

**PAMUK IĞIDI PRES KÜSPESİNİN
DOĞAL ZEOLİT KATALİZÖRÜYLE
PİROLİZİ VE SU BUHARI ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Başak Burcu UZUN
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak - 2000

**PAMUK ÇİĞİDİ PRES KÜSPESİNİN
DOĞAL ZEOLİT KATALİZÖRÜYLE PİROLİZİ
VE
SU BUHARI ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Başak Burcu UZUN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak - 2000

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonunca
desteklenmiştir. Proje no: 990226**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Başak Burcu Uzun'un " Pamuk Çiğidi Pres Küspesinin Doğal Zeolit Katalizörüyle Pirolizi ve Buhar Etkisinin Araştırılması " başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi, 31.1.2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye(TezDanışmanı): Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

Üye : Prof. Dr. Ö. Mete KOKKAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurgül ÖZBAY

Üye :

Üye :

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 10.02.2000 tarih ve 4/6..sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PAMUK ÇİĞİDİ PRES KÜSPESİNİN DOĞAL ZEOLİT KATALİZÖRÜYLE KATALİTİK PİROLİZİ VE SU BUHARI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

BAŞAK BURCU UZUN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN
2000

Yapılan bu çalışmada, pamuk çiğidi pres küspesi hammadde olarak seçilmiş ve sabit yataklı Heinze reaktöründe değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında 7 °C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında ve hammadde ağırlığının % 1, 5, 10 ve 20'si kadar doğal zeolit katalizörü eklenerek piroliz deneyleri yürütülmüş ve piroliz sıcaklığı ile katalizör yüzdesinin piroliz ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Daha sonra % 20 doğal zeolit katalizörü içeren hammaddeye, dört farklı sıcaklıkta, 0,6; 1,3; 2,7 cm/sn akış hızlarında su buharı ve 550 °C'de 50, 100, 200, 400 cm³/dk akış hızlarında sürükleyici gaz (N₂) gönderilerek piroliz deneyleri yapılmıştır. En uygun koşullarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizleri yapılmış, FTIR spektrumları alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulanmış ve alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Alt fraksiyonların FTIR spektrumu ve n-pentan fraksiyonunun ise gaz kromatogramı alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, piroliz koşullarının uygun seçimi ile pamuk çiğidi pres küspesinden petrole eşdeğer sıvı ürün elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pamuk çiğidi pres küspesi, katalitik piroliz, yapay yakıtlar

ABSTRACT**Master of Science Thesis****CATALYTIC CONVERSION OF COTTON-SEED CAKE OVER
NATURAL ZEOLITE CATALYST AND INVESTIGATION OF
STEAM EFFECT****BAŞAK BURCU UZUN****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Program****Supervisor: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN
2000**

In this thesis, the catalytic conversion of cotton seed cake to fuels was studied at varying process conditions. In the first part, pyrolysis experiments were carried out with a heating rate of 7 °C/min at 400, 500, 550, 700°C temperatures and different natural zeolite contents (1, 5, 10, 20 % of feed) in a Heinze reactor. In the second part, the effect of steam was investigated by co-feeding steam at different flow rates (0,6; 1,3; 2,7 cm/sec) with a catalyst addition (20 % of feed). In the third part, the effect of sweeping gas (N₂) at different flow rates (50, 100, 200, 400 cm³/min), 550 °C was observed with addition of the same amount of catalyst in the second part . Liquid pyrolysis products obtained at most appropriate conditions were examined using elemental analysis technique and FTIR. By using column chromatography on liquid product, the yield of subfractions were calculated. The H/C ratios obtained from elemental analysis were compared with the petroleum products. FTIR spectra of subfractions were taken, whereas n-pentane was analysed by gas chromatography. According to results obtained, it is found that petroleum-like liquid pyrolysis products can be obtained from cotton seed cake by selecting suitable pyrolysis conditions.

Keywords : Cotton-seed cake, catalytic pyrolysis, synthetic fuels

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, değerli zamanlarını benim için ayıran, ilgi ve desteğini gördüğüm, sayın hocam Prof. Dr.Ersan PÜTÜN'e

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve anlayışlarını gördüğüm, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve motive eden, sayın hocam Doç. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Deneylerim ve tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen ve emeği geçen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nurgül ÖZBAY'a,

Spektrumlarımın alınmasında emeği geçen, sayın hocalarım Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a, Yrd. Doç. Dr.Sedat H. BEİS'e ve Yrd. Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Zeolit katalizörünü laboratuvarlarından teminimizi sağlayan ve zeolitler konusunda yardımlarını gördüğüm, sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na, teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olduğuna inandığım ve beni her konuda destekleyen aileme de sonsuz teşekkürler!

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. YENİ VE YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI	9
3. BİYOKÜTLE	13
3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı	14
3.2. Biyokütle Kaynakları	16
3.3. Pazar Payı	18
3.3.1. Türkiye’de Biyokütle	18
3.3.2. Dünyada Biyokütle	19
4. KATALİZÖRLER	20
4.1. Zeolitlerin Tarihçesi	21
4.2. Zeolitlerin Kimyasal Yapısı ve Bileşimi	21
4.3. Türkiye’de Doğal Zeolitler	23
4.4. Zeolitlerin Uygulama Alanları	24
4.5. Katalitik Piroлиз	26
5. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	29
5.1. Isıl Süreçler	30

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1.1. Yanma	32
5.1.2. Gazlaştırma	32
5.1.3. Sıvılaştırma	33
5.1.4. Piroliz	34
5.2. Biyokütlenin Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	38
5.2.1. Katalitik Olmayan Çalışmalar	38
5.2.2. Katalitik Piroliz Çalışmaları	40
5.3 Biyokütle Kaynağı Olarak Pamuk Çiğidi Pres Küşpesi	46
5.3.1. Pamuk bitkisinin tanıtılması	46
5.3.2. Pamuk bitkisinin üretimi ve ekonomik değeri	47
5.3.3. Çiğit küşpesinin kullanım alanı ve değerlendirilmesi	50
6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER	52
6.1. Sütun Kromatografisi	52
6.2. Gaz Kromatografisi	53
6.3. Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektroskopisi	54
6.4. Infrared Spektroskopisi	55
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
7.1. Kullanılan Örneklerin Özellikleri	57
7.1.1. Nem miktarı tayini	57
7.1.2. Kül miktarı tayini	58
7.1.3. Uçucu madde miktarı tayini	59
7.1.4. Ham selüloz miktarı tayini	59
7.1.5. Yağ miktarı tayini	60
7.1.6. Hammaddenin elementel analizleri	60
7.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi	60
7.3. Hammaddenin Pirolizi	61
7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	65
7.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizleri	65

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
7.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları	65
7.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması	65
7.4.3.1. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri</u>	66
7.4.3.2. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları</u>	66
7.4.3.3. <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografileri</u>	66
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	68
8.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri	68
8.2. Piroliz Sonuçları	68
8.2.1. Statik ortamında yapılan çalışmalar	69
8.2.2. Su buharı ortamında yapılan çalışmalar.	73
8.2.3. Azot ortamında yapılan çalışmalar.	77
8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	78
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları	78
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları	79
8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması.	80
8.3.3.1. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları</u>	81
8.3.3.2. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları</u>	82
8.3.3.3. <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatogramları</u>	86

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
8.3.3.4. <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt</u> <u>fraksiyonlarının gaz kromatografisi</u>	86
8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	88
9 KAYNAKLAR DİZİNİ	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Biyokütleden enerji eldesi	12
4.1. Ham petrol fraksiyonlarına uygulanan süreçlerde zeolit kullanımı	25
5.1. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri	29
5.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel akışı	31
5.3. Sıvılaştırma yolları	34
5.4. Pamuk çiğidi kullanım alanları	51
6.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması	53
7.1. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği	61
7.2. Sürükleyici gaz ortam piroliz deney düzeneği	63
7.3. Su buharı ortamı piroliz deney düzeneği	64
8.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında % 1 oranında katalizör kullanılarak elde edilen piroliz ürün verimleri	70
8.2. Farklı piroliz sıcaklıklarında % 5 oranında katalizör kullanılarak elde edilen piroliz ürün verimleri	71
8.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında % 10 oranında katalizör kullanılarak elde edilen piroliz ürün verimleri	71
8.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında % 20 oranında katalizör kullanılarak elde edilen piroliz ürün verimleri	72
8.5. Farklı katalizör oranlarında sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi	72
8.6. 0,6 cm/sn buhar akış hızında, % 20 oranında katalizör kullanılarak piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi	74
8.7. 1,3 cm/sn buhar akış hızında, % 20 oranında katalizör kullanılarak piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Dünya fosil yakıt rezervleri	2
1.2. Dünya fosil yakıt tüketimi	3
1.3. Kıtaların kaynaklar itibariyle birincil üretimdeki yeri	3
1.4. Dünya fosil yakıtları mevcut rezervlerinin kullanılabilme süreleri	4
1.5. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervleri	5
1.6. Türkiye’de birincil enerji kaynakları üretimi ve tüketimi	6
1.7. Dünyada biyokütle kullanımı	7
4.1. Türkiye’de tesbit edilmiş, endüstriyel önemi olan zeolit yatakları ve türleri	24
4.2. Zeolitlerin Endüstriyel Uygulamaları	25
4.3. Zeolitlerin Kullanım Alanlarının Özeti	26
5.1. Termokimyasal reaksiyonlar	30
5.2. Termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları	31
5.3. Önemli pamuk üretici ülkeler	48
5.4. Türkiye’de pamuk ekim alanları ve üretimi	48
5.5. Dünyada pamuk ekim alanları ve üretimi	49
5.6. Bölgelere göre pamuk üretimi	49
5.7. Yıllara göre çığit üretimi	49
5.8. Çığit küspesinin bileşimi	50
5.9. Yağ bitkilerinden elde edilecek yağ ve küspe miktarları	50
8.1. Pamuk çığidi pres küspesinin ön analiz ve ısıl değer sonuçları	68
8.2. Pamuk çığidi pres küspesinin elementel analiz sonuçları	68
8.3. Düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda %1 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları	69

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
8.4. Düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları	69
8.5. Düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda %10 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları	69
8.6. Düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları	70
8.7. Farklı sıcaklıklarda %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları	73
8.8. Farklı sıcaklıklarda %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları	74
8.9. Farklı sıcaklıklarda %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları	74
8.10. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları	77
8.11. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri	79
8.12. Pamuk çekirdeği pres küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri	80
8.13. Pamuk çekirdeği pres küspesinin sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	81
8.14. Pamuk çekirdeği pres küspesinin sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	81

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)**Sayfa**

8.15. Pamuk çekirdeği pres küspesinin sıvı ürünlerinin eter alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	82
8.16. Pamuk çekirdeği pres küspesinin sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	82

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya nüfusunun büyük bir hızla artışı, endüstriyelleşme ve hızlı şehirleşme, enerji ve çevre sorununu birlikte getirmiştir. Petrol, kömür ve doğal gaz gibi birincil enerji kaynaklarının, aşırı kullanımı ve gelecekteki gereksinimine yanıt verecek nicelikte olmaması, araştırmacıları alternatif enerji kaynakları üzerine çalışmaya yöneltmiştir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki, dünyanın enerji tüketimi her yıl % 5 artışla devam ederse, dünya fosil enerji kaynaklarından petrol rezervlerinin 2050 yılında, doğal gaz rezervlerinin 2070 yılında, kömür rezervlerinin ise 2150 yılında tükeneceği tahmin edilmektedir [1,2,3].

Toplum hayatının devam ettirilmesi için en önemli faktörlerden biri olan enerji, dünya dengeleri açısından ideolojiler kadar önem kazanmıştır. Adeta iki süper güç nedeniyle iki kutuplu bir dünya politikası yerini enerji eksenli tek kutuplu bir dünya politikasına bırakmaktadır. Hatta tarihte olduğu gibi, enerji nedeniyle sıcak/soğuk savaşlar bile beklenir duruma gelmiştir. Ülkelerin sosyal, kültürel, siyasal, ırksal ve hatta dinsel sorunları analiz edildiğinde; dünyadaki enerji kaynaklarına ulaşmanın önemli rolü olduğu görülür. Yani toplumsal uzlaşma gibi, uluslararası uzlaşma konusu da büyük oranda enerjinin paylaşımına bağımlı hale gelmiştir [4].

Amerika ve Avrupa'da fosil yakıtlar, az gelişmiş ülkelerde olduğu gibi, yüksek enerji içeriği, düşük fiyatları ve kolay bulunmalarından dolayı geçen yüzyıl boyunca yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak 1970'lerde başlayan enerji kriziyle, petrol kaynaklarına olan politik ilgi, rekabeti yaratmış ve bunun sonucunda fiyatlar artmıştır. Dünyada çevre bilincinin yaygınlaşması, çevreye zararı olmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi sağlamıştır. Çünkü fosil kaynakların kullanımı sonucu, baca gazından çıkan gazlar çevre kirliliğine neden olmaktadır [5].

Enerji tüketimindeki küresel dengenin OECD ülkelerinden kalkınmakta olan ülkelere, özellikle de hızla büyüyen Asya ekonomilerine kayacağı bilinmektedir ki, bu çok önemli bir eğilimdir. Kalkınmakta olan ülkeler, 2010 yılında 4500 Mtep'e

mevcut değerin iki katından fazlaya ulaşması beklenen toplam birincil enerji tüketimleri ile dünya talebindeki artışta başı çekeceklerdir. Kalkınmakta olan bölgelerin dünya birincil enerji talebinde bugün % 28 olan payının 2010 yılında yaklaşık % 40'lara yükselmesi beklenmektedir. Kalkınmakta olan ekonomilerdeki bu güçlü artışın temelinde yatan unsurlar üç ana grupta toplanmaktadır: Hızlı ekonomik büyüme ve endüstriyel gelişme, yüksek nüfus artışı ve kentleşme, geleneksel ticari olmayan yakıtların ticari enerji ile ikame edilmesi [6].

Çizelge 1.1'de dünya fosil yakıt rezervleri 1995 yılı verileri görülmektedir. Çizelge 1.2'de dünya fosil yakıt tüketimi çizelgesi verilmiştir. En fazla rezervle kömür başı çekerken, petrol ve doğal rezervleri yaklaşık olarak birbirine yakındır. Tüketimlerine bakıldığında, petrol doğal olarak başı çekmektedir.

Çizelge 1.1. Dünya fosil yakıt rezervleri [7]

Bölge	Kömür (milyar ton)	Petrol (milyar ton)	Doğal gaz (trilyon m ³)
Kuzey Amerika	250392	11,7	8,4
Orta Amerika	10197	11,4	5,7
Avrupa	159102	2,3	5,5
Bağımsız Devletler Topluluğu	104000	7,8	56,0
Afrika ve Ortadoğu	61865	116,8	110,6
Asya ve Avustralya	31190	61	9,5
Toplam dünya	1034046	138,3	139,7

Çizelge 1.2. Dünya fosil yakıt tüketimi [7].

Bölge	Kömür (milyon tep)	Petrol (milyon tep)	Doğal gaz (milyon tep)
Kuzey Amerika	523,7	958,4	654,2
Orta Amerika	17,9	193,8	70,3
Avrupa	383,0	725,6	339,1
Bağımsız Devletler Topluluğu	191,7	214,7	470,1
Afrika ve Ortadoğu	93,4	289,2	156,3
Asya ve Avustralya	1001	845,2	193,6
Toplam dünya	2210,7	3226,9	1883,6

Çizelge 1.3. Kıtaların kaynaklar itibariyle birincil üretimdeki yeri [7].

Ülkeler	Katı Yakıtlar (%)	Sıvı Yakıtlar (%)	Gaz Yakıtlar (%)	Elektrik (%)	Toplam (%)
Afrika	4,0	3,2	2,0	1,2	2,9
Asya ve Avustralya	45,3	26,2	10,3	18,6	26,9
Ortadoğu	0,3	5,8	6,3	0,1	3,8
Avrupa (*)	17,3	22,5	18,0	34,0	21,2
Rusya BDT	8,7	6,7	25,0	8,2	11,6
Kuzey Amerika	23,7	29,7	34,7	32,7	29,5
Orta ve Güney Amerika	0,8	6,0	3,7	5,2	4,0
Toplam Dünya	100	100	100	100	100

Çizelge 1.3 incelendiğinde, en fazla enerji tüketimi Amerika kıtasında olup, bunu takiben Asya ve Avustralya kıtası gelmektedir. Çizelge 1.4.'de ise mevcut rezervlerin kullanılabilme süreleri verilmiştir. Bu çizelge göre gelecek 30 yıl içerisinde, bu fosil yakıtlar açısından önemli bir yetersizlik olmayacağı; ancak önümüzdeki 40-50 yıl içerisinde ise bu kaynakların özellikle nüfus artışının etkisi ile önemli ölçüde azalacağı tahmin edilmektedir.

