü olarak kullanıldığı flash piroliz ile sıvı yakıt üretiminin akım şeması	46
3.12. Sentez gazı elde edilebilen üç bölümlü bir reaktör	48
3.13. Biyokütleden elde edilen başlıca kimyasal maddeler ve uygulanan yöntemler	52
3.14. Etanol kökenli organik maddeler	53
3.15. Bitkisel kökenli kimyasal maddeler ve petrol ürünleri arasındaki ilişki	53
5.1. Piroliz deney düzeneği	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.2. Fraksiyonlama işleminde kullanılan deney düzeneği	77
6.1. Piroliz katranının IR spektrumu	84
6.2. n-Pentan eluatının IR spektrumu	87
6.3. n-Pentan eluatının gaz kromatogramı	88
6.4. Piroliz katranının distillenme yüzdesi ile sıcaklık arasındaki ilişki	89
6.5. n-Pentan eluatının dizel yakıtı ile benzetimli distilasyonu.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya birincil enerji kaynaklarının üretimini yıllara göre değişimi	4
2.2. Dünya birincil enerji kaynaklarının tüketiminin yıllara göre değişimi	5
2.3. Dünya ve Türkiye'de alternatif enerji kaynakları ve kullanım süreleri	10
2.4. Bazı tarımsal atıkların kuru temelde ağırlıkça % bileşimi	15
2.5. ABD'de bazı şehir çöplerinin ağırlıkça % bileşimi	18
2.6. Nüfusu 300.000'den fazla olan bir şehirdeki çöplerin analizi	19
3.1. Atık potansiyeli ve kullanım miktarları	22
3.2. ABD'de 1971 ve 1980 yıllarında ortaya çıkan organik atıkların dönüşümü ile sentetik yakıtların miktarı	23
3.3. 1970 yılında ABD'de toplam ve toplanabilen organik atıkların sentetik yakıt potansiyelinin miktarları	23
3.4. ABD'de 2000'li yıllarda enerji üretimi için yılda bulunabilen biyokütle kaynaklarının tahminleri	25
3.5. Türkiye 1989 yılı itibariyle orman potansiyeli	26
3.6. Enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri	27
3.7. Tezek ve bitki atıkları üretim tahminleri	27
3.8. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları	28
3.9. 1987 yılı üretim değerlerine göre çeşitli bitkisel ürünlerden elde edilebilecek organik atıkların yaş ve kuru temele göre miktarları	28
3.10. Çeşitli tarımsal maddelerde alkol içeriği	29
3.11. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri	31
3.12. İzooktan ve alkollerin özellikleri	36
3.13. Mısır ve şeker kamışından elde edilen alkol için enerji analizi	38
3.14. Çeşitli bitkilerin yağ içerikleri ve yağ verimleri	39
3.15. Evsel katı atıklardaki organik maddelerin piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi	42
3.16. Piroliz gaz ürün bileşimine sıcaklığın etkisi	43
3.17. Piroliz katı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi	43

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.18. 6 nolu fuel-oil ve sıvı yakıtın özellikleri	47
3.19. Çeşitli bitkilerin katalitik parçalanma ürünlerinin % olarak karşılaştırılması .	49
3.20. Odunun pirolizinden elde edilen ürünler	51
3.21. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları	54
3.22. Bazı yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısıl değerleri	57
4.1. Ayçiçeği ekim alanları ve elde edilen ürün miktarları	59
4.2. 1980-1981 yılları arasında Dünya yağlı tohum, yağ ve küspe üretimi	60
4.3. Dünya'da yağlı tohumlardan elde edilen küspe miktarının yıllara göre değişimi	61
4.4. Ülkemizdeki ayçiçek yağ tesislerinin türü ve sayısı	62
4.5. Ayçiçek pres küspesinin bileşimi	63
4.6. Ekstraksiyon küspesinin bileşimi	63
4.7. Yağ bitkilerinin işlenmesinde ton başına elde edilen yağ ve küspe miktarları..	64
4.8. Yağlı tohumlardan elde edilebilecek küspe miktarlarının yıllara göre değişimi	65
4.9. Yağlı tohum küspelerinin yıllara göre ihracat fiyatları	67
6.1. Ayçiçek pres küspesinin elementel analiz sonuçları	78
6.2. Ayçiçek pres küspesi analiz sonuçları	78
6.3. Ayçiçek sapı ,pres küspesi,ekstraksiyon küspesi,piroliz katranı ve katı ürünün ısıl değerleri	79
6.4. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (450°C, 7°C/dk)	79
6.5. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (520°C, 7°C/dk)	80
6.6. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (900°C, 7°C/dk)	80
6.7. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (450°C, 27°C/dk)	80
6.8. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (520°C, 27°C/dk)	81
6.9. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (520°C, 7°C/dk, -0,425 mm)	81
6.10. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (520°C, 7°C/dk-0,425-0,850 mm)	81
6.11. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (520°C, 7°C/dk, -0,850-1,8 mm) ...	82

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.12. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları (520 °C, 7 °C/dk-1,8 mm)	82
6.13. Piroliz katranının elementel ve termogravimetrik analiz sonuçları	83
6.14. Ayçiçek pres küspesi piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (n-pentan, % 50 H + % 50 T, eter, metanol)	85
6.15. Ayçiçek pres küspesi piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (n-pentan, toluen, eter, metanol)	85
6.16. Ayçiçek pres küspesi piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (n-pentan, benzen, eter, metanol)	85
6.17. Piroliz katranı distilasyonunun dört ayrı sıcaklık aralıklarındaki hacim yüzdeleri	91

KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM: American Society for Testing and Materials.

EBSO: Ege Bölgesi Sanayi Odası.

IR: Infrared Spektrumu.

OECD: Organization for Economic Cooperation and Development.

ROS: Oktan Sayısı.

SNG: Substitute Natural Gas.

SRC: Solvent Refined Coal.

TEP: Ton Eşdeğer Petrol.

TS: Türk Standartları.

ZSM-5: Mobil Shape Selective Zeolite Catalyst.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Bilindiği gibi, enerji üzerinde yaşadığımız dünyadaki yaşantının vazgeçilmez bir parçasını oluşturmaya devam etmektedir. Diğer bir deyişle yaradılış ve hayata devam ancak enerji ile mümkün olabilmektedir. Yaşantı için gerekli tüm ihtiyaçlar da enerji sayesinde canlılara sunulabilmektedir.

Gelişen ve değişen dünyada, insanın ve geliştirdiği endüstrinin artan gereksinimleri, buna karşın, enerji kaynaklarının sınırlı olması enerji sorununu sürekli olarak tüm insanlığın gündeminde tutmuştur. Önümüzdeki yüzyılda *petrol*, *doğal gaz*, *kömür* gibi birincil enerji kaynaklarının tükenmesi karşısında, enerji ihtiyacının nasıl karşılanacağı şimdiden düşünülmektedir.

Ülkemiz de enerji yönünden önemli ölçüde dışa bağımlı ülkeler arasında yer almaktadır. Söz konusu birincil enerji kaynaklarının ülkemiz tüketimini karşılayamaması nedeniyle, ham petrol 1961 yılından itibaren, taşkömürü 1973 yılından itibaren, doğal gaz da 1987 yılından itibaren ithal edilmektedir.

Bugün dünyada başlıca yakıt hammaddesi olarak kullanılan petrol, dünyadaki birincil enerji kaynakları kullanımının yüzde 39'unu oluşturmaktadır. Türkiye'de de bu oran son yıllarda yüzde 43'tür. Ancak petrol açısından Türkiye'nin elindeki ulusal kaynaklar ne yazık ki çok büyük değildir. Petrol rezervleri, son iki yılda yeni sahalar bulunmasına rağmen, halen toplam talebin ancak yüzde 10'unu karşılayabilmektedir. Türkiye, bu nedenle yılda 20 milyon tonun üzerinde ithalat yapmak zorunda kalmakta ve ithal edilen mallar içinde en fazla döviz ödenen kalemi *petrol* oluşturmaktadır.

Ülkemizin, *petrol* gibi *doğal gaz* açısından da önemli bir rezerve sahip olmadığı anlaşılmıştır. Türkiye'de ispatlanan doğal gaz rezervi, 37 milyar m³ olup, bunun ancak 18-19 milyar m³'ü üretilebilir rezervedir. Böylece, ülkemizin doğal gaz kullanımının hemen hemen tümü yurt dışından ithal yoluyla sağlanmaktadır.

Ülkemizin *taşkömürü* şansının da Zonguldak havzası ile sınırlı olduğu ancak, linyit ve daha genç kömürlerin oluşabilmesi için gerekli ortamı sağlayan havzalar konumunda çok geniş bir alana sahip olduğu açıktır.

Bu nedenle ülkemiz, kömürle ilgili geleceğini daha çok *linyit* ve onun daha genç olan kömürleri ile yeraltı zenginlikleri üzerine kurmalıdır. Türkiye'nin 2050-2060 yıllarına kadar linyit açısından sıkıntı duymayacağı öngörülmektedir. Ancak düşük kaliteli bu linyitlerin kullanımının yarattığı çevre kirliliği *enerji sorununun* diğer bir boyutu olarak ortaya çıkmaktadır.

Ülkemizdeki temel enerji kaynaklarının kullanımının bu durumu karşısında, enerji gereksinimini karşılamada bir seçenek de *yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları* olarak görülmektedir. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları dendiğinde akla "güneş, rüzgar, jeotermal, biyokütle ve hidrolik" enerji kaynakları gelmektedir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının tükenmez oluşu, çevre kirliliği yaratmaması, taşıma sorunu olmaması, kaynakların sonsuz olması gibi bir çok avantajları vardır. Günümüze kadar çeşitli nedenlerle bu kaynaklar yaygın olarak kullanılamamaktadır, ancak yakın gelecekte yaygın kullanımı kaçınılmaz görülmektedir.

Türkiye, bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları açısından zengin bir potansiyele sahiptir. Ülkemiz, tarımsal ürün atıkları 9,5 megaton yağ eşdeğeri olarak OECD ülkeleri arasında IV. sırada, atıklardan geri kazanılabilir enerji potansiyeli açısından ise 5,4 megaton yağ eşdeğeri ile II. sırada yer almaktadır (OECD Report, 1984). Ülkemizin içinde bulunduğu bu durum, uygun prosesler geliştirilerek biyokütlenin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi alanında yapılan çalışmaların önemini daha da artırmaktadır.

Biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilebilme yöntemlerinden biri de son yıllarda dünyada üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı *piroliz* yöntemidir. Dünyada yapılan çeşitli çalışmalarda, biyokütleyle uygulanan piroliz süreçleri ile sıvı ve gaz yakıt üretilebilmekte ve bitkisel kaynaklar, hayvansal kaynaklar, şehir ve endüstriyel atıklar enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Ancak bu konuda ülkemizde yapılan çalışmaların oldukça sınırlı sayıda olması düşündürücüdür.

Yapılan çalışmada, ülkemizdeki bu genel enerji sorunu karşısında, yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı, biyokütle adayı ve ülkemizde oldukça büyük bir potansiyele sahip ayçiçek yağ sanayii yan ürünü pres küspesinin, modifiye edilmiş Heinze retordunda değişik piroliz şartlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiş, diğer petrol ürünü sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılarak enerji ve sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. ENERJİ SORUNU ve ALTERNATİF ENERJİ KAYNAKLARI

Bu bölümde, dünyanın hızla artan nüfusu karşısındaki enerji sorunundan ve bu çerçevede kullanımı oldukça yaygın olan katı yakıtların çevreye etkileri, belirtilecek ve alternatif enerji kaynakları anlatılacaktır.

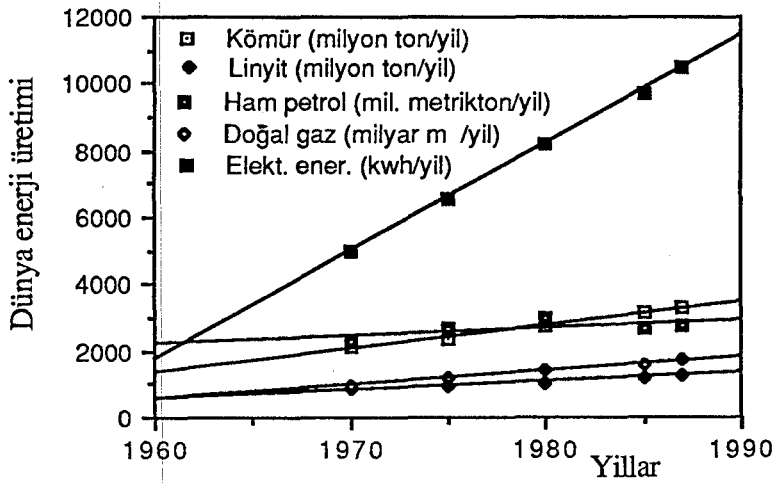
Enerji, yıllardır ülkelerin gündeminde ilk sıralarda yer almakta ve ekonomik gelişmelerde etkinliğini korumaktadır. Önümüzdeki yüzyılda birincil enerji kaynaklarının tükenmesi karşısında enerjinin öneminin daha da artacağı beklenmektedir. Sosyo-ekonomik yaşamın sağlıklı biçimde sürdürülebilmesi ve geliştirilmesi için, gerekli enerjinin sağlanması ve kullanılmasına yönelik, güvenilir, enerji ekonomisi yönünden verimli, çevre ile uyumlu enerji alt yapısının oluşturulabilmesi gereklidir. Genel anlamda, dünyanın sosyal ve ekonomik etkinlikleri için gerekli enerji dengesini oluşturan birincil enerji kaynaklarının üretimi Çizelge 2.1'de ve tüketimi ise Çizelge 2.2'de verilmiş olup, bu enerji kaynaklarının şekil olarak ifadeleri ise Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Dünya birincil enerji kaynaklarının üretiminin yıllara göre değişimi (Enerji istatistikleri, 1990)

Kaynak	Yıllar				
	1970	1975	1980	1985	1987
Kömür (milyon ton/yıl)	2138	2361	2728	3161	3334
Linyit (milyon ton/yıl)	854	924	1042	1202	1239
Ham Petrol (milyon metrik ton/yıl)	2271	2650	2979	2654	2787
Doğal gaz (milyar m ³ /yıl)	985	1189	1382	1576	1709
Elektrik enerjisi ¹² x10 ¹² kwh/yıl (termik, hidrolik, nükleer, jeotermal)	4956	6519	8247	9747	10467

Çizelge 2.2. Dünya birincil enerji kaynaklarının tüketiminin yıllara göre değişimi (Enerji istatistikleri, 1990)

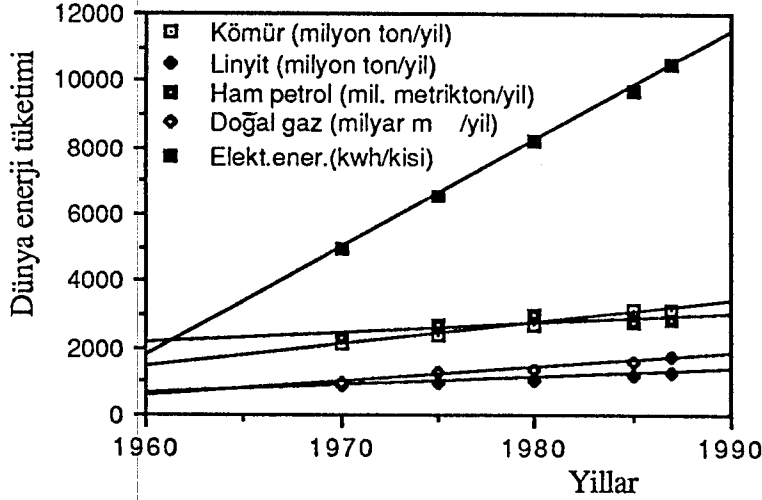
Kaynak	Yıllar				
	1970	1975	1980	1985	1987
Kömür (milyon ton/yıl)	2148	2340	2705	3169	3125
Linyit (milyon ton/yıl)	854	922	1042	1199	1233
Ham Petrol (milyon metrik ton/yıl)	2268	2649	2990	2741	2837
Doğal gaz (milyar m ³ /yıl)	972	1232	1377	1580	1711
Elektrik enerjisi (kwh/kışı (termik, hidrolik, nükleer, jeotermal))	1355	1626	1851	2009	2085



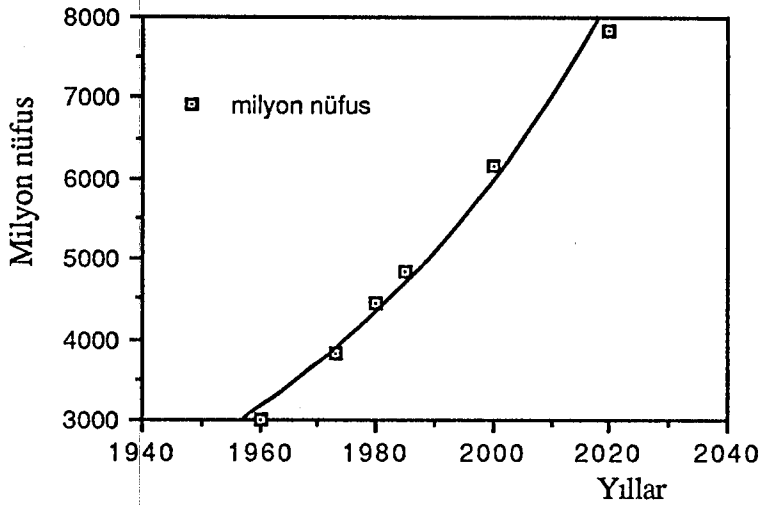
Şekil 2.1. Dünya enerji üretiminin yıllara göre değişimi (Enerji istatistikleri, 1990)

Dünya nüfus artışına paralel olarak enerji tüketimi de artmaktadır. Yapılan tahminlere göre dünya nüfusu yüzyılın sonunda yaklaşık yedi milyara ulaşacaktır. Enerji tüketimindeki artış ise sosyo-ekonomik kalkınmadaki gelişmeyi de beraberinde getirecektir. Dünya nüfusunun yıllara göre değişimi Şekil 2.3'te verilmiştir. Enerji

altyapısında meydana gelebilecek aksaklık (petrol krizi gibi) üretimi olumsuz yönde etkilemekle kalmayıp toplumsal yaşamı da olumsuz yönde etkileyecektir.



Şekil 2.2. Dünya enerji tüketiminin yıllara göre değişimi (Enerji istatistikleri, 1990)



Şekil 2.3. Dünya nüfusunun yıllara göre değişimi (Yücel, 1990)

Birincil enerji kaynaklarından olan petrol üretimi, taşınması ve kullanımındaki kolaylıklar nedeniyle, 20.yüzyılda hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi olarak kısıtlı rezervlerine rağmen büyük bir hızla tüketilmektedir. Petrol 3000'den fazla kullanım alanıyla insanoğlunun günlük yaşamında vazgeçilmez bir yer tutmaktadır. Petrol ürünlerinin büyük bir kısmı güç santrallerinde, endüstride, ısınmada ve ulaşım

sektöründe sıvı yakıt olarak kullanılmaktadır. Günümüzde organik madde üretiminin %95'inin petrol ve doğal gaz kökenli olduğu ve 1987 üretim/tüketim seviyesine göre petrol rezervlerinin yaklaşık 41 yıl, doğal gaz rezervlerinin ise 58 yıl sonra tamamen tükeneceği tahmin edilmektedir (Aybar, 1990).

Son yıllarda bütün çabalara karşın petrol bulma hızında büyük bir azalma olmuş ve dünya rezervini etkileyecek büyük kaynaklar bulunamamıştır. Yeryüzünde artık kolay bulunabilir büyük petrol rezervlerinin olmaması nedeniyle, denizlerden petrol çıkarılması son derece güç ve pahalı bir yöntem olmasına rağmen, mevcut rezervlerin %24'ünün denizlerde bulunması petrol aramalarını denizlere kaydırmıştır.

Günümüzde fiyat artışı 1973 petrol krizinden sonra yavaşlamış olmasına rağmen her an yeni bir fiyat artışı olası görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı dünyanın dikkati, kullanımı oldukça yaygın, petrole göre daha ucuz ve rezervi daha fazla olan kömüre yönelmiştir. Üretim/tüketim hızı 1987 yılı verilerine göre dünya taşkömürü rezervi 320 yıl, linyit ve yarı bitümler rezervi ise 420 yıl daha dünya talebini karşılayabilecek düzeydedir (Aybar, 1990).

2.1. Katı Yakıt Kullanımının Çevreye Etkisi

Hızlı nüfus artışı ile birlikte kentleşme ve sanayileşme süreci içinde, son yıllarda büyük ölçekli faaliyetler sonucu bölgesel düzeyde başlayan çevre sorunları, giderek bütün dünyanın sorunu olmuştur. Hatalı çevre yönetimi ve doğadan kısa vadeli amaçlarla yararlanma, çevresel etkileri dikkate almayan teknoloji seçimleri, biosferde oldukça önemli kirlenmelere yol açmıştır. Özellikle kentsel alanlarda hava kirliliğinin başlıca sebeplerini, konutlardaki ısıtma amaçlı tüketilen yakıtların atık ürünleri, taşıtlardan çıkan eksoz gazları, endüstriyel atıklar ve gazlar oluşturmaktadır.

Dünya enerji tüketiminin, 1988 yılı enerji kaynaklarına göre dağılımı, %33 petrol, %26 kömür, %17 doğal gaz, %6 hidrolik, %5 nükleer ve %13 biogaz enerjisi şeklindedir. Bu verilerden dünya enerji tüketiminin %75'inin fosil enerji kaynakları ile karşılandığı görülmektedir (Kıcıman, 1990).

İyi kalite fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve öncelikle kullanılması nedeniyle, dünya enerji dengesindeki payları gittikçe azalmakta, düşük kalite fosil yakıtlar, dünya enerji dengesinin oluşturulmasında ön plana çıkmaktadır.

Düşük kalite fosil yakıtların enerji üretiminde kullanılması yakma sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Yakma sistemlerinin neden olduğu çevre kirliliği, yakılan yakıt miktarına, yakıt türlerine, yakıt ve yakma sistemi özelliklerine, sistemlerin işletme biçimleri ile topoğrafik ve meteorolojik koşullara bağlıdır.

Hava kirliliğine neden olan gaz ve katı partiküller atmosferdeki subuharı, yağmur ve rüzgarın etkisiyle çökeltilerek doğal suların ve toprağın da kirlenmesine katkıda bulunmaktadır. Bu kirlenme, mevcut bitki örtüsü ve mikroorganizmalara kadar uzayan geniş bir alanda insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yapmaktadır. Fosil yakıtlar ile çalışan termik santrallerde meydana gelen küllerin depolanması sorununun yanında, içerdiği zararlı bileşenlerin yağmur sularıyla toprağa sızması sorununu da beraberinde getirmektedir. Termik ve nükleer santrallerdeki ısı kirlenmesine ek olarak, kömürün doğrudan ve dolaylı olarak yakılması sonucu atmosferde karbondioksit, karbonmonoksit, azot oksitleri, metan, su, klorofloro karbonlar ve benzeri eser gazların oluşturduğu sera etkisi, iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Sadece karbondioksitin 2050 yıllarına doğru iki kat artışı ile dünya yüzey sıcaklığının 1,5-4°C arasında artabileceği ve bu artışın kış aylarında özellikle kutuplara yakın bölgelerde etkin olabileceği, buzulların erimesiyle deniz seviyesinde 24-140 cm'lik bir yükselme olacağı araştırmalarla ortaya konmuştur. Bu durum bir çok ülkede kıyı kentlerini ve tarımsal alanları sular altında bırakabilecek ve deniz ekosistemlerinde olumsuz etkileri oluşturabilecektir.

Katı yakıt kullanımından doğan diğer bir sorun da asit yağmurlarıdır. Asit yağmurları düşük kaliteli katı yakıtların yakılması sonucu çıkan SO_2 ve NO_x gazlarının doğal şartlarda sülfürik ve nitrik asitlere dönüşmesiyle oluşmaktadır. Asit yağmurlarının gerek bölgesel gerekse sınırlar ötesi taşınımıyla canlılara, toprak ve su kaynaklarına zarar vermektedir (Akalin, 1990).

Ayrıca kömürün gazlaştırma ve sıvılaştırma işlemi sırasında benzopren ve diğer

çok halkalı aromatik hidrokarbonlar ortaya çıkmaktadır. Bu bileşiklerin kanserojen olduğu, miligram seviyesindeki miktarlarının dahi akciğer kanserine neden olduğu bilinmektedir (Oskay, 1975).

Sonuç olarak, petrol yerine kullanılan düşük kaliteli katı yakıtların yol açtığı birçok olumsuz etkiler yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını gündeme getirmiştir. Kısa vadede fosil kökenli katı yakıt kullanımını tüm sorunlarına rağmen ekonomik görünse de rezervlerinin sınırlı olması, yenilenebilir enerji kaynakları üzerindeki araştırmaları arttırmaktadır.

2.2. Alternatif Enerji Kaynakları

Enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan birincil enerji kaynaklarının tükenme tehlikesi, insanoğlunu öncelikle; eldeki kaynakları daha dikkatli kullanıp, bu kaynaklardan maksimum verimi sağlayabilecek prosesler geliştirmeye, ayrıca bilinen birincil enerji kaynaklarının (linyit, taşkömürü, petrol, doğal gaz, ...vb.) yerini alabilecek yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelmektedir.

Dünya ve ülkemizdeki alternatif enerji kaynakları (güneş, rüzgar, jeotermal, nükleer, hidrolik ve biyokütle) ve kullanım süreleri Çizelge 2.3'de görülmektedir.

Alternatif enerji kaynaklarının üretiminde ve kullanımı sırasında çevreyi daha az kirletmeleri, yenilenebilir olmaları en önemli özellikleridir. Başlıca alternatif enerji kaynakları, özellikleri ve kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.

Güneş; kütlenin enerjiye çevrildiği ve saniyede milyonlarca ton mertebesinde enerjinin üretildiği sonsuz enerji kaynağıdır. Her yıl dünya atmosferinden yaklaşık 700×10^{12} MWh'lik güneş enerjisi geçmektedir. Mevcut güneş enerjisinin çok küçük bir kısmının dünyaya ulaştığı bilinmektedir. Bu değer çok küçük olmasına rağmen 1978 yılı itibariyle dünya enerji tüketiminin yaklaşık 2000 katına eşit olduğu bilinmektedir. Güneş enerjisi, günümüz teknolojisiyle çok kısıtlı alanlarda kullanılmaktadır. Bu alanların en önemlileri genel ısıtma, soğutma ve elektrik üretimidir. Güneş enerjisi ile ilgili üretilecek yeni ve gelişmiş teknolojiler bu kullanım alanlarını çok daha

yaygınlaştıracaktır. Özellikle güneş enerjisinin yakıt ve elektrik enerjisi yerine kullanılması, depolanma sorununun çözülmesiyle gerçekleşebilecektir. Gelecekte, temiz yakıt olarak tanımlanan hidrojen enerjisinin bir kaynağının da güneş olması planlanmaktadır. Görülen odur ki, güneşin alternatif enerji kaynağı olarak yaygın şekillerde kullanımı ileriki yıllarda mümkün olacaktır (Kirk-Othmer, 1980).

Çizelge 2.3. Dünya ve Türkiye'de alternatif enerji kaynakları ve kullanım süreleri (Babaiğit, 1985)

Kaynağın adı	Dünya kaynakları	Türkiye kaynakları	Ömrü
Güneş	13×10^{13} TEP/yıl	8×10^{10} TEP/yıl	Sonsuz
Rüzgar	10×10^{10} MWh	--	Sonsuz
Jeotermal	2×10^{10} TEP/yıl	4500-31100 MWe MWıs	Sonsuz
Hidrolik	11×10^9 MWh	329109 MWh	Sonsuz
Biyokütle	70×10^9 TEP/yıl	4.7×10^6 TEP/yıl	Sonsuz
Gel-git	2×10^9 TEP/yıl	--	Sonsuz

Ülkemiz konumu itibariyle güneş enerjisinden etkin şekilde faydalanabilecek iklim kuşağında bulunmaktadır. Mevcut güneş enerjisi potansiyeli 87,5 milyar TEP'dur. Bu potansiyelin ısı üretimine elverişli kısmı 26,25 milyon TEP, elektrik üretimine elverişli kısmı ise 8,75 milyon TEP'dur (Aybar, 1990).

Rüzgar enerjisi; çok küçük basınç farkları altında hareket eden hava kitlesinden meydana gelmektedir. Dünya çok büyük bir rüzgar gücü potansiyeline sahiptir, güneşin atmosferi farklı derecelerde ısıtması rüzgar enerjisinin önemli bir sebebi olmakta ve devamlılığını sağlamaktadır. Rüzgar enerjisinin eskiden beri su pompalamada, tahıl ürünlerinin öğütülmesinde, kesme ve sıkıştırma işlemlerinde kullanıldığı bilinmektedir.