Çizelge 1.4. Dünya fosil yakıtları mevcut rezervlerinin kullanılabilme süreleri [8].

Bölge	Petrol (yıl)	Doğal gaz (yıl)	Kömür (yıl)
Kuzey Amerika	18,9	12,7	247
Orta ve Güney Amerika	41,4	76,1	298
Avrupa	29,2	101,6	561
Afrika ve Ortadoğu	118,2	> 100	300
Asya ve Avustralya	17,6	49,7	169
Toplam Dünya	43,0	66,4	235

Türkiye'de de güngeçtikçe artan enerji talepleri, bu alanda uzun vadeli, planlı ve bilimsel çalışmalar yapmayı gerektirmektedir. Bu amaçla mevcutlar dışında yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde çalışmaların yoğun olarak yapılması gereğini gündeme getirmektedir. Enerji kaynaklarımızın 1996 yılı belirlemelerine göre rezerv ve potansiyelleri Çizelge 1.5.'de verilmiştir.

Çizelge 1.5. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervleri [7]

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taş kömürü (milyon ton)	428	449	249	1126
Linyit (milyon ton)				
Elbistan	3357			3357
Diğer	3982	626	110	4718
Toplam	7339	626	110	8075
Asfaltit	45	29	8	82
Bitümlüler	555	1086		1641
Hidrolik (MW/yıl)	35045			35045
Ham petrol (milyon ton)	48,4			48,4
Doğal gaz (milyar m ³)	8,8			8,8
Nükleer kaynaklar (ton)				
Tabii Uranyum	9129			9129
Toryum	380000			380000
Jeotermal (MW/yıl)				
Elektrik	200		4300	4500
Termal	2250		28850	31100
Güneş Elektrik				8,8
Isı				26,4

Çizelge 1.6'ya bakıldığında Türkiye enerji gereksiniminin ancak 1/3'ünü üretmekte, geri kalanını ise ithal etmektedir. Enerji rezervlerinin sınırlı olduğu ülkemiz, yeni yatırımlar yapılmadığı takdirde, yakın bir gelecekte enerji kriziyle karşı karşıyadır. Türkiye gibi kişi başına enerji tüketimi düşük, enerji talep artışı yüksek olan ve gelişmekte olan ülkelerin, gelişmiş ülkeler seviyesine çıkabilmesi

için, en verimli şekilde enerji üretmeleri ve ürettikleri enerjiden en fazla geliri sağlamaları şarttır.

Çizelge 1.6. Türkiye’de birincil enerji kaynakları üretimi ve tüketimi [7].

Kaynaklar	Üretim (Bin Tep)	Üretim %	Tüketim (Bin Tep)	Tüketim (%)
Taş kömürü	1382	5,1	5560	10
Linyit	10876	40,5	12351	18,2
Asfaltit	15	0,1	15	0,9
Petrol	3675	13,7	30939	45,5
Doğal gaz	187	0,7	7186	10,6
Hidrolik	3481	12,9	3481	3,1
Jeotermal				
Elektrik	72	0,3	72	0,1
Isı	90	0,3	90	0,1
Güneş	64	0,2	64	0,1
Odun	5512	20,5	5512	8,1
Hayvan ve bitki atığı	1533	5,7	1533	2,3
Toplam	26887	100	68035	100

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının, çevre kirliliği yaratmaması, taşıma sorunun olmaması, kaynak sıkıntısı yaratmaması en önemli özelliğidir. Bu kaynaklar şöyle sıralanabilir: Güneş enerjisi, biyokütle, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen enerjisidir.

Tarih boyunca, biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Her türlü orman ve tarımsal atıklar, evsel atıkları, hayvansal atıklar, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, yüzyıldan daha kısa bir sürede kendini yenileyebilir. Fosil yakıtlar için bir alternatif oluşturmaktadır [5].

Çizelge 1.7. Dünyada biyokütle kullanımı [8]

Ülke	1990 Nüfusu (Milyon)	Yüzölçümü (Mha)	Toplam Enerji Kullanımı (MTEP)	Biyokütle Kullanımı (MTEP)		
				BUN	WEC	UN
Kuzey Amerika	276	1833	2277	96	57	
Batı Avrupa	454	355	1379	32	30	
Doğu Avrupa	389	2342	1637	44	40	
Japonya +Avustralya	144	827	503	1	11	
Sanayileşmiş Ülkeler Toplamı	1263	5357	5796	173	138	132
Latin Amerika	448	2016	417	88	171	
Ortadoğu+Kuzey Afrika	271	1190	294	15	21	
OrtaAfrika	501	363	291	180	146	
Pasifik+Güney Doğu Asya	1663	1281	1091	331	363	
Güney Asya	1146	752	498	296	212	
Gelişmekte Olan Ülkeler Toplamı	4029	7602	2591	910	913	165
TOPLAM DÜNYA	5292	12959	8387	1083	1051	880

Çizelge 1.7’de dünyada biyokütle kullanımı verilmiştir. Biyokütlenin endüstrileşmiş ülkelerdeki birincil enerji tüketimindeki payı genel olarak % 3’ün altında ise de bazı ülkeler biyokütle kaynağını önemli ölçüde kullanmaya başlamışlardır. Örneğin, ABD’de toplam enerjinin % 4’ü, İsveç’de % 9’u, Finlandiya’da % 15’dir. 1990 yılında dünyanın birincil enerji gereksinmesinin % 12’si bu kaynaktan sağlanmıştır. Ülkeler bazında kullanılan enerjilerin, Nepal’de % 95’i, Kenya’da % 75’i, Hindistan’da % 50’si, Çin’de % 33’ü, Brezilya’da ise % 25’ini bu kaynaktan sağlamaktadır [9].

Ülkemizde toplam birincil enerji tüketiminin % 9’u odun ve % 6’sı tezekten sağlanmaktadır. Tarım ve hayvancılığın önemli bir uğraş alanı olduğu ülkemiz, hayvan atıkları yönünden zengin bir potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların % 25-30’u gübre, % 20-25’i tezek üretiminde kullanılmakta, geri kalanı ise değerlendirilememektedir. Ayrıca hayvan gübresinden her yıl 2.8-3.9 milyar/m³ biyogaz elde edilmesi olası olup, bu 2-2.8 milyar/ton taş kömürüne eşdeğerdir [9].

Türkiye’nin zengin tarım potansiyeli ve özellikle tanımlanan GAP projesi ile 1.6 milyon hektar kurak arazinin sulanarak tarıma kazandırılabilir olması ile sadece yağlı tohum üretiminin % 73 oranında artacak olması düşünüldüğünde; bitkisel yağların alternatif yakıtların ve organik kimyasalların üretiminde ülkemiz için önemli bir kaynak olduğu görülmektedir [10].

Bu çalışmada kullanılan pamuk çiğidi pres küspesi, Adana’da bulunan bir pamuk yağı fabrikasından alınmıştır. Ülkemizde yatakları bol bulunan ve endüstride kullanılan zeolitlerle statik, azotlu ve buharlı ortamlarda katalitik piroliz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin kromatografik ve spektroskopik analizi yapılmıştır.

2. YENİ VE YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Hızla artan nüfusun , teknolojik yeniliklere bağlı olarak gelişen endüstrinin, enerji gereksinimi karşısında, konvansiyonel enerji kaynaklarının yerine geçebilecek yeni ve yenilenebilir doğal kaynakların araştırılması, bulunması ve bunlardan ekonomik biçimde yararlanılması konusunda dünyada ve ülkemizde önemli çalışmalar yapılmaktadır. Araştırmacıların yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgisini en önemli nedenlerinden birisi de bunların çevre kirliliği yaratmamasıdır. Çevreyi kirletmeyen yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi ve biyokütle enerjisidir [11].

Güneş enerjisi; bilinen en eski enerji kaynaklarından olup, kütlenin enerjiye çevrildiği, dünyamıza ve diğer gezegenlere sonsuz enerji kaynağı veren yenilenebilir ve çevre kirliliği yaratmayan enerji kaynağıdır. Her yıl dünya atmosferinden yaklaşık 7×10^{14} MWh'lik güneş enerjisi geçmektedir. Güneş enerjisinin çok az bölümü dünyaya ulaşır ve bu değer dünyanın yıllık enerji üretiminin 2.000 katından fazla olmasına karşılık kullanım alanı kısıtlıdır [11].

Güneş kolektörleri güneş enerjisinin kullanımında oldukça önemli yer tutar. Günümüzde güneş enerjisi uygulamalarına yemek pişirme, yüzme havuzlarının ısıtılması, soğutma, proses ısısı sağlama gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ancak güneş enerjisi uygulamalarının en yaygın ve ekonomik olanı sıcak su sistemleridir [12,13,14].

36-42° kuzey enlemleri arasında bulunan ülkemiz güneş kuşağı içeresindedir. Türkiye'nin yıllık güneşlenme süresi 2609 saattir. Bölgelere göre güneşlenme süresi 3016 saat ile 1966 saat arasında değişmektedir. Türkiye üzerine yılda düşen güneş enerjisi 977×10^{12} kWh kadardır. Bu 111.5×10^6 MW güce eşdeğer olup, elektrik santrallerimizin 5268 katıdır [15].

Rüzgâr enerjisi; enerji tüketimini karşılamak amacıyla kullanılacak alternatif enerji kaynaklarından. Rüzgâr, serbestçe kullanılabilmesi, sınırsız olması ve diğer ülkelere bağımlılık yaratmaması itibarıyla gözardı edilmemesi

gereken bir kaynaktır. Çevresel etkileri göz önüne alındığında ise baca gazı emisyonları, kül, asit yağmurları, küresel ısınma ve tehlikeli atık gibi sorunların bulunmadığı görünmektedir [15].

Dünya oldukça büyük bir rüzgâr enerjisi potansiyeline sahiptir. 1994'de 3700 MW olan rüzgârdan enerji elde etme kapasitesi, 1995'te 4900 MW'ye çıkmıştır. 1990'dan 1996 başına kadar toplam kurulu güç kapasitesi % 150 artmıştır. Avrupa rüzgâr enerjisi endüstrisi halen büyük bir gelişme içerisinde. 1992'de 860 MW'lık kurulu kapasite ile, 1995 sonunda 2500 MW artmıştır. Avrupa Topluluğu'nun 2030 yılına kadar elektrik enerjisi gereksiniminin en az % 10'unun rüzgârdan karşılanabileceği bulunmuştur [16,17]. Avrupada kurulu rüzgür gücü açısından birinci sırayı Almanya almakta, ardından Danimarka, Hollanda, İngiltere, İspanya, İsveç, Yunanistan ve İtalya gelmektedir. Ülkemizde ise Marmara, Ege ve Güneydoğu Anadolu bölgeleri rüzgâr enerjisi yönünden umut verici bölgelerdir [18].

Jeotermal enerji; yer kabuğunun derinliklerinden kaynaklanan yenilenebilir ve temiz bir ısı enerji kaynağıdır. Jeotermal enerji günümüzde ekonomik olarak, enerji-dönüşüm teknolojileri ile elektrik üretiminde veya doğrudan ısıtmacılıkta, kağıt, dokuma, kerestecilik ve ağaç kaplama endüstrilerinde kullanılır [19,20].

Türkiye'de 40 °C nin üzerinde jeotermal akışkan içeren 140 adet jeotermal saha bulunmaktadır. Bunlardan Aydın-Germencik (200-232°C), Denizli-Kızıldere (200-212 °C), Çanakkale-Tuzla (173 °C), Aydın-Salavatlı (171 °C) elektrik üretimine uygun, diğerleri ise merkezi ısıtmaya uygundur. Türkiye'deki jeotermal enerji tüketiminin % 87'si ısıtma amaçlı olmaktadır [21]. Ülkemizde bugüne kadar yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre potansiyel elektrik üretiminde 200 MWe, şehir ve seraların ısıtılmasında ise 2250 MWt civarındadır ve jeotermal potansiyelin % 70'i Marmara Bölgesi'ndedir. Yer kabuğunun sahip olduğu ısı enerjisi 8×10^{30} joule olarak hesaplanmıştır. Ancak bu enerjinin çok az bir kısmı ekonomik olarak işletilebilmektedir. Mevcut rezervlerin işletilmesi halinde 12 milyar ton petrol eşdeğeri önümüzdeki 10-20 yıl içinde kazanabilecektir [22].

Dünya’da 1992 yılı verilerine göre jeotermal enerjiden, santraller aracılığı ile üretilen elektrik miktarı 6275.3 MW’ dır. Bu enerjinin ısıtma amaçlı doğrudan kullanım miktarı ise 13044 MWt dir. Jeotermal enerji, dünyada tüketilen toplam enerjinin sadece % 2 sine karşılıktır [20].

Hidrolik enerjisi, su gücünden elde edilen bir enerji kaynağı olup, dünya enerji üretiminin yaklaşık olarak % 21 karşılamaktadır [11].

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde yer alan ve ticari anlamda en az maliyetle değerlendirme olanağına sahip olan hidrolik enerji için dünya genelinde 14000TWh’lik hidrolik kapasitesi olduğu Avrupa ve Kuzey Amerika’da bu kapasitenin % 60 civarında bir bölümünü kullanmaktadır. Ülkemizde ise 1996 yılı sonu itibariyle 124 milyar Kwh/yıl olan hidrolik potansiyelin şu anda mevcut bulunan santraller ile 36 milyar Kwh (% 29) luk kısmı değerlendirilmiştir. 1996 yılında hidrolik enerji üretimi 40,5 milyar Kwh olarak gerçekleşmiştir [23].

Hidrojen enerjisi; birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerle üretilen yapay bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Kullanılan hammaddeler ise su, fosil yakıtlar, biyokütle materyalidir.

Bugün dünyada $500-600 \times 10^9 \text{ m}^3$ hidrojen fosil yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır. Ancak yakıt hidrojenin temelde sudan, yenilenebilir enerjilerle üretilmesi istenmektedir. Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ya da tankerlerle taşınabilmektedir.

Ülkemizin hidrojen üretimi açısından bir şansı, uzun bir kıyı şeridi olan Karadeniz’in tabanında kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunmasıdır. Karadenizi’in suyunun %90’ ı anaerobiktir ve hidrojen sülfür içermektedir. Karadeniz bölgesi için düşünülen mega proje, hidrojen sülfürlü suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi ve bu hidrojenin depolanıp dağıtılmasıdır [18].

Biyokütle enerjisi; yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürülerek oluşan biyokütle ve buna bağlı olarak organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanır.

Gelecek yüzyılın ortalarında dünya nüfusunun % 90' ının gelişmekte olan ülkelerde yaşamaya başlayacağı varsayımı ile biyokütle enerjisi büyük bir olasılıkla önemli bir enerji kaynağı olarak yerini koruyacaktır. Bunun yanısıra biyokütle yakıtların atmosferik karbondioksit kirlenmesi etkisinin az olmasından dolayı bir çok endüstrileşmiş ülke, biyokütle enerji üretimini artırabilmek için planlar yapmaktadır.

Karbondioksitin fiziksel özellikleri çevre kirliliği ile yakından ilgilidir. CO₂ görünür ışık için geçirgen fakat kızılötesi ışık için geçirgen değildir. Güneşten gelen görünür ve UV ışınları, atmosferdeki CO₂ tabakasından kolaylıkla geçerek yeryüzüne ulaşır. Dünya yüzeyine ulaşan bu ışınlar yeryüzüne çarptıktan sonra ısı enerjisi olarak döner. Burada oluşan ısıyı CO₂ kızılötesi ışınlar olarak soğurmakta ve dünyanın yüzeyine geri yansıtmakta, böylece dünyanın sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Bu olay ise sera etkisi olarak bilinmektedir [24,25,26].

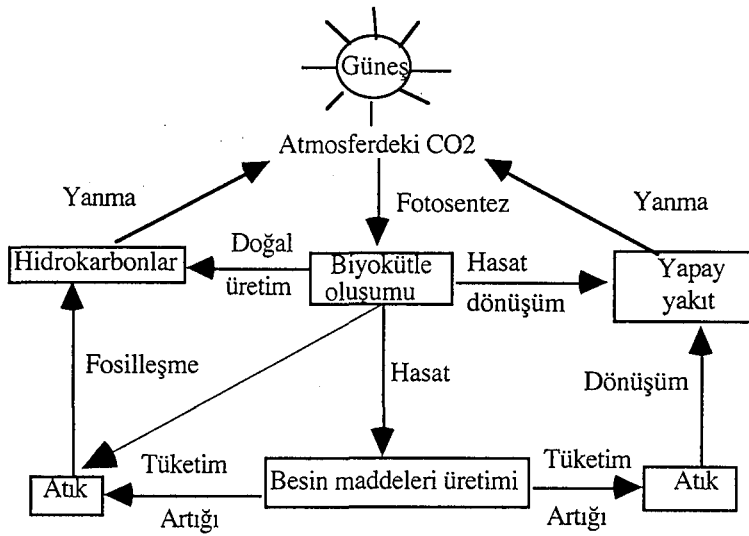
Biyokütlenin yenilenebilir olması, her yerde yetiştirilebilmesi, kolaylıkla depolanabilmesi gibi olumlulukları özellikle kırsal alanlarda sosyo ekonomik gelişmelere yardımcı olmaktadır. Günümüzde biyokütle özellikle endüstride çok yaygın kullanılmaktadır. Bu amaçla biyokütleden elektrik, kimyasal hammaddeler ve sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir [27].

1973 enerji krizinden sonra enerji elde etmek amacıyla yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir.

3.BİYOKÜTLE

Biyokütle, Yunanca yaşam anlamına gelen bios'dan türetilen bio ve kütle anlamına gelen mass sözcüklerinden oluşan bir terimdir. Yüzyıllık periyottan daha kısa bir zamanda yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik madde, biyokütleden sağlanır [28].

Geleneksel yakıtlarda olduğu gibi biyokütlerdeki enerji, organik moleküllerin içerdiği hidrojen ve karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan kimyasal enerjidir. Şekil 1'de biyokütleden enerji eldesi gösterilmiştir [28].

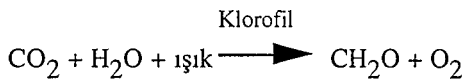


Şekil 3.1. Biyokütleden enerji eldesi [29]

Terminolojide geçen “yenilenebilir karbon kaynakları” diye adlandırılan genel ifade yanıltıcıdır. Çünkü karbon dünyada sürekli değişim halindedir. Karbon sirkülasyonunda, pekçok tersinir ve tersinmez reaksiyon sonucu her tip karbon oluşabilir. Bir yerde bir kaç milyon yıl beklenirse, ancak petrol ve doğal gaz yatakları kendi doğal süreciyle oluşabilir. Bu durum sağlanamayacağı için, sabit

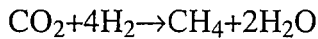
karbon içeren biyokütle ve organik atıklar, sürekli olarak kendi kendilerini belli zaman aralıklarıyla yenileyerek, büyük miktarda enerji sağlarlar [29].

Fotosentez, güneş enerjisinin kullanıldığı biyokütleyi oluşturan ilk basamaktır. Burada karbon ve hidrojenin kaynağı sırasıyla CO₂ ve H₂O'dur. Bu başlangıç maddelerinin tümü aslında yanma ürünleridir, geleneksel bir enerji kaynağı değildir. Birincil organik ürün karbonhidrattır ve aşağıdaki reaksiyonda CH₂O olarak gösterilmektedir [30].



Yukarıda sabit karbonun her molüne karşılık 470 kJ'lük enerji absorbe edilir. Suyu gelen O₂ dışarıya atılır. Klorofil, katalizör görevi görmektedir. Fotosentezin moleküler mekanizmasıyla ilgili pekçok soru cevaplandırılmamaktadır [28].

Enerji biyokütlenin hidrojen kaynağı olarak kullanılmasıyla da sağlanabilir. CO₂ ile elementel haldeki hidrojenin indirgenmesi sonucu da metan elde edilir. Oluşan metanın her bir gramı başına -165 kJ'lük enerji açığa çıkar [30].



3.1. Biyokütlenin İçeriği ve Kimyasal Özellikleri

Fotosentez prosesi ile oksitlenebilen organik maddeler sonucunda oluşan biyokütle genellikle lignin ve karbonhidratlardır. Bütün karbonhidratlarda sakkarit bulunur ve karbonhidratlar ya şekerdir ya da şekerlerin polimeridir [30].

Şekerin biyokütle polimeri dönüşümündeki en önemli özelliği fermente olabilmesidir. Fermente olabilen şekerler; D-glikoz, D-mannoz, D-fruktoz, D-galaktoz ve maltozdur. Diğer şekerler hidroliz yoluyla genellikle bir enzim veya asit varlığında fermente edilebilir ve şekere dönüştürülebilirler [30].

Diğer karbonhidratlar, bitkinin kendisinde bulunan selüloz, nişasta ve hemiselülozdur. Bunlar bir tür şeker polimeridir ve polisakkaritler olarak adlandırılırlar [30].

Selüloz kara bitkilerinin hücre duvarının ana bileşiminde bulunan lifli polisakkarittir. Odun, hint keneviri ve samanda doğal halinde bol miktarda bulunmaktadır [30].

Nişasta bitkilerin tohum, kök, gövde gibi depolama organlarında birikebilen toz polisakkarittir. Nişasta, mısır, pirinç ve patatesin önemli bileşenidir. Bunlar % 10-20 suda çözünebilir a-amiloz ve % 80-90 suda çözünemeyen amilopektin içerirler [30].

Hemiselülozlar, selülozun birleşmesiyle oluşan polisakkaritlerdir. Hemiselülozlar amorf yapıda, daha düşük kütleye sahiptirler ve selülozdan bu sayede ayırt edilirler [30].

Biyokütlenin önemli bileşenlerinden biride lignindir. Lignin bir karbonhidrat değildir, fakat alifatik zincirlerle bağlanmış benzen halkalarının polimerleşmiş halidir. Hemiselüloza benzer, amorfudur ve selülozdan daha iyi çözünür [30].

Biyokütlenin çok değişik türleri bulunmaktadır. Enerji içeriklerine göre toprak ve su bazlı biyokütle (odun, yeşil bitkiler v.s.) ve atıklar (gübre, kanalizasyon, taşra v.s.) karşılaştırıldıklarında içerdikleri, bitümlü kömür ve turba esas alınır. Nem içerikleri ise ağaçlarda % 5 iken kanalizasyon atıklarında % 97 'dir. Kül içeriği ağaç için % 0.5'dir. Kuru temelde, toplam organik madde ve elementel H ve C içeriği; kül nem içeriğine göre pek fazla değişmez. Saf selüloz, birincil fotosentetik ürün, % 44.4 oranında C içerir [30].

Organik bileşikler biyokütlenin türüne bağlıdır. Selüloz ve a-selüloz başlıca bileşendir. Örneğin ağaçlarda selüloz oranı kuru temelde % 40 - 50 arasındadır [30].

Yağ ve protein içeriği karbonhidratlı bileşiklere göre daha az orandadır. Yağlı bileşenler en az yüzdededir. Proteinler, yağ yüzdesinden fazla, karbonhidrat yüzdesinden düşüktür. Yeşillikler için protein içeriği kuvvetli bir şekilde bitkinin büyüme koşullarına ve gübreleme metodlarına bağlıdır [30].

Her bileşenin C içeriği ve kimyasal yapısı farklı olmasından dolayı, her bir türün ısıl değeri birbirinden farklıdır. Monosakkaritlerde, C içeriği düştükçe, oksidasyon değeri yükselir ve ısıl değer düşer. Yani C içeriği yükseldikçe,

oksidasyon değeri düşer, yapı daha çok hidrokarbonlaşır ve ısıl değer yükselir. Yağlı bileşikler en fazla ısıl değere sahiptir. Tüm biyokütle çeşitlerinde baskın bileşen olan selülozun ısıl değeri yüksektir. Yağ üreten bitkilerde enerji içeriği çok yüksektir ve ısıl değeri HC'lerinkine yaklaşır. İnorganik bileşenlerin ısıl değere hiç bir katkısı yoktur. Biyokütle içinde yüksek miktarda bulunması ısıl değeri etkiler [30].

3.2 Biyokütlenin Kaynakları

Enerji ve organik kimyasallar üretmek amacıyla kullanılabilen biyokütle kaynakları bitkisel, hayvansal, endüstriyel ve kentsel atıklara bağlıdır.

Enerji için biyokütlenin kullanımı dört ana grupta incelenebilir:

1. Odun yakıtları: Odun ve odun ürünlerinden türetilmiş tüm enerji kaynaklarını kapsamaktadır. Önemli birincil biyoyakıttır. Genellikle odunsu biyokütlelerden elde edilirler ve kırsal kesimlerde çok fazla kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte fırın ve tuğla işletmeleri, kiremit fabrikaları gibi küçük ölçekli endüstrilerde de tüketilmektedir [31].

2. Tarım kaynaklı atıklar : Ekinin işlenmesi ve ekilmesi sırasında oluşan tüm atıklardır. Bunlara pirinç kabukları, tahıl sapları ve küspe örnek olarak verilebilir. Ekin atıklarının yakıt olarak kullanılmasında bazı önemli sınırlamalar vardır. Atıklar genelde çok yer kaplarlar, bu sebepten dolayı uzağa taşınması zordur. Tarımsal alanlardan biyokütlenin büyük miktarının uzaklaştırılması, tarımsal üretkenlikte azalmaya ve toprağın besin kaybına neden olmaktadır. Yakıt için tarımsal atıkların kullanımındaki bir diğer sorunda sezonluk olmasıdır. Atıklar yıl boyunca belli zamanlarda sağlanabilir ve diğer zamanlarda kullanılmak istendiğinde büyük ölçekli depolar gerektirir [31,32].

3. Hayvansal atıklar: Hayvan gübrelidir. İnek, kümes hayvanları gübresi örnek olarak verilebilir. Hayvan gübresi kurutulduğunda enerji içeriği, odunun içeriğine benzer. Bu enerji anaerobik bozunma ile biyogaza dönüşümüyle veya direkt yanma ile açığa çıkmaktadır.

4. Yakıt bitkileri : Tüm bitkiler, ağaçlar dahil olmak üzere enerji için yetiştirilirler. Şeker kamışı ve cassavanın alkol elde etmek için yetiştirilmesi örnek olarak verilebilir.

Endüstriyel atıklar; işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucu oluşan atıklardır. Bunlar; seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton, plastik, tekstil gibi atıklardır. Yıllık üretilen endüstriyel atıkların miktarı 150 milyon ton olup, organik madde atıkları, petrokimyasal atıklar gibi organik madde üreten endüstri atıkları, toplam atıkların % 76'sını oluşturmaktadır [33].

Biyokütle kaynaklarını şu şekilde sınıflandırabiliriz:

1. Ağaç ve odun biyokütlesi
2. Ot biyokütlesi
3. Hayvansal atıklar
4. Yiyecek ve besin taneleri
5. Küspe
6. Endüstriyel atıklar
7. Evsel atıklar
8. Sap atıkları
9. Enerji bitkileri
10. Su bitkileri

Evsel atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecekler, giyecekler v.b. atıklardan ve kanalizasyon atıklarından oluşmaktadır. ABD'de kentsel ve endüstri atıkları yaklaşık 160 milyon tondur. Atığın bileşimi ise yaklaşık % 30 kağıt, % 20 yanmayan atık (cam, Fe, Al, inertler), %20 şantiye atıkları, % 17 yiyecek atıkları, % 4 plastik ve % 9 diğerleri olarak belirlenmiştir. Elektrik ve buhar üretiminde bu atıklar kullanılmaktadır. % 80'lere varan organik içerikleri taşıyıp, kömürden daha düşük kükürt ve kül içerirler [30].

Kanalizasyon atıklarında bulunan organik katı süzülerek suyundan ayrıldıktan sonra bileşimce % 50 karbonhidratlar, % 40 azotlu maddeler ve % 10 yağ içermektedir.

Su bitkileri, suyun besince zengin olduğu özellikle ılık, güneşli bölgelerde yetişirler. Bunları toplamak ve sularını gidermek oldukça zordur [30].

3.3. Pazar Payı ve Enerji Potansiyeli

3.3.1. Türkiye’de Biyokütle

Birincil enerji kaynakları açısından Türkiye’nin enerji bütçesine bakıldığında, son on yıldır hemen hemen sabitleşmiş verilerle yılda 18 milyon ton odun ile 11 milyon ton bitki ve hayvan artığının üretilip tüketildiği görülmektedir. Söz konusu tüketim için ormanlar üretim kapasitesinin iki katı zorlanarak, önemli bir tarımsal girdi olan hayvan gübresi de yakılarak yok edilmektedir. Geçmişten beri süren, bu klasik ve ilkel biyokütle kullanımı, dünya ortalaması altında enerji tüketen Türkiye’nin enerji sektörünün yeterince gelişmediğinin ve yetersizliğinin bir başka kanıtıdır. 1994’ün kesin ve 1995’in geçici verilerine göre yerli enerji üretiminin % 29’u odun ve % 9’u tezekten sağlanmakta, toplam birincil enerji tüketiminin ise % 9’u odun ve % 4’ü tezekten karşılanmaktadır. Odun ve tezekten ya da bir başka deyişle klasik biyokütleden sağlanan toplam enerji 350 PJ düzeydedir [9].

Ülkemiz biyokütle potansiyeli bakımından oldukça zengindir. 1984 yılı verilerine göre hayvansal, bitkisel ve kentsel atıklardan elde edilebilecek enerjinin 17.2 Mt petrole eşdeğer olduğu hesaplanmıştır [9].

Tarım ve hayvancılığın önemli bir uğraş alanı olduğu ülkemiz, hayvan atıkları yönünden de zengin bir potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların % 25-30’u gübre, % 20-25’i tezek üretiminde kullanılmakta, geri kalanı ise değerlendirilememektedir. Ayrıca hayvan gübresinden her yıl 2.8-3.9 milyar/m³ biyogaz elde edilmesi olası olup, bu 2-2.8 milyar/ton taş kömürüne eşdeğerdir [9].

Türkiye’de koşulların uygun olması nedeniyle, odun ve tezeğe bağlı klasik biyokütle kullanımı yerine, diğer yenilenebilir kaynakların kullanımına geçilmesi gereklidir. Yerli enerji üretimi içinde; enerji amaçlı ormanlara, enerji tarımı ürünlerine ve diğer tarımsal yan ürünlere dayalı modern biyokütle üretimi tekniklerinden yararlanılmalıdır. 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı Genel Enerji Özel

İhtisas Komisyonu Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Grubu Raporu'nda klasik kullanımdan başka, 1995 yılında 15.3 PJ'luk, 2000 yılında 87.9 PJ'luk, 2005 yılında 98.9 PJ'luk ve 2010 yılında 110 PJ'luk modern biyokütle enerjisi üretiminin hedeflenmesi önerilmiştir [9].

3.3.2. Dünya'da Biyokütle

Atıklardan elde edilen enerjinin potansiyelinin değerlendirilmesi, toplam atık miktarı ve içeriğine bağlıdır. 1976 yılında ABD'de katı atıklar, hayvansal ve belediye atıkları, sentetik doğal gaz ve petrol üretimi için kullanılmıştır. Ancak enerji ihtiyacının % 2.9 gibi küçük bir kısmı karşılanmıştır [9].

Amerikan pazarına yenilenebilir enerjinin girmesinin pek çok nedeni vardır: ihtiyaç, performans, tüm stokların kullanılabilirliği, hükümet teşviki, fiyat, sentetik yakıt olarak doğal fosil yakıtların yerine kullanılabilirliği sayılabilir. Yapılan tahminler göstermektedir ki 2000'li yıllarda ve sonrasında biyokütle pazar payını katlayarak yükseltecektir [9].