Rüzgar enerjisi sistemlerinin ana çalışma prensibi; rüzgarın türbin kanatlarını çevirmesiyle elde edilen mekanik enerjinin diğer enerji sistemlerine çevrilmesinden ibarettir. Rüzgar enerjisi, mevcut enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, ekonomik olmamasına rağmen diğer fosil kökenli enerji kaynaklarının tükenilebilirliği karşısında önem taşımaktadır, özellikle çevre sorunlarına yol açmaması önümüzdeki yıllarda alternatif enerji kaynağı olarak ön plana çıkacağını göstermektedir (Kirk-Othmer, 1980).

Jeotermal enerji; yerkabuğunun işletilebilir derinliklerinde olağan dışı birikmiş olan ısının yeryüzüne doğrudan doğruya sıcak su yada buhar şeklinde çıkmasıyla meydana gelir. Ucuz ve temiz enerji kaynağı olan jeotermal enerjiden sıcaklığına göre çeşitli kullanım sahalarında yararlanılmaktadır. Jeotermal enerji, seraların ve binaların ısıtılmasında, elektrik üretiminde, kurutmada, tuz, kuru karbondioksit gibi endüstriyel üretimlerde kullanılmaktadır (Babayiğit, 1985).

Jeotermal enerji açısından ülkemiz, 4500 MW'lık elektrik enerjisi potansiyeline ve 31.100 MW'lık ısı amaçlı kullanıma elverişli enerji potansiyeline sahiptir (Aybar, 1990).

Hidrolik enerji; mevcut akarsu kaynaklarının bir türbin vasıtasıyla enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ile elde edilen ve dünya elektrik üretiminin yaklaşık %21'ini karşılayan alternatif enerji kaynağıdır. Günümüzde en yaygın kullanılan yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı hidrolik enerjidir. Kullanım değeri dünya enerji tüketiminin yaklaşık %2,5'ine eşdeğerdir (Kirk-Othmer, 1980).

Coğrafi ve topoğrafik koşullar açısından büyük bir hidrolik enerji üretim şansına sahip olan ülkemiz 1990 yılı itibari ile 216 milyar kwh/yıl hidrolik enerji üretimi ile mevcut kapasitesinin ancak yarısını kullanabilmektedir (Aybar, 1990).

Nükleer enerji; 1989 yılı itibari ile, dünyada işletilmekte olan 417 nükleer santralin toplam gücü 317.000 MW'a, yani Türkiye'deki kurulu gücün 20 katına ulaşmıştır. Fransa, Belçika gibi bazı gelişmiş ülkelerde nükleer enerjinin toplam elektrik üretimindeki payı % 70'e yaklaşmıştır. Bu oran İsveç'te %50, Finlandiya, G.Kore, Tayvan ve İsviçre'de %40, İspanya, Batı Almanya ve Bulgaristan'da %30 dolaylarındadır.

Yakın gelecekte, Chernobyle kazasının yarattığı olumsuzluklar nedeniyle batı ülkelerinde yeni nükleer santral kurma çalışmalarının çok sınırlı kalacağı beklenmektedir. Her ne kadar kurulacak fosil yakıtlı santrallerin yaratacağı çevre sorunları ve ek yatırım maliyeti ile ilgili tartışmalar artmakta ise de, İsveç'te 1992-1993 yıllarından itibaren nükleer santrallerin bir program çerçevesinde işletmeden çıkarılmaları eğilimi devam etmektedir. Bununla beraber gelecek yıllarda dünyada daha düşük bir hızla da olsa, kurulu nükleer gücün artmaya devam edeceği tahmin edilmektedir (Aybar, 1990).

Biyokütle enerjisi, yeşil bitkilerinin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanmaktadır.

Biyokütle enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar 1970'li yıllardan sonra hızlı bir şekilde artmaktadır. Biyokütleden yakıt üretimi alanlarında 1981 yılında ABD'de 118,9 milyon dolar yatırım yapılmıştır. Yatırım projelerinde odunun gazlaştırılması ve yanma sistemleri, tarımsal biyokütle kaynaklarından enerji üretimi, metanol yakıtlarının dizel motorlarında kullanılması gibi konular bulunmaktadır. Benzer şekilde Brezilya'da şekerkamışından etanol üretilmesi ve biyokütleden enerji üretim olanakları konuları da araştırılmaktadır. Diğer birçok ülkelerde de biyokütle enerjisi üretimiyle ilgili laboratuvar ve pilot ölçekte araştırmalar sürdürülmektedir.

Genel olarak biyokütle, kolay elde edilebilen bir enerji kaynağıdır. Özellikle enerji kaynaklarının kıt ve tarımın ağırlık taşıdığı ülkelerde önem kazanmaktadır. Biyokütle kaynağı olarak tarımsal atıkların, özellikle bitkisel üretimde elde edilen yan ürünlerin kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Ebeling and Jenkins, 1983; Jenkins and Sumner, 1986; Pınar ve Erkmen, 1986; Segal, 1984).

Enerji üretimi amacıyla kullanılacak biyokütle kaynaklarını bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstriyel atıklar olarak üç grupta toplamak mümkündür.

Bitkisel kaynaklar; orman kaynaklı biyokütle enerjisi, yakacak odun, dallar, kökler, ağaç kabuğu, kütük gibi atıklar ve inceltmiş materyalleri kapsayan tüm ağaçları içermektedir. Kereste fabrikasının atıkları da bu enerjide yararlanılabilecek bir kaynaktır.

Esas yapıları haloselüloz ve ligninden oluşan odun, odunsu ve otsu bitkilere lignoselülozik maddeler adı verilmektedir. En önemli alternatif enerji kaynaklarından biri olarak gösterilen lignoselülozik maddelerden optimum yararlanabilme amacıyla yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu amaçla, buğday sapından metan gazı üretimi (Fischer, et al., 1983), domates ve şeftali gıda sanayi atıklarının metan gazına dönüştürülmesi (Hills and Roberts, 1982), tahıl tozlarının subuharı ile gazlaştırılması (Howeland, et al., 1982), odundan fermentasyonla alkole dönüştürülebilecek şekerlerin üretimi (Antonoplis, et al., 1983), odunun hidro pirolizle sıvılaştırılması (Beckman and Boocock, 1983), odundan sıvı yakıt eldesi (Eager and Pepper, 1983; Eager, et al., 1982), odunun flash pirolizi (Scott and Piskorz, 1982), tahıl sapı gübre karışımlarının metana dönüştürülmesi (Hashimoto, 1983) gibi çalışmalar yapılmıştır.

Lignoselülozik maddelerin birincil enerji kaynaklarıyla rekabet edebilecek yakıtlara dönüştürülmesi çalışmaları yanısıra bu kaynaklardan farklı amaçlarda kullanılabilen kimyasal hammadde üretimi üzerinde de araştırmalar yapılmaktadır (Eager, et al., 1983).

Dünya yüzeyinin yaklaşık olarak üçte biri orman alanlarıyla kaplıdır, ılıman iklimin hakim olduğu ormanlardan elde edilen ürünler yaklaşık olarak 9-28 ton/hm²yıl, tropikal iklimin hakim olduğu ormanlardan elde edilen ürünler ise yılda 20-50 ton/hm² dir. Bu verimler 20-50 yıl gibi uzun zaman sürelerinde elde edilebilmektedir (Nichiporovich, 1967).

Orman ürünleri ile çok geniş araştırmalar yapılmıştır. Özellikle *Eucalyptus* ağacı (sıtma ağacı) ile ilgili yapılan çalışmalar, orman ürünlerinin biyokütle kaynağına olan katkılarına ışık tutmaktadır (Klass, 1978). Çok hızlı büyüyen bir ağaç türü olan *Eucalyptus* ağacının 700'ün üstünde türü olduğu bilinmekte ve Avustralya'ya özgü bir ağaç türüdür. Yaklaşık yedi yılda kesime uygun hale gelen *Eucalyptus* ağacı enerji üretiminde en önemli biyokütle kaynağını oluşturmaktadır. Bazı Güney Amerika ülkelerinde *Eucalyptus* ağaçları odun kömürü ve yakıt kaynağı olarak yaygın şekilde değerlendirilmektedir.

Yapılan diğer bir çalışmada metan gibi gaz yakıtların üretiminde yapraklarını

döken ağaçların iğne yapraklı ağaçlara göre daha verimli oldukları gözlenmiştir (Solar SNG, 1975). Bu ağaçlar ABD'nde enerji ormanları için yetiştirilmekte olup kuru biyokütle temelinde 18-22 ton/hm²yıl olarak verime sahiptirler.

Enerji ormanlarının geliştirilmesi ile ilgili teknoloji hala araştırma-geliştirme aşamasında olup söz konusu enerji kaynağının ticari hale getirilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji ormanlarının geliştirilmesinde en önemli kriterler, iklim şartları ve uygun arazi olmaktadır. Enerji ormanlarından elde edilecek odunun maliyeti yetiştirme, geliştirme, ulaşım maliyetleri kadar büyüme hızına da bağlı bulunmaktadır.

Özel olarak biyokütle kaynağı elde etmek amacıyla yetiştirilebilen ormanlar kısa sürede yenilenebilir olmasından dolayı tercih edilmektedir. Bu amaçla yaygın olarak pamuk odunu(cotton wood), kızıl ağaç ve kavak gibi hızlı büyüyen ağaçlar yetiştirilmektedir. Bu ağaç türleri 2-5 yıl arasında 3-6 metre yüksekliğe ulaşmakta ve daha sonra kesilerek yakıt olarak kullanılmaktadır. Kesilen ağaçların kökleri hızlı şekilde filizlenerek büyümektedir. Enerji amaçlı orman ürünleri üretiminde gübreleme, sulama ve hasat işlemleri fazla miktarda enerji kullanmaksızın birim alan başına fazla miktarda biyokütle elde edilmesini sağlamaktadır.

Biyokütle kaynaklarının büyük bir kısmını da yeşil bitkiler oluşturmaktadır. Tarımsal ürünler buğday, pirinç, mısır, şeker kamışı, *Sorghum* (süpürge darısı), darı, arpa ve yulaf ürünlerinin artıkları hayvan yemi olarak değerlendirilirken son yıllarda bu kaynaklardan enerji üretim yönünde çalışmalara yönelinmiştir.

Tarımsal atıklardan yakıt eldesinde biyokimyasal yöntemler (biyogaz üretimi, etanol üretimi) ve termokimyasal yöntemler (piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma) olmak üzere iki genel yöntem uygulanmaktadır.

Bu yöntemlerle elde edilen katı, sıvı ya da gaz yakıtlar pompa, elektrik jeneratörleri, ocak, fırın ve taşıt araçlarında diğer enerji kaynakları gibi kullanılabilirler (NAS, 1981).

Birim alandan kuru ağırlık olarak elde edilen sap miktarı çeltikte diğer ürünlere

göre daha fazladır. Jenkins ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 0,404 dekarlık alandan 2,9 ton çeltik sapları elde edildiğini ve diğer tarla bitkilerinin toplam atıklarının miktarı 7,2 milyon ton ve bunun enerji değerinin ise 19,2 milyon varil petrole eşdeğerinde enerji üretilebileceğini göstermişlerdir (Jenkins, et al., 1981).

Tarımsal ürün atıkları, pirinç samanı, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları, pamuk atıkları, mısır koçanı, arpa, buğday, yulaf, çeltik sapları gibi atıkları içermektedir. Bu kaynakların bazılarının elementel analizi Çizelge 2.4'de görülmektedir.

Çizelge 2.4. Bazı tarımsal atıkların kuru temelde ağırlıkça % bileşimi (Anderson and Tillman, 1977)

Element	Şeker kamışı küspesi	Pirinç kabukları	Saman
H	6,1	5,5	6,0
C	47,3	39,4	45,0
O	35,3	36,0	41,9
N	--	0,5	0,5
S	--	0,2	0,5
Kül	11,3	18,4	6,1

Türkiye tahıl üretiminde dünyada tahıl üreticisi ülkeler arasında 9'uncu sırada yer almaktadır. Tahıl sapının ısı değeri iyi kalitede kömürün ısı değerinin yaklaşık yarısına eşdeğerdir. Üretilen her bir kilogram buğdaya karşılık elde edilen buğday sapı verimi 1,5-4 kg arasında değişmektedir. Buğday saplarının enerji değeri $9,2 \times 10^{10}$ kwh değerine eşdeğerdir. Bu enerji değeri Türkiye'nin yılda tükettiği toplam enerjinin üç katı kadardır. Enerji yönünden büyük ölçüde dışa bağımlı olan ülkemiz için lignoselülozik kaynaklarının yeterince değerlendirilmesinin önemi bir kat daha artmaktadır (Gül ve diğerleri, 1985).

Bitkisel ürünlerden enerji eldesinde şeker kamışı küspesi (*Bagasse*) nin buhar ve elektrik üretiminde değerlendirilmesi bir örnek olarak verilebilir. Ancak mevcut olan diğer bitkisel kaynaklardan enerji elde edilmesi imkanı olmasına rağmen henüz bitkisel

kaynaklardan enerji eldesi çalışmaları yeterince gelişmemektedir. Birkaç yıllık bitkiler sentetik yakıtlara dönüşümünde hammadde kaynağı olarak önerilmektedir. Bu çeşit bitkilerin ılıman iklimlerde yetiştirilmesi tercih edilmekte, yağmur ve sıcaklığa bağlı olarak hızlı şekilde büyümektedir. Bu bitkiler genellikle yılda birden fazla hasat edilebilirler. Hasat edildikten sonra çabucak filizlenerek tekrar büyümekte olup, kuru hasat verimleri 18-24 ton/hm²yıl olarak hesaplanmıştır. Bu bitkilerin enerji ekinleri üretiminde değerlendirilebileceği önerilmektedir (Solar SNG, 1975).

Şeker kamışı gıda ve yakıt hammaddesi olup, endüstriyel ve biyokütle kaynağı olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu bitki hızlı bir şekilde büyümekte ve ayrıca yüksek bir hasat verimine de sahiptir. Şeker kamışından şeker ekstraksiyonundan sonra geriye kalan selülozlu artık yakıt olarak değerlendirilmekte ve elde edilen etanol benzin ile birlikte yakıt olarak kullanılmaktadır. Şeker kamışının içerdiği organik maddenin yarısını şeker ve kalanını selülozik yapı oluşturmaktadır. Kuru halde kamış verimi 80-85 ton/hm²yıl'dır (Kirk-Othmer, 1983).

Alternatif enerji kaynağı olarak halen dünyada yaygın olarak incelenen, kıraç arazilerde yabani olarak yetişen, besin ve endüstri bitkisi olarak değerlendirilemeyen *Euphorbia* bitkisinin yaklaşık 2000 türü bulunmaktadır. Bu türlerin hepsi terpenlerin suda yaklaşık %30'luk emülsiyonu olan ve petrol gibi parçalanarak yüksek oktanlı benzine dönüşebilen C₃₀ triterpenlerden oluşan lateks içermektedir. *Euphorbia* hidrokarbonca zengin lateks içermesiyle sıvı yakıt üretiminde uygun bir potansiyel oluşturmaktadır. *Euphorbia*'dan ekstrakte edilen sıvı hidrokarbonlar, benzin ve benzer yakıtlara dönüştürülebilmektedir (Calvin, 1977; Calvin, 1985; Pütün ve diğerleri, 1988). Optimum şartlar altında yetiştirilen bu bitkilerden 0,404 dekar başına 10 barel eşdeğer sıvı yakıt üretilmektedir (Calvin, 1979).

Yüksek verime sahip olan kenaf (*Hibiscus cannabinus*), ayçiçeği (*Helianthus annuus*, L) bitkileri yıllık olarak yetiştirilmekte ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak önerilmektedir. Bu bitkilerden kenaf hızlı büyümekte, yüksek verim ve selülozik yapıya sahip olduğundan kağıt üretiminde de hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Kenaf 5-6 ay gibi kısa zaman süresi içinde sulama yapılmaksızın 4-5 metre yüksekliğe ulaşmakta ve 45 ton/hm²yıl gibi yüksek hasat verimine sahip olması enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Ayçiçeği bitkisi de hızlı büyümesi, kuraklığa dayanıklı olması, hasatının kolay olması, 34 ton/hm²yıl gibi yüksek bir verime sahip olması açısından biyokütle enerji kaynağı adayı olarak ilk sıralarda yer almaktadır (Alich and Inman, 1974).

Capaifera, *Langdorffii*, *Simmondsia chimensis*, *Parthenium argentatum*, *Asclepias*, *Squash*, *Sunflower*, *Safflower* gibi diğer biyokütle kaynağı bitkilerden elde edilen yağlar dizel motorlarında yakıt olarak da kullanılabilir (Calvin, 1979; Johnson and Heinman, 1980; Peterson, et al., 1980).

Yapılan bir çalışmada soğuk iklim bitkilerinden *Kentucky* ve *Bermuda* bitkisiyle ılıman iklim bitkisi olan *Coastal* bitkisinin anaerobik şartlarda bozundurulmuş metan üretiminde kullanılabileceği gösterilmiştir (Klass and Ghosh, 1979).

Ormanlar ve kara esaslı bitkilerin dışında suda yaşayan bitkiler de biyokütle kaynağı olarak önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. *Phytoplankton*'ların dışındaki suda yaşayan biyokütle kaynakları, karada yaşayan biyokütle kaynaklarına göre organik madde verimlerinin yüksek olduğu bilinmektedir. Bu nedenle suda yaşayan biyokütle kaynaklarının enerji üretiminde verimli şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Chrorella ve *Scenedesmus* gibi tek hücreli su yosunları fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilebilirler. Yıllık üretim miktarı *Chrorella* bitkisinden 401 ton/hm²yıl olarak bulunmuştur (Retovsky, 1966). Su yosunlarının üretiminde gerekli besin maddeleri atık sulardan sağlanabilmektedir. Tek hücreli su yosunlarının çoğu temiz sularda da yetiştirilebilir. Yetiştirilen su yosunları çiftliklerinden enerji uygulamalarında sınırlı ölçülerde olsa da yararlanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarının fazla su içeriğine sahip olmaları enerji üretiminde kullanımlarını zorlaştırmaktadır.

Makroskopik çok hücreli su yosunlarının yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi üzerinde değişik çalışmalar yapılmaktadır. En önemli su yosunları *Macrocystis pyrifera*, kırmızı su yosunu (*Rhodophyta*) ve *Sargassum* olup sentetik

Çöplerin çoğu yüksek oranda yanabilir sıvı ve katı atıklar içerir. Şehir çöpleri kuru temel üzerinden %80'e varan oranlarda organik madde içerir. Bu çöpler daha yüksek oranda oksijen ve nem içermesinin dışında bileşimce kömür cinsi yakıtlara benzer, çoğu kömürlerden daha düşük oranda kükürt ve kül içerir. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt ve kağıt ürünleri, %20'den fazlasını yiyecek atıkları, plastik, lastik, tekstil ve odun atıkları oluşturur. Nüfusu 300.000'den fazla olan bir şehirdeki çöplerin analizi Çizelge 2.6'da görülmektedir.

Çizelge 2.6. Nüfusu 300.000'den fazla olan bir şehirdeki çöplerin analizi (Tutkun ve Pehlivan, 1986)

Şehir çöpleri	% Bileşim	Sanayi atıkları	% Bileşim
Kağıt	45,6	Kağıt	42,7
Odun	3,0	Odun	7,3
Plastik	2,5	Plastik	12,6
Cam	6,2	Cam	3,0
Taş, kum	7,7	Taş, kum	5,1
Organik maddeler	22,6	Organik maddeler	3,3
Paçavra	4,5	Tekstil, paçavra	3,3
Kimyasal karakteristikleri		Seramikler	1,6
Nem	30,1	Inorganik mad.	0,2
Uçucu maddeler	34,7	Petrokimyasal mad.	0,2
Kül	35,2	Lastik	2,5
Isıl değeri	7600 kJ/kg	Yiyecek	5,0
		Ticari maddeler	4,1
		Diğerleri	4,4

Şehir çöplerinin ve endüstriyel katı atıklarının değerlendirilmesinde flash piroliz yöntemi de uygulanabilir. Çöplerdeki inorganik maddelerin %90'ının bu yöntem ile uzaklaştırılabildiği ve sıvı ürün veriminin %40 civarında olduğu belirlenmiştir (Pober and Bauer, 1977).

3. ENERJİ SORUNU ÇÖZÜM SEÇENEĞİ OLARAK BİYOKÜTLEDEN YENİLENEBİLİR ENERJİ

Dünya enerji sorununa çözüm seçeneklerinden olan biyokütleden yenilenebilir enerji elde edilebilmesi için biyokütle üzerinde çeşitli temel işlemler uygulanmalıdır.

Bu bölümde öncelikle biyokütle tanıtılıp, Dünya ve Türkiye potansiyeli verilecek, daha sonra biyokütleye uygulanan çeşitli dönüşüm süreçleri anlatılacaktır. Bu dönüşüm süreçlerinin sonunda elde edilen ürünlerin diğer yakıt kaynaklarıyla karşılaştırılması irdelenecektir.

Yakın gelecekte enerji açığını kapatmak ve gittikçe büyüyen yakıt sorununa çözüm olabilecek alternatif enerji kaynaklarını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar gün geçtikçe hız kazanmaktadır. Elde edilen enerjinin az masrafla üretilmesi, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğal dengeyi bozmaması ve en önemlisi çevre kirliliğine neden olmaması istenmektedir. Bu özellikleri taşıması nedeni ile biyokütleden enerji üretimi ile ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır.

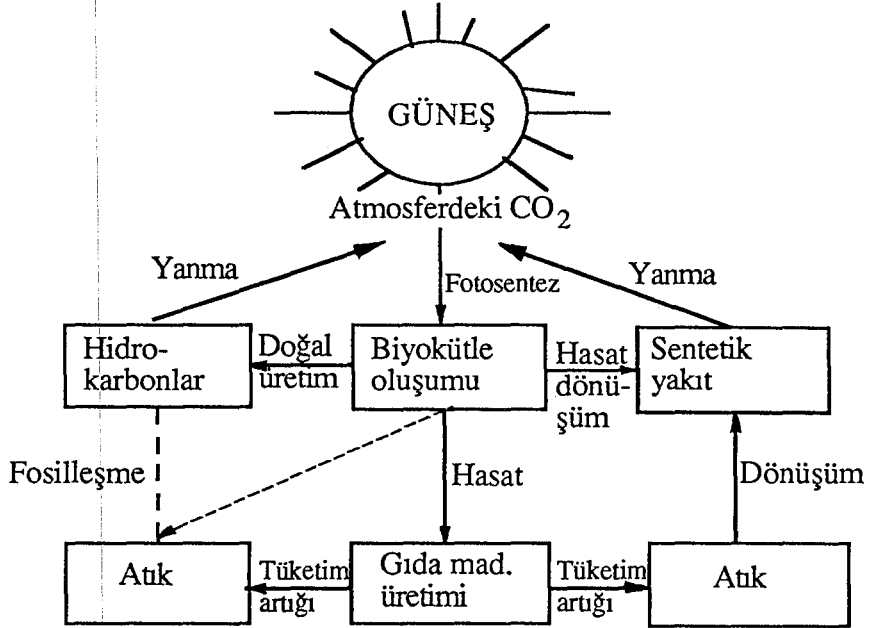
Dünya'da mevcut fosil yakıtların tükenmesi sonucu fosil olmayan karbon kaynaklarından yapay yakıt ve kimyasal madde eldesi için çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir. Tükenen fosil kaynakların yerine konabilecek kara ve suda yetişen bitkiler ve fotosentetik organizmaların tümü biyokütle olarak isimlendirilmektedir. Bitkilerin gerçekleştirdikleri fotosentez olayı sonucu oluşan biyokütleden hidrokarbon ve yapay yakıt eldesinin akım şeması Şekil 3.1'de görülmektedir.

Güneş ışığı ve karbondioksit ile gerçekleştirilen fotosentez sonucu oluşan biyokütleden, doğal üretimle hidrokarbon oluşabileceği gibi hasat edilen bitkiye uygulanan çeşitli dönüşümlerle yapay yakıt eldesi de olasıdır.

3.1. Biyokütle Potansiyeli

Enerji üretiminde kullanılacak biyokütle kaynakları, kaynağın kalitesine ve miktarına, mevsimlere göre bulunabilirliğine, teknik ve ekonomik kısıtlamalara, sosyal

ve çevresel unsurlara bağlı olmaktadır. Biyokütle kaynakları bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstri kökenli olarak üç grupta toplanmaktadır. Bu noktadan hareketle her tür tarımsal, ormansal, hayvansal ve endüstriyel atıklar ve şehir çöplerinin biyokütle kaynağı olarak enerji üretiminde kullanılmaları mümkündür.



Şekil 3.1. Biyokütleden enerji eldesi (Kirk-Othmer, 1980)

3.1.1. Dünyada biyokütle potansiyeli

Dünyada yapılmakta olan enerji planlarında, biyokütleden yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak yararlanılması düşünülmektedir. Özellikle ABD'de 2000'li yıllarda planlanan enerji tüketiminin %11-15'inin yenilenebilir biyokütle enerjisinden sağlanabileceği beklenmektedir.

Biyokütle enerjisinin mevcut potansiyelini bitkisel, hayvansal atıklar, şehir çöpleri ve endüstriyel atıklar oluşturmaktadır. Bunlara ilave olarak gelecek yıllarda özel biyokütle kaynaklarının yetiştirilmesi de planlanmaktadır. Başta ABD olmak üzere dünyadaki biyokütle potansiyeli çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Meyers, 1983).

Biyokütle enerjisinin çeşitli atıklardan üretildiği ve bunların başlıcalarının kağıt

fabrikalarında ortaya çıkan odun atıkları, kereste fabrikaları atıkları, evsel katı atıkları, şeker kamışı küspesi, tarımsal ürünlerin atıkları ve hayvansal atıkların olduğu bilinmektedir. Bu gibi çeşitli atıkların potansiyeli ve değerlendirilme alanları Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelgede odun atıklarının en önemli enerji kaynağı olduğu görülmektedir. Evsel atıkların da yakıt ve enerji üretiminde hammadde olarak kullanılabilmesi yine aynı çizelgeden anlaşılmaktadır. Atıklar kendilerine özgü bazı özellikler göstermektedir. Odun atıklarında yığın yoğunluğu, nem içeriği, partikül boyutu, kül yüzdesi ve diğer kritik yakıt parametreleri değişiklik gösterebilir.

Çizelge 3.1. Atık potansiyeli ve kullanım miktarları (Arlington, et al., 1977)

Atık Çeşiti	Yıllık Kuru Atık Miktarı ⁶ (tonx10 ⁶)	Yıllık Kullanılan Kuru Atık Miktarı ⁶ (tonx10 ⁶)	Yıllık Kullanılan Atık (%)
Odun Atıkları	57	45	79
Kereste Atıkları	82	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir
Tarımsal Ürün Atıkları	363	2	0,5
Hayvansal Atıklar	190	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir
Evsel Katı Atıklar	150	6	4,0

ABD'de 1971 ve 1980 yıllarında elde edilen organik atıkların dönüşümü ile sentetik yakıt üretim tahminleri Çizelge 3.2'de görülmektedir.

Çizelge 3.2'de de görüleceği gibi 1971 yılında ABD'de bütün organik atıkların sentetik sıvı yakıtlara dönüşüm değeri, ABD'nin 1971 yılı sıvı yakıt tüketiminin yaklaşık %16'sına eşittir. Benzer şekilde gaz üretimi de 1971 yılı doğal gaz tüketiminin %27'sine eşittir. Artan organik atık miktarına bağlı olarak 1980 yılı tahminlerinde daha fazla sıvı yakıt ve sentetik doğal gaz potansiyelinin mevcut olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2. ABD'de 1971 ve 1980 yıllarında ortaya çıkan organik atıkların dönüşümü ile sentetik yakıtların miktarı (milyon ton/yıl) (Kirk-Othmer, 1980)

Kaynaklar	1971	1980
Tarımsal atıklar ve gıda atıkları	354	354
Hayvan atıkları	181	241
Şehir atıkları	117	201
Orman ve kereste atıkları	50	54
Çeşitli organik atıklar	45	54
Sanayi atıkları	40	45
Evsel katı atıklar	11	13
Toplam	798	962
Net sıvı yakıt potansiyeli (lt /yıl)	188×10^9	227×10^9
Net gaz yakıt potansiyeli (m^3 /yıl)	182×10^9	219×10^9

ABD'de 1971 yılında toplam organik atık ve toplanan organik atık miktarından sentetik yakıt potansiyel tahminleri Çizelge 3.3'de görülmektedir.

Çizelge 3.3. 1970 yılında ABD'de toplam ve toplanabilen organik atıkların sentetik yakıt potansiyelinin miktarları (milyon ton/yıl) (Kirk-Othmer, 1980).

Kaynaklar	Toplam organik atıklar	Toplanabilen organik atıklar
Şehir atıkları	117	64,4
Hayvan atıkları	181	23,6
Tarımsal ve gıda atıkları	354	20,5
Sanayi atıkları	40	4,7
Kereste ve odun üretim atıkları	50	4,5
Çeşitli organik atıklar	45	4,5
Evsel katı atıklar	11	1,4
Toplam	798	123,6
Net sıvı yakıt potansiyeli (lt /yıl)	188×10^9	$29,2 \times 10^9$
Net gaz yakıt potansiyeli (m^3 /yıl)	182×10^9	$28,2 \times 10^9$

ABD'de 2000'li yıllarda enerji üretiminde toplam biyokütle potansiyelinin yaklaşık olarak 700 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. 2000'li yıllarda enerji üretimi için yılda bulunabilen biyokütle kaynaklarının tahminleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

ABD'nin yıllık kuru hayvansal atıkları yaklaşık 175 milyon ton civarındadır (Miller and Mc Cormac, 1978). Gıda atıkları %70-90 su içermektedir. ABD'de gıda sanayii atıklarının 2000 yılında 17 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu atıklardan elde edilebilecek enerji ise $(0,03-0,06) \times 10^{15}$ Btu olacaktır.

ABD'de her yıl 150 milyon ton da sanayi atık potansiyeli olduğu tespit edilmiştir. Bu potansiyelin 20 milyon tonu gıda sanayi atıklarından 130 milyon tonu ise diğer sanayii (kağıt, odun, plastik, organik maddeler, tekstil-paçavra, petrokimya ve kauçuk) atıklarından oluşmaktadır (Anderson, 1977).

Lede ve arkadaşları (1980), tarafından Fransa'da da bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmış ve Fransa'daki odun atıkları potansiyelinin enerji eşdeğerinin toplam enerji tüketiminin yaklaşık %8'ine eşit olduğu hesaplanmıştır.

Önemli bir biyokütle potansiyeline sahip olan ayçiçeği ise dünyada 15 milyon hektarlık bir alanda yetiştirilmektedir. Elde edilen yağlı tohum miktarı 21 milyon ton civarındadır. Başlıca üretici ülkeler SSCB, Arjantin, Fransa ve Macaristan'dır. Ortaya çıkan ayçiçek sap ve başlarının yıllık miktarı 42 milyon tondur. Isıl değeri 15,6 MJ/kg olan ayçiçek bitkisi atıklarının bileşimi ise %8 özütlenebilen madde, %14 lignin, %30 α selüloz, %31 hem selüloz ve %0,14 kükürt şeklindedir (Martin, et al., 1987).

3.1.2. Türkiye'de biyokütle potansiyeli

Ülkemizde biyokütle kaynaklarının büyük potansiyelde olduğu bilinmektedir. 1984 yılı istatistiklerine göre kuru tarımsal atıklar, yaş tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, orman ürünleri, odun atıkları ve şehir çöpleri gibi atıklardan elde edilebilecek enerjinin 17,2 mega ton petrole eşdeğer olduğu hesaplanmıştır (Taşdemiroğlu, 1986).

Çizelge 3.4. ABD'de 2000'li yıllarda enerji üretimi için yılda bulunabilen biyokütle kaynaklarının tahminleri (Pimental, 1983)

Biyokütle Kaynağı	Direkt yanmada net enerji potansiyeli 15 (Qx10 ¹⁵ Btu)	Sıvı veya gaz yakıtlara net enerji dönüşümü (%)	Sıvı ve gaz yakıtlar için net enerji potansiyeli 15 (Qx10 ¹⁵ Btu)	Toplam biyokütle (kuru milyon ton)	Kuru temele göre (ağırlıkça % nem)	Enerji dönüşümü için kuru biyokütle (milyon ton)	Bürüt enerji potansiyeli kuru temelde (Qx10 ¹⁵ Btu)
Odun atıkları	1,00	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	200	50	100	1,7
Odun parçaları	0,50	10-45 (sıvı) 55-75 (gaz)	0,13-0,38 0,47-0,64	205	50	50	0,85
Orman geliştirmek için kesilen dallar	0,35	15-45 (sıvı) 55-75 (gaz)	0,09-0,27 0,33-0,45	70	50	35	0,60
Yakıt odun atıkları	0,55	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	55	50	55	0,94
Orman kesim atıkları	0,30	15-45 (sıvı) 55-75 (gaz)	0,08-0,23 0,28-0,38	310	50	30	0,51
Enerji ormanları	0,10	15-45 (sıvı) 50-70 (gaz)	0,02-0,06 0,08-0,11	10	50	8	0,17
Yem atıkları	0,77	3-33 (sıvı) 44-64 (gaz)	0,04-0,46 0,62-0,90	750	15	80	1,4
Hayvan atıkları	ihmal edilebilir	9-19 (biyogaz)	0,11-0,23	175	85	70	1,2
Yeşil bitki atıkları	ihmal edilebilir	35 (sıvı)	0,06-0,13	440	15	10-22	0,17-0,37
Şeker kamışı küspesi	0,03	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	4	50	4	0,06
Gıda sanayi atıkları	ihmal edilebilir	10-20 (biyogaz)	0,03-0,06	17	70-90	17	0,29
Sanayi atıkları	0,16-0,29	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	100-150	40-60	23-42	0,28-0,50
Evsel katı atıklar	0,45	20-45 (sıvı) 10-20 (biyogaz)	0,18-0,41 0,09-0,18	170-180	40-70	100	0,90
Kentsel sıvı atıklar	ihmal edilebilir	10-20 (biyogaz)	0,02-0,04	15	99	12	0,20
Su bitkileri	ihmal edilebilir	7-13 (biyogaz)	0,004-0,03	20	70-95	3-13	0,05-0,22
Tahıl sapları	0,82	16-46 (sıvı) 56-76 (gaz)	0,22-0,64 0,79-1,06	600	50	80	1,4
Toplam	5,11-5,24		0,82-2,58 (sıvı) 2,82-4,08 (gaz)	3066-3126		677-718	10,72-11,31

Biyokütle kaynağı olan odun, ülkemizde öncelikle ülke yüzölçümünün %11,8'ini ve ormanlık alanların %55,8'ini oluşturan 9,2 milyon hektar tutarındaki bozuk ve normal baltalıklardan ayrıca koru ormanlarından kesilen ağaçlardan elde edilmektedir. Kору ve baltalık orman ürünü potansiyeli Çizelge 3.5'de görülmektedir.

Çizelge 3.5. Türkiye 1989 yılı itibariyle orman potansiyeli (1000 m³) (Enerji istatistikleri, 1990)

İşletme şekli	Potansiyel	Yıllık ortalama artırım
Normal koru	758.732	20.792
Normal baltalık	83.008	4.813
Toplam	841.740	25.605
Bozuk koru	54.350	1.344
Bozuk baltalık	34.129	1.115
Toplam	88.479	2.459
Genel toplam	930.219	28.064

Ülkemizde üzerinde en çok durulan biyokütle kaynağı odunun eldesi gelecekte üretilmesi planlanan enerji ormanlarından sağlanacaktır. Son yapılan envanter çalışmalarına göre ülkemizde 4 milyon hektar bozuk, 1 milyon hektar verimli olmak üzere toplam 5 milyon hektar enerji orman alanı mevcuttur. Enerji ormanlarından elde edilecek odun potansiyeli tahminleri Çizelge 3.6'da görülmektedir.

Biyokütle kaynağı olarak odun, diğer yakıtlara kıyasla daha kısa zamanda yanma ve çabuk ısı verme özelliklerinin yanında kolay sağlanabilmesi ve fiyatının ucuz olması nedeniyle özellikle orman içi köylerde geniş şekilde kullanılmaktadır.

Enerji amacıyla bitki atıkları da değerlendirilebilmektedir. Ülkemizde çeşitli bitki atıkları üretim tahminleri Çizelge 3.7'de, bazı tarla bitkilerinden elde edilebilecek enerji miktarları Çizelge 3.8'de ve çeşitli bitkisel ürünlerden elde edilebilecek organik atıkların yaş ve kuru temele göre miktarları ise Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri (Aybar, 1990)

Yıllar	Enerji Ormanlarından Odun Üretimi (Bin ton)
1991	250
1993	1000
1995	4500
1997	8549
1999	8726
2000	8820
2005	9000
2010	10000

Çizelge 3.7. Tezek ve bitki atıkları üretim tahminleri (Aybar, 1990)

Yıllar	Tezek (Bin ton)	Bitki artıkları (Bin ton)	Toplam (Bin ton)
1990	8.878	2.200	11.078
1995	8.189	2.493	10.682
2000	7.020	2.819	9.839
2005	6.098	2.918	9.016
2010	5.261	2.999	8.260

Çizelge 3.8. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları (Jenkins, et al., 1981) (1

Amerikan varili petrolün enerji eşdeğeri $6,09 \times 10^6$ kJ'dur)

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

Çizelge 3.9. 1987 yılı üretim değerlerine göre çeşitli bitkisel ürünlerden elde edilebilecek

organik atıkların yaş ve kuru temele göre miktarları (Alibaş ve Kudal,

1990)

Ürün cinsi	Ürün miktarı (ton /yıl)	Nem oranı (%)	Organik atık ürün oranı	Yaş temele göre org. atık mik.(ton /yıl)	Kuru temele göre organik atık mik. (ton /yıl)
Arpa	6.900.000	14	1,5	10.350.000	8.901.000
Yazlık ve kışlık buğday	18.900.000	14	1,5	28.350.000	24.381.000
Yulaf	325.000	14	2,0	650.000	559.000
Çavdar	380.000	14	1,5	570.000	490.000
Mısır	2.400.000	15,5	1,0	2.400.000	2.028.000
Soya	250.000	13	1,5	375.000	326.250
Şeker pancarı	12.717.000	84	0,4	5.086.800	813.888
Yağ bitkileri	2.343.000	14,5	0,59	1.382.370	1.181.926
Patates	4.000.000	77	0,176	704.000	161.920
Toplam				49.868.170	38.843.184

Tarım ve hayvancılığın önemli bir uğraşı alanı olduğu ülkemiz, hayvan atıkları açısından da zengin bir potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların %25-30'u gübre olarak, %20-25'i tezek yapımında değerlendirilmekte ve geri kalan kısmı ise kullanılmamaktadır. Hayvansal atık potansiyeli 1984 yılı istatistik değerlerine göre çeşitli hayvanlardan elde edilebilecek kuru temele göre 10.413.866 ton/yıl olarak tespit edilmiştir (Alibaş ve Kudal, 1990). Ayrıca yurdumuzda hayvan gübresinden her yıl 2,8-3,9 milyar m³ biyogaz elde edilmesi mümkündür. Bu değer 2-2,8 milyon ton taşkömürüne eşdeğer olmaktadır (Deniz, 1987).

Dünyada üzerinde önemle durulan ve ulaştırma sektöründe petrole alternatif biyokütle enerjisinin bir kaynağı da alkoldür. Alkol çeşitli tarımsal maddelerden üretilmektedir. Bazı maddelerden elde edilebilecek alkol miktarları Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Çeşitli tarımsal maddelerden elde edilebilecek alkol miktarı (Pala, 1984)

Hammadde	Sakarın içeriği (%)	100 kg'dan elde edilecek alkol (lt)
Şeker pancarı	14-17	9-11
Şeker kamışı	10-12	7-8
Yaş meyvalar	10-16	5-9
Kuru meyvalar	40-60	26-36
Buğday	55-65	33-39
Arpa	55-65	33-39
Çavdar	55-65	33-39
Yulaf	45-55	27-33
Mısır	65-75	39-43
Süpürge darısı	65-70	35-38
Patates	16-22	10-12
selülozlu maddeler	41-60	18-33

Türkiyenin Orta, Güney ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yetiştirilmesi mümkün olan *Sorghum* alkol üretiminde en elverişli kaynak olarak görülmektedir. Bu bitki mısra göre daha kurak alanlarda yetişmekte ve ürün verimi daha fazla olmaktadır. Yapılan bir araştırmada *Sorghum*'un 400-450 kg/dekar verimlilikte ikinci bir ürün olarak yetiştirilebileceği saptanmıştır.

Sorghum'un 100 kg'ından elde edilebilecek alkol miktarının 35-38 litre olduğu bilindiğine göre, bu teknolojinin geliştirilmesi halinde benzin sorununa önemli bir çözüm olabilecektir (Pala, 1984).

Biyokütle kaynakları olarak endüstriyel ve şehir atıklarından enerji eldesine ilişkin kapsamlı bir çalışma ülkemizde henüz yapılmamıştır. Ege Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü tarafından yapılan bir çalışmada İzmir belediyesinin alanları içerisinde günde 2.950 ton çöp ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Çöplerin ısı değerinin yaz ayları ortalaması 2.356 kcal/kg, kış aylarında ise 1.761 kcal/kg değerindedir. Toplanan bu çöplerin yıllık enerji eşdeğeri, yaz aylarında 361.000 ton, kış aylarında ise 271.000 ton taşkömürüne eşittir. Diğer bir çalışmada ise İstanbul'daki çöplerin günde 3.500 ton civarında olduğu ve yıllık toplanan çöplerin 301.000 ton taşkömürüne karşılık geldiği bulunmuştur. Endüstriyel ve şehir atıkları ülke genelinde gözönüne alındığında büyük potansiyel oluşturmaktadır (Pala, 1984).

3.2. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıt elde etmek için farklı yöntemler uygulanabilir. Karada ve suda yaşayan biyokütle kaynaklarına uygulanabilecek çeşitli dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler Çizelge 3.11'de özetlenmiştir.

Biyokütle ile ilgili çalışmaların güncelleşmesinin önemli nedeni, doğrudan özütleme ile elde edilen ve bazı kaynaklarca "Biocrude" olarak isimlendirilen özütün, lipitler, trigliseridler, vakslar, terpenler, fitosteroller ve diğer isopren bileşikleri içermesi ve bu karışımın katalitik parçalanma ile sıvı yakıt ve kimyasal hammaddelere dönüştürülebilmesidir (Mc Laughlin and Hoffman, 1982).

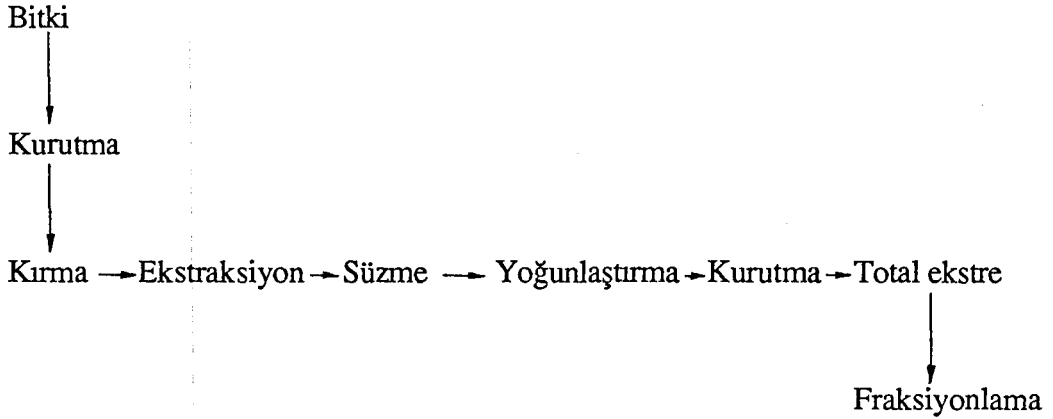
Çizelge 3.11. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri (Kirk-Othmer, 1980)

Biyokütle kaynağı	Dönüşüm Süreçleri	Enerji Cinsinden Ürünler	
Kara Kökenli Ağaçlar, Bitkiler, Otlar. Su Kökenli Tek Hücreli Yosunlar, Çok Hücreli Yosunlar, Su Bitkileri.	Ayrırma	Enerji	
	Yakma		Isıl
	Piroliz		Buhar
	Hidrojenleme	Kısmi Oksidasyon	Elektrik
	Fermentasyon		Katı Yakıtlar
	Biyofotoliz	Yanabilir maddeler	
	Kimyasal Hidroliz	Gaz Yakıtlar	Metan
	Enzim Hidroliz		Hidrojen
	Diğer Kimyasal Dönüşümler		Düşük Isıl değerli gazlar,
	Doğal Süreçler		Orta Isıl değerli gazlar,
		Hafif Hidrokarbonlar.	
		Sıvı Yakıtlar	
			Metanol,
			Etanol,
			Yüksek Hidrokarbonlar,
			Yağlar.

Yenilenebilir alternatif yakıt kaynağı olarak biyokütleyle uygulanabilecek dönüşüm süreçleri, fiziksel, biyolojik, biyokimyasal, ısıl ve kimyasal olmak üzere dört ana grupta incelenebilir.

3.2.1. Fiziksel süreçler

Genel olarak bir bitkinin işlenmesinde gerekli temel işlemler Şekil 3.2'de şematik olarak gösterildiği gibi boyut küçültme (kırma, öğütme), ekstraksiyon, süzme, yoğunlaştırma (deriştirme) ve fraksiyonlamadır.



Şekil 3.2. Bitkilerin işlenmesinde gerekli temel işlemler

3.2.1.1. Kurutma

Kurutma işlemi, biyokütleden suyun uzaklaştırılması işlemi olarak tanımlanır. Biyokütlenin en ucuz kurutma yöntemi açık havada yapılanıdır. Ancak açık havada kurutma yeterli değilse, püskürtmeli kurutucular ve sıcak hava akımlı fırınlar kullanılabilir.

3.2.1.2. Biriktelleme

Biyokütlenin biriktelenerek katı yakıt halinde tüketime hazırlanmasıdır.

3.2.1.3. Parçacık boyutunun küçültülmesi

Parçacık boyutunun küçültülmesi biyokütlenin, doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak biriketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir. Biyokütlenin son parçacık boyutu, ona uygulanacak dönüşüm sürecine bağlıdır. Örneğin, termal gazlaştırma işlemlerinde parçacık boyutu sürecin oluşum hızını etkiler.

3.2.1.4. Özütleme-Ayırma

Biyokütle için ayırma süreçlerine, özütleme, damıtma, filtrasyon ve kristalizasyon işlemleri örnek verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücülerle, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücülerle polimerler fenolik maddeler kazanılabilir.

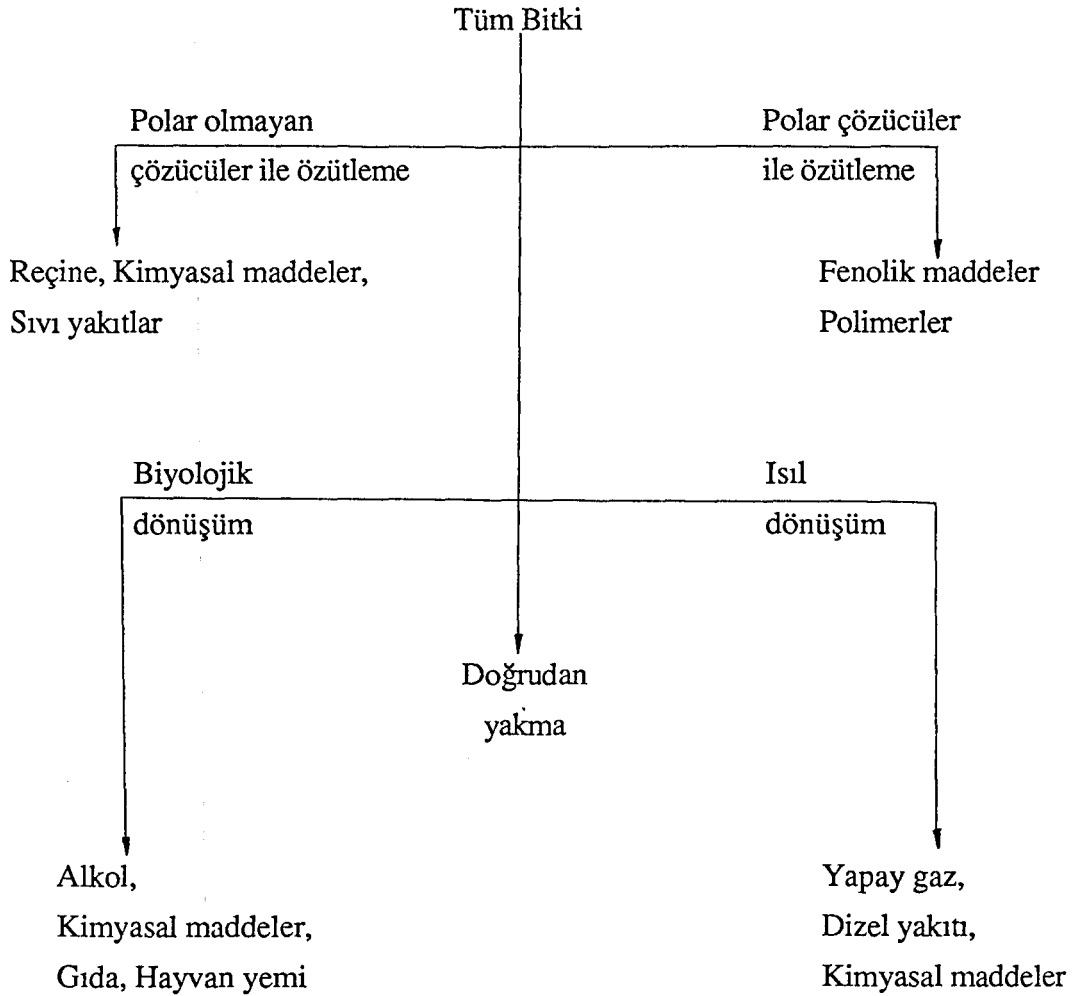
Özütleme işlemi artığı bitki küspesinden doğrudan yakmayla enerji elde edilmesinin yanısıra biyolojik ve ısıl dönüşümle alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi, yapay gaz, ve benzerleri de elde edilebilir (Şekil 3.3).

Katı-sıvı özütleme (leaching), bir katıdaki bir ya da birden fazla bileşenin bir sıvı çözücü tarafından seçici (selektif) olarak çözülüp alınmasıdır, şeklinde tanımlanabilir.

Bitkisel hammaddelerin özütleme sürecinde kullanılacak çözücülerde, çözülmesi istenen bileşenler için seçici, kolay bulunur, ekonomik, doyumlu derişimi yüksek, viskozitesi, yüzey gerilimi düşük olması, korozif, toksik ve patlayıcı olmaması gibi özellikler aranmaktadır. Özütleme sonunda elde edilen özüt, sütun kromatografisi kullanılarak fraksiyonlara ayrılabilir.

Sütun kromatografisi ayırma işlemi, karışımdaki bileşenlerin renklerinden bağımsızdır, bununla birlikte renkli bileşenler için ayırma işlemini gerçekleştirmek daha kolay olmaktadır. Sütuna karışım beslenildiğinde hareketsiz fazın üstünde tek renkli bir

bant oluşacaktır. Bundan sonra çözücü aşağıya süzülerek sütunda renkli bölgeler veya bantlar oluşur ki, buna "development process" denilmektedir. Eğer çözücü uygun seçilmezse hareketsiz fazda bir tek bant oluşur. Çözücünün sütundan geçirilmesi ile alınan fraksiyonlar bir kaptan toplanır. Toplanan fraksiyonlar kalitatif veya kantitatif olarak analiz edilir (Barnard and Chayen, 1965).



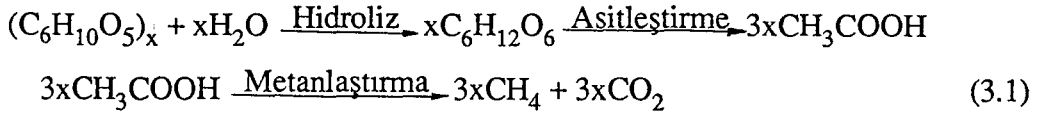
Şekil 3.3. Biyokütleden elde edilen ürünler (Hoffman, 1983)

3.2.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler

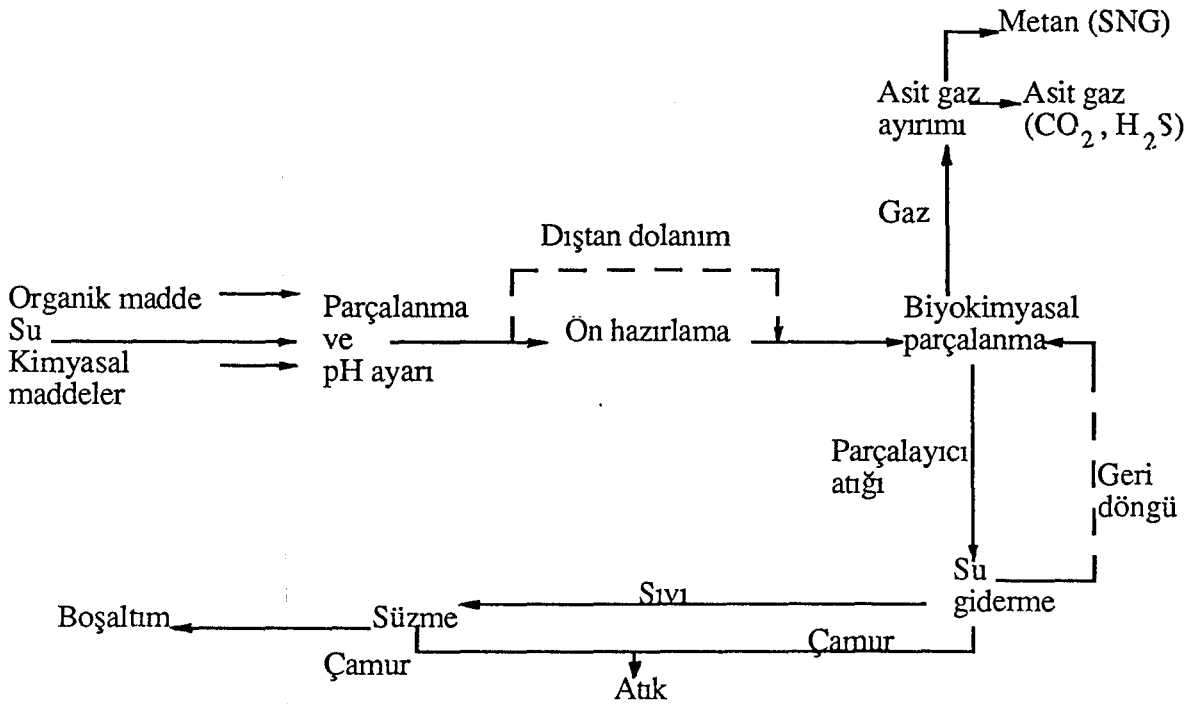
Bitkilere uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler, biyokimyasal parçalama, fermentasyonla alkol eldesi ve biyofotoliz başlıklarında incelenebilir.

3.2.2.1 Biyokimyasal parçalanma

Metan gazının, biyokütlenin sudaki bulamacında oksijensiz ortamda elde edildiği süreç, yıllardır kanalizasyonlarda biriken artıkların parçalanarak yakıt gazı üretilmesi için kullanılmaktadır.



Yukarıdaki tepkime ile oluşan metan gazının elde edildiği bir sürecin akım şeması Şekil 3.4'de görülmektedir (Kirk-Othmer,1980).



Şekil 3.4. Biyokimyasal parçalanma ile metan gazı eldesi (Kirk-Othmer, 1980)

3.2.2.2. Fermentasyonla alkol eldesi

Fermentasyonla alkol ve buna bağlı olarak yakıt eldesi, biyokütlenin en fazla değerlendirildiği alanlardan biridir. Bu süreçte kullanılan bitkilerden ilk akla geleni şekerkamışıdır. Brezilya, Dünya'da şekerkamışını en fazla üreten ülkelerden biridir,

1974 yılında şeker kamışından 10 milyon ton ham şeker ve şeker melasından da fermantasyonla 700 milyon litre alkol elde edilmiştir.

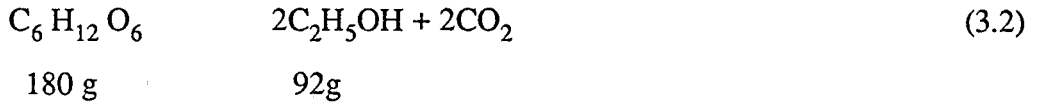
Alkollerin yakıt özellikleri, benzinde bulunan ve yakıt özellikleri çok iyi olan izooktan ile Çizelge 3.12'de karşılaştırılmıştır (Kuleli, 1983).