Güneş enerjisinin yeryüzüne ulaşan miktarı yaklaşık 100 Watt/m² dir. Ancak bunun % 5.5'den daha az bir kısmı biyokütleyle dönüşmektedir. Dünya üzerinde bitkilerin fotosentez yoluyla oluşturdukları C miktarının yıllık 2×10^{11} ton dolayında olduğu varsayılmaktadır. Teorik olarak, bu enerjinin kaynağı dünya nüfusunun enerji gereksinmesinin 10 ve besin gereksinmesinin 100 katını karşılayabilecek değerdedir. Avrupa ülkeleri 2000 yılına kadar, yıllık yaklaşık 3.78×10^9 GJ'lük kullanılabilir enerjiye dönüşebilecek biyokütleyle sahiptir [9].

Ormancılık, ağaç endüstrisi artıkları, hayvansal gübreler, bitki artıkları, kara tipi enerji bitkileri ve su bitkileri niteliğindeki biyokütle ile 2010 yılı için hedeflenen enerji üretimi minimum ve maksimum sınırlar olarak ABD'de 2860-5020 TWh, Japonya'da 109-207 TWh, Almanya'da 135-256 TWh, İngiltere'de 81-157 TWh, Avustralya'da 148-254 TWh ve İsveç'de 101-213 TWh sınırları arasındadır. Japonya ve İsveç'de en büyük payı orman ve ağaç endüstrisi alırken, diğer ülkelerde en büyük pay enerji bitkilerine aittir. Biyokütle kaynakları arasında, enerji bitkilerinin payının ABD'de % 66-70, Almanya'da % 39-44, İngiltere'de % 64-68 ve Avustralya'da % 49-54 olacağı kestirilmektedir [9].

4. KATALİZÖRLER

Katalizör, reaksiyonun hızını etkileyip, reaksiyondan kimyasal değişime uğramadan çıkan maddedir. Kimyasal olarak reaksiyonun mekanizmasını değiştirir. Katalitik süreçler, ABD’de üretimin 1/3’ünü oluşturmaktadır. Katalizörlerin kullanımı ve gelişimi, ürün verimi ve seçiciliği açısından önem taşır. Verim, harcanan reaktant başına elde edilen spesifik ürünün miktarıdır. Seçicilik ise, istenmeyen ürün başına oluşan istenen ürün miktarıdır. Katalizörler, bazı ürünlerin oluşumunu hızlandırırken, bazı ürünlerin oluşumunu da yavaşlatabilmektedir [34].

Katalitik reaksiyonlar, akışkan-katı ara yüzeyinde olmasından dolayı, bunu ancak geniş bir ara yüzey karşılayabilir. Pek çok katalizör, bu yüzden gözenekli bir yapıya sahiptir. Katı yüzeyin çok sayıda ince gözenekleri bulunur ve bu alan yüksek reaksiyon hızlarını gerektirir. Örneğin, silika alümina parçalama katalizörünün yüzey alanı $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dır. Bazen bu gözenekler o kadar küçük olur ki, yalnız küçük moleküllerin geçişine izin verirken, büyük moleküllerin geçişine izin vermezler. Bu tip gözenekli maddelere “moleküler elek” adı verilir. Bunlar genelde, kil, zeolit gibi doğal maddelerden türetildikleri gibi, yapay olarak kristalin alümina silikatları gibi sentetik zeolitlerde bulunmaktadır. Bunlar oldukça seçici katalizörlerdir. Gözenekleri değişik moleküllerin, aktif yüzeylerde bir dereceye kadar alıkonma sürelerini kontrol ederek, istenen moleküllerin reaksiyona girmelerini sağlarlar [34].

Bir katalitik reaksiyonda, en az bir ve genelde tüm reaktantlar katalizör yüzeyine tutunur. Buna “adsorpsiyon” denir [34].

Katalitik reaksiyonlar, katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Heterojen bir katalitik reaksiyon aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır :

1. Katı-gaz tabaka sınırında reaktant difüzyonu (dış difüzyon)
2. Reaktantların katalizör yüzeyinden gözeneklere difüzyonu (iç difüzyon)
3. Reaktantların aktif bölgelerde adsorpsiyonu
4. Aktif bölgelerde kimyasal reaksiyon

5. Ürünlerin desorpsiyonu

6. Ürünün difüzyonu

4.1. Zeolitlerin Tarihçesi

İlk zeolit minerali 1756 yılında İsveç’li mineralog Baron Cronstedt tarafından bulunmuştur. Bu kristaller, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca “Kaynayan Taş” anlamına gelen zeolit adını almıştır [35].

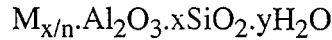
Zeolitlere, iki yüzyıl boyunca yalnız volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak bakılmış ve kristal analizi yapılmamıştır. Kristal yapıları X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesi sonucu yapılmıştır. Zeolitler üzerinde yapılan ilk deneysel çalışmalar, A. Domour tarafından 1857 yılında yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858’de E. Erchorn’un gerçekleştirdiği iyon değiştirme özelliklerinin incelenmesidir. G. Friedel, 1896 yılında dehidrate zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve bazı maddelerin adsorplandığı göstermiştir. 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli adsorpsiyonu ve gaz ayırımları için olağanüstü potansiyelleri ile endüstriyel kullanım alanları belirlenmiştir. Endüstriyel kullanımı geniş olan bu mineralin sentezi 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılmış aynı anda doğada da doğal zeolit aramalarını hızlandırılmıştır. Union Carbide Corporation jeologları tarafından 1958 yılında ticari olarak kullanılabilir tortul kayalar içinde ilk doğal zeolit bulunmuştur [35].

Zeolitler 1932 yılında McBain tarafından, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı “Molekül Elek” olarak adlandırılmıştır [35].

4.2. Zeolitlerin Kimyasal Bileşimi ve Yapısı

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerinin kristal yapıya sahip sulu aliminyum silikatları olarak tanımlanır. Adsorpsiyon özellikleri ilginç olan bu

kristallerin genel yapısal formülleri:



şeklindedir. Burada m, n değerlikli bir katyon (Na^+ , K^+ , Ca^{++} vb.) dur. Mol sayılarını gösteren x ve y ise zeolit türüne göre değişir [35].

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi, SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4; alüminyum +3 ve oksijen -2 değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliliği kalır ve başka bir silisyum iyonu (ya da alüminyum iyonu) ile birleşebilir. Bu şekilde dörtyüzlülerin uzayda zincirleme birleşmelerinden zeolitlerin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanallar içeren kristal yapısı oluşur [35].

Silisyum iyonunun yerine alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir artı yüke gereksinim duyulur. Bu ek artı yük, değişebilir katyonlarca (Na^+ , K^+ , Ca^{++}) sağlanır [35].

Bazı zeolitlerin yapıları dörtyüzlülerin oluşturduğu çok yüzlüler tarafından daha iyi tanımlanabilir. Bu çok yüzlülerin en önemlilerinden olan kesik kübik sekizyüzlülerden oluşan A ve X zeolitlerinin kristal yapılarıdır [35].

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir.

Endüstriyel önemi olan zeolitlerde 8,10 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 7 Å dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar, çünkü altı elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2,5 Å kadardır ve ancak su gibi

çok küçük moleküller bu pencereden geçebilir [35].

Bazı zeolitlerin kovuk sistemleri, pencerelerle birbirlerine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi ile daha iyi tanımlanabilir. Bu durumda kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri bir, iki ya da üç boyutta olabilir [35].

Zeolitlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı (y/x) zeolit tipine bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir. Zeolitlerin benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayıran en önemli özelliklerinden birisi de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği bir kaç boşluk vardır. Bu boşluklarda Na^+ , K^+ ve Ca^{++} su molekülleri ile çevrilir ve su molekülleri zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapılara bağlıdırlar. Genellikle kalsiyumlu zeolitler diğerlerinden daha fazla su içerirler [35].

Zeolitler ısıtıldıklarında, su moleküllerinin yapıdan değişiklik yapmadan, bir çok mineralde görülen aksine, belirli sıcaklıklarda, kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayrılır. Suyun yapıdan uzaklaşması sırasında, katyonlardan bazıları da dışarıya atılırlar. Yapıda elektrik dengesini korumak için bazı katyonlar kanalların çeperlerinde veya kanal yapılarındaki boşluklar içinde yer alırlar ve diğer katyonlar da her zaman yer değiştirebilirler. Su moleküllerinin ve katyonlardan bazılarının atılması kanallardaki tıkanıklıkların giderilmesini sağlar. Ancak tutulan katyonların özellikleri kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler [35].

4.3. Türkiye’de Doğal Zeolitler

Yurdumuzda ilk doğal zeolit oluşumları 1971 yılında Gölpaazarı-Göynük civarındaki analsim oluşumlarında bulunmuştur. Bunu Ankara’nın batısında bulunan analsim ve klinoptilolit yatakları izlemiştir. Ülkemizde genel olarak gözlenen zeolit türü daha çok analsim ve klinoptilolit olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır .

Türkiye’de detaylı etüdü yapılan tek zeolit rezervi Manisa-Gördes sahasıdır. Bu sahada 18 milyon ton görünür ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tesbit

edilmiştir. Yine Balıkesir-Bigadiç yöresinde ise Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları tesbit edilmiş olup kolayca işletilebilecek 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Türkiye genelinde doğal zeolit rezervinin 50 milyar ton civarında olduğu bildirilmiştir [35].

İç Batı ve Batı Anadolu'daki klinoptilolit rezervleri ciddi bir ekonomik değere sahiptir. Şabazit, eriyonit ve mordenit gibi kullanım potansiyelleri olan doğal zeolit minerallerinin istenen miktarlarda ve saflıklarda bulunmadığı için Ürgüp'teki rezervlerinin önemli bir ekonomik değer taşımadığı yapılan araştırmalarda bulunmuştur [37].

Çizelge 4.1. Türkiye'de tesbit edilmiş, endüstriyel önemi olan zeolit yatakları ve türleri [35]

Zeolit Yatağı	Zeolit türü
Balıkesir-Bigadiç	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Gediz- Hisarcık	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya Bölgesi (Tuzköy- Kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit ve Eriyonit

4.4. Zeolitlerin Uygulama Alanları

Zeolitler, endüstriyel olarak oldukça geniş ölçekte kullanılmaktadır. Aşağıdaki Çizelge 1.4.'de 1986 yılında yaklaşık olarak üretilen zeolit miktarının 500 000 tonu geçtiği görülmektedir. Zeolitler, deterjan üretiminde iyon değiştirici olarak, kurutma, hidrokarbonların fiziksel ayırımı gibi adsorpsiyon uygulamalarında, katalitik süreçlerde özellikle geniş çaplı kullanımları söz konusudur. Özellikle Y-tipi zeolit katalitik parçalamalarda kullanılmaktadır [35].

Çizelge 4.2 Zeolitlerin endüstriyel uygulamaları [35]

Uygulama Alanı	Tüketilen miktar (Ton/yıl)
İyon Değişirme	> 400 000
Adsorpsiyon	50 000
Katalitik süreçler	65 000
Petrokimyasal	350
Rafineriler, özellikli	2 500
Rafineriler, Y-tipi	62 000

Zeolitlerin endüstriyel potansiyel taşıyan en önemli üç özellikleri iyon değişirme, gazları ve sıvıları adsorplama ve reaksiyonları katalizleme yetenekleridir [35].

Fraksiyonlar	Katalitik süreçler	Zeolit kullanımı
Gaz	Parafin olefin aromatisasyonu (metanol) Oligomerizasyon Alkilleme	+
C4		
Hafif distilatlar	İzomerleştirme	+
C7		
Nafta	Hidro reforming	+
150 °C		
Orta distilatlar	Hidro vaks giderimi	+
370 °C		
Yağlama yağları	Vaks giderimi	+
Flash distilatlar	Katalitik parçalama Hidroparçalama	+
540 °C		
Atıklar	Kükürt giderimi Hidrojenle dönüştürme	+

Şekil 4.1. Ham petrol fraksiyonlarına uygulanan süreçlerde zeolit kullanımı [36]

Ham petrolün rafinasyonu, dünyanın her yanında bulunan çok sayıdaki rafinerilerde, günlük 40 milyon varil civarındadır. Elde edilen fraksiyonların iyileştirilmesi, saflaştırılması ürünün kalitesini arttırması açısından önemlidir. Şekil 4.1.'de bir petrol rafinerisinde zeolit kullanımı gösterilmiştir [36].

Zeolitlerde adsorpsiyona dayalı ayırma işlemi zeolit boyutuna ve zeolit yüzeyinin seçiciliğine bağlıdır. Aşağıdaki Çizelge 4.3.'de başlıca uygulama alanları verilmiştir [37].

Çizelge 4.3. Zeolitlerin kullanım alanlarının Özeti [37]

A- Adsorpsiyon Alanında	B-Kataliz Alanında
1. Eleme özelliğine dayanan ayırımlar 2. Seçiciliğe dayanan ayırımlar 3. Saflaştırma 4. Karışımların ayrılması 5. Kurutma 6. Soğutucular 7. Kriyosorption	1. Hidrokarbon dönüştürme 2. Alkilleme 3. Krating 4. Hidrokraking 5. İzomerizasyon 6. Hidrojenasyon ve dehidrojenasyon 7. Hidrodealkilasyon 8. Metanasyon 9. Şekil-seçici reformlama 10. Dehidrasyon 11. Metanolden benzin 12. Organik kataliz 13. Anorganik reaksiyonlar 14. H ₂ S oksidasyonu 15. NO indirgenmesi 16. CO oksidasyonu
C- İyon Değişimi Alanında	
1. NH ₄ giderme 2. Metal ayırımları su tasfiyesi 3. Radyoizotop giderme ve depolama 4. deterjan katkısı 5. Sentetik böbrek, diyaliz sıvısının rejenerasyonu 6. Su kültürü-NH ₄ giderme 7. İyon değiştirici gübre yapımı 8. Hayvan beslenmesi	

4.5. Katalitik Piroлиз

Sıvı yakıt üretimi için biyokütle, tükenmeyen bir potansiyele sahiptir.

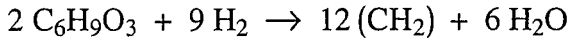
Fermentasyon, piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma gibi tüm yöntemlerin amacı, oksijence zengin olan biyokütlenin, oksijeninin uzaklaştırılması ve hidrojenle zenginleştirilerek sıvı ürün veriminin artırılmasıdır [38].

Weisz, Haag, Rodewald (1979) tarafından şekil seçici katalizör olan ZSM-5 kullanılarak, çeşitli biyokütle örneklerinin piroliziyle iyi kalitede benzin elde etmişler ve şu sonucu çıkarmışlardır; bu tip katalizörler, biyokütle moleküllerini yeniden yapılandırıp, daha düşük moleküllere dönüştürmektedirler. Ürünlerin çıkış büyüklüğü katalizörün moleküler şekil seçiciliği ile sınırlıdır. Bu demektir ki, kristalin iç boşluklarının büyüklüğü oldukça önem taşımaktadır [38].

Biyokütleden elde edilen oksijence zengin pirolitik sıvıların gerek benzin gerekse dizel yakıt olarak kullanılabilmesi için iyileştirilmeleri gereklidir. Oksijen miktarı yüksek olan bileşikler düşük ısıl enerjili olup, kararsız ve korozif özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bu tür bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. İyileştirme için iki yol söz konusudur. Bunlardan birincisi hidrojenle muamele, diğeri ise zeolit teknolojisi ile sıvı yakıt üretimidir. Böylelikle biyokütle içerisinde bulunan oksijen, su veya karbondioksit olarak atılır [39,40].

a) Hidrojenle zenginleştirme

Hidrojenle zenginleştirmede oksijen içeriği azaltılmakta ve yapıdaki oksijen su olarak ortamdan kısmende olsa uzaklaştırılmaktadır [41].



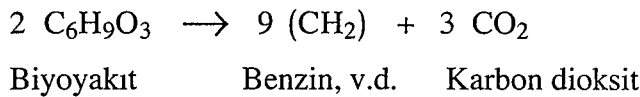
Biyoyakıt Hidrojen Benzin vd. Su

Piroliz ürünleri birincil fenolik ise hidrokarbon yakıtları üretilmek istendiğinde hidrojenle zenginleştirme yöntemiyle, oksijenin uzaklaştırılması zorunlu olmaktadır. Tek halkalı fenolik ve siklik ketonlar gibi az miktarda oksijen içeren biyokütle piroliz sıvıları, oksijen giderme ile saflaştırılarak, benzin ve dizelin kaynama noktası aralığındaki hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedirler. Daha ağır fraksiyonlar ise yüksek molekül ağırlıklı polisiklik aromatik bileşikler olup hidrojenle parçalama

işlemi zorunlu olmaktadır Hidrokraking sonucu, aromatik halka kısmi doygunluk kazanmaktadır [42].