Çizelge 3.12. İzooktan ve alkollerin özellikleri (Kuleli, 1983)

Özellik	İzooktan	Metanol	Etanol
Kimyasal Formül	$C_8 H_{18}$	$CH_3 OH$	$C_2 H_5 OH$
C/H Ağırlık Oranı	5,2	2,0	4,0
%H	15,9	12,6	13,1
%C	84,1	37,5	52,1
%O	0,0	49,9	34,8
Donma Noktası (°C)	-56,5	-97,8	-117,8
Kaynama Noktası (°C)	125	65	78,5
Yoğunluk (kg/m^3)	702	796	794
Alt Isıl Değer (MJ/kg)	31	15,9	21,4
Stok Hava-Yakıt Oranı	15,1	6,44	8,96
Buhar Basıncı (kPa)	80	32	21
Tutuşma Sınırı (Hac.%)	1-6	7-36	4,3-18
Oktan Sayısı (ROS)	100	110	108

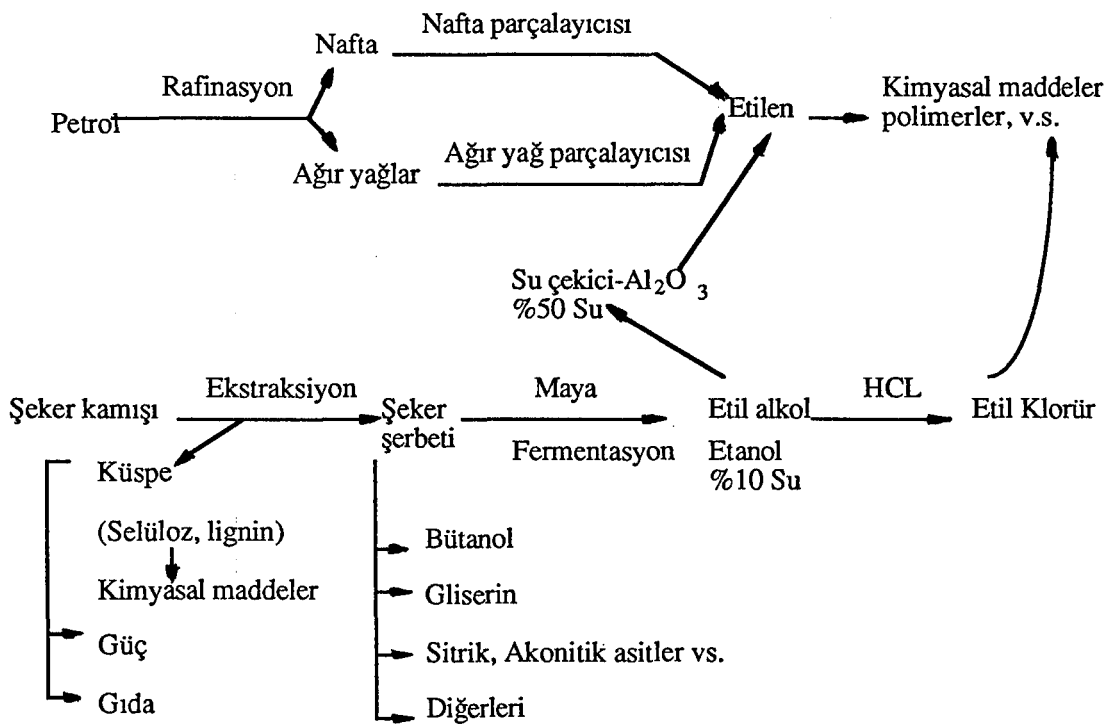
Şeker kamışından fermentasyonla alkol üretimi 1978'de $2,7 \times 10^9$ litreye, 1981'de $4,4 \times 10^9$ litreye, 1985 yılında ise 7×10^9 litreye ulaşmıştır (Kingsolver, 1982). Brezilya'da kullanılan sıvı yakıtın %20'sinin alkolden elde edilmesi hedef alınmış ve bu enerji kaynağına dayalı kimya endüstrilerini geliştirme çabalarına ağırlık verilmiştir. Ayrıca Brezilya otomotiv endüstrisi de doğrudan alkolle çalışan otomobiller üretmeye ve Brezilya'ya otomobil ihraç eden ülkeler de sattıkları otomobilleri bu yeni yakıtı göre tasarlamaya başlamışlardır (Calvin, 1980).

Şekerkamışından elde edilen şekerin alkole dönüşümü sırasında yarıyarıya ağırlık kaybı olmakta,



ve 180 gram şekerden 92 gram alkol elde edilmektedir (Calvin, 1978).

Fermentasyonla elde edilen alkolün önemli bir kullanım şekli de petrokimya endüstrisinin önemli hammaddesi olan etilene dönüştürülerek kullanılmasıdır. Etanol dehidratasyonunun bilinen yöntemi, alkolün alüminyumoksit üzerinden geçirilerek etilen elde edilmesidir (Şekil 3.5). Böylece petrol parçalanması ile elde edilen etilenin bitkilerden de elde edilebileceği kanıtlanmaktadır (Calvin, 1978).



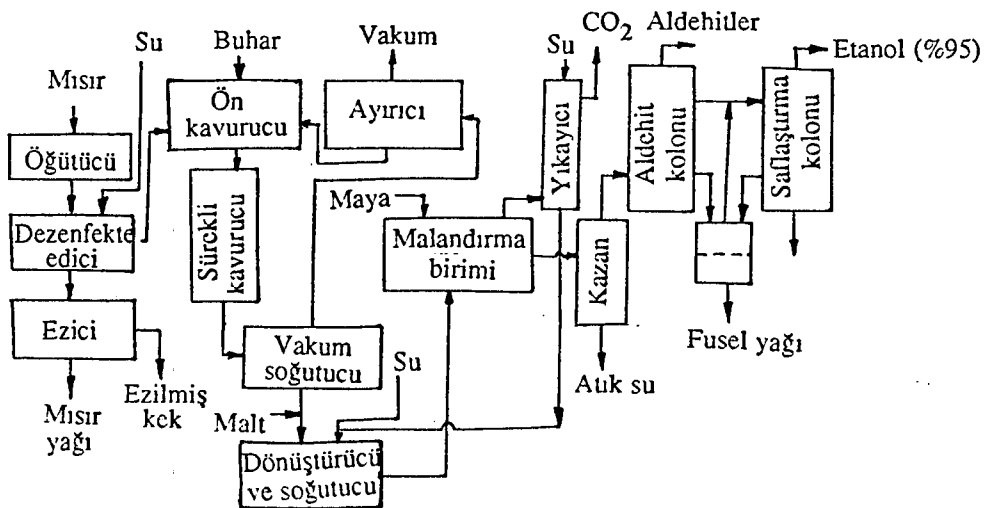
Şekil 3.5. Petrol ve alkolden etilen eldesinin karşılaştırılması (Calvin, 1978)

ABD'de fermentasyon yakıtı alanında çalışmalar yapılmaktadır. ABD'nin bazı eyaletlerinde özellikle Nebraska'da "Gasohol" adı verilen yakıt, mısırdan fermentasyonla üretilmiştir. Bu yakıtın %10'u alkol, %90'ı ise benzindir. Yapılan çalışmada uygulanan programın sadece teknik açıdan değil, ekonomik açıdan da başarılı olduğu görülmüştür. Gasohol, benzinden daha ucuzdur. Çizelge 3.13'de mısır

ve şeker kamışından fermentasyonla elde edilen alkol için enerji analizi, Şekil 3.6'da ise mısırdan etanol üreten bir tesisin akım şeması görülmektedir (Kirk-Othmer, 1980).

Çizelge 3.13. Mısır ve şeker kamışından elde edilen alkol için enerji analizi (Calvin, 1980)

Enerji (Mcal /hektar yıl)		
	Şeker kamışı	Mısır
Kullanılan enerji: Tarım	4,138	12,008
Alkol üretim tesisi maliyeti	10,814	26,146
Toplam	14,952	38,154
Üretilen enerji :		
Alkolden	20.000	23.512
Küspe	17.550	41.418
Toplam	37.550	64.930
Net enerji üretimi	22.958	26.776
Etanol (lt /hektar yıl)	3.564	4.179



Şekil 3.6. Mısırdan etanol elde edilen bir tesisin akım şeması (Kirk-Othmer, 1980)

Bitkilerden yakıt üretimi konusundaki son gelişmelerden biri de ABD'de yapılan çalışmalar sonucu bitki tohumlarından elde edilen yağların trans esterleşme yöntemiyle dizel yakıt haline dönüştürülmesidir. Bu işlemde genellikle trigliserit olan ve yakıt olarak doğrudan kullanılmayan tohum yağları metanol ile bir asit katalizörü eşliğinde tepkimeye sokularak ester değişimi sağlanır. Oluşan üründe alta gliserin, üstte ise metil esterleri vardır. Bu iki madde birbirinden kolaylıkla ayrılabilir ve metil esterleri karışımı dizel yakıt olarak doğrudan kullanılabilir. Bu ve benzeri süreçler çeşitli tohum yağlarına uygulanabilir. Çizelge 3.14'de çeşitli bitkilerin yağ içerikleri ve yağ verimleri özetlenmiştir. Bitki yağları yapay yakıt üretimi için ekonomik değildir. Çünkü gliserit fiyatı, petrol fiyatlarına göre yüksektir.

Çizelge 3.14. Çeşitli bitkilerin yağ içerikleri ve yağ verimleri (Calvin, 1985)

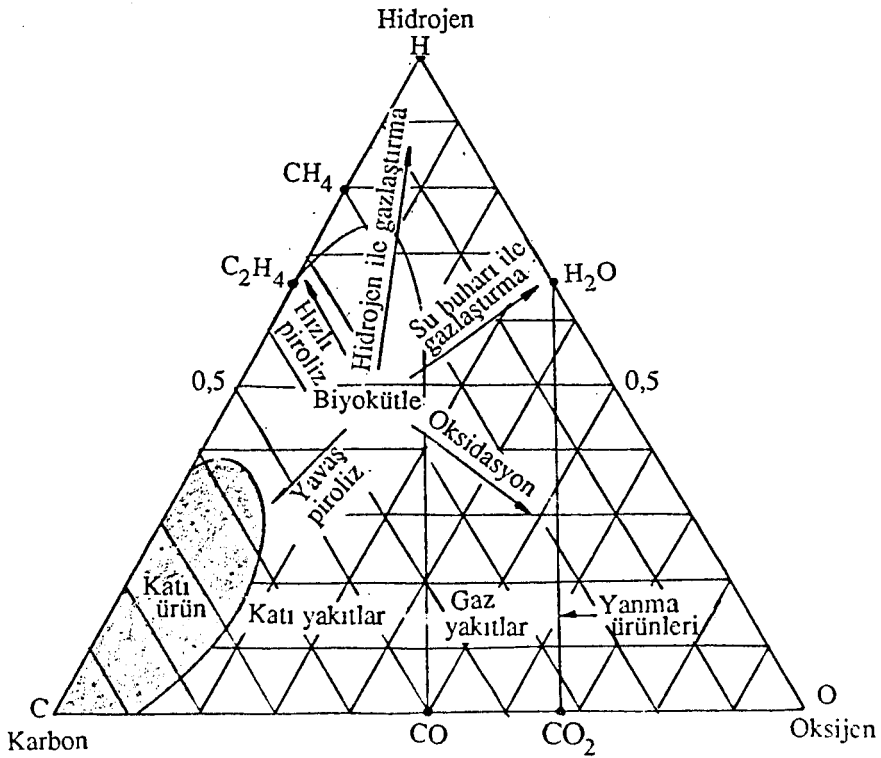
Bitki	Yağ İçeriği Ağırlık %	Ortalama Yağ Verimi kg /hektar
Palmiye (Malezya)	20	3475
Hindistan cevizi (Filipinler)	65-80	800
Yerfıstığı (ABD)	45-50	790
Aspir (ABD)	30-35	762
Ayçiçeği (ABD)	40-45	589
Kolza (Kanada)	40-45	409
Soya fasülyesi (ABD)	18-19	319
Mısır (ABD)	4,8	254
Keten tohumu (ABD)	45-50	230
Susam (Hindistan)	45-50	220
Pamuk tohumu (ABD)	18-20	140

3.2.2.3. Biyofotoliz

Suyun ışık enerjisi kullanılarak hidrojen ve oksijene bozunması, yeşil bitkilerde ve yosunlarda biyofotoliz olarak isimlendirilmektedir. Bu konuda laboratuvar ölçeğinde çalışmalar yapılmaktadır, fakat pratik bir süreç henüz geliştirilememiştir.

3.2.3. Isıl süreçler

Biyokütleden elde edilecek yakıt ve enerji için, ısıl süreçler, genellikle tersinir olmayan tepkimelerle ısı ve kimyasal enerjinin, tepkimeye giren maddelerden ürünlere aktarımını içerir. Bu süreçlerin grafiksel gösterimi ve bu süreçlerden elde edilen ürünler Şekil 3.7'de üçgen diyagram şeklinde verilmiştir. Şekil 3.7'de üçgen diyagramın uç noktaları karbon, atomik hidrojen ve atomik oksijeni göstermektedir.



Şekil 3.7. Biyokütlenin ısıl dönüşümü (Probstein and Hicks, 1982)

3.2.3.1. Yakma

Tam yanma biyokütlenin oksijenle, karbondioksit, su ve ısı şekline dönüşüm tepkimesi olarak tanımlanır. Tarımsal ürünler örneğin, şeker kamışı plantasyonlarında üretilen küspe, odun vb. yakılmak suretiyle enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Porto Rico bu şekilde şeker kamışından önemli ölçüde enerji sağlamaktadır. Şeker kamışı genellikle lif içeriği az , şeker içeriği fazla olacak şekilde yetiştirilir. Bu içerik yaklaşık %14-15 dolayındadır. Buna karşın Porto Rico'da güç santrallerinde kullanılmak üzere şeker içeriği az (%8-9), lif içeriği fazla olan eski tip şeker kamışı üretimine dönmüştür. Bu tip şeker kamışına yöresel olarak "enerji kamışı" da denilmektedir (Calvin, 1986).

3.2.3.2. Piroliz

Piroliz (retortlama, bozunmalı distilasyon, karbonizasyon), organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıl bozunmasıdır. Pirolizde teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Genel olarak herhangi bir piroliz sistemine ısı, iki temel şekilde verilebilir. Bunlar direkt ve indirekt ısıtmadır (Zaror and Pyle, 1982).

Direkt ısıtma, hammaddenin ya dıştan ısıtılmış gaz döngüsü ile ya da yüksek sıcaklıklardaki yanma gazlarının direkt teması ile yapılır.

İndirekt ısıtma ise hammaddeye katı yüzeyden, kondüksiyon ile ısı aktarılması ile yapılır.

Biyokütle ve atıklarda piroliz işlemi genelde 300-375°C'de başlar. Karbonca zengin artık madde, organik sıvılar, gazlar ve su, biyokütlenin bileşimine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde kalış süresine bağlı olarak farklı miktarlarda elde edilir.

Sıcaklığın yüksek olması ve reaktörde kalış süresinin uzun olması gaz verimini artırır. Sıvı ürün veriminin artması için ise daha düşük sıcaklık ve kısa alıkonma süresi gereklidir. Genelde reaktörde kalış süresi 30-60 dakika arasında değişmektedir (Alfani

and Cantarella, 1985). Yüksek sıcaklıklardaki piroliz işlemi dışında piroliz hangi şartlarda yapılırsa yapılsın, ürün bileşimi kompleks bir yapıya sahip olacaktır. Hammadde, tek bileşenli olarak beslense dahi, sıvı ürünlerden spesifik ürünlerin eldesi çok güçtür. Sıvı ürün, beslemeye göre çok daha düşük molekül ağırlıklarına sahip organik bileşiklerin kompleks karışımlarını içermektedir. Selüloz içeriği fazla olan maddelerden elde edilen sıvı ürün genellikle asitler, aldehitler, alkoller, ketonlar, esterler, heterosiklik türevler ve fenolik bileşikler içerir. Karbondioksit, karbonmonoksit, metan, hidrojen, etan ve etilen içeren gaz ürünün normal koşullardaki ısıl değeri 3,9-15,7 MJ/m³'dür.

Piroliz süreçleri, endotermik veya ekzotermik olabilir. Fazla oksijenlenmiş selülozik bileşiklerin hammadde olarak kullanıldığı durumda, piroliz düşük sıcaklıkta endotermik, yüksek sıcaklıkta ise ekzotermiktir. Düşük sıcaklıklarda piroliz, tepkime hızı kontrollü, yüksek sıcaklıklarda ise kütle aktarımı kontrollü gerçekleşir. Evsel katı atıklardaki, yanabilen fraksiyonların piroliz ürünlerine, katı ve gaz ürün bileşimlerine sıcaklığın etkisi Çizelge 3.15, 3.16 ve 3.17'de görülmektedir.

Çizelge 3.15. Evsel katı atıklardaki organik maddelerin piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi (Hoffman and Fitz, 1968)

Sıcaklık (°C)	Ürünler (Ağırlıkça %)			Gaz verimi	
	Gaz	Sıvı	Katı	m ³ /kg yanabilir	MJ /kg yanabilir
500	12,3	61,1	24,7	0,114	1,39
650	18,6	59,2	21,8	0,166	2,63
800	23,7	59,7	17,2	0,216	3,33
900	24,4	58,7	17,7	0,202	3,05

Ayrıca, katı ve sıvı ürünün bileşiminin miktarı ve niceliği hem beslemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine hem de piroliz koşullarına bağlıdır. Partikül boyutunun piroliz sıvı ürün verimine etkisi bilinmemektedir. Bu etki ısıtma hızı ile ilişkili olabilir.

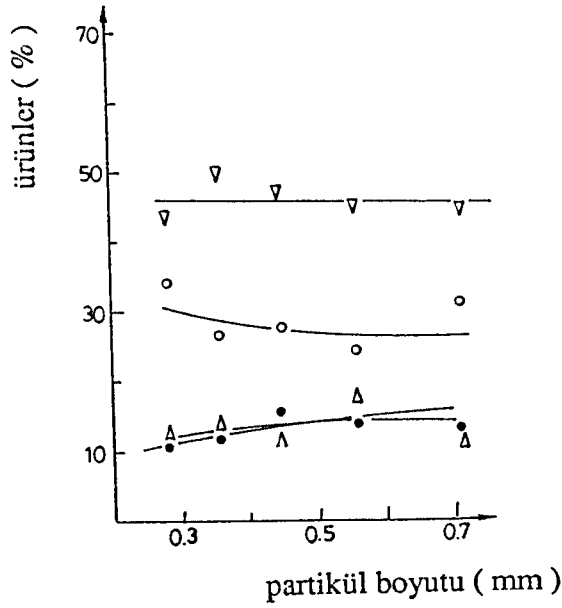
Büyük partiküllerde ısıtmanın çok yavaş yapılması yüzünden ortalama partikül sıcaklığının daha düşük olması ve bu nedenle uçucu maddelerin miktarının da daha az olması beklenir. Eğer partikül boyutu yeterince küçükse, homojen şekilde ısıtma sağlanabilecektir. Partikül boyutunun ve nem içeriğinin piroliz ürünlerine etkisi Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da görülmektedir.

Çizelge 3.16. Piroliz gaz ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (Hoffman and Fitz, 1968)

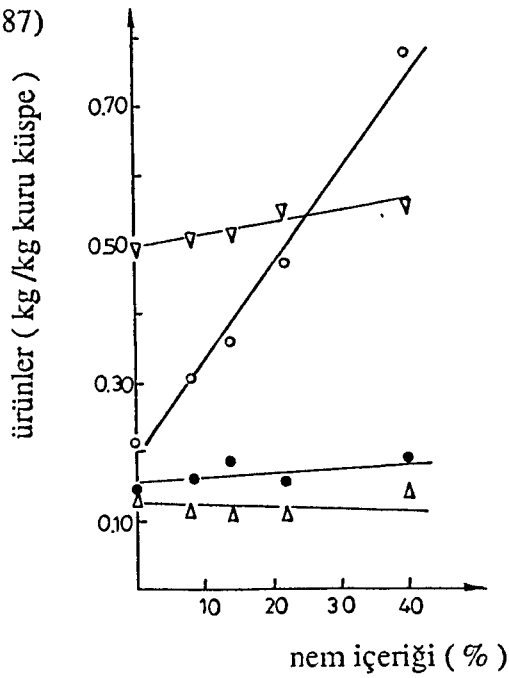
Bileşenler	Sıcaklık (°C)			
	500	650	800	900
Karbondioksit	44,8	31,8	20,6	18,3
Karbonmonoksit	33,5	30,5	34,1	35,3
Metan	12,4	15,9	13,7	10,5
Hidrojen	5,56	16,6	28,6	32,5
Etan	3,03	3,06	0,77	1,07
Etilen	0,45	2,18	2,24	2,43
Üst ısı değeri	312	403	392	384
MJ /m ³	12,3	15,8	15,4	15,1

Çizelge 3.17. Piroliz katı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (Hoffman and Fitz, 1968)

	Sıcaklık (°C)			
	500	650	800	900
Uçucu madde (%)	21,8	15,1	8,13	8,30
Sabit karbon (%)	70,5	70,7	79,1	77,2
Kül (%)	7,71	14,3	12,8	14,5
Btu /lb	12.100	12.300	11.500	11.400
MJ /kg	28,1	28,6	26,7	26,5

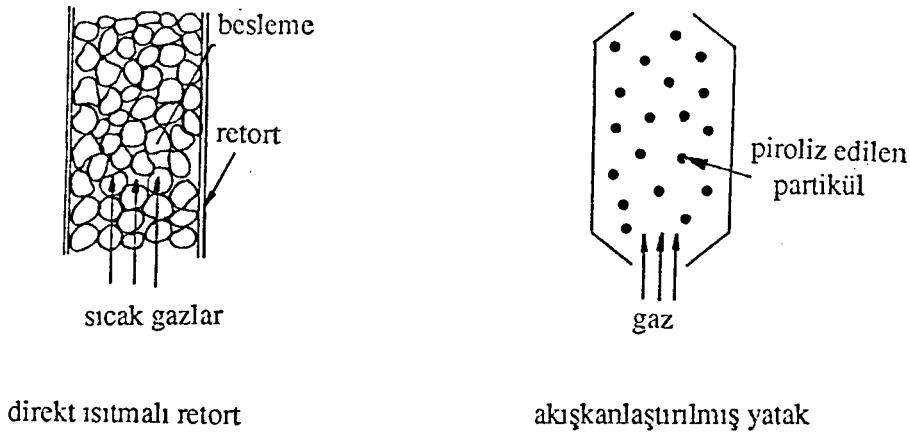


Şekil 3.8. Şeker kamışı küspesi piroliz ürünlerinin yüzdesine partikül boyutunun etkisi (sıcaklık 700°C; nem %8; • sıvı ürün; ○ su; Δ katı ürün; ▽ gaz) (Rodriguez, et al., 1987)



Şekil 3.9. Şeker kamışı küspesinin piroliz ürünlerine nem içeriğinin etkisi (kg/kg kuru küspe, sıcaklık 700°C; partikül boyutu 0,40-0,50mm • sıvı ürün; ○ su; Δ katı ürün; ▽ gaz) (Rodriguez, et al., 1987)

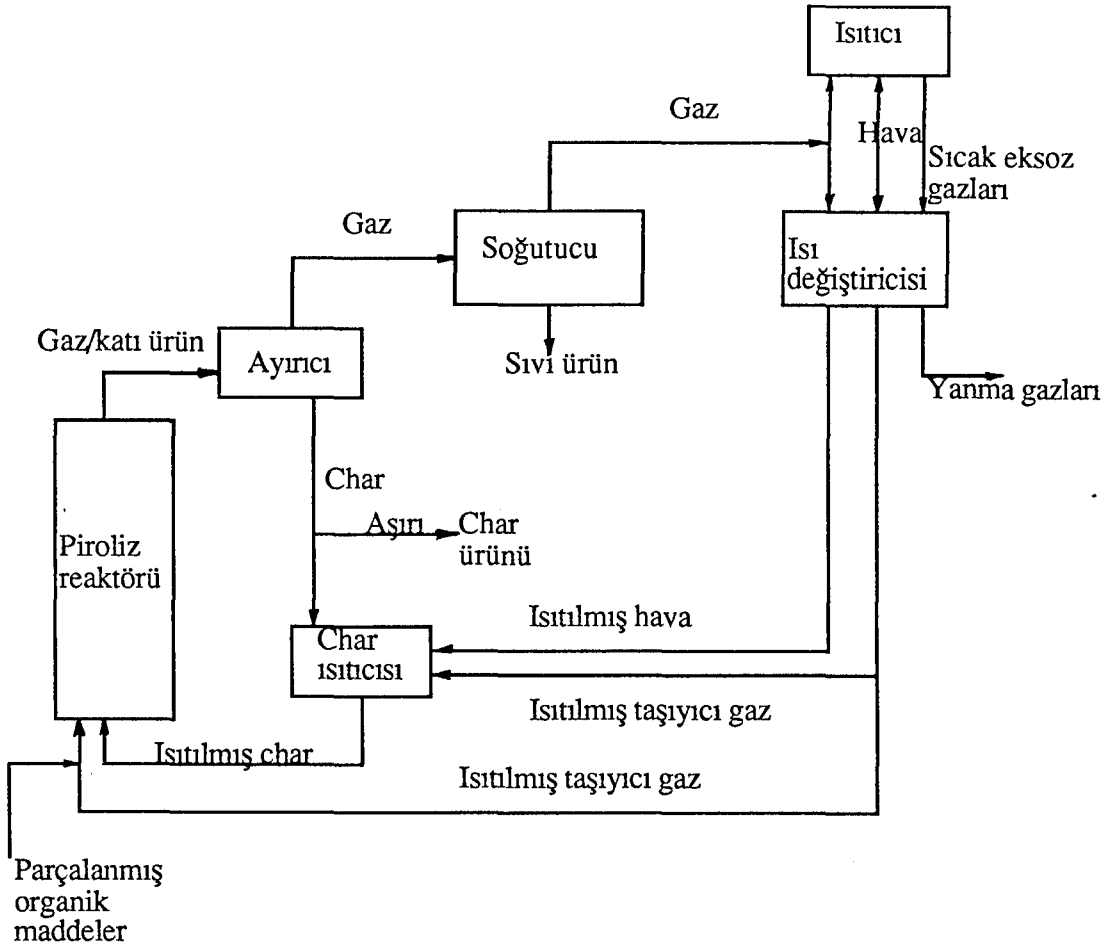
Piroliz işlemlerinin yapıldığı reaktörler sabit yatak, akışkan yatak, hareketli yatak, döner fırınlar, yatay fırınlar gibi çeşitli şekillerde tasarlanabilirler. Biyokütleden yakıt eldesinde yanma ve pirolizin birlikte gerçekleştiği çeşitli kısmi yükseltgenme süreçleri de kullanılmaktadır. Şekil 3.10'da direkt ısıtımali retort ve akışkan yataklı retort görülmektedir (Zaror and Pyle, 1982).



Şekil 3.10. Direkt ısıtımali ve akışkan yataklı retort (Zaror and Pyle, 1982)

Kısa alıkonma süresinde piroliz süreçleri ile sıvı yakıt üretiminin akım şeması Şekil 3.11'de görülmektedir.

Bu proste yüksek selüloz içerikli istenmeyen yakıt türevleri, nem içeriği ağırlıkça %4 olacak şekilde döner fırında kurutulur ve partikül boyutu 14 mesh'in altına düşürülür. Besleme 760°C'ye ısıtılarak geri döndürülen katı ile karıştırılır ve piroliz reaktöründen hızlı bir şekilde geçirilir. Reaktöre beslenen katı ürün ve yeni oluşan ürünler yaklaşık 510°C'de reaktörü terk eder. Gaz ve katı ürünün ayrılması, hızlı bir soğutmayla 80°C'de yapılır. Elde edilen ürün bileşiminde ağırlıkça %10 su, %20 katı ürün, %30 gaz ve %40 sıvı yakıt bulunur. Katı ve sıvı ürünün ısıl değeri sırasıyla yaklaşık 20,9 MJ/kg (9.000 Btu/lb), 24,6 MJ/kg (10.600 Btu/lb)'dir. Yakıt olarak kullanılabileceği önerilen sıvı ürünün, 6 nolu fuel-oil ile karşılaştırılması Çizelge 3.18'de görülmektedir.



Şekil 3.11. Katı ürünün geri döngü olarak kullanıldığı flash piroliz ile sıvı yakıt üretiminin akım şeması (Preston, 1976)

Bazı kısmi yükseltgenme süreçlerinde, birbirine benzer farklı kimyasal tepkimeler aynı bölgede meydana gelebilir. Yine bazı reaktörlerde piroliz işleminin tamamlanması için ikinci bir bölge kullanılır. Üç bölümlü reaktörlerde ise (Şekil 3.12) kabaca parçalanmış biyokütle fırının üstünden beslenir. Besleme önce birinci bölgeye iner ve sıcak gazlarla kurutulur. Kurutulmuş besleme daha sonra piroliz bölümüne geçer. Burada sıcaklık 315-1100°C civarındadır. Piroliz işleminde oluşan karbonca zengin kalıntı ve kül reaktörün en altta bulunan ana bölümüne iner ve buradan saf oksijenle kısmi olarak oksitlenir. Bu bölümde 1650°C'de oluşan cüruf reaktörün dibinde birikir. Bu birikinti sürekli olarak reaktörün alt bölümünden alınarak soğutulur ve sistemi terk eder. Ürün gazları ise uçucu kül ve sıvıdan uzaklaştırılarak elde edilir.

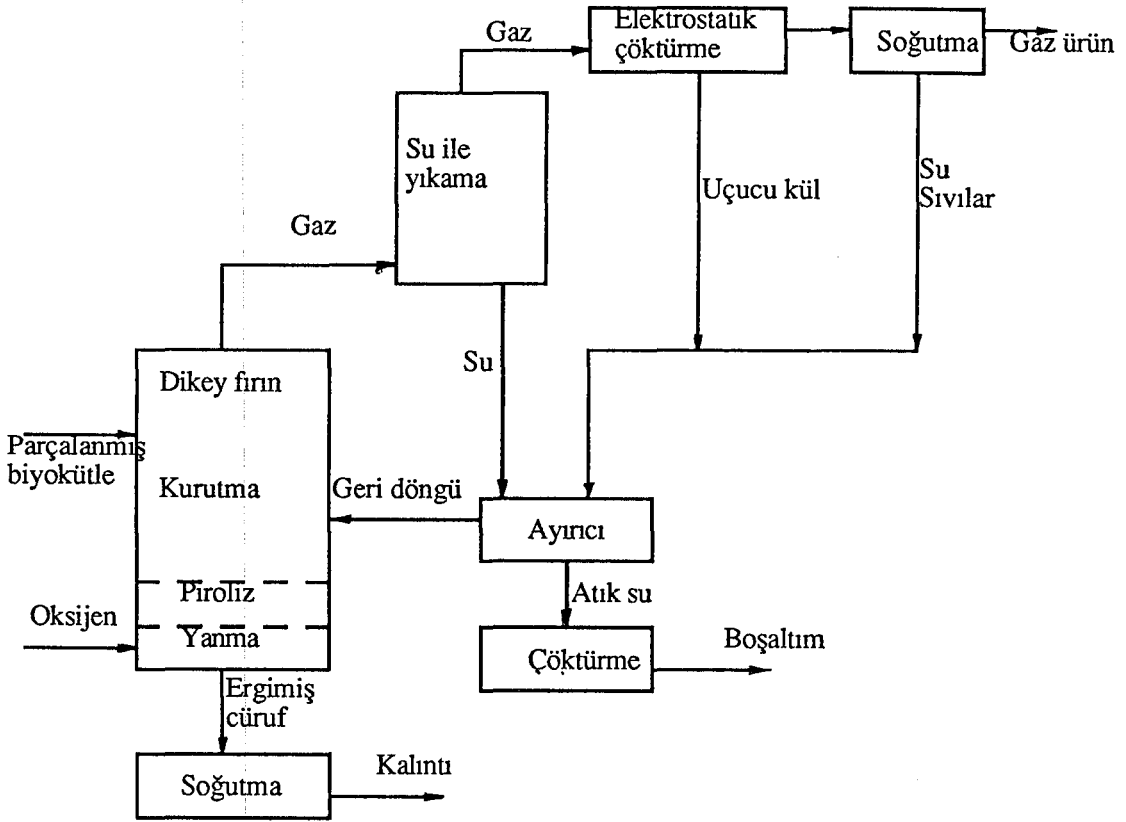
Tipik gaz analizi, mol yüzdesi olarak %40 CO, %2 H₂, %23 CO₂, %5 CH₄ ve %5 C'dur. Isıl değeri ise 14,5 MJ/m³'tür.

Çizelge 3.18. 6 nolu fuel-oil ve sıvı yakıtın özellikleri (Preston, 1976)

	Sıvı yakıt	6 nolu fuel-oil
Fiziksel Özellikler		
Isıl değeri (MJ/kg), (Btu/lb)	24,6 (10.600)	42,3 (18.200)
Yoğunluk (kg/m ³), (lb/gal)	1.300 (10,85)	980 (8,18)
Kullanım özellikleri		
Akma noktası (°C)	32	15-30
Flash noktası (°C)	56	65
Viskozite, (87,8 °C'de)	1.150	90-250
Pompalama sıcaklığı (°C)	71	46
Püskürtme sıcaklığı (°C)	116	104
Kimyasal analizi (Ağırlıkça % kuru temel)		
C	57,5	85,7
H	7,6	10,5
S	0,1-0,3	0,5-3,5
Cl	0,3	---
N	0,9	2,0
O	33,4	---
Kül	0,2-0,4	0,5

Biyokütle pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada; şeker kamışı küspesinin sodyum format/inert gaz, sulu ortamda ise baz/karbonmonoksit sistemlerinde sıvılaştırılması incelenmiştir. Sodyum format/inert gaz sisteminin belirli koşullar altında daha yüksek dönüşüm verdiği ve ağır yağların elde edildiği (oksijen içeriği ağırlıkça %20-30 ve sıvı ürünün ısıl değeri 28.000 kJ/kg) piroliz işlemi ise diğerine göre etkin

olduğu bulunmuştur. Piroliz işleminde, değişik sıcaklıklarda farklı reaksiyon sistemlerinin etkisi, basıncın etkisi, reaksiyon süresinin etkisi, su/şekerkamışı küspesi oranının etkisi, ilave edilen sodyum format miktarının etkisi incelenmiştir (Schuchardt and Matos, 1982). Diğer bir çalışmada ise şekerkamışı küspesinin 400°C'de alkali varlığında ve hidrojen ortamında molibden katalizörü ile yapılan piroliz işleminde, petrol benzeri hidrokarbonların kuru temele göre %33 sıvı verimi olduğu gözlenmiştir (Heinemann, 1950).



Şekil 3.12. Sentez gazı elde edilebilen üç bölümlü bir reaktör (Kirk-Othmer, 1980)

Biyokütle pirolizi ile ilgili başka bir çalışma da atmosferik basınç ve akışkan yatakta, flash piroliz ile çeşitli biyokütle kaynaklarından maksimum organik sıvı verimleri için piroliz koşulları olarak, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, akışkan yatakta kalış süresi, partikül boyutu ve nemin piroliz verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada *Mable*, *Poplar bark*, şekerkamışı küspesi, *Peat*, buğday samanı, *Corn stover* ve ham selülozun flash pirolizi yapılmıştır. Kuru temele göre sırasıyla sert odunların ve şekerkamışı küspesinin sıvı verimleri %60-70 ve %40-50 arasında değişmektedir.

Ayrıca flash pirolizde akışkan yatağa kireç ilavesinin ve nikel katalizörün etkileri de araştırılmıştır. Aynı çalışmada buğday saplarından 550-600°C'de maksimum sıvı verimi elde edilmiştir. Uçucu organik sıvıların miktarı oduna göre daha düşüktür. Buğday saplarının flash pirolizinde yüksek kül içeriğinin olduğu da bu çalışmada gözlenmiştir (Scott, et al., 1985).

Adams ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, akışkan yatak ve sabit yatak sistemlerinde, *Asclepias speciosa* (hekzan özütü), *E. lathyris* (aseton özütü) ve *Grindelia squarosa* (metilen klorür özütü)'nin katalitik parçalanma ile elde edilen ürünlerinin karşılaştırılması Çizelge 3.19'da görülmektedir.

Çizelge 3.19. Çeşitli bitkilerin katalitik parçalanma ürünlerinin % olarak karşılaştırılması
(Adams, et al., 1984)

Ürünler (%)	<i>A. speciosa</i>	<i>E. lathyris</i>		<i>G. squarrosa</i>
	Akışkan Yatak	Akışkan Yatak	Sabit Yatak	Sabit Yatak
C ₁ -C ₅	11	27	10	15
Benzin sıvı ürünü	58	52	36	14
Dizel sıvı ürünü	22	16	42	60
Kok	5	5	12	11
Tesbit edilemeyen	4	---	---	---

Son yıllarda biyokütle pirolizi üzerine ülkemizde de az sayıda da olsa araştırmalar başlatılmıştır.

Ülkemizde büyük bir potansiyel oluşturan pamuk sapını sıvılaştırarak sıvı yakıt üretiminin dönüşüm koşulları araştırılmıştır. Bu çalışmada, pamuk sapının sulu karışımına, çeşitli derişimlerde, NaOH ve asetik asit ilavesiyle farklı sıcaklıklarda, azot gazı ortamında otoklavda sıvılaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir (Taner, 1990).

Pütün ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada *E. rigida* ve *E. macroclada* klasik Heinze retordunda 4°C/dk ısıtma hızı ve 520°C piroliz sıcaklığı koşullarında pirolizlenmiş ve %18,13 *E. rigida*, %12,56 *E. macroclada* sıvı ürün verimleri

belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünün kromatografik ayrımları gerçekleştirilmiş ve fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır. Ayrıca yapılan distilasyonla $<190^{\circ}\text{C}$, $190-320^{\circ}\text{C}$ ve $>320^{\circ}\text{C}$ üstü fraksiyonları alınmış olup, ASTM distilasyonu ile kerosen, dizel, fuel-oil'le karşılaştırılmıştır. Sonuçta, pirolizle elde edilen ürünlerin, petrol ürünleriyle büyük bir benzerlik gösterdiği saptanmış ve ülkemiz için kıraç arazilerde yetişen, hiçbir şekilde değerlendirilemeyen bu bitkilerin alternatif enerji kaynağı adayı olduğu ortaya konmuştur (Pütün ve diğerleri, 1989).

3.2.4. Kimyasal süreçler

Biyokütlenin tam yanması için gerekli oksijenin stokiyometrik miktarından daha az oksijenle yürüyen çeşitli ısıl dönüşüm süreçleri, kısmi yükseltgenme süreci olarak tanımlanır. Bu süreçlerde, düşük ısıl değerli gazlar, piroliz gazlarına benzer şekilde, yüksek hidrojen ve karbonmonoksit içerecek hale getirilir. Bu gaz karışımları sentez gazı olarak adlandırılır ve pek çok kimyasal maddeye ve yapay yakıtlara dönüştürülebilir.

Biyokütleden özellikle odundan, değişik fermentasyon ve termokimyasal yöntemlerle kimyasal madde üretimi uzun yıllardır gerçekleştirilmektedir. Örneğin odunun sürekli pirolizi 1929'da "Ford Motor Company" tarafından gerçekleştirilmiş ve değişik kimyasal maddeler elde edilmiştir.

Bu süreçten elde edilen ürünlerin dağılımı Çizelge 3.20'de verilmiştir. Bu ürünlerden metanol, büyük oranlarda 1940'lı yılların başlarına kadar odunun damıtılmasıyla elde edilmekteydi, bu tarihten sonra metanolün fosil yakıtlardan, sentez gazı üzerinden üretimine geçilmiştir.

Biyokütleden kimyasal maddelerin üretiminde, fosil yakıtlardan elde edilen kimyasal maddelerin çoğu ile rekabet şansı olmamasına rağmen, hala odun hammadde kaynağı olarak tercih edilmektedir. Odunun yaklaşık olarak %50 selüloz, %25 hemi selüloz, %25 lignin içeren kimyasal bileşime sahip olması tercih nedeni olmaktadır. Bununla beraber odunun dışındaki diğer biyokütle kaynaklarından da spesifik kimyasal

maddeler üretilmektedir. Alginik asitlerin *Macrocystis pyrifera* bitkisinden elde edilmesi ve etanolün, fermentasyon ile nişastalı biyokütle kaynaklarından kimyasal yöntemlerle elde edilmesi örnek olarak verilebilir. Biyokütleden elde edilen başlıca kimyasal maddeler ve eldesi için uygulanan yöntemler Şekil 3.13'de görülmektedir.

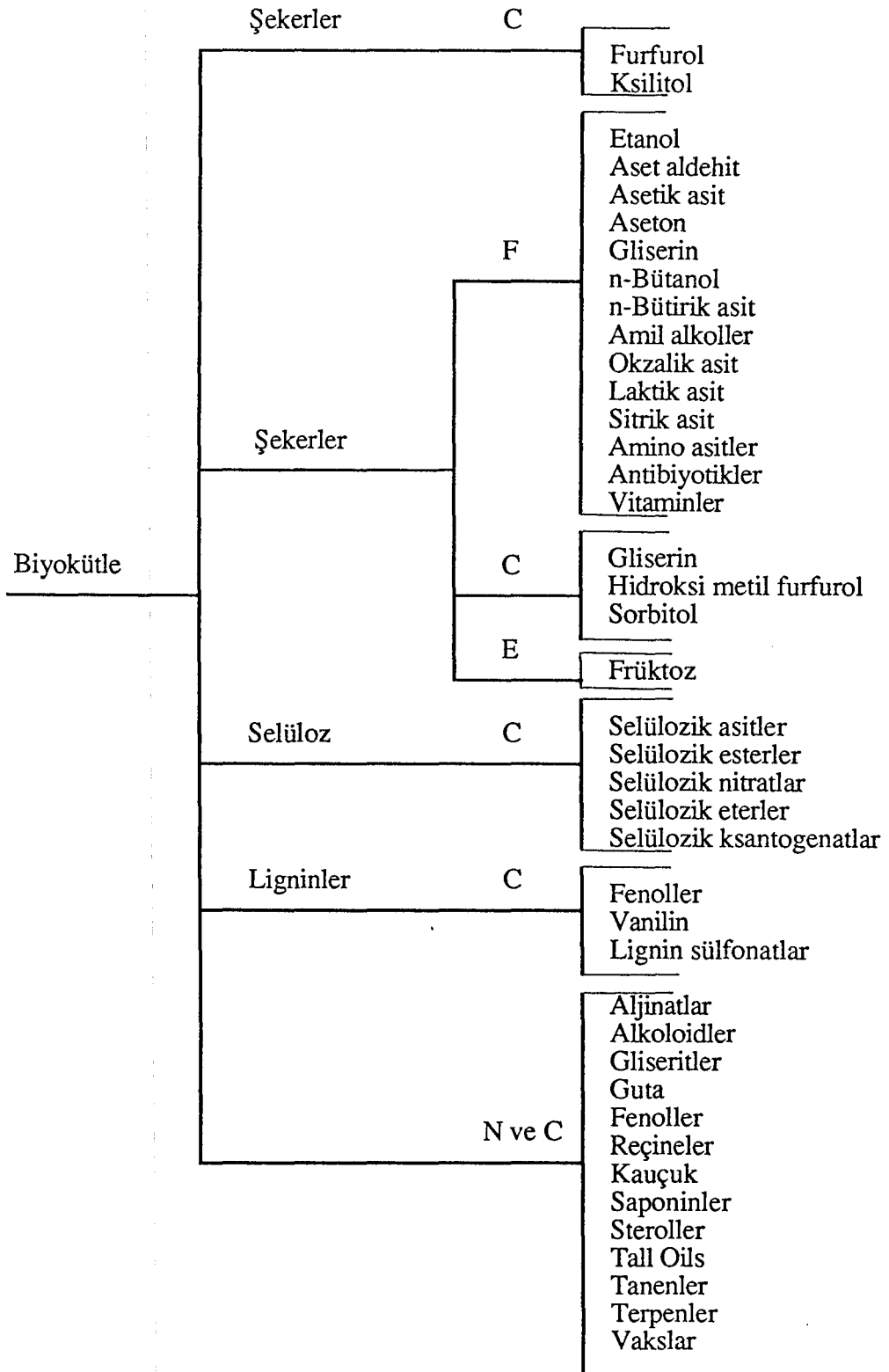
Çizelge 3.20. Odunun pirolizinden elde edilen ürünler (Kirk-Othmer, 1980)

Ürün	Kuru Odunun Tonu Başına Verim
Gaz, m ³	156
Aktif karbon, kg	300
Etil asetat, lt	61,1
Katran yağı, lt	13,6
Metanol, lt	13,0
Etil format, lt	5,3
Metil asetat, lt	3,9
Metil etil keton, lt	2,7
Diğer ketonlar, lt	0,9
Alil alkol, lt	0,2
Çözünebilir katran, lt	91,8
Zift, kg	33,0

Biyokütleden elde edilen kimyasal maddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması halinde bu maddeler başka organik kimyasal maddelere dönüştürülebilir. Örneğin etanol, etilen, aset aldehit ve asetik asite dönüştürülebilir. Bu ürünlerin diğer organik kimyasal maddelere dönüşümü ise Şekil 3.14'de görülmektedir.

Bitkilerden elde edilen kimyasal maddelerle petrol ürünleri arasındaki ilişki Şekil 3.15'de açıklanmıştır. Alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olan bitkilerden elde edilen maddeler petrol ürünleri ile aynı karakterdedir. Tarih boyunca bitki kökenli maddeler, ticari ürün kaynağı olarak geniş kullanım alanına sahip olmuş doğal kauçuklar, antioksidanlar ve kumaş hammaddeleri de bitki kökenli doğal ürünlerden

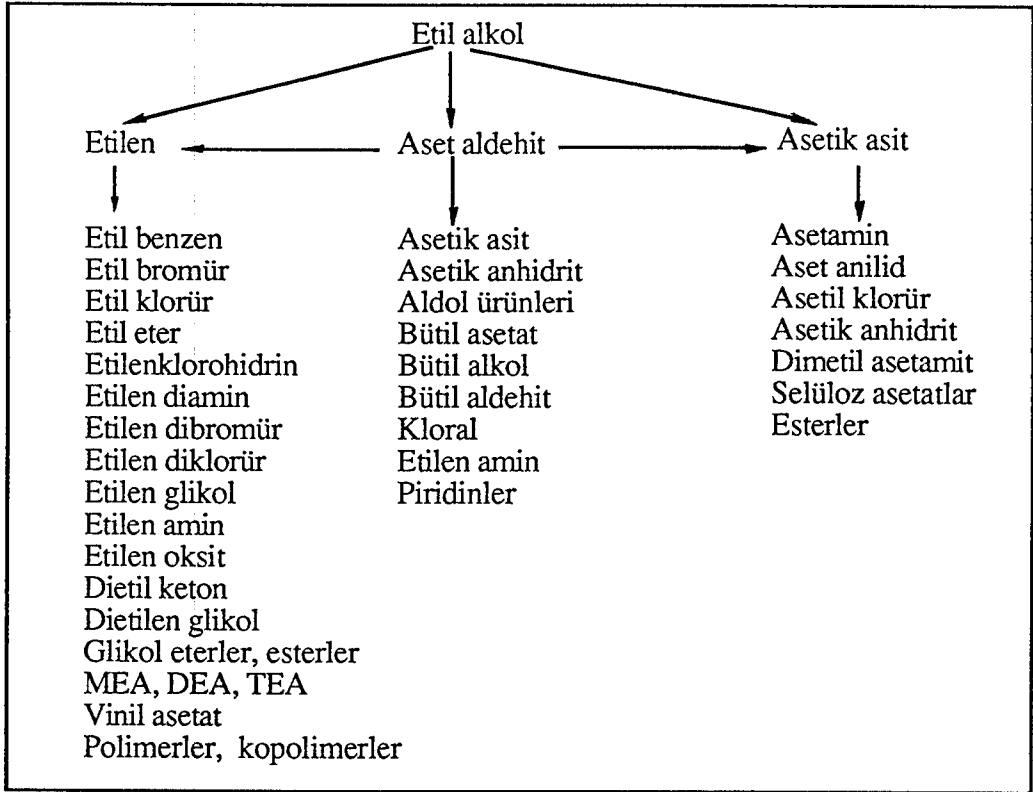
üretimiştir.



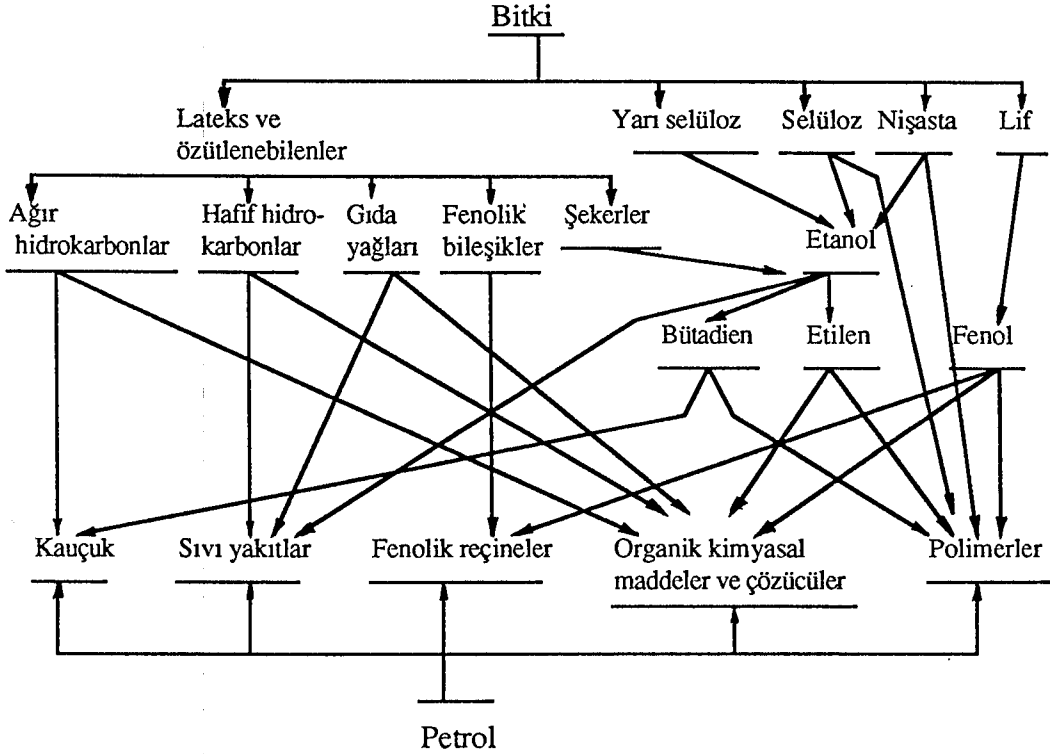
C :Kimyasal yöntemler; F: Fermentasyon yöntemi; E: Enzimatik yöntemler
N: Doğal yöntemler

Şekil 3.13. Biyokütleden elde edilen başlıca kimyasal maddeler ve uygulanan yöntemler

(Klass, 1983)



Şekil 3.14. Etanol kökenli organik maddeler (Katzen, 1975)



Şekil 3.15. Bitkisel kökenli kimyasal maddeler ve petrol ürünleri arasındaki ilişki

(Hoffman, 1983)

Günümüzde petrol kaynaklarının azalmasına ve dünyadaki politik, ekonomik değişimlere bağlı olarak çok olası görünen petrol fiyatlarının yeniden yükselmesi durumunda özgün yenilenebilir kaynaklara dönüş kaçınılmaz olacaktır ve bitkisel kökenli kimyasal maddeler petrol türevlerinin yerini alacaktır.

Biyokütleden yakıt eldesinde, besin ve endüstri bitkileri yerine, bu bitkilerin yetişmediği kıraç, çölümsü arazilerde yetişen bitkilerin kullanılması çalışmaları geliştirilmektedir. Alternatif enerji kaynağı olarak bu bitkilerin önerilmesi, adı geçen bitkilerin besin ve endüstri alanında doğrudan kullanılamaması ve kıraç arazilerin enerji üretimi için yararlı hale getirilmesi açısından önemlidir.

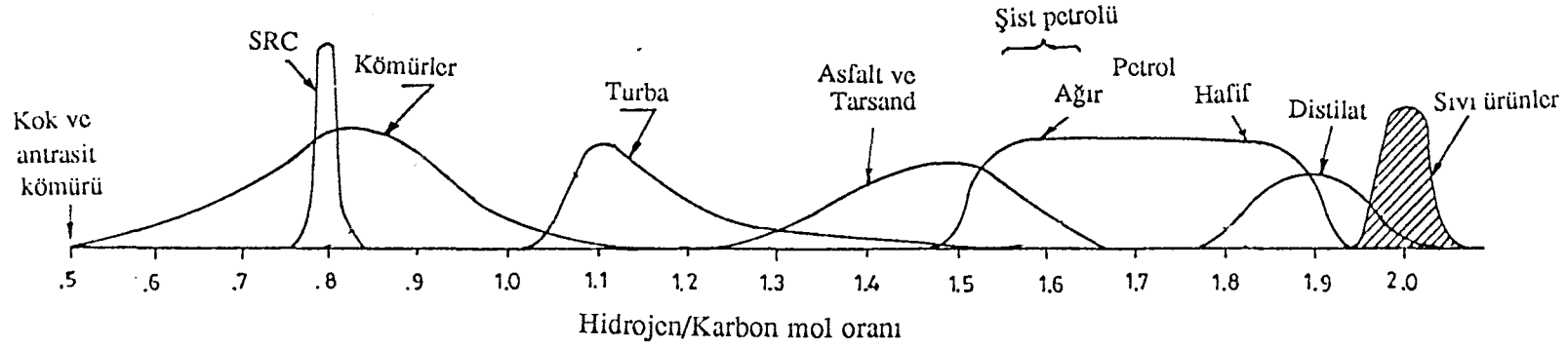
Tarım ve endüstri için elverişsiz arazilerde yetişen ve fotosentez yapan yeşil bitkilerden yakıt eldesi için tasarlanan tesisten yakıt eldesinin yanısıra, bitkinin özütlenmesi sonunda geriye kalan küspe de güç santrallerinde elektrik enerjisi üretilmek üzere kullanılabilir (Mc Laughlin, et al., 1983).

3.3. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıt Kaynaklarıyla Karşılaştırılması

Biyokütleden özütlenen ve biyolojik ham petrol olarak tanımlanan özüt ve piroliz katranının yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin saptanması amacıyla, ticari yakıtlarla karşılaştırılmasında ilk olarak H/C oranları, sonra da ısıl değerlerinin incelenmesi yararlı olacaktır. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları ve molar gösterimleri Çizelge 3.21'de, grafiksel gösterimi Şekil 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.21. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları (Probstein and Hicks, 1982)

Yakıt	H/C	Molar Gösterim
Kömür	0,8	CH _{0,8}
Benzen	1,0	CH _{1,0}
Ham Petrol	1,33	CH _{1,33}
Benzin	2,0	CH ₂
Metan	4,0	CH ₄



Şekil 3.16. Farklı hidrokarbon kaynaklarına ait H/C oranları (Whitehurst, et. al., 1980).

Katı yakıtlarda, H/C oranı arttıkça yakıt, sıvı yakıt özelliğine yaklaşmaktadır. Karbon içeren maddelerin dönüşümü ile gaz ve sıvı yapay yakıtlar elde edilebilmektedir. Bu maddeler içinde en uygun olanları ise kömür ve bitümlü şistlerdir. Bu hammaddelerin bileşimi, uçucu madde ve H/C oranı veriminin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Daha yüksek H/C oranına sahip bir yakıt üretmek için yapılan dönüşümde, ham fosil yakıt direk, indirekt ve piroliz yoluyla hidrojenlendirilebilir. Direk hidrojenlemede, hammadde yüksek basınçta hidrojenle reaksiyona sokulmaktadır. İndirekt hidrojenlemede, hammadde buharla reaksiyona sokulmaktadır. Piroliz işleminde karbon içeren madde ısıtılır ve ısıl olarak bozundurulur, sonuçta, katı karbon ve ürün olarak gazlar ile orjinal maddeden daha fazla hidrojen oranına sahip sıvı elde edilmektedir. H/C oranı arttıkça sıvı ürün verimi artmaktadır (Probstein and Hicks, 1982).

Böylece, elde edilen biyolojik ham petrolün ve piroliz katranının ısıl değerleri de bilinen yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısıl değerleri ile karşılaştırılabilir. Bazı yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısıl değerleri Çizelge 3.22'de görülmektedir.

Biyokütle piroliz katranına ayırmsal damıtma ile yapılacak ayırmada, elde edilecek fraksiyonlarının benzin, gazyağı, dizel ve fuel-oil yakıtlarının kaynama eğrileri ile karşılaştırılarak, elde edilen biyolojik ham petrolün yakıt ve kimyasal hammadde olarak değerlendirilebilirliği incelenebilir.

Biyokütlenin düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonları doğrudan sıvı yakıt olarak kullanılırken çoğunlukla trigliseritlerden oluşan yağlar, ise dizel yakıtı olarak kullanılır. Lateks ve reçine içeren bitkilerin özütleri ise iyileştirildikten sonra kullanılabilir. "Mobil Research Company" ZSM-5 zeolit katalizörü ile bitki özütlerinden benzin üretilebileceğini kanıtlamış ve bu çalışma çeşitli bitki türlerinde denenmiştir. Örneğin mısır ve hint yağı ile özellikle jobjoba yağının uzun zincirli esterlerinin yüksek kalitede kimyasal bileşenlere ve yakıtı dönüşebileceği yapılan deneylerle doğrulanmıştır (Haag, et al., 1980).

Çizelge 3.22. Bazı yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri (White and Plaskett, 1981)

Madde	Isıl Değer (kcal/kg)
Saman	4.200
Ot	4.400
Yerfıstığı	7.050
Odun	4.200
Antrasit	8.700
Bitümlü kömür	8.000
Linyit	3.889
Petrol	10.500
Şekerler	4.000
Selüloz	4.500
Lignin	6.100
Karbonhidrat	4.200
Nişasta	4.500
Yağlar	9.300
Protein	5.600

Conola yağı HZSM-5 katalizör üzerinden geçirilerek yağın, ağırlıkça %65-95'i gaz yağı kaynama aralığındaki hidrokarbonlara dönüştürülmüştür. Bu hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonların ağırlıkça %60-70'ini oluşturmaktadır. Gaz olarak da C₃ ve C₄ parafinler elde edilmektedir (Prasad, 1986).

Euphorbia, *Asclepias* ve *Grindelia* gibi bitkilerden elde edilen di ve triterpenler modifiye edilen bir akışkan yatak süreci ile iyileştirilerek benzer ürünler elde edilmiştir (Nemethy, 1984).

Euphorbia lathyris'den elde edilen yağ, özel zeolit katalizör ile katalitik olarak

parçalanmaya tabi tutulmuş, sonuçta %10 etilen, %10 propilen, %20 toluen, %15 ksilen, %21 C₅-C₂₀ aromatik olmayanlar, %5 kok, %10 C₁-C₄ alkanlar ve %10 fuel-oil bulunduğu gözlenmiştir (Calvin, 1983).