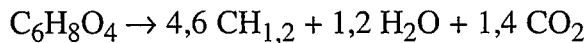
b) Zeolit katalizörü kullanımı

Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde düşük molekül ağırlıklı benzine eşdeğer sıvı hidrokarbonlar üretilmekte ve oksijen ortamdan CO₂ olarak uzaklaştırılmaktadır.

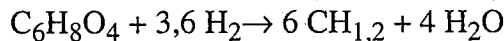


İkinci yöntem olan zeolit katalizörü kullanımı, pirolitik sıvıların dönüşümü için daha uygun olmaktadır. Gerçekten de, çok büyük miktarlarda oksijen içeren bileşikler HZSM-5 kullanılarak, sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedirler. Elde edilen tüm hidrokarbonlar benzine eşdeğerdir [40,41].

Zeolitle iyileştirmeyi, Mobil monofonksiyonel ZSM-5 katalizörüyle, metanolden benzin eldesinden gerçekleştirmiştir.



Maksimum stokiyometrik verim % 55'tir. Yüksek kalitede benzin (yüksek oktan sayısı) üretmek için zeolit bulunan ortama hidrojen gönderilebilir. Ürün içerisindeki BTX oranı arttığı gözlenmiştir. Bu elde edilen ürün kimyasal üretim için önemlidir[39].

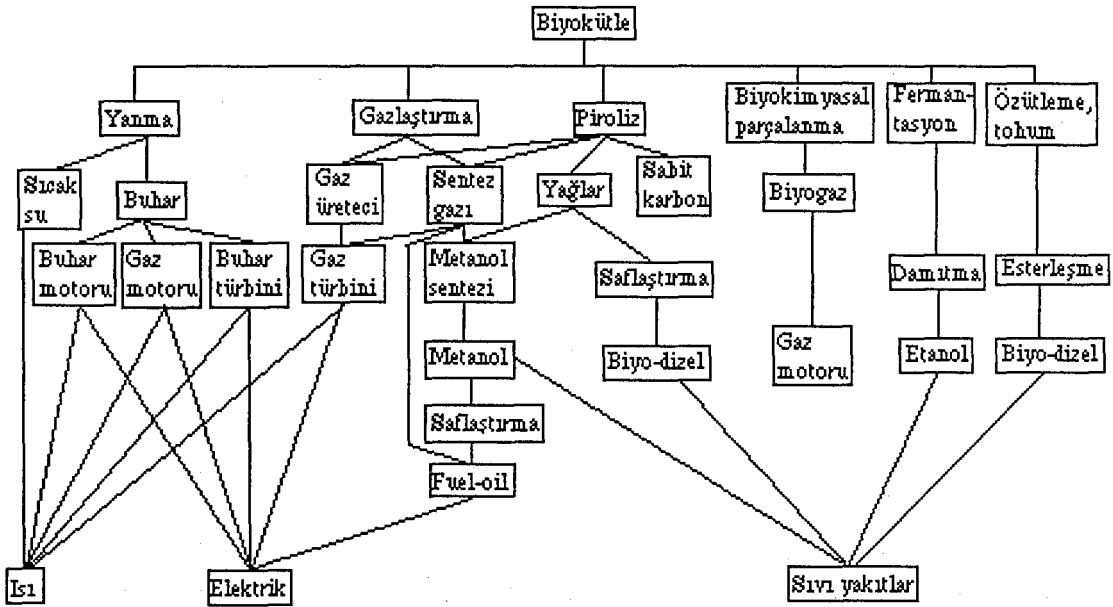


5. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütle enerji üretimi için kullanıldığında, önemli ölçüde sürekli yakıt kaynağı olarak kabul edilebilir. Biyokütle doğrudan yanma ile enerji eldesinde kullanılabileceği gibi, çeşitli dönüşüm prosesleri uygulanarak, fosil yakıtların yerine kullanılabilecek daha kullanışlı ve değerli katı, sıvı, gaz yakıtlara veya kimyasal endüstri için değeri yüksek ürünlere dönüştürülebilir [39].

Biyokütleyle uygulanan süreçler, fiziksel, biyolojikimyasal, kimyasal ve ısı süreçler olmak üzere dört grupta incelenmektedir.

Şekil 5.1' de biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri görülmektedir [40].



Şekil 5.1 Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri [40].

5.1. Isıl Süreçler

Biyokütleden elde edilecek yakıt ve enerji için ısıl süreçler, genellikle tersinmez tepkimelerle, ısı ve kimyasal enerjinin, tepkimeye giren maddelerden ürünlere aktarımını içermektedir. Isıl süreçler: yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere sınıflandırılabilir.

Isıl süreçlerinde elde edilen birincil ürünler, kullanılan dönüşüm süreçlerine bağlı olarak gaz, sıvı ve katı olabilir. Bunlar doğrudan doğruya kullanılabilirdiği gibi, bir başka kimyasal bileşiğe veya yakıtta çevrilerek de kullanılabilirler. Çizelge 5.1'de termokimyasal reaksiyonlar, Çizelge 5.2 'de termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları verilmiştir.

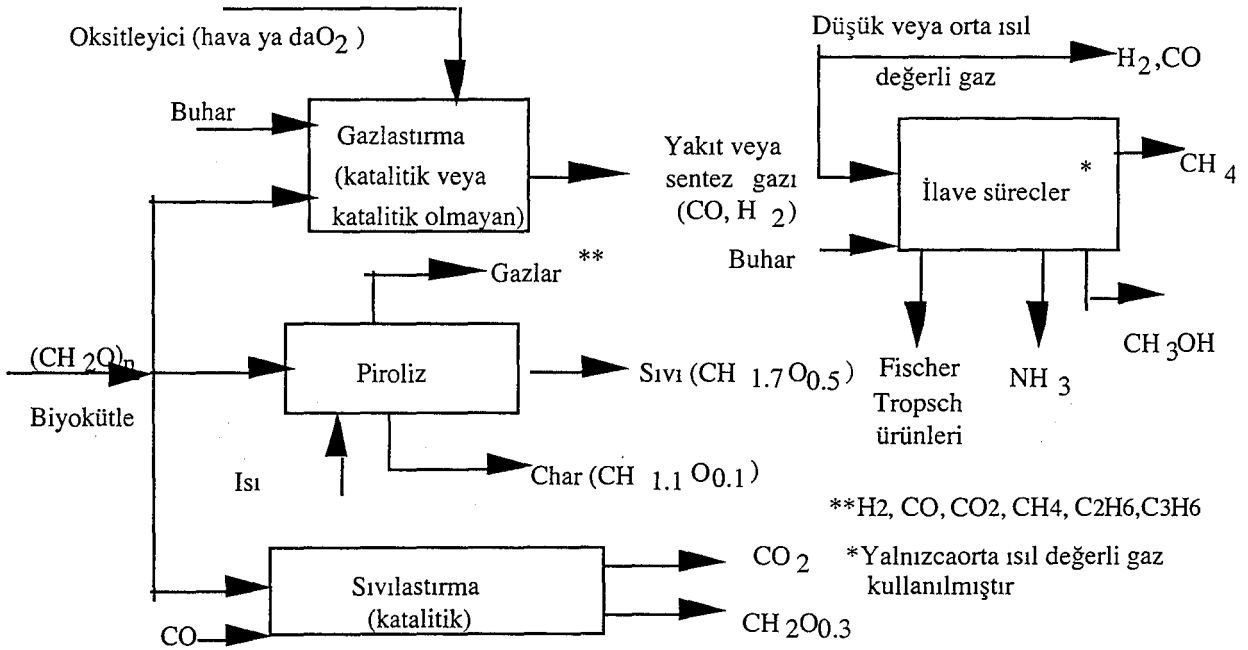
Çizelge 5.1. Termokimyasal reaksiyonlar [44].

Bölgeler	Reaksiyonlar	ΔH^a (Btu/ lb mol)	ΔH^a (kJ/kg mol)
Oksidasyon	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	+169,686	394
	$H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + H_2$ (buhar verilmesi durumunda)	+104,076	241
Gazlaştırma	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+38,466	89
	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+56,718	132
	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+74,970	174
	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-32,327	75
Piroliz	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ (sıvı)	-815	1,89
	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ (gaz)	+17,723	41
	$CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	+14,380	33
Kurutma	Yüzey nemi + ısı \rightarrow yüksekte orta molekül ağırlıklı organik sıvılar + katı ürün + $CH_4 + CO + H_2 + CO_2 + H_2O$		

Çizelge 5.2. Termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları [33]

Dönüşüm süreci	Birincil ürünler	Kullanım alanı
Piroliz	Sıvı, gaz, katı	Yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Gaz yakıt
Yanma	Isı	Isıtma
Karbonizasyon	Aktif Kömür	Adsorpsiyon
Biyolojik süreçler		
Anaerobik bozunma	Biyogaz	Yakıt gazı
Hidroliz	Etanol ve metanol	Kimyasal mad.

Tüm dönüşüm süreçlerinde farklı reaktör kullanılmakta ve farklı özelliklere sahip ürün elde edilmektedir. Şekil 5.2.'de biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel akışı verilmiştir.



Şekil 5.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel akışı [44].

5.1.1. Yanma

Tam yanma basitçe, beslemenin ve oksijenin CO₂, su ve ısıya hızlı bir kimyasal reaksiyon sonucu dönüşümüdür. Biyokütlenin yanma entalpisi açığa çıkan ısının bir fonksiyonudur. Hayvansal, bitkisel ve orman atıkları , hatta çöpler, yanma yöntemiyle yakıt olarak kullanılmaktadır. Kazanılan ısı buhar ve elektrik güç üretimi için harcanır [30].

Pekçok yanma ekipmanı mevcuttur. Temel farklılıklar ünitelerdeki yanma odalarının, işlem sıcaklığının ve ısı transfer mekanizmasının farklılığından kaynaklanır. Refrakterli fırınlarda işlem sıcaklığı 1000 °C'dır. Duvarların içinden geçen borulardan su geçer ve buhar üretimi sağlanır [30].

Diğer bir tip yanma prosesi 1600 °C'de yüksek işletme sıcaklığında çalışılır. Bunun için yanma ünitesinin altındaki orifis üzerinden hava yayılır. Yayılan hava kum yatağından geçirilip, inorganik atık partiküller yanmadan geri kazanılır. Bu şekilde etkin hacim artırılır. Bu akışkan yatak sistemi için hava ön işlemlerle ısıtılmalıdır [30].

Yanma, biyokütlenin nem içeriğine, yanmanın tam olup olmadığına ve ısı transferine bağlıdır. Yanma için kullanılan hammadde kuru olmalıdır. Nemli hammaddelerde enerjinin bir kısmı, biyokütledeki nemi buharlaştırmada kullanılacağından yanma verimi düşer [30].

5.1.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma işlemi düşük enerji gazları veren hava gazlaştırması, sentetik gaz üreten oksijen gazlaştırması ve sentetik doğal gaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olmak üzere üç ana grupta toplanabilen termal dönüşüm süreçlerini içerir. Gazlaştırma için kullanılan hammadde genellikle odundur. Doğrudan yanmadan olduğu gibi, daha yaş hammaddeler üzerinde yapılan çalışmalar geliştirilmesine rağmen, genellikle kuru olması gerekir [30].

Biyokütlenin oksijen ortamında ekzotermik reaksiyonla gaz haline

dönüşmesidir. Oksijen; saf oksijen, hava veya oksijence zenginleştirilmiş hava ile verilebilir. Oksijenle gazlaştırmada, reaksiyon sıcaklığını düşürmek ve iyi bir sıcaklık kontrolü sağlamak için buhar verilmektedir. Gazlaştırmada elde edilen ürünler, hammadde ve reaktör tiplerine bağlı olarak, farklı miktarlarda oluşmakta, düşük ve orta ısıl değere sahip yakıt gazı; sıvı ürün, karbonca zengin katı ürün ve ve küldür. Sıvı ürün, ikincil tepkimelerle, metan gibi düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüşebilir [30].

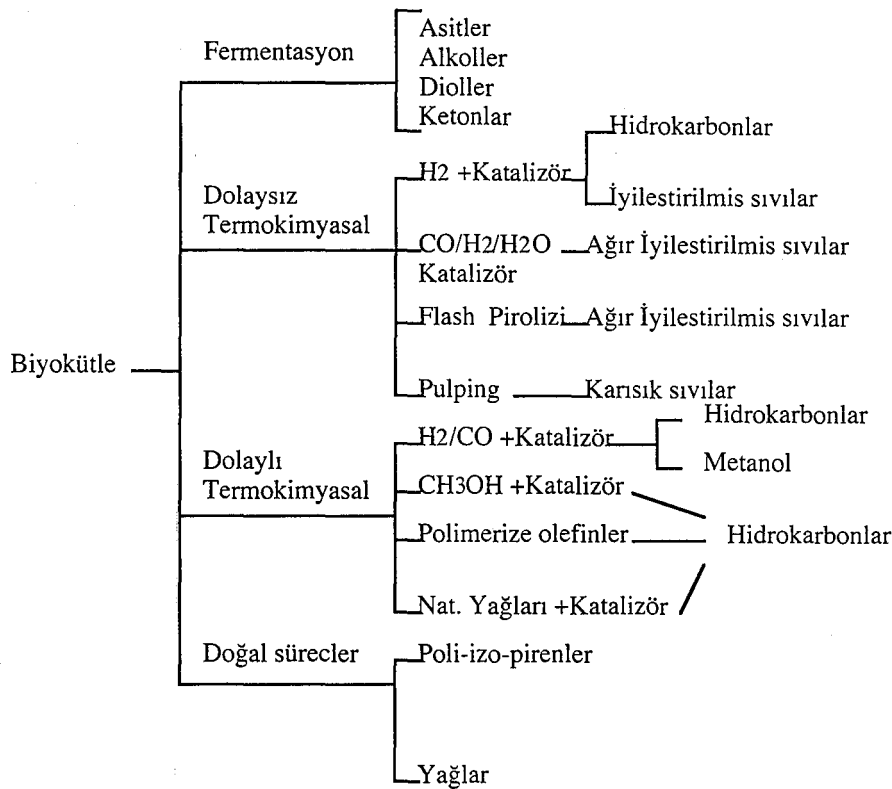
Akışkan yatakta gazlaştırma ve piroliz çalışmalarında, gazlaştırma ortamları (buhar, hava, buhar+oksijen, buhar +seyreltici gaz geri döngüleri, N₂, H₂, CO₂), kullanılan biyokütlenin türü, yapısı, nemi, parçacık boyutu, gazlaştırmada basınç ve sıcaklık değişkenleri, ortamda katalizör bulunup bulunmaması, ısıtma hızı gibi faktörlerin ürün dağılımlarında, önemli derecede etkili olduğu bilinmektedir [30].

5.1.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma düşük sıcaklıkta , yüksek basınçta, katalizör, H₂ veya CO varlığında gerçekleştirilen ve maksimum sıvı ürün elde edilen bir ısıl süreçtir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak, piroliz sıvı ürünlerinden daha karardır ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemine gerek yoktur. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminde elde edilen üründen daha düşük oksijen içeren ürün vermektedir. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütlenin besleme işleminin zorluğu, ayrıca kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk, bu yöntemin en olumsuz yönleridir [44,45,46].

Kavak odununun yüksek basınçta sıvılaştırılmasıyla elde edilen biyolojik yakıtın saflaştırılması için HZSM-5 katalizörü kullanılmaktadır. Atmosferik basınçta ve 370-410 °C sıcaklık aralığında sabit yataklı mikro reaktörde yapılmıştır. Yakıt tetralin veya metanol gibi çözücüsü ile beslenmiştir. Biyolojik yakıtın distilasyonu ve tüm ürünlerin verimleri tayin edilmiştir [51].

Temelde dört tip sıvılaştırma metodu vardır. Bu yöntemler aşağıdaki Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Sıvılaştırma yolları [30].