Son çalışmalarda, biyokütlenin polar olmayan küçük molekül ağırlıklı bileşenlerinin doğrudan ekstraksiyonu, sıvı yakıtların üretilmesinde, tercih edilen yollardan birisi olmuştur. Elde edilen özütler katalizör eşliğinde yapısal değişikliğe uğratılırlar. Jojoba yağı, hint yağı, mısır yağı, *Hevea brasiliensis*, hidrojen ortamında HZSM katalizörü ile (Kirk-Othmer, 1983), *E. tirucalli*, *Asclepias speciosa*, *E. lathyris*, *Grindelia squarrosa* özütleri mobil ZSM-5 zeolit katalizörleri ile (Adams, et al., 1984), *E. lathyris* ve *Synadenium grantii* özütleri ise hidrojen ortamında kobalt/molibden katalizörü ile benzine benzer hidrokarbon yakıtlara dönüştürülmesi başarılmıştır (Held, et al., 1985).

4. AYÇİÇEK YAĞ SANAYİİ YAN ÜRÜNÜ KÜSPENİN BİYOKÜTLE ENERJİ KAYNAĞI OLARAK KULLANILMASI

Gerek beslenme gerekse beslenme dışı amaçlarla tüketilmek üzere, bitki tohumlarındaki yağların alınması zamanımızdan çok eskilere kadar uzanmaktadır. Eski Mısır'da, Libya'da, Çin'de ve Yunanistan'da tohumun ezilmesi ve el preslerinde sıkılması ile yağ üretildiği bilinmektedir. Halen, kesikli yöntemle çalışan küçük yağ imalathanelerinin tarihsel pratiklerden geniş ölçüde yararlandığı görülmektedir. Büyük kapasiteli modern yağ fabrikalarının en belirgin özellikleri ise, kullanılan cihazların çeşit ve büyüklüklerindeki aşama, el işçiliğinden otomasyona geçiştir (Dunning, 1950).

Ülkemizde en belirgin yağ bitkilerinden olan ayçiçeği üretiminin %71'i Trakya-Marmara, %10,5'i Ege, %3,5'i Karadeniz ve %15'i diğer bölgelerde yapılmaktadır (Anon, 1982). Ülkemizde ayçiçeği ekim alanları ve elde edilen ürün miktarları Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Ayçiçeği ekim alanları ve elde edilen ürün miktarları (Türkiye istatistik yılı, 1989)

Yıllar	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1989
Ekilen (Bin hektar)	500	530	550	565	643	689	775	750
Üretim (Bin ton)	575	600	715	710	800	940	1.100	1.150

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi ekilen alanlar yıldan yıla farklılık göstermektedir. Bunun nedeni izlenen fiyat politikası olmaktadır. Ekilen alanların aynı olduğu yıllarda elde edilen ürün miktarının değişmesi ise iklim koşullarına bağlanmaktadır.

Ülkemizde ayçiçek yağ üretimi için üç yöntem uygulanmaktadır. Bunlar sırasıyla; presleme yöntemi, ön presleme-çözücü ekstraksiyon yöntemi ve doğrudan çözücü yöntemidir.

Bu yöntemlerin başlangıcında yağlı tohumlar "ön işlemler" denilen temizleme,

kırma-öğütme, kabuk giderme, ısıl işlem ve levhalandırma gibi işlemler ile ekstraksiyon için hazırlanır. Ön işlemlerde uygulanan yöntem ve koşullar tohumun cinsine ve ekstraksiyon yöntemine göre bazı farklılıklar gösterir. Aynı zamanda bu işlemler yağın kalitesine, yöntemin kapasitesine ve yağ verimine etki eder. Yağlı tohumlardan presleme ile yağ eldesinde küspede yağ miktarı %18-20'ye indirilmekte ve kalan küspedeki yağ ekstraksiyonla %1'e kadar düşürülmektedir.

4.1. Ayçiçek Yağ Tesislerinin Genel Durumu

Dünyada yağ çıkarımı amacıyla büyük kullanım potansiyeline sahip olan yağ bitkilerinin tohum, yağ ve küspe bakımından ülkeler genelindeki durumu Çizelge 4.2'de ve Çizelge 4.3'de verilmiştir. Ülkemizdeki ayçiçek yağ tesislerinin türü ve sayısı ise Çizelge 4.4'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. 1980-1981 yılları arasında dünya, yağlı tohum, yağ ve küspe üretimi (1000 metrik ton) (Kirk-Othmer, 1983)

Ulke	Pamuk			Yerfıstığı		
	Tohum	Yağ	Küspe	Tohum	Yağ	Küspe
Arjantin	---	---	---	---	---	---
Brezilya	---	---	---	310	54	74
Çin	5.269	590	1.715	3.600	576	693
Hindistan	2.700	200	1.001	6.000	1.412	2.045
Pakistan	1.422	148	488	---	---	---
Romanya	---	---	---	---	---	---
Senagal	---	---	---	450	58	68
USSR	5.500	691	2.272	---	---	---
Sudan	---	---	---	800	122	135
ABD	3.955	602	1.733	1.047	63	84
Diğer ülkeler	6.967	971	1.986	4.524	687	468
Dünya toplamı	25.542	3.202	9.195	16.731	2.972	3.567

Çizelge 4.2.(Devam)

Ulke	Soya fasülyesi			Ayçiçeği		
	Tohum	Yağ	Küspe	Tohum	Yağ	Küspe
Arjantin	3.500	149	683	1.260	425	540
Brezilya	15.500	2.590	10.584	---	---	---
Çin	7.880	---	---	908	---	---
Hindistan	---	---	---	---	---	---
Pakistan	---	---	---	---	---	---
Romanya	---	---	---	650	233	310
Senagal	---	---	---	---	---	---
USSR	---	---	---	4.652	1.611	1.711
Sudan	---	---	---	---	---	---
ABD	48.772	5.112	22.055	1.748	298	439
Diğer ülkeler	5.290	4.750	22.873	3.873	2.080	3.000
Dünya toplamı	80.942	12.711	56.195	13.091	4.647	5.515

Çizelge 4.3. Dünyada yağlı tohumlardan elde edilen küspe miktarının yıllara göre değişimi (1000 metrik ton) (Kirk-Othmer, 1983)

Küspe Türü	1977-1978	1978-1979	1979-1980	1980-1981	1981-1982
Soya	49.778	53.604	65.612	56.011	61.614
Pamuk	9.109	8.644	9.136	9.206	10.024
Yerfıstığı	3.699	3.973	3.682	3.560	3.887
Ayçiçek	4.406	4.418	5.276	4.562	4.892
Diğerleri (Kolza, Haşhaş, Kenevir, Susam, Hindistan cevizi vs.)	14.120	15.446	15.125	15.559	16.086
Toplam	81.112	86.085	98.831	88.898	96.503

Çizelge 4.4. Ülkemizdeki ayçiçek yağ tesislerinin türü ve sayısı (Anon, 1977; Anon, 1982)

Tesis Türü	Sayısı
Modern ekstraksiyon tesisleri	6
Kesikli ekstraksiyon tesisleri	35
Presleme tesisleri	63
Toplam	104

Yağ sanayiinde mevcut tesislerin yıllık ayçiçek tohumu işleme kapasiteleri 1.612.500 ton/yıl'dır. Bu tesislerden elde edilen ayçiçek yağı ise 645.000 ton/yıl'dır. İşlenen ayçiçek tohumu 1988 yılı itibariyle 1.150.000 ton/yıl, elde edilen yağ miktarı ise 460.000 ton/yıl'dır. Bu verilere göre tesislerdeki kapasite kullanımının yetersiz olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi eski teknoloji kullanan, presleme yöntemi ile yağ üreten tesislerin fazlalığı ve bu tesislerdeki pres güçlerinin yetersizliği, ayçiçek yağ üretiminde verimin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ayçiçeği tohumundan yağ üreten modern teknolojiler geliştirilmiş ve özütleme tesisleri kurulmuştur. Bu tesisler mevcut yağ işleme kapasitesini 1.500.000 ton/yıl seviyesine yükseltmiştir. Ayçiçek tohumu işlenmesinde verim artırma amaçlı bu son atılım kapasitenin daha da artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte eski teknolojinin kullanımı da devam etmektedir (EBSO Dergisi, 1983).

4.2. Yan Ürün Olan Küspenin Özellikleri ve Değerlendirilmesi

Ayçiçek tohumunun, çözücü özütlemesiyle ile yağı alındıktan veya presleme işleminden geçirildikten sonra geriye kalan kısmı küspesidir. Özütleyicinin türüne ve yağlı tohumun cinsine bağlı olarak küspenin içersinde çözücü kalmış olabilir.

Küspenin değerlendirilebilmesi için küspede mevcut bulunan çözücünün de

uzaklaştırılması gereklidir. Çözücüsü giderilmiş küspe kurutulup soğutulduktan sonra öğütülerek depolanır. Ayçiçek küspesinin presleme yöntemi ile çalışan tesislerden elde edilen kabuklu ve kabuksuz bileşimi Çizelge 4.5'de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Ayçiçeği pres küspesinin bileşimi (% olarak) (Morrison, 1959)

Bileşenler	Kabuklu	Kabuksuz
Su	10,8	15,7
Ham yağ	4,9	1,1
Ham protein	19,6	49,5
Hazmolabilir protein	16,3	45,0
Azotsuz maddeler	27,0	28,6
Hazmolabilir besin maddeleri	35,6	70,8
Ham selüloz	35,9	5,4
Kül	5,6	5,9
Kalsiyum	--	0,26
Fosfor	--	1,22

Kabuksuz olarak ayçiçeği küspesinde %1,8 glisin, %1,8 lizin, %1,6 metiyonin ve %0,6 triptofon bulunmaktadır. Ekstraksiyon tesislerinden elde edilen ayçiçek küspesinin bileşimi Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6. Ekstraksiyon küspesinin bileşimi (Gökçen ve Tümer, 1979)

Bileşenler	%
Su	7,5
Kuru madde	92,5
Kül (kuru maddede)	6,3
Yağ (kuru maddede)	0,8
Protein (kuru maddede)	41
Selüloz (kuru maddede)	14,7

Türkiye'deki yağ bitkilerinde ortalama nem oranı %14,5 ve küspe/yağ oranı 0,59 değerleri kullanılarak 1988 üretim yılı itibariyle, yağ ve kuru küspe miktarları sırasıyla, 1.950.330 ton/yıl ve 1.500.695 ton/yıl olarak hesaplanmıştır (Alibaş ve Kudal, 1990).

Bir ton yağ bitkisinin işlenmesinden elde edilen yağın ve küspenin literatür değerleri Çizelge 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4.7. Yağ bitkilerinin işlenmesinde ton başına elde edilen yağ ve küspe miktarları (Kirk-Othmer, 1983)

Tür	Yağ (kg)	Küspe (kg)
Ayçiçek yağlı tohumu	400	550
Pamuk tohumu	162	793
Soya fasülyesi	180	790
Yerfıstığı	317	418
Aspir tohumu	250	750

Üretime bağlı olarak en fazla elde edilen yağlı tohum küspeleri ayçiçek ve pamuk küspeleridir. Yağlı tohumlardan elde edilebilecek küspe miktarları, literatür verileri yardımıyla yıllara göre hesaplanmış ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Bu çizelgede görülen küspe miktarları, haşhaş, kenevir tohumu, kolza, susam gibi yağlı tohum miktarları ile daha da artacaktır. Ayrıca ülkemizde yıldan yıla değişiklik gösteren zeytin üretimine bağlı olarak zeytin tane üretimi 1984-1988 yılları ortalamasına göre 822.000 ton'dur. Yağ üretiminde kullanılan 625.000 ton zeytinden 485.000 ton zeytin küspesi de bu çizelge değerlerine ilave edilebilir.

Büyük bir potansiyele sahip olan ayçiçeği küspesi hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Bu amaçla kullanılabilmesi için proteinin fazla olması buna karşın sindirimi güç olan ham lif miktarının da az olması gereklidir.

Çizelge 4.8. Yağlı tohumlardan elde edilebilecek küspe miktarlarının yıllara göre değişimi

Yağlı tohum	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Ayçiçek								
Üretimi	575.000	600.000	715.000	710.000	800.000	940.000	1.100.000	1.150.000
Kabuk miktarı	57.500	60.000	71.500	71.000	80.000	94.000	110.000	115.000
Elde edilen küspe	316.250	330.000	393.250	390.500	440.000	517.000	605.000	632.500
Pamuk								
Üretimi	780.000	782.900	836.200	928.000	828.800	828.800	858.858	858.858
Elde edilen küspe	618.540	620.400	663.100	735.900	657.240	657.240	681.000	681.000
Soya								
Üretimi	150.000	36.000	46.000	60.000	125.000	200.000	250.000	150.000
Elde edilen küspe	118.500	28.440	36.340	47.400	98.750	158.000	197.500	118.500
Yerfıstığı								
Üretimi	57.000	50.000	50.400	47.500	60.000	500.000	80.000	60.000
Elde edilen küspe	23.826	20.900	20.900	19.850	25.000	20.900	33.400	25.000
Toplam küspe	970.460	999.750	1.113.600	1.193.650	1.221.000	1.353.150	1.517.000	1.457.000

Hayvan yemi olarak kullanılan pres küspeleri, yağda bulunan A, D ve E vitaminlerince zengindir. Ekstraksiyon küspelerinde ise bu vitaminlerden bulunmamaktadır. Kabuklu küspelerde kabuk oranı arttıkça küspe sertleşir ve besleyici değeri düşer (Belser, 1966).

Son yıllarda protein kaynağı eksikliği ve bu kaynakların fiyatlarının yüksek olması, insanoğlunu yeni protein kaynakları arama yoluna sevk etmiştir. Buradan hareketle yağlı tohum küspelerinden protein elde edilmesi çalışmaları da yapılmaktadır.

Türkiye'de küspelerden protein elde edilmesi ile ilgili çalışma 1979 yılına kadar yapılmamıştır. Diğer ülkelerde yağlı tohum küspelerinden protein eldesi üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda ülkemizde yapılan böyle bir çalışmada, ayçiçeği küspesinden protein izolatu elde edilmesinde en uygun çözücünün %25 sodyum sülfid ile 0,2 N sodyum hidroksit, proteinin çökme pH (izoelektrik noktası)'ının 4,4 olduğu bulunmuş ve bu şartlarda küspedeki mevcut proteinin %56,3'ü protein izolatu olarak elde edilmiştir. Elde edilen protein izolatlarındaki protein miktarı %90'ın üzerindedir. İzolatlar, kokusuz ve tatsız olmalarına karşın etüvde kurutulduklarında koyu yeşil renk oluşturmaktadırlar. Koyu yeşil renk, protein izolatının gıda endüstrisinde kullanımını sınırlamaktadır. Renk koyulaşmasına fenolik bileşikler ve özellikle klorojenik asit neden olmaktadır. Gıdalar için protein izolatu hazırlanmasında fenolik bileşiklerin özellikle de klorojenik asidin giderilmesi çalışmaları yapılmış, ancak bu giderme işleminde fazla miktarda kimyasal madde kullanımından dolayı protein izolatlarının maliyetleri artmıştır.

Protein izolatlarını elde etme çalışmaları, pamuk küspeleri üzerinde de denenmiş ve en uygun çözücünün 0,2 N sodyum hidroksit, çökme pH'ının ise 4,5 olduğu tespit edilmiştir. Optimum şartlarda pamuk küspesindeki proteinin %53,7'si protein izolatu olarak elde edilebilmiştir. Pamuk küspesinde bulunan gossypol'ün zehirli etkisinin olması, elde edilen protein izolatlarından gossypolün giderilmesini zorunlu kılmıştır. Bu işleminde fazla miktarda çözücünün kullanılması ise izolat maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır.

Yapılan bu çalışmalardan anlaşılacağı gibi küspelerin yukarıda açıklanan şekilde değerlendirilmeleri ekonomik olmamaktadır (Gökçen ve Tümer, 1979).

Ayçiçeği küspesi, protein üretiminde ve hayvan yemi olarak kullanılmasının yanısıra diğer yakıtlara göre ucuz olması nedeniyle ısıtmada yakıt olarak da kullanılmaktadır (İlisulu, 1973). Bu kullanım alanlarının kısıtlı olmasıyla ortaya çıkan büyük miktardaki küspe potansiyeli tam değerlendirilmemekte olup, çok düşük fiyatlarla ihraç edilmektedir. Yağlı tohum küspelerinin yıllara göre ihracat fiyatları Çizelge 4.9'da görülmektedir.

Çizelge 4.9. Yağlı tohum küspelerinin yıllara göre ihracat fiyatları (Türkiye istatistik yılı, 1989)

Yıllar	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Küspe (kg /TL)	107,9	115,8	133,1	61,5	76,1	104,5	155,5	283,3

Ülkemizde büyük bir potansiyele sahip olan yağlı tohum küspelerinin biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesi, çok düşük fiyatlarla ihraç ederek kaybettiğimiz potansiyeli kazanmamızın yanısıra vasat değerlendirme yöntemlerine karşı da alternatif oluşturacaktır.

Yukarıda kullanım alanlarından da görüleceği gibi ülkemizde büyük bir potansiyele sahip, ancak gerektiği biçimde değerlendirilemeyen ayçiçek pres küspesi, biyokütle enerji kaynağı adayı olarak düşünülmüştür.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada, alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olarak ayçiçeği pres küspesi seçilmiş ve bu amaçla yapılan deneylerde kullanılmıştır.

Ayçiçek pres küspesi iki aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada numunede bulunan rutubet ve uçucu madde, toplam kül, HCl'de çözünmeyen kül, yağ, ham selüloz, ham protein miktar tayinleri yanında, elementel analiz uygulanmış ve numunenin özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca ayçiçek sapı, pres küspesi ve ekstraksiyon küspesinin ısıl değerleri tespit edilmiştir.

İkinci aşamada numune modifiye edilmiş Heinze retordunda değişik proses şartlarında pirolizlenerek, katran veriminin değişimi incelenmiştir. Elde edilen katran daha sonra çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş ve sıvı yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

5.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan ayçiçek pres küspesi Eskişehir'de bulunan yağ tesisinin presleme ünitesinden alınmış ve kuru, karanlık yerde deneylerde kullanılmak üzere stoklanmıştır.

5.1.1. Ayçiçek pres küspesinde rutubet ve uçucu madde miktarı tayini

Delik büyüklüğü 1 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen numuneden 5 g alınarak, 0,001 g yaklaşımla sabit tartıma getirilmiş olan saat camına konur. 103 + 2°C'a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark 0,005 g oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Rutubet ve uçucu madde miktarı numunenin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formülden hesaplanır (TS 972).

$$\text{Rutubet ve uçucu madde miktarı (\%)} = (M_1 - M_2) \cdot \frac{100}{M_1 - M_0} \quad (5.1)$$

Burada,

M_0 : Boş tartım kabının ağırlığı, (g)

M_1 : Kurutma işleminden önce saat camı ve numunenin toplam ağırlığı, (g)

M_2 : Kurutma işleminden sonra saat camı ve külün toplam ağırlığı, (g)

5.1.2. Ayçiçek pres küspesinde toplam kül tayini

Delik büyüklüğü 1 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen numuneden , 0,001 g hassasiyetle 5 g tartılır. Sabit tartıma getirilmiş düz dipli, çapı 60 mm, yüksekliği 25 mm olan porselen yakma kapsülüne düzgün olarak yayılır. Yakma işlemi $550 + 15^{\circ}\text{C}$ çalışma şartlarındaki fırında yapılır ve külün rengi beyaz, hafif gri ve kırmızımsıtrak oluncaya kadar 2-3 saat devam edilir. İki tartım arasındaki fark 0 002 g oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Toplam kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formülden hesaplanır (TS 921).

$$\text{Toplam kül (\%)} = (M_2 - M_0) \cdot \frac{100}{M_1 - M_0} \quad (5.2)$$

Burada,

M_0 : Yakma kapsülünün ağırlığı, (g)

M_1 : Yakma işleminden önce kapsül ve numunenin toplam ağırlığı, (g)

M_2 : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

Toplam kül kuru madde üzerinden ağırlık yüzdesi olarak da aşağıdaki formül ile hesaplanır (TS 972).

$$\text{Toplam kül (\%)} = C \cdot \frac{100}{(100 - U)} \quad (5.3)$$

Burada,

C : Toplam külün numune miktarına göre ağırlık yüzdesi

U : Rutubet ve uçucu madde yüzdesi

5.1.3. Ayçiçek pres küspesinde HCl'de çözünmeyen kül tayini

Toplam kül tayininden elde edilen kül, 10 ml 3 N HCl ile ıslatılır, birkaç kez HCl çözeltisi ile yıkanır. Yıkanan kül, 250 ml'lik behere aktarılır, yavaşça 10 dk kaynatılır, süzgeç kağıdından süzülür. Sıcak saf su ile yıkanarak Cl iyonları uzaklaştırılır. Süzgeç kağıdı ve kalıntı 550 + 15 °C de sabit tartıma gelen yakma kapsülüne konarak 1 saat yakılır. İki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar işleme devam edilir. HCl'de çözünmeyen kül ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır (TS 764).

$$\text{Çözünmeyen kül (\%)} = (M_2 - M_1) \cdot \frac{100}{M} \quad (5.4)$$

Burada,

M : Toplam kül tayini için alınan numune ağırlığı, (g)

M₁ : Yakma kapsülünün ağırlığı, (g)

M₂ : Yakma işleminden sonra kapsül ve içindeki kalıntının toplam ağırlığı, (g)

HCl'de çözünmeyen kül, kuru madde üzerinden ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır (TS 972).

$$\text{Çözünmeyen kül (kuru madde üzerinden)} = C \cdot \frac{100}{100 - U} \quad (5.5)$$

Burada,

C : HCl'de çözünmeyen külün numuneye göre ağırlık yüzdesi

U : Rutubet ve uçucu madde miktarı, (g)

5.1.4. Ayçiçek pres küspesinde yağ miktarı tayini

Ayçiçek pres küspesi mekanik bir öğütücü ile numuneyi ısıtmaksızın ve içerisindeki su, uçucu madde ve yağ kaybına meydan vermeden 1 mm delik büyüklüğünde bir elekten tamamen geçecek şekilde öğütülür. Öğütme işlemi yapılan

hammadeden 0,01 g hassasiyetle 10 g numune tartılır, kartuşun içerisine yerleştirilir. Kartuşun ağzı pamuk ile kapatılarak ekstraksiyon cihazına konur. Balona çözücü olarak yeterli miktarda n-hekzan konulur. Ekstraksiyon hızı, saniyede en fazla üç damla olacak şekilde ayarlanır. Dört saatlik ekstraksiyondan sonra çözücü + yağ karışımı rotavaporda çözücüsü uzaklaştırılır. Yağ miktarı, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formülden hesaplanır (TS 769).

$$\text{Yağ miktarı (\%)} = \frac{M_1 \times 100}{M_0} \quad (5.6)$$

Burada,

M_0 : Analiz numunesinin ağırlığı, (g)

M_1 : Ekstraksiyon işleminden sonra çözücünden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

Kuru madde üzerinden, yağ miktar tayini aşağıdaki formül ile hesaplanır (TS 972).

$$\text{Yağ miktarı (kuru madde üzerinden)} = H \cdot \frac{100}{100-U} \quad (5.7)$$

Burada,

H : Numunedeki yağ miktarının ağırlık yüzdesi

U : Rutubet ve uçucu maddenin TS 972 standartına göre bulunan ağırlık yüzdesi

5.1.5. Ham selüloz miktar tayini

Öğütülmüş olan numuneden 0,001 g hassasiyetle 3 g alınır. 200 ml 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan numune kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra birkez daha 25 ml H_2SO_4 ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve kapsül $103 + 2^\circ C$ sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur ve tartılır. Bu etüvde kurutma işleminden sonra $550 + 15^\circ C$ de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine

devam edilir. Ham selüloz miktarı (HS) ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır (TS 324).

$$\text{Ham selüloz miktarı} = (M_1 - M_2) \cdot \frac{100}{M_0} \quad (5.8)$$

Burada,

M_0 : Deney numune ağırlığı, (g)

M_1 : Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

M_2 : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

5.1.6. Ham protein miktar tayini

Numunedeki organik madde önce Kjeldahl metoduna göre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ katalizörü yanında derişik H_2SO_4 ile yakılır. Yanma ürünün alkalileştirilmesi ve serbest hale geçen amonyağın damıtılması sonucu bulunan amonyak miktarından azot hesaplanarak, küspe için azotun ham proteine çevirme katsayısı olan 6,25 ile çarpılması sonucunda ham protein miktarı bulunur (TS 324).

5.1.7. Elementel analiz

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla ayçiçek pres küspesinin elementel analizi Leeds Üniversitesi Yakıt ve Enerji Bölümünde yapılmıştır.

5.2. Isıl değerlerin belirlenmesi

Ayçiçek sapı, pres küspesi, ekstraksiyon küspesi, piroliz katranı ve katı ürünün ısıl değerleri Eskişehir Şeker Fabrikası laboratuvarında kalorimetre ile ölçülmüştür.

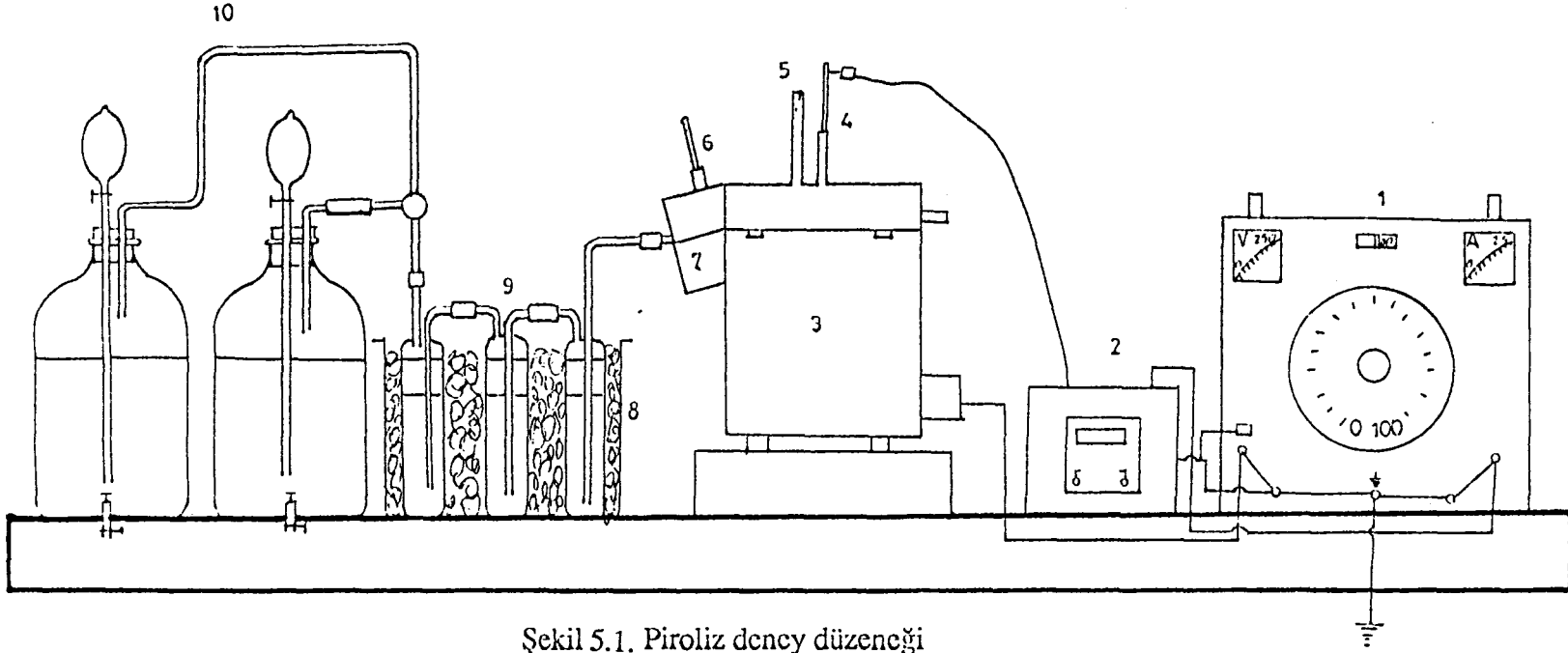
5.3. Hammaddenin Pirolizi

Ayçiçek pres küspesinin yenilenebilir, alternatif enerji kaynağı olabirliğinin araştırılması amacıyla piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz işlemleri modifiye edilmiş Heinze retordunda gerçekleştirilmiştir. Piroliz sisteminde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış "Heinze" retordu ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı fırın kullanılmış ve fırının izolasyonu yapılmıştır. Retort çıkış borusunun ağzı konik olup, aynı zamanda sıvı ürünün yoğuşmasını önlemek amacıyla 600 watt'lık bir ısıtıcıyla çıkışının ısıtılması sağlanmıştır. Konik ağza teflon bant sarılarak katranın toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır. Piroliz deney düzeneği ve düzeneği oluşturan birimler Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Öğütülmüş ayçiçek pres küspesinden yaklaşık olarak 30 g tartılarak Heinze retorduna konulmuştur. Retort fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gereken bağlantılar yapılmıştır. Daha sonra ayar noktasından istenen sıcaklık ve istenen ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır.

Ayçiçek pres küspesinin pirolizi değişik proses şartlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde öncelikle 7°C/dk ısıtma hızında piroliz sıcaklığı 450, 520, 900°C olarak alınmıştır. Daha sonra, ısıtma hızı etkisini gözleyebilmek amacıyla piroliz sıcaklığı 450 ve 520°C'ta tutulmuş, 27°C/dk ısıtma hızında çalışılmıştır. Ayçiçek pres küspesinin partikül boyutunun piroliz verimine etkisini belirleyebilmek amacıyla yapılan çalışmalarda ise, 7°C/dk ısıtma hızında 520°C piroliz sıcaklığı seçilmiş ve öğütülmüş numunede elek analizi uygulanarak -0,425 mm altı; 0,425-0,850 mm; 0,850-1,8 mm ve 1,8 mm üstünde kalan partikül boyut aralığındaki numunelerin ayrı ayrı pirolizi yapılmıştır.

Piroliz işlemi sonunda sıvı toplama şişelerine toplanan katran diklorometan ile yıkanmak suretiyle bir kaba alınmıştır. Alınan bu katran çözücüsünü uçurmak amacıyla



Şekil 5.1. Piroliz deney düzeneği

- 1. Variak
- 2. Kontaktör ve dijital gösterge
- 3. Fırın ve retort
- 4. Isıl çift
- 5. Gaz besleme borusu

- 6. Termometre
- 7. Retort çıkış borusu ısıtıcısı
- 8. Buz banyosu
- 9. Sıvı ürün toplama kapları
- 10. Gazometreler

rotavapora bağlanmıştır. Geriye kalan katran tartılmış ve burada yüzde olarak katran verimi hesaplanmıştır. Retort içinde kalan katı madde alınarak tartılmış ve yüzde olarak piroliz verimi hesaplanmıştır.

5.4. Piroliz Katranının İncelenmesi

Piroliz katranının yapısının belirlenmesi ve bunun yanında diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılabilmesi amacıyla çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır. Ayrıca piroliz katranının simule edilmiş distilasyonu gerçekleştirilmiştir.

5.4.1. Piroliz katranının infrared spektrumu (IR)

Piroliz katranının fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi amacıyla IR spektrumları Shimadzu IR-435 Infrared spectrophotometer cihazında alınmıştır.

5.4.2. Piroliz katranının termo gravimetrik analizi (TGA)

Piroliz katranının sabit karbon, nem, uçucu madde ve kül yüzdelerini belirleyebilmek amacıyla Carlo Erba Stanton redcrajt 800 model cihazda termo gravimetrik analizi gerçekleştirilmiştir.

5.4.3. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Ayçiçek pres küspesi piroliz katranına içerdiği hidrokarbon gruplarını belirleyebilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır.

60-120 mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C'de 8 saat aktive edildikten sonra sütun hazırlanmıştır. Piroliz katranından 1 g numune hassas olarak tartılmış, n-pentanda çözünebilir kısımlar tümüyle çözülerek alınmıştır. n-Pentanda çözünmeyen

asfaltlenler ayrılıp tartılmıştır. Çözünen kısım bir miktar silikajel ile iyice karıştırılıp homojen bir dağılım sağlandıktan sonra sütuna yüklenmiş ve parafinler, aromatikler, esterler ve fenollerine ayrılmıştır.

Bu ayırma işleminde n-pentan, %50 hekzan + %50 toluen, eter, metanol; n-pentan, toluen, eter, metanol; n-pentan, benzen, eter, metanol olmak üzere üç ayrı çözücü sistemi denenmiştir. Kolon her seferinde 200 ml çözücü ile yıkanmış, elde edilen eluatların rotavaporda çözücüsü uçurulmuş ve yüzde verimleri belirlenmiştir.

5.4.3.1. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının IR spektrumu

Piroliz katranının pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının IR spektrumu Shimadzu IR-435 Infrared spectrophotometer cihazı ile alınmış ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

5.4.3.2. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi

Piroliz katranının pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının gaz kromatografisi (GC) Carlo Erba Vega Series gaz kromatografi cihazı ile kromatogramları alınmıştır.

5.4.4. Piroliz katranının simule edilmiş distilasyonu

Piroliz sonucunda elde edilen katranın kimyasal hammadde girdisi olarak kullanılabilirliğinin ve diğer yakıt kaynaklarıyla karşılaştırılabilmesi için katranın simule edilmiş distilasyon eğrileri standart yöntem kullanılarak gaz kromatografisinde kromatogramları alınmıştır (ASTM D 2887-84).

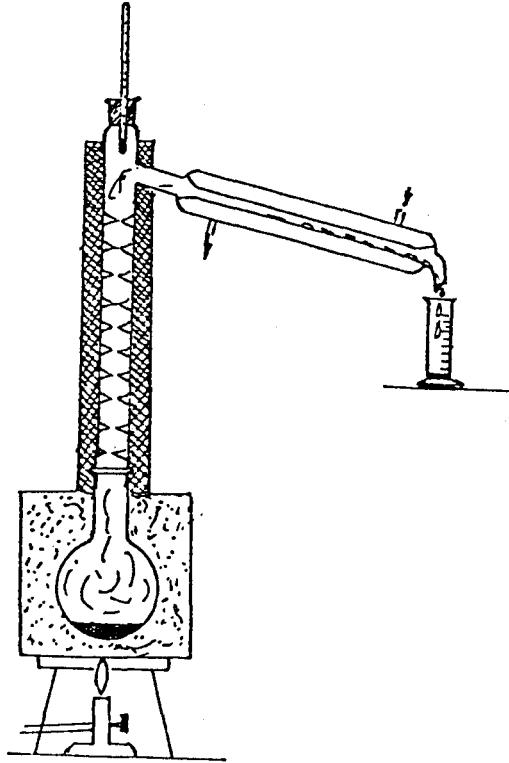
Bu amaçla öncelikle piroliz katranı 140°C'nin altı, 140-240°C arası, 240-350°C ve 350°C'nin üzeri olmak üzere dört ayrı fraksiyona ayrılmıştır. Ayrılan

fraksiyonlar yüzde olarak verimleri hesaplanmıştır. Bu fraksiyonların gaz kromatogramları alınarak kerosen, dizel ve ağır hidrokarbonların gaz kromatogramlarıyla karşılaştırılmıştır.

Fraksiyonlama işleminde ASTM D 285-62 esas alınmış distilasyon balonu üzerine izolasyonu sağlanmış vigreux kolon konularak ayırımın daha sağlıklı olması sağlanmaya çalışılmıştır. Fraksiyonlama işleminde kullanılan deney düzeneği Şekil 5.2'de verilmiştir.

Bu fraksiyonlama işlemlerinde katran 20 g kadar hassas olarak tartılmış, sıcaklık yavaş yavaş artırılarak sürekli fraksiyonu toplanacak aralıkta tutulmuştur. Toplanan fraksiyon ölçülmüş ve miktarı belirlenmiştir.

Ayrıca piroliz katranının temel distilasyon eğrisini elde etmek amacıyla ASTM D 285-62'ye göre aynı deney düzeneğinde çıkarılmıştır.



Şekil 5.2. Fraksiyonlama işleminde kullanılan deney düzeneği

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

6.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri

Ayçiçek pres küspesi üzerinde gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Çizelge 6.1'de ayrıca kullanılan numunede yapılan rutubet ve uçucu madde, toplam kül, HCl'de çözünmeyen kül, yağ, ham selüloz ve ham protein tayinlerinin sonuçları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Ayçiçek pres küspesinin elementel analiz sonuçları

Bileşen	%
C	49,64
H	7,43
N	4,39
O	38,54

Çizelge 6.2. Ayçiçek pres küspesi analiz sonuçları (% ağırlık olarak)

Analiz	% ağırlık
Rutubet ve uçucu madde	5,00
Toplam kül miktarı	5,79
HCl'de çözünmeyen kül miktarı	1,20
Yağ miktarı	19,67
Ham selüloz miktarı	22,33
Ham protein miktarı	24,04

6.2. Isıl Değer Ölçüm Sonuçları

Ayçiçek sapı, pres küspesi, ekstraksiyon küspesi piroliz katranı ve katı ürünün ısıl değerleri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Ayçiçek sapı, pres küspesi, ekstraksiyon küspesi, piroliz katranı ve katı ürünün ısıl değerleri

Hammadde	Isıl değer (kcal/kg)
Ayçiçek sapı	3948
Pres küspesi	5039
Ekstraksiyon küspesi	4143
Piroliz katranı	8885
Katı ürün	5821

6.3.Piroliz Sonuçları

Çalışmada değişik proses şartlarında ayçiçek pres küspesine uygulanan piroliz deneylerinin sonuçları Çizelge 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 450°C

Isıtma hızı 7°C/dk

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (%kuru temel)
1	28,11	73,23
2	28,32	71,47
3	28,49	71,22
Ortalama	28,31	71,97

Çizelge 6.5. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 520°C

Isıtma hızı 7°C/dk

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (%kuru temel)
1	30,42	71,94
2	32,65	72,56
3	28,82	72,60
Ortalama	30,63	72,37

Çizelge 6.6. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 900°C

Isıtma hızı 7°C/dk

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (%kuru temel)
1	29,80	73,98
2	28,60	74,33
3	28,21	74,33
Ortalama	28,87	74,21

Çizelge 6.7. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 450°C

Isıtma hızı 27°C/dk

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (%kuru temel)
1	28,98	74,76
2	28,67	75,03
Ortalama	28,83	74,85

Çizelge 6.8. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 520°C

Isıtma hızı 27°C/dk

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (% kuru temel)
1	29,51	74,30
2	29,50	74,70
3	32,90	73,63
Ortalama	30,64	74,21

Çizelge 6.9. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 520°C

Isıtma hızı 7°C/dk

Partikül boyutu -0,425 mm

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (%kuru temel)
1	29,82	72,63
2	30,56	72,45
Ortalama	30,19	72,54

Çizelge 6.10. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 520°C

Isıtma hızı 7°C/dk

Partikül boyutu 0,425-0,850 mm

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (% kuru temel)
1	31,40	72,92
2	31,51	73,31
3	30,67	72,78
Ortalama	31,19	73,00

Çizelge 6.11. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 520°C

Isıtma hızı 7°C/dk

Partikül boyutu 0,850-1,8 mm

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (% kuru temel)
1	29,30	72,80
2	29,61	72,51
3	29,47	72,53
Ortalama	29,46	72,61

Çizelge 6.12. Ayçiçek pres küspesi piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı 520°C

Isıtma hızı 7°C/dk

Partikül boyutu 1,8- mm

Deney No	Katran verimi (% kuru temel)	Piroliz verimi (% kuru temel)
1	28,84	72,40
2	29,86	72,00
3	30,25	71,84
Ortalama	29,65	72,08

6.3. Piroliz Katranının İncelenmesi

Piroliz katranına uygulanan kromatografik ve spektroskopik sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

6.3.1. Piroliz katranının IR spektrumu

Ayçiçek pres küşpesinin pirolizi sonucunda elde edilen katranın IR spektrumu Şekil 6.1'de verilmiştir.

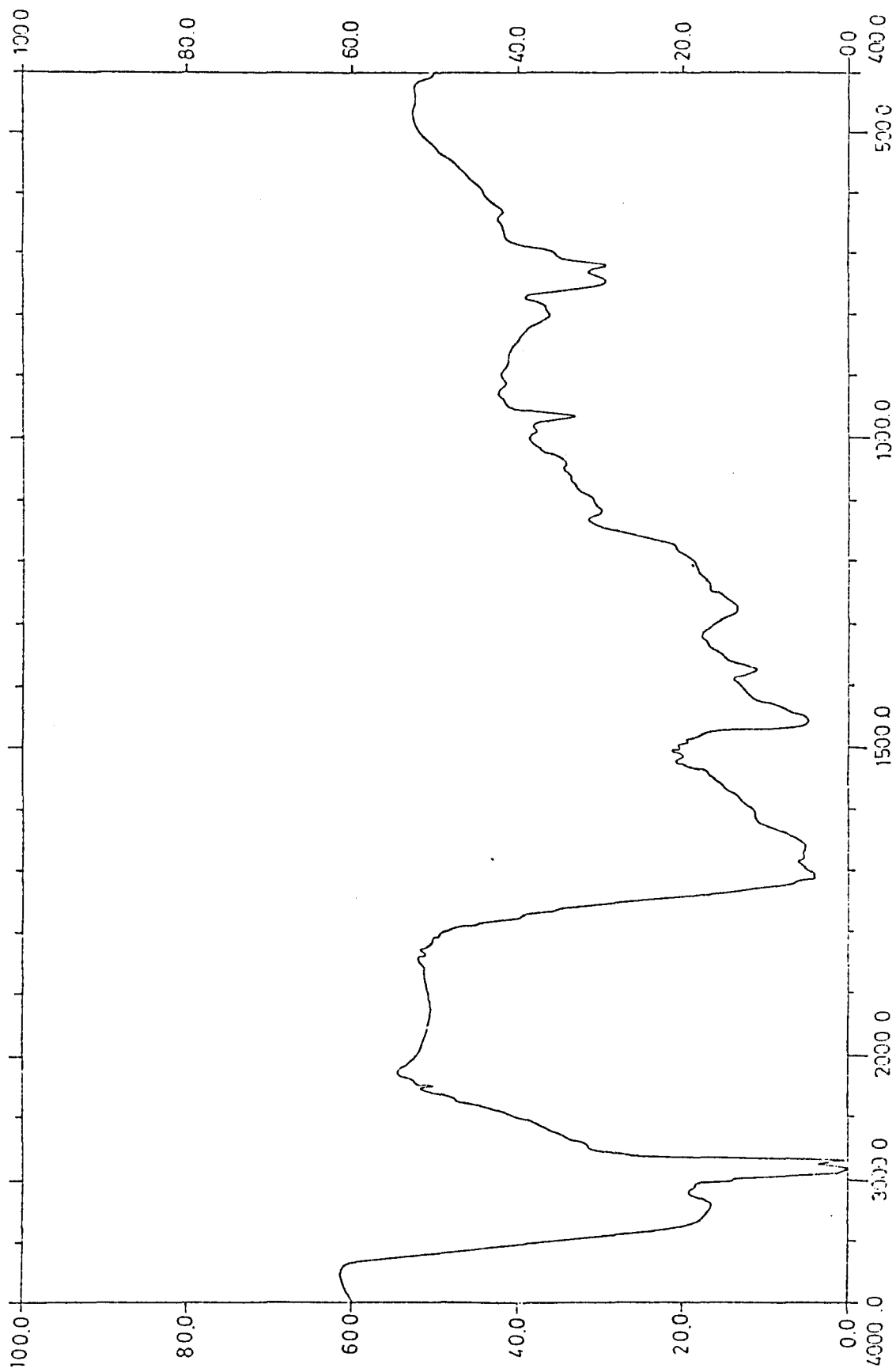
Spektrumdan görüldüğü gibi 2900 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca 2850 cm^{-1} de yer alan band CH_3 grubunun, 1720 cm^{-1} de bulunan bandın ise ester karbonil grubunun varlığını göstermektedir.

6.3.2. Piroliz katranının elementel ve termo gravimetrik analizi (TGA)

Ayçiçek pres küşpesinin pirolizi sonucunda elde edilen katranın elementel termo gravimetrik analiz sonuçları Çizelge 6.13'de verilmiştir.

Çizelge 6.13. Piroliz katranının elementel ve termo gravimetrik analiz sonuçları

Bileşen	%
C	74,0
H	9,8
N	5,75
O	16,2
H/C	1,58
Uçucu madde	95
Kül	5



Şekil 6.1. Piroliz katranının IR spektrumu

6.3.3. Piroliz katranının Sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Çalışmada ayçiçek pres küspesi piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 6.14, 6.15 ve 6.16'da verilmiştir.

Çizelge 6.14. Ayçiçek pres küspesi piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (n-pentan, %50H + %50T, eter, metanol)

Deney No	Pentanda çözünen kısım (%)	% Verim			
		Pentan	%50 H + %50T	Eter	Metanol
1	60,66	10,97	7,61	56,35	25,07
2	57,13	12,58	5,75	54,48	27,19
Ortalama	58,90	11,78	6,68	55,42	26,13

Çizelge 6.15. Ayçiçek pres küspesi piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (n-pentan, toluen, eter, metanol)

Deney No	Pentanda çözünen kısım (%)	% Verim			
		Pentan	Toluen	Eter	Metanol
1	62,30	14,13	7,65	47,81	25,61
2	60,71	12,33	9,75	47,60	25,54
Ortalama	61,51	13,23	8,70	47,71	25,58

Çizelge 6.16. Ayçiçek pres küspesi piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (n-pentan, benzen, eter, metanol)

Deney No	Pentanda çözünen kısım (%)	% Verim			
		Pentan	Benzen	Eter	Metanol
1	62,90	12,06	14,54	51,02	22,39
2	63,00	13,26	15,80	47,18	23,76
Ortalama	62,95	12,68	15,17	49,10	23,08

Katranın sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılması çalışmalarında kullanılmış olan ve kaynak taramasında karşılaşılan üç ayrı çözücü sistemi sonucunda n-pentan eluatına gelen parafinlerin %12-13 olduğu belirlenmiştir. Aromatik bileşenlerin ayrımı için kullanılan üç ayrı çözücünde ise oldukça farklı sonuçlar elde edilmiş ve en iyi ayrımın benzen eluatında %15,17'lik verimle elde edildiği görülmüştür. Daha sonra da eter ve metanol kullanımı ile katrandaki daha polar bileşikler ayrılmıştır.

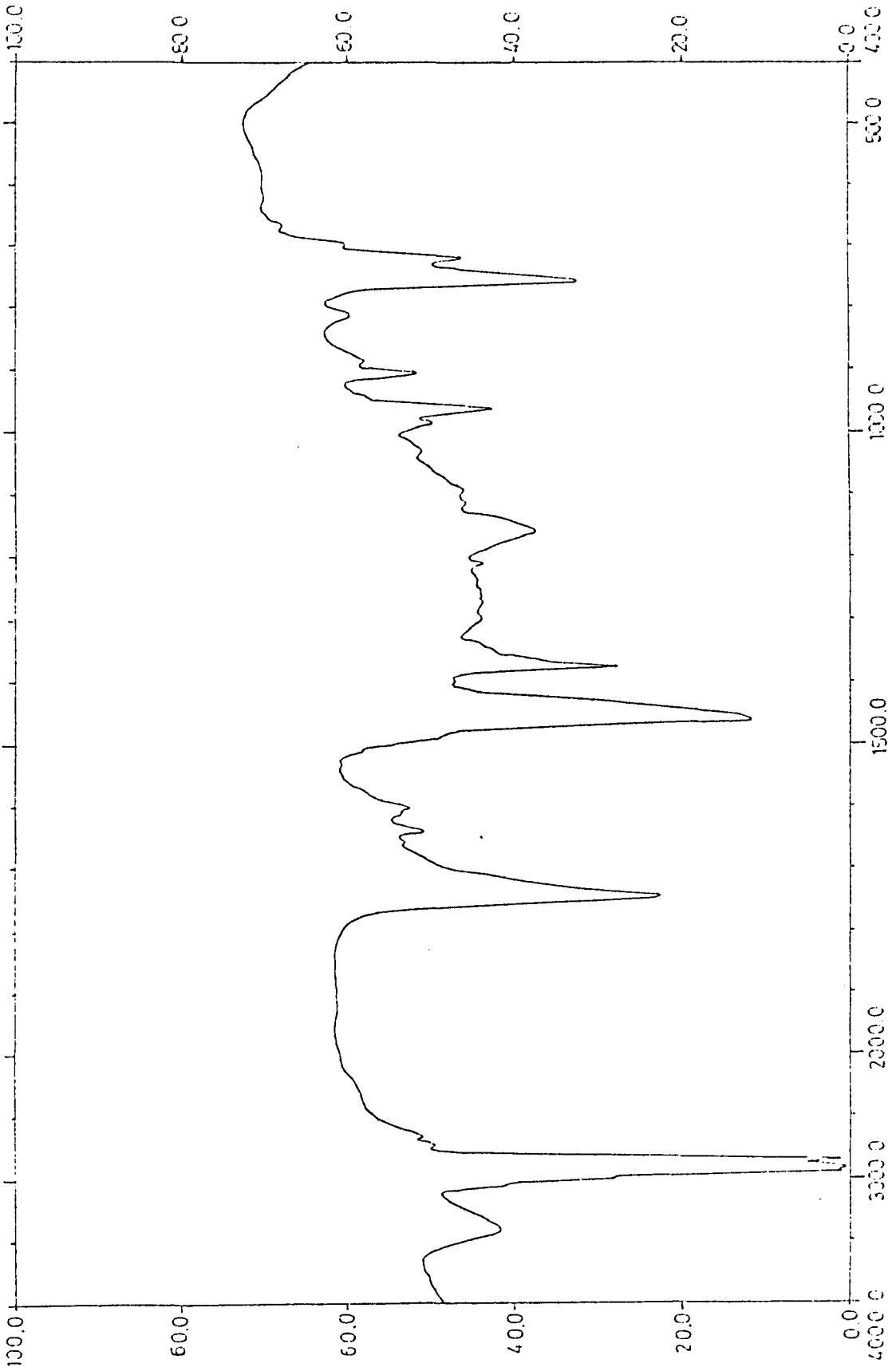
Sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının IR spektrumu Şekil 6.2'de, gaz kromatografi analiz sonucu Şekil 6.3'de verilmiştir.

Piroliz katranı ve yapılan sütun kromatografisi sonucunda elde edilen pentan ayrımının fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi için alınan IR spektrumları incelendiğinde, 2900 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli bandın C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca 2850 cm^{-1} de yer alan band CH_3 grubunun, 1720 cm^{-1} de bulunan bandın ise ester karbonil grubunun varlığını göstermektedir.

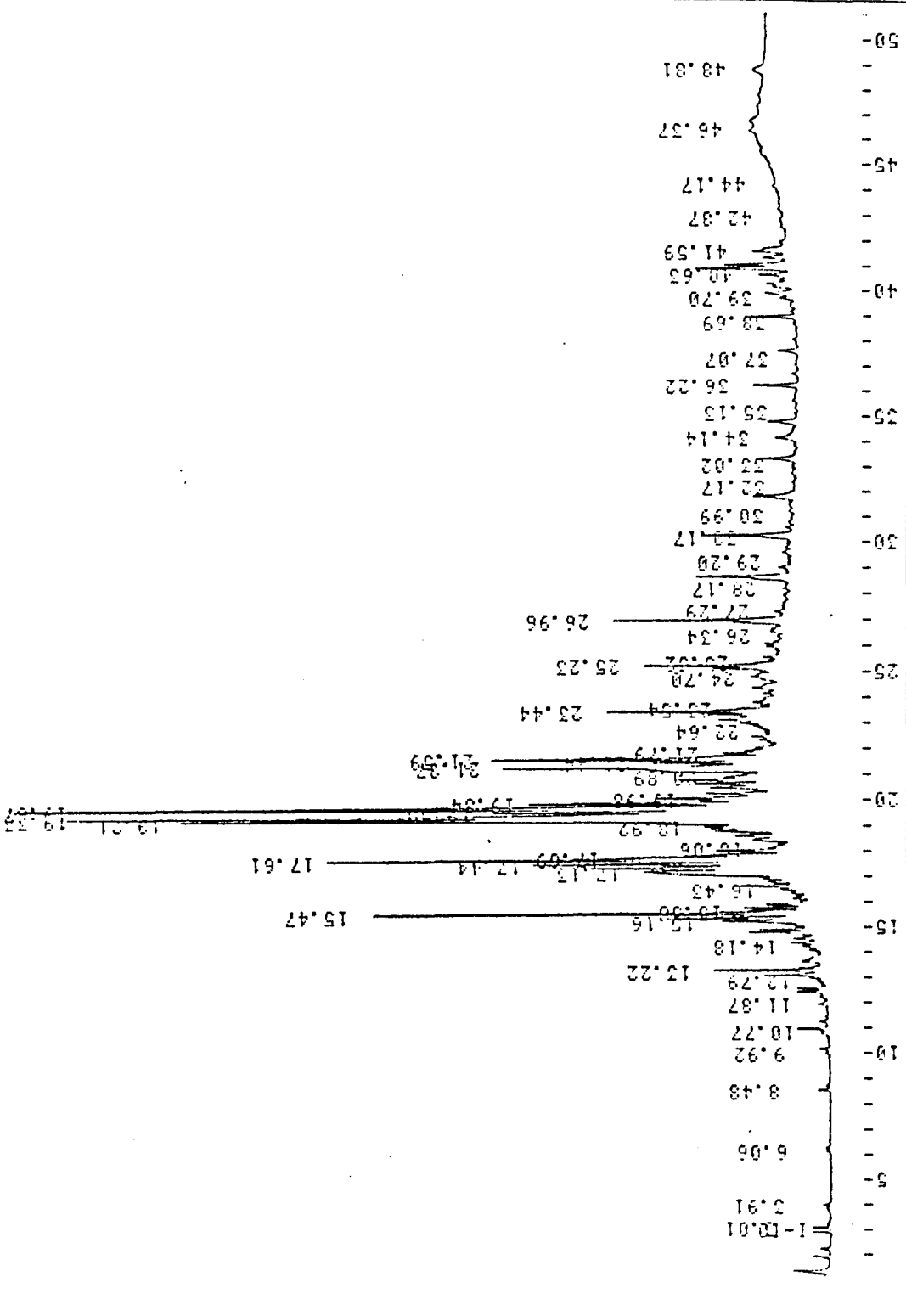
6.4.4. Piroliz katranının simule edilmiş distilasyonu

Piroliz katranının ASTM D 285-62'ye göre yapılan temel distilasyonu sonucunda distillenme yüzdesine karşı sıcaklık değişimi Şekil 6.4'da verilmiştir.

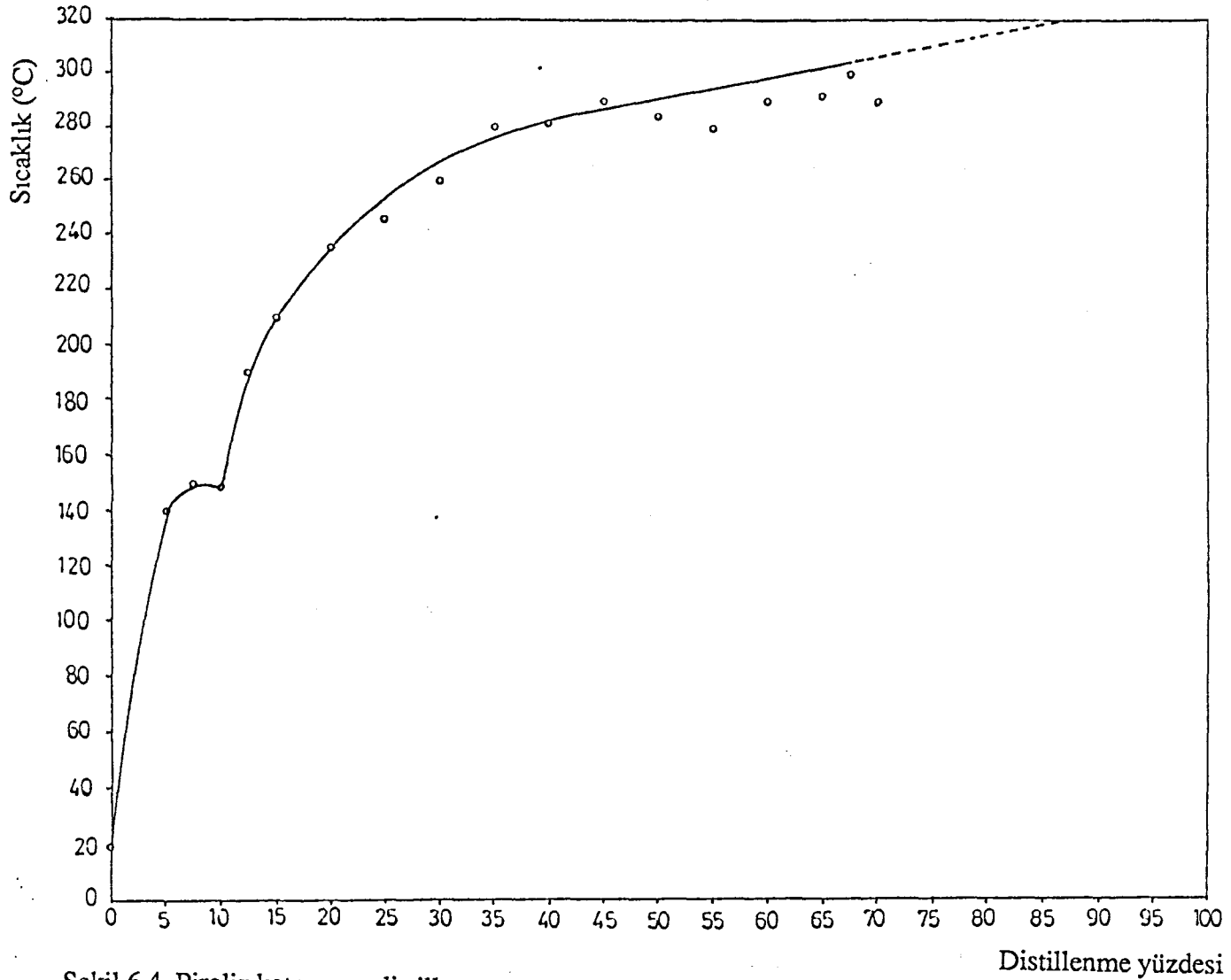
Ayrıca piroliz katranından alınan dört ayrı fraksiyonun hacim yüzdeleri Çizelge 6.17'de verilmiştir. n-Pentan eluatının dizel yakıtı ile benzetimli distilasyonu Şekil 6.5'de verilmiştir.