5.1.4. Piroliz

Piroliz (retortlama, bozunmalı distilasyon, karbonizasyon), organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, sıvı ve katı ürünlere bozundurulmasıdır. Atıklar ve biyokütle için, piroliz 300 ile 375 °C'de başlar. Kömür, bitümlü şist veya biyokütle pirolizlendiğinde; hidrojen zengin uçucu madde distillenir, geriye kalan karbonca zengin katı maddeye ise "char" adı verilir. Kömür pirolizinin eş anlamlısı " karbonizasyon " olarak bilinir. Karbonizasyonda asıl amaç, katı ürün char, elde edilmesidir. Buna karşın pirolizin asıl amacı, sıvı ve gaz hidrokarbonların yapay olarak üretilmesidir. Meydana gelen char, organik sıvılar, gazlar ve su değişik miktarda beslemenin bileşimine, yanma hızına, piroliz sıcaklığına ve alıkonma süresine bağlıdır. Beklendiği gibi, yüksek sıcaklık ve yüksek alıkonma süresi gaz üretimini artırır. Düşük sıcaklık ve düşük alıkonma

süresinde sıvı verimi artar. Piroliz koşulları önemli olmaksızın oldukça yüksek sıcaklıklarda, ürün karışımı komplekstir [28].

Pirolizi etkileyen faktörler:

1. Sıcaklık etkisi
2. Isıtma Hızı
3. Partikül boyutu
4. Katalizör etkisi
5. Piroliz Ortamı (normal, sürükleyici gaz, hidrojen basıncı, su buharı)

Piroliz, sıcaklığına bağlı olarak değişik oranlarda küle dönüşür. Dönüştürülemeyen organikler ve sabit karbon kaynakları termal bozunmayla chara dönüşür. Piroliz gazının ısınma ısı normal koşullarda 15.7 MJ/m^3 'dür. CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 ve az miktar organik gazlar ve su buharı oluşur. Saf piroliz ürünü istendiğinde, ürün ayırma işlemi büyük bir problemdir. Ürünlerin rafinasyonu gereklidir [28].

Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak, piroliz prosesleri endotermik veya ekzotermiktir. Pek çok biyokütle beslemesi selülozik yapı içerir. Piroliz düşük sıcaklıklarda endotermik, yüksek sıcaklıklarda ekzotermiktir. Prosesi yürütebilmek için gerekli enerji bir kısım besleme veya üretilen char'dan sağlanır. Düşük sıcaklıklarda piroliz hızı kontrol edilebilirken, yüksek sıcaklıklarda kütle transferi kontrol edilir [28].

Pirolizde sıvı veriminde önemli bir parametre de ısıtma hızıdır. Yapılan araştırmalarda hızlı ısıtma hızlarında yüksek sıvı verimlerine çıkıldığı görülmüştür. Odunun pirolizinde ısıtma hızının etkisi $0.5\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C/ms}$ ısıtma hızlarında, 800°C piroliz sıcaklığında geometrik yapısı silindir şeklindeki örneklerle araştırılmış ve ısıtma hızının gaz, katı ve sıvı ürün verimlerine etkisinin çok az olduğu bulunmuştur [51].

Selülozik maddelerin pirolizinde, yavaş ısıtma hızlarında, katı ürün verim artmaktadır. Fakat çok yüksek ısıtma hızlarında toplam dönüşüm, uçucu ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır. Uzun alıkonma zamanı, düşük ısıtma hızı ve düşük

sıcaklıkta katı ürün verimi en fazla olmaktadır [51,52].

Partikül büyüklüğü, ısıtma hızını etkiler. Büyük parçalar çok daha yavaş ısınacağından, ortalama partikül büyüklüğünde ortalama sıcaklık daha düşük olacaktır. Böylece uçucu verimlerinin de daha düşük olması beklenir. Partikül büyüklükleri yeteri derecede küçük ise düzgün bir sıcaklık dağılımı görülecektir. Kömür taneciklerinde yapılan çalışmalarda, elde edilen verilere göre, 50 mikron altında tanecik büyüklüğünün verime etkisi yoktur. Basıncın yüksek olduğu piroliz reaksiyonlarında, uçucu veriminin düşük olduğu; düşük basınçlarda ise uçucu veriminin arttığı düşünülür.

Parçacık boyutu 0,5-0,9 mm aralığında değişen çam kabuklarının 765°C deki pirolizinde, artan parçacık boyutunun, katı ve sıvı ürün verimlerinde fazla etki yapmadığı, gaz üründe ise çok az verim artışına neden olduğu, fakat gaz ürün bileşimine etkisinin olmadığı görülmüştür [54].

Basıncın uçucu verimine etkisi olduğu bilinmektedir. Yüksek basınç verimi azaltırken, düşük basınç verimi arttırmaktadır. Buna rağmen yüksek basınç kriting reaksiyonlarını arttırdığı için büyük miktarda hafif HC gazlarının üretilmesini sağlar. Düşük basınçlarda ise katran verimi artacaktır.

Düşük basınçlı piroliz işlemlerinde, uçucu bileşenlerin alıkonma zamanları da düşmektedir. Düşük basınçlarda ve orta derece sıcaklıklarda sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmektedir [53].

Euphorbia rigida'nın 50 bar basınçta ve 500°C sıcaklıkta hidropirolizinden elde edilen sıvı ürün verimi % 35 ile maksimuma ulaşmıştır. Sıcaklık ve hidrojen basıncının artması, oksijen içeriğinin düşmesine ve piroliz sıvılarındaki aromatikliğin artmasına dolayısıyla gaz ürünün artmasına neden olmuştur [55].

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

elde edilmiştir [56].

Selülozun düşük sıcaklıktaki pirolizi üzerine yapılan diğer bir çalışmada, kısa zincirli oksijenli hidrokarbonların eldesi araştırılmıştır. Piroliz deneyleri, sabit yataklı reaktörlerde atmosferik basınçta ve He gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Saf selülozun pirolizinden elde edilen sıvı üründe az miktarda furan içeren levoglükosan karbonhidrat türevleri bulunmuştur. NaOH-selüloz karışımlarının pirolizinden ise organik ürünler metanol, etilen, 2-metil 2-propen 1-ol elde edilmiştir. Yüksek H₂ basıncında, CO ve tetralin varlığındaki, piroliz çalışmalarından elde edilen sıvı ürünün, düşük molekül ağırlıklı oksijenli bileşikler içerdiği belirlenmiş ve deneylerde Ni, Zn ve Co katalizörleri kullanılmıştır [57].

Biyokütlenin pirolizi; normal, sürükleyici gaz,subuharı ve hidrojen (hidropiroliz) ortamlarında yapılmaktadır.Sürükleyici gaz olarak N₂, He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır.

Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasının ortadan kaldırmasıdır. İkincil tepkimelerin oluşumu, ya katı yüzeyinde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde ya da ortamdan hızla uzaklaştırılmayan buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır [58].

Sürükleyici gaz ortamında yapılan biyokütlenin pirolizinde oluşan buhar çok çabuk yoğunlaşmaktadır. Yoğunlaşmayı önlemek için soğutma kuru buz ile yapılmaktadır. [59].

Pirolizde, sıvı ürün veriminin maksimum olması istenmektedir. Verimin düşmesinde, oluşan sıvı ürünlerin yeniden polimerleşmesi veya gaz ürün miktarının artması etkili olmaktadır. Verimi arttırabilmek için hammadde, basınç altında hidrojen atmosferinde pirolizlenmekte ve sıvı ürün veriminin yüksek olması sağlanmaktadır [60].

Hidrojen atmosferinde yapılan pirolize “hidropiroliz” denilmektedir.

Hidropiroliz sonucu uçucu ürün verimi ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların oranları artmaktadır. Hidrojen ortamında, organik bileşikler ve birincil ürünler katı üründen daha hızlı bozunmaktadırlar. Hidropiroliz ortamında, yeniden polimerleşme en aza inmekte ve oluşan serbest radikaller hidrojenlenerek kararlı hale gelmektedirler [30].

Subuharının, piroliz ortamına olumlu etkisi olduğu, bunun mikro yapıya sızan buharın uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak hidrojen bağlarının kırılması sonucu polimerleşmeyi önlediği ve sıvı ürün verimini de arttırdığı bulunmuştur. Subuharının etkisi, verim artışının yanısıra ürün dağılımını polar yapıdan, alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya doğru kaydırmaktadır. Bu değişimde kırılma mekanizmasının önemli rol oynaması nedeniyle ürünlerin dağılımının küçük moleküllere doğru kayması, süreçleme ve hidrojen tüketimi açısından olumlu gelişmeler olarak görülmüştür. Ayrıca subuharının enjeksiyonu ile sıvı ürün dağılımındaki asfalten oranı düşerken, nötral aromatik oranı artmaktadır [61,62].

5.2. Biyokütlenin Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

5.2.1. Katalitik olmayan çalışmalar

Scott ve arkadaşlarının (1992) yaptıkları bir çalışmada ise, ilk aşamada maksimum sıvı ürün verimi elde etmek amacıyla, kavak ve akçaağaç kabuklarına 0,5 saniye alıkonma süresinde, flash piroliz yöntemi uygulanmış ve kuru temelde % 60-70 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. İkinci aşamada ise, buğday sapları, mısır sapları ve şekerkamışı küspesi -295 +104 mm parçacık boyut aralığında, azot atmosferinde, 450-650°C sıcaklık aralığında, piroliz edilmişler ve sıvı ürün verimleri kuru temelde % 40-60 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünün H/C oranı ile ısı değeri yüksek olduğu görülmüştür [63]

Maniatis ve Buekens (1988), tarafından yapılan bir çalışmada odun, hızlı ısıtma, kısa alıkonma zamanı, yüksek sıcaklık ve hızlı soğutma koşullarında piroliz

edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, son sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve reaktör geometrisinin ürün dağılımlarına etkileri incelenmiştir. Piroliz sıcaklığı 600-900°C aralığında yapılan deneylerde, artan sıcaklıklarda katı ve sıvı ürün verimleri azalırken, gaz ürün verimi artmıştır. Parçacık boyutunun artması, katı ürün verimine çok az etki etmiş, bunun yanında sıvı ürün verimi, gaz ürün veriminin artmasına bağlı olarak artmıştır [64].

Vasalos ve arkadaşlarının (1988) yaptıkları çalışmada, köknar odunu, spesifik parçacık boyut dağılımında (300-425 mm ile 500-600 mm) ve akışkan yataklı reaktörde piroliz edilmiştir. Pirolizde inert gaz olarak azot, akışkan parçacıklar olarak silika, 400-750°C sıcaklık aralığı kullanılmıştır. Deneylerde parçacık boyutu ve piroliz sıcaklıklarının, sıvı ürün verimine etkileri araştırılmıştır. Maksimum % 40'lık sıvı ürün verimi elde edilmiş, ayrıca sıvı ürünün fenolik fraksiyonları incelenmiştir [65].

Lucchesi ve arkadaşları (1988) tarafından yapılan bir çalışmada, fındık kabukları, fındık ağacı parçaları, zeytin, kayısı ve şeftali çekirdeklerinin hızlı pirolizi ve piroliz-gazlaştırma denemeleri pilot ölçekli deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. 450°C piroliz sıcaklığında, ağırlıkça % 17-19 sıvı ürün verimi, % 20-22 su, % 25-27 gaz, % 34-36 katı ürün verimleri elde edilmiştir [66].

Ayçiçeği pres küspesinin pirolizi ve hidropirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, sabit yataklı Heinze retordunda, 450-500°C sıcaklık aralığında, % 40 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Hidropiroliz deneylerinde ise sıvı ürün veriminde % 10 artış gözlenmiş ve hidropirolizle, yapıdaki oksijen içeriğinin en aza indiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca ¹³C-NMR sonuçları 500°C dolaylarında, başlangıçtaki karbonun % 40'nın aromitize olduğunu göstermiştir [67].

Mudge ve arkadaşları (1988) odunu 725°C'de akışkan yatakta, subuharı, subuharı/hava ortamında gazlaştırmışlar. Oluşan piroliz katranını bozundurarak ikinci katalitik reaktörde çeşitli katalizörler varlığında katalitik kısmi oksidasyon ile gaz verimini arttırıp gaz ürünün dağılımını gözlemişlerdir. Gaz veriminin artışı tamamen birinci reaktördeki koşullara bağlı olduğunu belirlemişlerdir [68].

Pütün ve arkadaşlarının (1996), *Euphorbia rigida*'nın pirolizi ve hidropirolizi üzerine yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklıklar, ısıtma hızlarında ve basınçlarda ürün verimleri ve karakteristikleri incelenmiştir. Optimum sıvı ürün verimlerine hidropiroliz deneylerinde, 15 MPa basınçta, 550°C sıcaklıkta ve ağırlıkça % 41,5 ile ulaşılmıştır. Normal piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimi (% 22) yine 550°C sıcaklık ve 7°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir[69].

Biyokütlenin pirolizine sıcaklık ve ısıtma hızının etkisinin incelendiği bir çalışmada, biyokütle kaynağı olarak çam ağacı, 300-720°C sıcaklık aralığı ve 5-80 K dk⁻¹ ısıtma hızları seçilmiştir. Katı, sıvı, gaz ürünlerin özellikleri, bileşimleri, ısıtma hızına ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak belirlenmiştir. Çam odununun esas bileşenleri bilindiği gibi selüloz, hemiselüloz ve lignin olup, statik bir reaktörde, yukarıdaki koşullarda bir termogravimetrik analiz edici ile piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu tip reaktör kullanıldığında piroliz sıcaklığı arttıkça, katı ürün veriminde azalma, gaz ve sıvı ürün verimlerinde ise artma gözlenmiştir. Ürün verimlerine ısıtma hızının çok az etkisinin olduğu belirlenmiştir. Çam odununun, düşük sıcaklıklarda bozunmasıyla H₂O, CO₂ ve CO, daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı ürün, H₂O, H₂, hidrokarbon gazları ve düşük derişimlerde CO ve CO₂ elde edilmiştir. Sıvı ürünün FTIR ve elementel analiz sonuçları, yapıda çok fazla oksijenli bileşikler olduğunu göstermiştir [70].

5.2.2. Katalitik piroliz çalışmaları

Weizs, Werner ve Rodewald (1979) tarafından, şekil seçici ZSM-5 katalizörü ile benzin eldesinin bitkisel ekstratlara uygulanabileceğini gösterilmiştir. Lastik, mısır ve fıstık yağından katalitik etkiyle, sıvı yakıt elde edilmiş ve olayın mekanizması ortaya konmuştur [38].

Mathews ve Teyplo (1985) tarafından, kavak ağacının yağından, HZSM-5 katalizörü kullanılarak BTX ve daha yüksek moleküllü aromatlere dönüştürülmüştür. Reaktör sıcaklıklarının, ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Sürekli çalışan sabit yataklı bir reaktörde, içerisine cam yünüyle desteklenen 1 g

HZSM-5 yerleştirilmiştir. Reaktörden hidrojen gazı geçirilmiştir. Kondense olan ürünler, su-buz banyosunda toplanmıştır. 350, 390, 450,500,550,600 ve 650 °C sıcaklıklarda deneyler yürütülmüştür. Ürünler gaz kromatografisi, GC-MS ve Bruker WP-60 NMR spektrofotometri cihazında analizi yapılmıştır. Deneylerin başlangıcında, besleme hiç aromatik içermediği halde, HZSM-5 katalizörü kullanılarak BTX ve daha yüksek moleküllü aromatlara dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünlerin benzin kadar değerli olduğu saptanmıştır. C₆-C₁₀ bileşiklerine olan dönüşümün % 65 olduğu bulunmuştur [71].

Williams ve Horne (1994), selülozun TGA ve statik kesikli reaktörde, birkaç metal tuzu içeren ortamda ve artan konsantrasyonlarda metal tuzu ekleyerek, pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda bile, selülozun bozunması ve oluşan char miktarı üzerine metal tuzları önemli ölçüde etkilemekte olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneylerde NaCl, Na₂CO₃, NaOH, NiCl₂, ZnCl₂, FeSO₄ ve CuSO₄ tuzları, sürükleyici gaz olarak azot kullanılmıştır. Statik kesikli reaktörde, her durumda eklenen metal tuzları H₂ konsantrasyonunu yükselttiği görülmüştür. Eklenen metal tuzlarının etkisiyle üretilen sıvının miktarının azaldığı ve char miktarının arttığı bulunmuştur. Ortama tuz ilave edildiğinde, uçucu oluşumu inhibisyonu olup, char oluşumunun arttığı sonucuna varılmıştır [72].

Sharma ve Bakshi (1991) tarafından, biyokütle türevli yağların katalitik olarak taşıt yakıtlarına ve faydalı kimyasallara iyileştirilmesi incelenmiştir. Sabit yataklı reaktörde, pirolitik yağların 250-450 °C ve 15-20 MPa basınçta H₂ ile muamelesi sonucunda, % 40-50'si benzinin aralığında bulunan hidrokarbonları içeren % 55'lik sıvı ürün elde edilmiştir. HZSM-5 katalizörü kullanılarak, atmosfer basıncında, 350-500 °C'de optimum koşullarda bitkisel yağların dönüşümü, ağırlıkça % 85 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürün ağırlıkça, % 70'lik ve % 40-50 aromatik hidrokarbon içermektedir. HZSM-5'in yanında tetralin yan besleme yapıldığında, yüksek basınçlarda % 75'lik bir dönüşüm elde edilmektedir [73].

Prasad, Bakshi, Mathews ve Eager (1986), tarafından Canola yağının şekil seçici bir zeolit katalizörüyle hidrokarbonlara dönüşümü incelenmiştir. Sabit yataklı

bir mikroyerlektörde, HZSM-5 katalizörü üzerinden, Canola yağı geçirilmiş ve istatistiksel deney tasarımı kullanılarak, reaksiyon sıcaklığının, boşluk hızının ve seçiciliğin dönüşüm üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki Canola yağının ağırlıkça % 60-95'i benzinin kaynama aralığındaki hidrokarbonlara, hafif gazlara ve suya dönüştürebilmektedir. Benzin fraksiyonunu % 60-70 aromatik hidrokarbon içermekte ve çoğunlukla bunların C₃-C₄ parafinlerinden oluşmaktadır. Bunlara ilaveten, kullanılmış katalizörlerin, 600 °C'de kuru havada bir saatte rejenerasyonu yapılmıştır [74].

Çalışmalarının ikinci bölümünde (1986), değişik proses koşullarının etkisi araştırılmıştır. Buharla birlikte Canola yağı sabit yataklı HZSM-5 içeren reaktöre gönderilmiştir. Sıvı ürün verimi % 60-70 oranında elde edilmiştir. Canola yağı, oldukça parafinik olmasına rağmen elde edilen gaz ürün olefiniktir. Buhar/Canola yağı oranı arttıkça C₂-C₅ seçiciliği artmıştır. Buhar beslemesi katalizör önrünü iki kat arttırmıştır. Buharın kimyasal reaksiyon üzerine etkisi henüz bilinmemektedir. Olefin ve aromatik oluşum hızından, buhar etkisi tahmin edilmektedir [75].

Radlein, Mason-Piskorz ve Scott (1991), hidrojen 1,5 lt/dak akış hızında, selüloz ve odun parçacıklarını sürekli olarak, akışkan yataklı reaktöre 10-100 g/sa hızında beslemişlerdir. Bu çalışmada, odun ve selülozdan katalitik olmayan, yüksek sıcaklıklardaki hızlı piroliziyle elde edilen C₂-C₆ aralığındaki olefinik ürünlerin, katalitik olana göre daha düşük verimlerde olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneyler 500 °C'de, 0,50-0,60 s buhar alıkonma süresinde, 1 g odun /g katalizör /saat boşluk hızında, Fe, Ni- Co-Zn,Zr, Cr, Mo, W, Si, Al, Ti ve Mg'nin indirgenmiş formları veya oksitleri ile hem tek hem de beş elemente kadar karışımları kullanılarak piroliz yürütülmüştür [76].

Calleja ve arkadaşlar (1995) tarafından, bifonksiyonel Co/HZSM-5 zeolit katalizörünün, sentez gazının hidrokarbonlara dönüşümü esnasında aktivitesine, proses değişkenlerini etkisi araştırılmıştır. Reaksiyonlar, sabit yatak integral reaktörde yürütülmüştür. 240-320 °C'de, 0,5-1,3 sa⁻¹ akış hızında, CO/H₂= 0,5-

1,9 MPa ile 1-4,3 MPa'da hata payı % 20 olan deneyler yürütülmüştür. Co/HZSM-5 katalizörü FT sentezinde kullanılan katalizörlerden daha yüksek verimle hidrokarbon eldesi sağlamış, daha geç deaktive olmuş ve C_6^+ daha iyi seçicilik göstermiştir [77].

Encinar ve arkadaşları (1997), üzüm ve zeytin küspelerinin katalitik pirolizini incelemiştir. Değişkenleri ise, sıcaklık, katalizör tipi ve konsantrasyonu olarak belirlemiştir. Deneyleri izotermal koşullarda yürütmüştür. Piroliz ürünleri (H_2 , CO, CO_2 , ve CH_4), sıvı (metanol, aseton, furfurik alkol, fenol, furfural, naftelin ve o-kresol) ve katı (char) olarak elde etmişlerdir. Sülfürik ve fosforik asitle küspenin ön muamelesi yapılmış ve bu işlemin char oranını azalttığı bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça, sabit karbon içeriğini; gaz ve kül yüzdesi artarken, sıvı ürün yüzdesi azalmıştır. Deneyler üzüm ve zeytin küspelerinin, NaCl, LiCl, KCl, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $ZnCl_2$ katalizörleriyle, 400-800 °C sıcaklıklarda ve % 0,1-10 (metal kation ağırlığı) katalizör konsantrasyonunda yürütülmüştür. Katalizörlü deneylerde elde edilen char, katalizörsüzlere göre daha yüksek olduğu, sıvı ürünün azaldığı ve alkali metallere dolaylı olarak sabit C oranı yükselmiştir [78].

Sharma ve Bakshi (1991), kavak odununun yüksek sıcaklıkta sıvılaştırılmasıyla elde edilen biyoyağı zenginleştirmişlerdir. Sabit yataklı bir mikroyağda, atmosfer basıncında, 370 - 410 °C sıcaklık aralığında, tetralin, buhar ve metanol gibi seyreltici yan beslemeler göndererek deneyleri yürütmüştür. Elde edilen oldukça yüksek miktarda, benzen, toluen, ksilen ve diğer hidrokarbonları içerdiği bulunmuştur. Tüm deneyler boyunca fenolik içerik azaldıkça, aromatik içeriğin arttığı gözlenmiştir. Elde edilen gaz ürün, % 5'den daha az olduğu ve yüksek sıcaklıklarda kok miktarı % 30'a ulaşmıştır. 377 °C'de fenol konsantrasyonu maksimumken, 390 °C'de aromatik konsantrasyonu maksimumdur. Gaz ürün çoğunlukla, C_2 - C_5 parafinlerini içerir. Metanol yan besleme olarak kullanıldığında ise koklaşmanın en az olduğu bulunmuştur [79].

Horne ve Williams (1996), atık odun yongalarını 550 °C'de akışkan yataklı reaktörde, pirolitik buharları arttırmak için katalitik pirolizini yapmışlardır. Bu piroliz buharları, sabit yataklı ZSM-5 zeolit katalizörü içeren bir reaktörde

zenginleştirmişlerdir. Paslanmaz çelik toplarla, piroliz buharlarının alıkonma sürelerini yükseltmek, bu buharların sıcak yüzeye temasını ve ikincil ısı parçalanmaları arttırmak için katalizör yatağı seyreltilmiştir. Elde edilen ürünün analizi yapılmıştır. Bu çelik toplar, katalitik yatakta pirolitik buharların, hidrokarbon ürünlere çevrilmesinde çok etkin bir dönüşüm elde edilmesi sağlanmışlardır. Aynı zamanda, tek halkalı aromatiklerin bu koşulda üç katına çıkmasına neden olmuştur [80].

Font ve arkadaşları (1990) tarafından, analitik Flash pirolizi cihazı (AFPA) ve akışkan yataklı reaktörler kullanılarak, badem kabuğunun CoCl_2 ile katalitik pirolizi incelenmiştir. NaOH , MnCl_2 ve CoCl_2 olmak üzere üç tip katalizör kullanılmıştır. MnCl_2 ve CoCl_2 ile 2-furaldehit, verimi daha yüksek olarak elde edilmiştir. CoCl_2 ile yapılan deneylerde, katalizör miktarının, badem kabuğuna olan oranın etkisi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir [81].

Pindoria, Megaritis, Herod ve Kandiyotti (1998), biyokütlenin hidropirolizi ve bunun hemen ardından elde edilen pirolitik yağın, katalitik olarak hidrojenle parçalanmasını gerçekleştirmişlerdir. HZSM-5 katalizörü kullanılarak; sıcaklık, basınç ve katalizör ömrünün, son ürüne olan etkisini araştırmışlardır. Katalitik olarak hidrojenli parçalamayla elde edilen katranla, yalnız ilk reaktörde sadece hidropirolize uğratılmış katran kıyaslanmıştır. TGA ile katalizör üzerinde biriken kok saptanmıştır. Katalitik olarak hidrojenli parçalamada elde edilen katran verimi, parçalanma esnasında artan basınç ve sıcaklıkla düştüğü gözlenmiştir. 10 bar'da elde edilen katran verimi, 40 bar'da elde edilen katrana göre daha yüksek bulunmuştur. Hidropiroliz aşamasında, zeolit katalizörü üzerinde ürünün % 40'ının kaldığı ve TGA ile yapılan deneylerde bunun karbon birikmesi değil, uçucuların zeolit ortamında tutulmasından kaynaklandığı bulunmuştur. Katalizörün sürekli kullanılması sıvı verimini arttırmamaktadır. Proses koşullarının ve sıvı ürün verimindeki değişim önemli olmasına rağmen, SEC ve UV ile yapılan ürün karakterizasyonunda çok az bir değişim olduğu saptanmıştır [82].

Wang, Czernik ve Chornet (1998), hızlı pirolizle elde ettikleri kavak ağacının yağını, katalitik buhar zenginleştirilmesiyle, hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir.

Hidrojen verimi, stokiyometrik değerin % 85'i olarak elde edilmiştir. Ni bazlı katalizör, kullanılmıştır. Katalizörlerin rejenerasyonu, periyodik olarak ya buharla ya da CO₂ ile karbonlu birikintilerin gazlaştırılmasıyla yapılmaktadır. Biyokütlenin akışkan yataklı reaktörde, dönüşümü % 75'tir. Bu elde edilen biyoyağ sulu fraksiyonu, katalitik buharlı zenginleştirmez [83].

Basu ve Kunzru (1992), kalsiyum alüminat (12 CaO-7Al₂O₃) katalizörüyle, atmosfer basıncında, 973-1123 K sıcaklık aralığında, sabit yataklı bir reaktörde, naftanın buharlı pirolizini geręekleřtirmiřlerdir. Naftanın katalizörlü ortamda dönüşümü oldukça artmıştır. Isıl pirolizle katalitik piroliz karşılaştırıldığında, katalitik pirolizle daha fazla metan, etilen ve propilen elde edilmiştir. Sıcaklık ve alıkonma süresi arttırıldığında, karbonlu oksitlerin oluşumu katalizörlü ortamda artmıştır. Yapılan hesaplamalarda, katalitik pirolizin aktivasyon enerjisi 124300 kJ/mol iken, ısıl pirolizin ki 217500 kJ/mol olarak bulunmuştur. Kalsiyum alüminat katalizörü piroliz reaksiyonunun hızını arttırırken; metan, etilen, propilen ve bütan gibi önemli ürünlere karşı seçici değildir. Oluşan kok, önemli miktarda olmasına rağmen, katalizör aktivitesini etkilememiştir [84].

Adjaye, Katikani ve Bakshi (1996), silika-alümina ve HZSM-5 karşımının değişik kompozisyonlarının, sıvı hidrokarbon seçiciliği üzerine etkisini araştırmışlardır. Akça ağacın piroliziyle, katran elde etmişlerdir. Sabit yataklı bir reaktörde, 1,8 -7,2 sa⁻¹ boşluk hızında ve 330-410 °C'de atmosfer basıncında katalitik iyileştirme yürütölmüştür. Tüm katalizör karşımları için en optimum sıvı ürün verimi 370 °C'de elde edilmiştir. HZSM-5 içeriği ağırlıkça % 0-40 arasında değişmektedir. HZSM-5 miktarı azaldıkça alifatikler; arttıkça aromatikler artmıştır. Bunun nedeninin ise, HZSM-5'in parçalama katalizörü olmasından ileri gelmektedir. Yapılan bu çalışmada, HZSM-5 içeriği, boşluk hızı ve sıcaklığın organik sıvı içeriğe olan etkisi araştırılmıştır [85].

Bhatia ve arkadaşları (1989), yirmi üç tane seçilmiş bitki türü, bir kısmı aseton ve ardından benzen, diğer kısmı hekzan ve metanol ile ekstrakte edildikten sonra, Pd, Ni- W ve alümina silika içerikli özel hazırlanan katalizörlerle, hidrojenli

parçalaması yapılmıştır. Maksimum 450 °C ve 350 kg/cm² basınçta, karıştırmalı otoklavda deneyler yürütülmüştür. Bitki türlerinin ve katalizör tiplerinin ürün verimine olan etkisi araştırılmıştır. Pd bazlı katalizörler, Ni-W katalizöre göre daha aktif olduğu sonucuna varılmıştır [86].

5.3 Biyokütle Kaynağı Olarak Pamuk Çekirdeği (Çiğit) Pres Küspesi

5.3.1. Pamuk bitkisinin tanıtılması

Pamuk ilk olarak Meksika'da *TEHAVCAN* vadisinde M.Ö. 7200 ile 5800 yılları arasında insanlar tarafından kullanıldığı tespit edilen mağaralarda görülmüştür. Anadolu'ya pamuk ilk olarak Hindistan'dan getirilmiştir [87]

Pamuk ikiçenekliler sınıfının Ebegümeçigiller familyasından olup koza denilen meyvesinde beyaz yada sarımtırak uzun lifler bulunan sarı yada pembe çiçekli otsu yada odunsu tropikal bitkidir. Her biri 9 ila 6 tohum içeren 5 ila 3 bölmeli kozalar açıldığında bir tohumla onu saran liflerden oluşan kütlüyü salıverir [88].

Gövde dik oldukça dallanmış ve çok tüylüdür. Çiçekler saplı olup yaprakların koltuğunda tek tek bulunur. Meyvesi olgunlukta açılan 3-5 gözlü lokulisit kapsüldür. Her gözde siyahımsı renkli uzun tüylerle örtülü 5-10 tohum bulunur.

Günümüzde 6 değişik genoma bağlı 26 yabancı türü bilinmektedir. Eski dünyada yetiştirilenler diploit, Yeni Dünyada yetiştirilenler tetraploittir. Günümüzde yetiştirilen başlıca çeşitler bu tetraploit türlerden türeyen iki büyük grupta toplanır. Kökeni Orta Amerika, özellikle Meksika olan orta boy lifli çeşitler grubu (*Gossypium Hirsutum*) ve kökenleri Güney Amerika ile Karayip adaları olan uzun lifliler çeşitler grubu (*Gossypium Barbadense*) [94]

Pamuk hücrelerindeki kromozom sayısına göre iki gruba ayrılır. Fakat tarımsal açıdan kozanın kapalı veya açık oluşuna göre ayırım yapılmaktadır. Koza pamuklarını iki grupta incelemek olasıdır. 1. Açık Koza Pamukları 2. Kapalı Koza Pamukları [87]

Pamuk tarımı genellikle yıllık olup tropikal bölgelerde yarı çöl iklimi olan

sıcak yerlerde ekvatorun her iki yanında 40' enleme kadar tarımı yapılabilmektedir. Ülkemizde Akdeniz ve Ege bölgelerimizin ve de özellikle sulanan kısımlarında yapılır. Elde edilen pamuğun yaklaşık % 92 si bu bölgelerde üretilir [89].