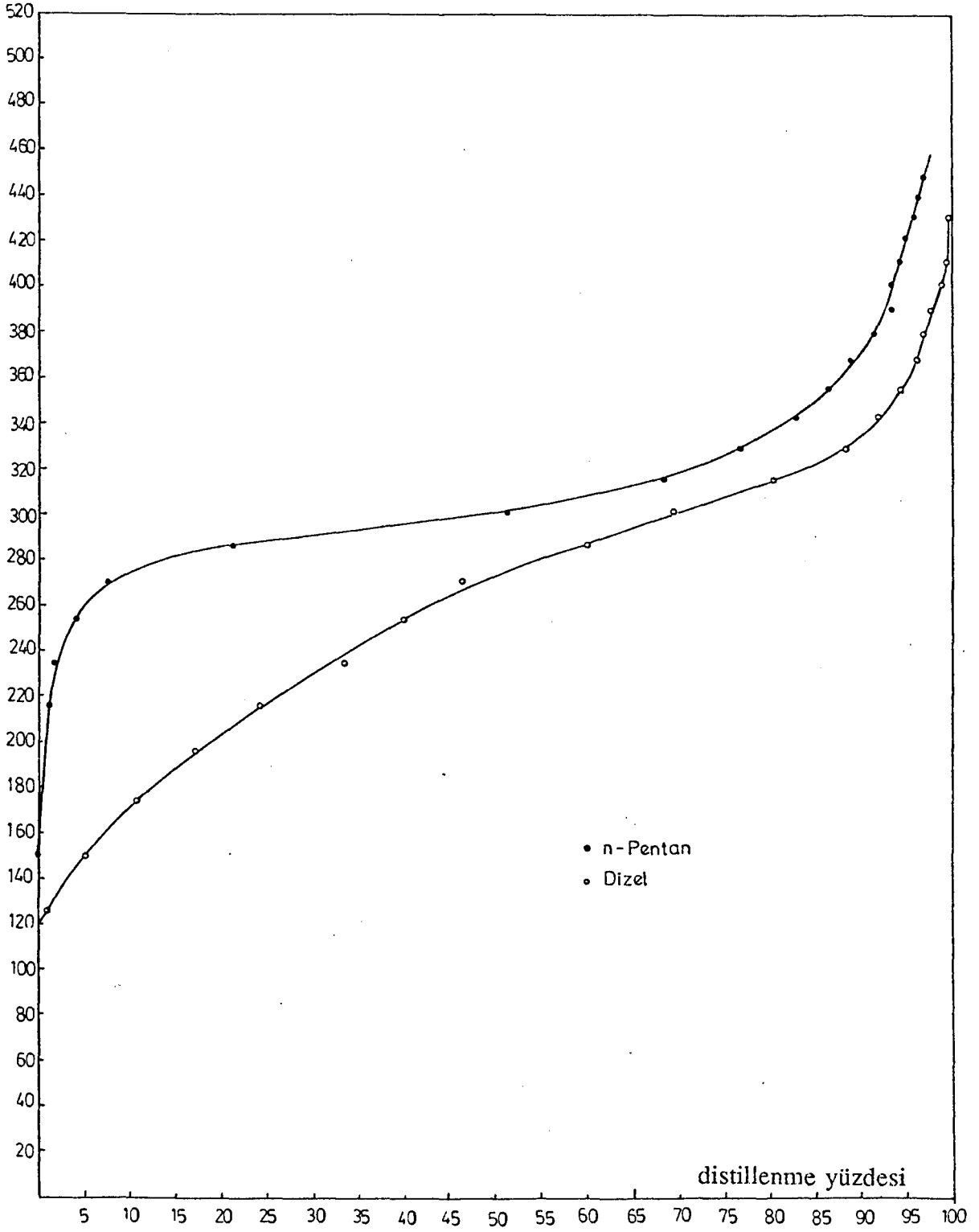
Şekil 6.2. n-Pentan eluatının IR spektrumu



Şekil 6.3. n-Pentan eluatının gaz kromatogramı



Şekil 6.4. Piroliz katranının distillenme yüzdesi ile sıcaklık arasındaki ilişki



Şekil 6.5. n-Pentan eluatının dizel yakıtı ile benzetimli distilasyonu

Çizelge 6.17. Piroлиз katranı distilasyonunun dört ayrı sıcaklık aralıklarındaki hacim yüzdeleri

Fraksiyon sıcaklık aralığı °C	% Verim
< 140	7,46
140-240	35,29
240-350	28,83
>350	28,42

7. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Değişen ve nüfusu hızla artan dünyada, insanın ve geliştirdiği endüstrinin artan gereksinimlerine paralel olarak, enerji sorunu sürekli olarak insanlığın gündeminde kalmakta ve yeni enerji kaynakları bulabilmek için araştırmalar ve çalışmalar kesintisiz sürdürülmektedir.

Ülkemizin, birincil enerji kaynakları olan petrol, doğal gaz, taşkömür açısından önemli bir rezerve sahip olmadığı, ayrıca önemli bir rezerv sayılabilecek linyitlerin kullanılmasıyla da çevre sorunlarının gündeme geldiği bilinmektedir. Bu nedenle, özellikle enerji yönünden dışa bağımlı ülkeler arasında yer alan ülkemizde, enerji elde edilebilecek her türlü seçenek dikkatle araştırmalı ve tartışmaya açılmalıdır.

Bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları açısından oldukça zengin bir potansiyele sahip olan ülkemizde, bu kaynaklardan en uygun koşullarda enerji üretebilmek için proseslerin geliştirilmesi ve uygulamaya konulması gereklidir. Ayrıca, elde edilecek enerji kaynağının petrol eşdeğeri sıvı yakıt olmasının önemli bir üstünlük sağlayacağı açıktır.

Yağ endüstrisi ülkemizde oldukça gelişmiş endüstrilerden birisidir. Yağlı bitki küspelerinin 1988 yılı itibari ile 1.457.000ton/yıl olduğu belirlenmiştir. Küspe, günümüzde hayvan yemi, direkt olarak yakma ya da düşük fiyatlarla ihraç edilmek suretiyle değerlendirilmeye çalışılmaktadır.

Bu nedenle, yapılan çalışmada ülkemizde oldukça büyük bir potansiyele sahip olan ayçiçek yağ sanayii yan ürünü pres küspesinin, modifiye edilmiş Heinze retordunda değişik piroliz koşullarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün, spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiş, diğer petrol ürünü sıvı yakıtlarla

karşılaştırılması yapılarak enerji ve sıvı yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Yapılan çalışmada, ayçiçek pres küspesine uygulanan elementel analiz sonucunda, küspenin %49,64 karbon ve %7,43 hidrojen içerdiği böylece H/C oranının 1,79 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca küspenin ısı değeri 5039kcal/kg düzeyinde iken piroliz sonucunda elde edilen katran ısı değeri 8885kcal/kg olup antrasit ve petrol ısı değerine oldukça yakındır.

Piroliz çalışmalarının ilk bölümünde piroliz sıcaklığının piroliz verimine etkisini incelemek amacıyla 7°C/dk ısıtma hızı sabit tutularak piroliz sıcaklığı 450, 520 ve 900°C olarak değiştirilmiştir. Deneyle sonucunda 450°C'de %71,97 olan piroliz verimi 520°C'de %72,37'ye, 900°C'de ise %74,21'e yükselmiştir. Ancak katran verimi 450°C piroliz sıcaklığında %28,31 iken 520°C'de %30,63'e yükselmiş, 900°C'de ise %28,87'ye düşmüştür (Çizelge 6.4, 6.5, 6.6).

Görülüyor ki, piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte piroliz verimi artmaktadır. Ancak piroliz sıcaklığı 520°C'den 900°C'ye yükseldiğinde piroliz verimi artarken katran veriminde bir düşüş görülmektedir. Buradan yüksek sıcaklıklara gidildikçe piroliz sonucundaki gaz ürün veriminde bir artışın meydana geldiği söylenebilir.

Isıtma hızının piroliz ve katran verimine etkisinin incelenbilmesi amacıyla 450°C ve 520°C piroliz sıcaklıklarında 7°C/dk ısıtma hızında yapılan çalışmalar 27°C/dk ısıtma hızında tekrarlanmıştır. Çalışmalar sonucunda 450°C piroliz sıcaklığında; 7°C/dk ısıtma hızında %71,97 olan piroliz veriminin 27°C/dk ısıtma hızında %74,85'e yükselirken, %28,31 olan katran veriminde önemli bir değişiklik olmamış ve %28,83 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde 520°C piroliz sıcaklığında; 7°C/dk ısıtma hızında %72,37 olan piroliz verimi 27°C/dk ısıtma hızında %74,21'e yükselmiş ancak %30,63 olan katran veriminde ısıtma hızının 27°C/dk olmasıyla bir değişiklik gözlenmemiş ve %30,64 olarak elde edilmiştir (Çizelge 6.4, 6.5, 6.7, 6.8).

Böylece ısıtma hızının artmasıyla katran veriminde bir artış gözlenmemesine karşın, piroliz veriminde bir artış olmuştur. Bu artışın gaz ürün veriminin artmasıyla

oluştugu düşünülebilir.

Parçacık boyutu etkisinin incelenebilmesi için dört ayrı parçacık boyutunda yapılan çalışmalarda ise ısıtma hızı 7°C/dk ve piroliz sıcaklığı 520°C olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda piroliz ve katran verimlerinde dikkate değer bir fark görülmemiştir. Böylece alınan parçacık boyutu aralığının modifiye edilmiş Heinze retordunda yapılan çalışmaların sonuçlarını önemli ölçüde etkilemediği belirlenmiştir (Çizelge 6.9, 6.10, 6.11, 6.12).

Daha sonra çalışmalarda elde edilen piroliz katranının spektroskopik ve kromatografik incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz katranının elementel analizi sonucunda H/C oranı 1,58 olarak belirlenmiştir. Bunun H/C oranı 1,5-1,9 olan petrole büyük bir yakınlık gösterdiği söylenebilir (Çizelge 6.13).

Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi n-pentan eluatının simule edilmiş gaz kromatografisinin dizel ile karşılaştırılması sonucunda aralarında tam bir uyum olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.5).

Ayrıca çalışmalarda piroliz katranı ve sütun kromatografisi n-pentan eluatının IR spektrumlarının incelenmesiyle diğer sıvı yakıtlara benzer olduğu gözlenmiştir.

Piroliz katranına uygulanan temel distilasyon işlemi sonucunda elde edilen eğriden görüleceği gibi (Şekil 6.4) 140°C'ye kadar sıcaklık sürekli yükselmiş, 140°C'de bir süre sabit kalmıştır. Daha sonra 240-250°C'ye kadar hızlı bir artış gözlenmiş ve sonra 340-350°C'ye daha yavaş bir hızla yükselmiştir. Böylece katranın atmosfer basınçta yaklaşık %80'i 350°C'nin altında distillenmiştir.

Daha sonra piroliz katranına uygulanan fraksiyonlu distilasyonda (Çizelge 6.17)'den görüldüğü gibi katranın %7,46'sı 140°C'nin altında, %35,29'u 140-240°C arasında, %28,83'ü 240-350°C arasında ve %28,42'si 350°C'nin üstünde alınmıştır. Böylece piroliz katranının benzin, kerosen, dizel ve ağır hidrokarbonlar gibi petrol ürünlerine karşı gelebilecek fraksiyonlarının oranları belirlenmiştir.

Görüldüğü gibi ayçiçek pres küspesinin pirolizi sonucunda yaklaşık %30

verimle 8885kcal/kg ısıl değere sahip ve sıvı yakıt olarak kullanılabilme özelliği yüksek katran ürün olarak elde edilebilmektedir.

Ayçiçek pres küspesi, bol ve ucuz olması dışa bağımlılığının bulunmaması küspeye uygulanan piroliz yönteminin oldukça basit ve kolay uygulanabilir bir yöntem olması nedeniyle, günümüzde büyük önem taşıyan enerji sorununa alternatif oluşturacaktır.

Ancak çalışmaların ayçiçek dışındaki yağlı bitkiler ve endüstriyel değeri olmayan diğer bitkileri ve atıkları da kapsayacak şekilde genişletilmesi gereği göz ardı edilmemelidir.

Yapılan çalışmada elde edilen %30 katran verimi modifiye edilmiş Heinze retordu yerine sabit yatak reaktörde N_2 gazı akışı kullanılarak, akışkan yatak kullanarak ya da hidropirolizi gerçekleştirilerek artırılabilceği göz önünde tutulmalı ve çalışmalar bu yönde genişletilmelidir.

Ayrıca bütün bu çalışmaların ekonomikliğinin belirlenebilmesi ve endüstriye uygulanabilmesi için ileriki çalışmalarda pilot ölçekte piroliz işlemlerinin tasarlanıp uygulanması zorunludur.

Yapılan çalışmada, ülkemizde ilk kez ayçiçeği pres küspesi pirolizlenmiş ve elde edilen katran incelenip umut verici sonuçlar bulunmuştur. Bu bulgulardan hareketle ülkenin enerji sorunu karşısında yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı biyokütle potansiyelinin değerlendirilmesi, bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek sürdürülmesi gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adams, R.P., Baladrin, M.F. and Martineau, J.R., 1984, *Biomass*, 4-81 p.
- Akalın, M., 1990, Enerji ve Çevre, Genel Raportör Raporları, *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, 4. Bölüm, 81-118 s.
- Alfani, F. and Cantarella, M., 1985, Thermal and catalytic processes for direct conversion of biomass to liquid hydrocarbons, *Synthetic Fuels*, 269-281 p.
- Alibaş, K., ve Kudal, F., 1990, Değişik fermentasyon şekillerindeki biyogaz üretimi, fermentasyon sıcaklığının biyogaz üretimine etkisi ve biyogaz fermentörlerinin enerji kayıplarının belirlenmesi, *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 13 (1), 37-41 s.
- Anderson, L.L., 1977, Wealth of Waste; a shortage of energy fuels from waste, *Academic Press*, New York, 1-16 p.
- Anderson, L.L., and Tillman, D.A., 1977, Fuels from Waste, *Academic Press, Inc.*, New York, 2-15 p.
- Anon, 1977, Bitkisel Yağ Sanayii, T.C. Başbakanlık D.P.T. 4. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporları, *D.P.T.*, Ankara.
- Anon, 1982, Bitkisel Yağ Sanayii, T.C. Başbakanlık D.P.T. 5. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporları, *D.P.T.*, Ankara.
- Antonoplis, R.A., Blanch, H.W., Freitas, R.P., Sciamanna, A.F. and Wilke, G.R., 1983, Production of sugars from wood using high-pressure hydrogen chloride, 25, 2757-2773 p.
- Arlington, W., Tillman, D.A., Sarkane, K.V. and Anderson, L.L., 1977, Fuels from Renewable Resources, *Academic Press, Inc.*, New York, 249-256 p.
- ASTM, 1985, Standart Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, D 2887-84, Section 5, vol 05. 02, In ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standarts, Easton, MD, USA, D 1661-D 2896.
- ASTM, 1985, Standart Method for Distillation of Crude Petroleum, D 285-62

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

(Reapproved 1978), Section 5, vol 05. 01, In ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standarts, Easton, MD, USA, D 56-D 1660.

Aybar, E.N.,1990, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı "Genel Enerji Planlaması" çalışmalarının ilk sonuçları, *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, Ankara, 76-220 s.

Babayiğit, M., 1985, Türkiye için yenilenebilir enerji kaynaklarını da içeren bir enerji politikası ne olabilir ?, *Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu*, Eskişehir, 100-110 s.

Barnard, J.A. and Chayen, R., 1965, Modern methods of chemical analysis, *Mc Graw-Hill*, London.

Beckman, D. and Boocock, D.G.B., 1983, Liquefaction of wood by rapid hydrolysis, *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 80-86 p.

Belç, B., 1966, Yağ sanayiinde ara maddelerin değerlendirilmesi ve kullanıldığı yerler, *Kimya Mühendisliği Özel Sayı*, 12-17 s.

Calvin, M., 1977, Energy and Materials via Photosynthesis, Living Systems as Energy Converters, *Elsevier*, New York.

Calvin, M., 1978, Chemistry population resources, *Pure and Appl. Chem.*, **50**, 407-425 p.

Calvin, M., 1979, Petroleum plantations for fuel and materials, *Bio. Sci.*, **29**, 533-538 p.

Calvin, M., 1980, Hydrocarbons from plants: analytical methods and observations, *Die Naturwissenschaften*, **67**, 525-533 p.

Calvin, M., 1983, New sources for fuel materials, *Science*, **219**, 24-26 p.

Calvin, M., 1985, Fuel oils from higher plants, *Am. Proc. Phyto. Chem. Soc. Eur.*, **26**, 147-160 p.

Calvin, M., 1986, Renewable fuels and materials of from plants cell biophys, **9 (1-2)**,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

189-210 p.

Deniz, Y., 1987, Türkiye'de biyogaz potansiyeli ve biyogazın sağlayabileceği yararlar, *Köy Hizmetleri Araştırma Enstitüsü*, Yayın no: 133, Ankara, 39 s.

Dunning, J.W., 1950, Mechanical extraction of drying oils, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 49, 446-451 p.

Eager, R.L., Mathews, J.F. and Pepper, J.M., 1982, Liquefaction of Aspen Poplar Wood, *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 666-674 p.

Eager, R.L. and Pepper, J.M., 1983, A small-scale semi-continuous reactor for the conversion of wood to fuel oil, *Can. J. Chem. Eng.*, 61, 189-193 p.

Ebeling, J.M. and Jenkins, B.M., 1983, Physical and chemical properties of biomass fuel, *ASAE*, paper no: 83-3546 p.

EBSO, 1983, *Ege Bölgesi Sanayii Odası Dergisi*, 9-18 s.

Enerji istatistikleri, 1990, *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, Ankara.

Fischer, J.R., Iannotti, E.L. and Fulhage, C.D., 1983, Production of methane gas from combinations of wheat straw and swine manure, *Transactions of ASAE*, 546-548 p.

Gökçen, J. ve Tümer, M., 1979, Yağlı tohum küspelerinden protein konsantre ve izolatlarının elde edilmesi olanakları, *TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü*.

Gül, M., Çelik, S. ve Demirbaş, A., 1985, Tahıl saplarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, *Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu*, 349-355 s.

Haag, W.D., Rodewald, P.G. and Weisz, P.B., 1980, Catalytic production of aromatics and olefins from plant, *Amer. Chem. Soc. Meeting*, San Francisco, 24-29 p.

Hashimoto, A.G., 1983, Conversion of straw-manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures, *Biotechnol. Bio. Eng.*, 25, 185-

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

200 p.

- Heinemann, H., 1950, *Petroleum refiner*, **29**, 111 p.
- Held, W., Peters, M., Buha, C., Delert, H.H., Reifensahl, G.G. and Wagner, F., 1985, 3 rd. E.C. (Conference on Energy from Biomass), İtaly, 25-29 p.
- Hills, D.J. and Roberts, D.W., 1982, Conversion of tomato peach and honeydew solid waste into methane gas, *Transactions of the ASAE*, 820-826 p.
- Hoffman, D.A. and Fitz, R.A., 1968, Batch retord pyrolysis of solid municipal wastes, *Environmental Science Technology*, **2(11)**, 1023-1029 p.
- Hoffmann, J.J., 1983, Arid lands plants as feedstocks for fuels and chemicals, *CRC Crit. Rev. Plant Sci.*, **1**, 95-116.
- Howeland, D.A., Walewender, W.P., Fan, L.T. and Lai, F.S., 1982, Steam gasification grain dust in a fluidized bed reactor, *Transactions of the ASAE*, 1076-1080 p.
- İlisulu, K., 1973, Yağ Bitkileri ve Islahı, *Çağlayan Kitabevi*, Birinci Baskı, İstanbul, 366 s.
- Jenkins, B.M., Horafeld, B.C., Dobie, J.B. and Miller, G., 1981, Agricultural residues renewable energy for utility power companies, *Transactions of the ASAE*, **24(1)**, 197-207 p.
- Jenkins, B.M., Sumner, H.R., 1986, Harvesting and handling agricultural residues for energy, *Transactions of the ASAE*, **29(3)**, 824-836 p.
- Johnson, J.D. and Heinman, C.W., 1980, Oil sand rubber from arid land plants, *Science*, **208**, 460-464 p.
- Katzen, R., 1975, Associates "Chemicals from wood wastes" *USA Forest Products Laboratory*, Madison, Wis.
- Kıcıman, S., 1990, Uluslararası düzeyde enerji sektörünün gelişimi ve Avrupa Ekonomik Komisyonu bölgesi, *Türkiye 5. Enerji Kongresi Teknik Oturum*

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tebliğleri 1, Ankara, 258 s.

Kingsolver, B.E., 1982, Euphorbia lathyris reconsidered: It's potential as energy crop for arid lands, *Biomass*, **2**, 281-298 p.

Kirk-Othmer, 1980, Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons Inc.*, New York, vol **11**, 995 p.

Kirk-Othmer, 1983, Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons Inc.*, New York, Third Edition, vol **11**, 339 p.

Kirk-Othmer, 1983, Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons Inc.*, New York, Third Edition, vol **21**, 442 p.

Klass, D.L. and Ghosh, S., 1977, Clean fuels from biomass and wastes, *Institute of Gas Technology*, Orlando, Fla., 323-351 p.

Klass, D.L., 1978, Energy from biomass and wastes, *Institute of Gas Technology*, Washington D.C., 29-38 p.

Klass, D.L. and Ghosh, S., 1979, "Methane production by anaerobic digestion of Bermuda Grass" paper presented at symposium biomass as a nonfossil fuel source, *AGS/ CSJ Joint Chemical Congress*, Hawaii.

Klass, D.L., 1983, Energy and synthetic fuels from biomass and wastes, *Handbook of Energy Technology and Economic*, Chapter **17**, 712-785 p.

Kuleli, Ö., 1983, Enerji Kaynaklarının Küçük El Kitabı, T.M.M.O.B., *Kimya Mühendisleri Odası*, Enerji Özel Sayısı, **105**, 3-18 s.

Lede, J., Berthelot, P., Vilermaux, J., Francois, H. and Deglise, X., 1980, *Rev.Phys. Appl.*, **15**, 545 p.

Martin, M.A., Jimenez, A.L. and Herraux, F., 1987, *J.L. Afinidad*, **44**, 133-137 p.

Mc Laughlin, S.P. and Hoffman, J.J., 1982, Survey of biocrude producing plants from southwest, *Economic Botany*, **36 (3)**, 323-339 p.

Mc Laughlin, S.P., Kingsolver, B.E. and Hoffman, J.J., 1983, Biocrude production

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

in arid lands, *Economic Botany*, 37 (2), 150-158 p.

Meyers, R.A., 1983, Handbook of Energy Technology and Economics, *John Wiley and Sons Inc.*, Chapter 17, 712 p.

Miller, R.H. and Mc Cormac, D.E., 1978, Improving soils with organic wastes, *USPA Task Force*, Washington.

Morrison, F.B., 1959, Feeds and Feeding, *The Morrison Publishing Co.S.*, 22 th edition, Iowa, USA, 1165 p.

NAS, 1981, Food, fuel and fertilizer from organic wastes, *National Academic Press*, Washington D.C.

Nemethy, E.K., 1984, Biochemicals as an energy resource, *CRC Crit. Rev. Plant Sci.*, 2 (2), 117-129 p.

Nichiporovich, A.A., 1967, In photosynthesis of productive systems, *Israel Program for Scientific Translations*, Jervsalem, Israel.

OECD Report, 1984, *Biomass for energy*, Paris.

Oskay, E., 1975, Organik Kimya, *Meteksan Ltd. Şti.*, 723 s.

Pala, C., 1984, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji Politikaları, 4. *Kaynaklar*, 298 s.

Peterson, C.L., Auld, D.L., Thomas, V.M., Withers, R.V., Smith, S.M. and Bettis, B.L., 1980, Vegetable oil as an agricultural fuel for the Pacific Northwest Univ., Idaho, *Agr. Expt. Sta.*, Bull No: 598.

Pınar, Y.ve Erkmen Y., 1986, İlave enerji kaynağı olarak çeltik saplarının değerlendirilmesi, *Türkiye 4. Enerji Kongresi*, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, 107-115 s.

Pimental, D., 1983, Review article biomass energy, *Solar Energy*, vol 30, No: 1, 1-31 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

31 p.

- Pober, K.S. and Bauer, H.F., 1977, The nature of pyrolytic oil from municipal solid waste, *Occidental Research Corporation*, Rep. California.
- Prasad, Y.S., Bakhshi, N.N., Mathews, J.F. and Eager, R.L., 1986, Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemical feedstocks Part I. Effect of process conditions on the performance of HZSM-5 catalyst, *Can. J., Chem. Eng.*, **64** (2), 278-84 p.
- Preston, G.T., 1976, Resource recovery and flash pyrolysis of municipal refuse symposium papers, Clean fuels from biomass, sewage, urban refuse, agricultural wastes, sponsored by *Institute of Gas Technology*, Orlando, 27-30, 89-114 p.
- Probstein, R.F. and Hicks, E.R., 1982, Synthetic Fuels, *Mc Graw-Hill Book Company*, 490 p.
- Pütün, E., Beşler, S. ve Bingöl, N., 1988, İki euphorbia türünden biyolojik ham petrol elde edilmesine çözücü etkisinin araştırılması, *Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, C. IV, Eskişehir, 73-91 s.
- Pütün, E., Beşler, S., Pütün, A.E. and Ekinci, E., 1989, Hydrocarbon production in arid lands, *Chimica Acta Turcica*, **17**, 307-316 p.
- Retowsky, R., 1966, Continuous cultivation of algae, theoretical and methodological bases continuous culture of microorganisms, *Academic Press, Inc.*, New York.
- Rodriguez, R., Magne, P. and Deglise, X., 1987, Sugarcane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **12**, 301-318 p.
- Schuchardt, U. and Matos, F.A.P., 1982, Liquefaction of sugarcane bagasse with formate and water, *Fuel*, vol **61**, 106-110 p.
- Schultz, H., Sullivan, P.M. and Walker, F.E., 1975, U.S., Bur. Mines Rep. Invest., 8044 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Scott, D.S. and Piskorz, J., 1982, The flash pyrolysis of Aspen-Poplar wood, *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 666-674 p.
- Scott, D.S., Piskorz, J. and Radlem, D., 1985, Liquid product from the continuous flash pyrolysis of biomass, *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev.*, vol **24**, No: 3, 581-588 p.
- Segal, I., 1984, Utilization of dry bio-residues for energy production in Israel, *Proc. Bio-Energy World Conference*, Sweden, 250-255 p.
- Solar SNG., 1975, Final report American Gas Association project, I.U., Prepared by Inter Techonogly Corp., *American Gas Association*, Washington D.C., 144-1 p.
- Taner, F., 1990, Katı atıkların sıvılaştırılarak akaryakıtta (yağa) dönüştürülmesi, *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, Teknik Oturum Tebliğleri **3**, Ankara, 387-402 s.
- Taşdemiroğlu, E., 1986, Biomass energy potential in Turkey, *Proc. of the 1986 Int. Cong. on Renew. En. Sour.*, Spain, 148-165 p.
- Tutkun, O. ve Pehlivan, D., 1986, Katı atıklardan sıvı yakıt elde edilmesi, *Türkiye 4. Enerji Kongresi*, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, 81-92 s.
- Türkiye İstatistik Yıllığı, 1989, T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Yayın No: 1405, Ankara.
- TS., 1981, *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı tohum küspelerinin analiz metodları, TS 324, 1. Baskı.
- TS., 1971, *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı Tohum Küspelerinde Hidroklorik asitte Çözünmeyen Kül Tayini, TS 764, 1. Baskı.
- TS., 1971, *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı Tohum Küspelerinde Yağ Miktarının Tayini, TS 769, 1. Baskı.
- TS., 1971, *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı Tohum Küspelerinde Toplam Kül Tayini, TS 921, 1. Baskı.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- TS., 1971, *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı Tohum Küspeleri Rutubet ve Uçucu Madde Miktarı Tayini, TS 972, 1. Baskı.
- Yücel, F.B., 1990, 2020 yılına kadar dünyada enerjinin gelişmesi bölgelerarası gerilimler-beklentiler, ülkemizdeki durum, *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, Teknik Oturum Tebliğleri 1, Ankara, 21-29 s.
- White, L.P. and Plaskett, L.G., 1981, Biomass as Fuel, *Academic Press*, London.
- Whitehurst, D., Mitchell, T.O., Farcasiu, M. and Lin, N.H., 1980, Coal liquefaction the chemistry and techonogy of thermal processes, *Academic Press*, 378 p.
- Zaror, C.A. and Pyle, D.L., 1982, The pyrolysis of biomass: A general review, *Proc. Indian Acad. Sci. (Eng. Sci.)*, vol 5, 269-285 p.