5.3.2.Pamuk bitkisinin üretimi ve ekonomik değeri

Anavatanı Afrika ve özellikle Sudan bölgesi olan pamuk ülkemizde çok eski tarihlerden beri yetiştirilmektedir. Anadolu topraklarında ekilmeye başlanan pamuğun gelişmesi Türk ve Yunan uygarlıkları döneminde başlamış ve esas gelişimi 11. yüzyılda Selçuklular zamanında gerçekleşmiştir. Osmanlı imparatorluğu zamanında Mısır'dan pamuk tohumu getirilerek Ege bölgesi, Edirne, Sinop, Balıkesir'de çiftçilere dağıtılmıştır [88].

Pamuk çekirdeğinden yağ üretimi ilk olarak Hindular tarafından tıbbi amaçla uygulanmış olup, ülkemizde pamuk yağı üretimi oldukça geç gelişmiştir. Çiğit uzun süre hayvan yemi olarak kullanılmıştır [90].

Pamuk başlıca lifi için üretilmesine karşılık pamuk tarımının yan ürünü olan çiğit dünyanın en önemli ikinci bitkisel yağ kaynağıdır. Bu nedenle pamuk tarımı özellikle gelişmekte olan ülkelerin ekonomilerinde hem bir döviz kaynağı, hemde yetiştiricileri için gelir kaynağı olarak önemli rol oynamaktadır. Ayrıca pamuk tarımı pek çok sayıda insana mevsimlik iş olanağı sağlamaktadır. Ülkemiz dünyada en çok pamuk üreten yedi ülkeden biridir. Dünyada en çok pamuk üreten ülkeler Çizelge 5.3 de görülmektedir [91].

Çizelge 5.3. Önemli pamuk üretici ülkeler [91].

Sıra no	Ülkeler	Üretim	
		(1.000 ton/yıl)	%
1	Çin	3815	22,9
2	ABD	2800	16,8
3	SSCB	2507	15,1
4	Hindistan	1657	10,0
5	Pakistan	1308	7,9
6	Brezilya	741	4,5
7	Türkiye	523	3,1
	Diğer Ülkeler	3289	19,7
	Dünya toplamı	16641	100,0

Ülkemizin en büyük ve dünyanın tarıma ve enerjiye dayalı üçüncü büyük projesi olan GAP'ın tamamlanması ile pamuk üretimimiz artacak ve toplam 1700000 hektar alanın yaklaşık % 25 pamuk üretimi için sulanmaktadır. Bu nedenle ülkemizin 1994 yılında 161000 hektar olan pamuk üretim alanı 2002 yılına kadar 425000 hektar artması beklenmektedir. Çizelge 5.4. ülkemizdeki, Çizelge 5.5. dünyadaki pamuk ekim alanları ve miktarlarını göstermektedir [92].

Çizelge 5.4. Türkiye'de pamuk ekim alanları ve üretimi [92].

Yıllar	1983/84	1985/86	1987/88	1989/90	1991/92	1993/94
Ekilen alan (10 ³ ha)	605	660	586	725	599	617
Verim (kg/ha)	863	785	916	851	938	1009
Üretim (10 ³ ton)	522	518	537	617	561	623
Tüketim (10 ³ ton)	386	422	551	600	575	609

Çizelge 5.5. Dünyada pamuk ekim alanları ve üretimi [92].

Yıllar	1983/84	1985/86	1987/88	1989/90	1991/92	1993/94
Ekilen alan (10 ³ ha)	32104	32601	31812	31502	34932	32168
Verim (kg/h)	451	534	555	552	595	593
Üretim (10 ³ ton)	14489	17393	17651	17386	19014	19079
Tüketim (10 ³ ton)	14661	16566	18178	18776	18334	19159

Ülkemizde bölgelere göre pamuk üretimi ise Çizelge.5.6 da görülmektedir [87].

Çizelge 5.6. Bölgelere göre pamuk üretimi [87].

Yıllar	Ege	Çukurova	Antalya	Diğer iller	Toplam
1988/89	255000	312890	44244	4866	617000
1991/92	262550	276311	22366	--	561227
1993/94	272200	304889	25149	--	602238
1995/96	307964	494491	34200	--	836655

Bitkisel yağ üretimimizde önemli bir yere sahip olan çığit üretimi yılda 900 bin-1milyon ton olarak gerçekleşmektedir. Yıllara göre çığit üretimi ise Çizelge 5.7 görülmektedir [87].

Çizelge 5.7. Yıllara göre çığit üretimi [87].

Yıllar	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Ekilen alan	641.253	598.620	637.438	567.852	581.471	741.402
Üretim	1.047.360	895.082	905.350	899.868	929.902	1.262.583
Verim	1.633	1.495	1.420	1.585	1.599	1.703

5.3.3. Çiğit küspesinin kullanım alanı ve değerlendirilmesi

En önemli bitkisel yağ kaynaklarından olan çiğitden yağ üretimi ayçiçeğine benzemektedir. Çiğidin presleme veya çözücü özütlemesi ile yağı alındıktan sonra geriye kalan kısmı küspedir. Küspenin değerlendirilebilmesi için küspede kalan çözücünün ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Çiğit küspesinin kuru madde üzerinden ortalama bileşimi Çizelge.5.8 de verilmektedir [89]

Çizelge 5.8. Çiğit küspesinin bileşimi [89]

Bileşen	%
Kuru madde	90,55
protein	52,70
Yağ	1,10
Kül	6,90
Selüloz	10,10

Türkiye’de yağ bitkilerinin ortalama nem oranı % 14,5 ve küspe/yağ oranı 0,59 değerleri kullanılarak 1988 üretim yılı itibariyle yağ ve kuru küspe miktarı sırası ile 1.950.330 ton/ yıl ve 1.500.695 ton/yıl olarak hesaplanmıştır [94].

Yağ bitkisinin 1 ton’unun işlenmesinden elde edilecek yağ ve küspe miktarları Çizelge.5.9’da verilmektedir [11].

Çizelge 5.9. Yağ bitkilerinden elde edilecek yağ ve küspe miktarları [11]

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

6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER

Piroliz ürünlerinin incelenmesinde kullanılan analitiksel yöntemler; sütun kromatografisi, elementel analiz, termogravimetrik analiz, yüksek performanslı boyut seçicilik kromatografisi, gaz kromatografisi, infrared spektroskopisi, gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ve $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopileridir.

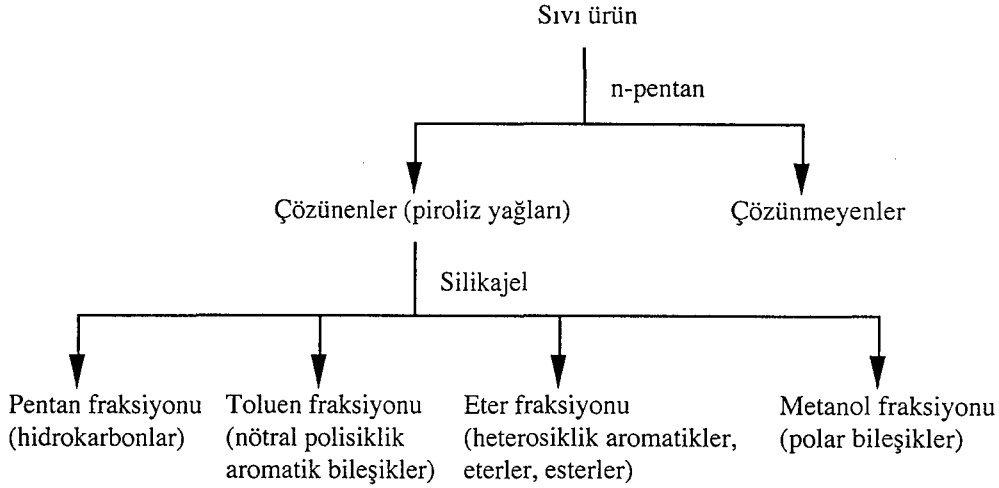
6.1. Sütun Kromatografisi

Sütun kromatografisinde hareketsiz faz, yüzey alanı geniş, gözenekli bir adsorbandır. En çok kullanılan adsorbanlar silika (Si_2O) ve alumina (Al_2O_3) dır. Bu yöntem ile ayırma, karışımdaki bileşenlerin polaritelerine göre olur. Adsorbanın yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyonu, adsorban ve adsorbe olan moleküllerin karşılıklı etkileşimi ile ilgilidir. Bu karşılıklı zayıf etkileşimler; dispersiyon, dipol-dipol, hidrojen bağları ve zayıf kovalent bağlar şeklinde olabilir [61].

Adsorpsiyonun kuvveti, yapıdaki fonksiyonel gruplara ve adsorbanın doğasına bağlıdır. Adsorpsiyon dengesi ise, kullanılan çözücünün polaritesine bağlıdır. Adsorpsiyon kuvvetleri, her molekül için farklıdır. Örneğin, alkil gruplarında, adsorban yüzeyinde sadece dispersiyon kuvvetleri etkin olduğundan, bu gruplar oldukça zayıf adsorbe olurlar. Fakat alkollerde, dipol-dipol ve hidrojen bağlarının karşılıklı etkileşimlerinden dolayı, bunlar yüzeye daha kuvvetli çekilirler. Adsorbanların saflaştırılması için birkaç genel karakteristik vardır. Polar adsorbanlar (silika, alumina) polar çözücüleri tercih ederler ve kromatografik ayırım, artan polariteye göre olur. Bazı organik bileşiklerin ayırımı aşağıdaki sıraya göre olur [61].

Doymuş hidrokarbonlar < alkil halojenürler, aromatikler < eterler < esterler, ketonlar, aldehitler < alkoller, aminler

Bartle ve arkadaşları (1979) tarafından önerilen sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması Şekil 6.1'de gösterildiği gibidir [95].



Şekil 6.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması [95]

Bu yöntemde, sıvı ürün öncelikle pentanda çözünen ve çözünmeyenlere, daha sonra da pentanda çözünenler, silikajel sütunda alt fraksiyonlara ayrılırlar. Alt fraksiyonlara ayırma işleminde, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler kullanılır.

6.2. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi, ısı olarak kararlı ve uçucu olan bileşiklerin ayrılması için en uygun yöntemdir. Ayırmada etkin mekanizma partiyon (dağılım) dur. Diğer kromatografik yöntemlerde olduğu gibi gaz kromatografisinde de, bir karışımda bulunan bileşenler sabit ve hareketli faz arasında farklı dağılım gösterirler. Gaz kromatografisinde hareketli faz, Ar, N₂, He gibi bir gaz olup, bu aynı zamanda bir sürükleyici gazdır. Hareketsiz faz ise, sütunun içinde yer alır ve katı destek maddesinin adsorban yüzeyine ince film gibi kaplanmasıyla oluşturulur [95]

Analiz edilecek karışım genelde sisteme 1 ml olarak enjekte edilir, hemen buharlaşır ve sürükleyici gaz (He) aracılığıyla sütuna girer. Karışımdaki bileşenlerin polariteleri aynı fakat uçuculukları farklı ise, daha çok uçucu olan hareketli fazda daha uzun süre kalıp, az uçucu olan bileşenlerden daha önce sürüklenir ve dedektörde elektrik sinyali olarak kaydedilerek zamanın fonksiyonu olarak

tanımlanırlar. Ayırmanın sonucu, yazıcıdan kromatogram olarak alınır ve her pik tek bir bileşiği gösterir [61]

6.3. Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektroskopisi

Bir karışımdaki organik bileşikler gaz kromatografisi ile kolayca ayrılarak tanınabilir. Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile, bir gaz kromatografından elde edilen çok az miktarda maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve yapay organik karışımlardaki bileşiklerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur. Yöntem, piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbonların yapılarının belirlenmesi içinde oldukça yararlıdır [96].

Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi, özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü çok yüksek bir yöntemdir. Kütle spektrometresinde, organik bileşikler için uygun bir dedektör seçimi ile pikogram düzeyindeki bileşenlerin de yapıları aydınlatılabilir. Diğer bir önemli nokta da, kütle aralığının çok kısa bir sürede (1-2 s) taranmasıdır. Eğer bu hızla tarama yapılmazsa, oradaki derişimler hızla değişebilir ve pikler aşağı doğru inmeye başlarlar [97].

Kütle spektroskopisi, oldukça karmaşık bir aletli analiz yöntemidir ve yöntemde, gaz fazındaki bileşenler ayrılırlar ve kaydedilirler. Kütle spektroskopisinde, örnek (0,1-1,0 mg) öncelikle, yüksek sıcaklıkta (300°C), 10^{-4} - 10^{-7} tor'luk basınçta sisteme girer, buharlaşarak moleküller iyonlaşır ve bir çok küçük kısma (fragment) ayrılır. Bunların önemli bir kısmı pozitif iyonlardır. Pozitif yüklü iyonlar, değişken bir manyetik alan aracılığıyla kütle ve yüklerine göre saptırılarak birbirlerinden ayrılırlar ve bir toplayıcıda bağıl bolluklarıyla orantılı olan bir akım (iyon akımı) oluştururlar. Bir kaydedici cihaz aracılığıyla, bu iyonların bağıl bolluğu (bağıl şiddet), m/e (kütle/yük) oranına karşı grafiğe geçirilir [98].

Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi sistemi ile kompleks karışımdaki 25 bileşik 30 dk içinde analiz edilebilir. Bu yöntemde, elde edilen her gaz

kromatografisi pikinin sonuçları, kütle spektrumunun kütüphanesinde bulunan standart maddenin sonuçlarıyla karşılaştırılır. Aynı zamanda bir bilgisayar aracılığıyla da bilinmeyen maddelerin yapısı bilinen standarttan yararlanarak bulunabilir [98].

Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi, değişik şekillerde uygulanabilir. Toplam iyon modelinde, tüm moleküllerden parçalanmış iyonlardan bir gaz kromatogramı gibi pik elde edilir. Seçici iyon modelinde ise, spesifik bir m/e oranı seçilir ve sadece o aralıktaki molekül ya da parçalanmış iyonların oranı belirlenir. Örneğin; alkanlar için bu oran 57 olup, molekülden C_2H_4 (28) ve C_2H_5 (29) iyonlarının ayrılmasıyla oluşur. Alkenler için ise m/e=55 dir [97].

6.4. Infrared Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi, piroliz ürünlerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

Infrared spektrofotometresinde ışık, bir organik bileşikten geçirildiğinde temel frekanslar soğurulur, diğer frekanslar ise soğurulmaksızın sistemi terk ederler. Eğer soğurma veya geçirgenlik yüzdesi, frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir "Infrared spektrumu" elde edilir. Genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır. Infrared ışık soğurulması, bir molekülün, titreşim, dönme hareketlerinde ve dipol momentinde değişikliklere neden olur [100].

Bir molekül sabit şekilde titreşir ve içerdiği bağlar birbirlerine göre gerilir veya bükülür. Moleküldeki atom sayısı arttıkça, titreşim şekilleri de artar. Bunlar; gerilme, bükülme, makaslama, sallanma ve burkulma titreşimleridir. Bu titreşimler, infrared spektrumunda, bir bağ için karakteristik olan soğurulma bantlarının oluşumuna neden olurlar. Gerilme piklerinin yerleri, bağ kuvvetine ve doğrudan bağlı atomların kütlelerine bağlıdır. Hidrojen içeren tek bağlar için gerilme frekansları, en düşük dalga boylarında (yaklaşık 2,5 -3,6 mm veya 4000 -2800 cm^{-1}) gözlenir. Hidrojen atomu, döteryum ile yer değiştirildiğinde atom kütlesi iki kat artar ve gerilme frekansı daha uzun dalga boyunda (4-5 mm) gözlenir. Daha büyük kütleli atomlar arasındaki tek bağlar ise (C-C, C-O, C-S gibi), 6,7 - 15,4 mm veya

1500 - 650 cm^{-1} değerlerinde soğurma verirler. Çift bağlar, tek kovalent bağlardan daha kuvvetli olup, daha düşük dalga boylarında (5,2 - 6,7 mm veya 1900 -1500 cm^{-1}) gerilme frekansına sahiptirler. Üçlü bağın gerilme frekans bölgesi ise, 4,2 - 5,0 mm veya 2400 - 2000 cm^{-1} arasındadır. Örneğin, alkan moleküllerindeki titreşim değişikliklerinden dolayı 3000 cm^{-1} de, C-H bağı gerilme titreşimi, 1400 cm^{-1} dolaylarında ise C-H bağlarının bükülme titreşimleri gözlenir. Konjugasyon C=O ve C=C gerilim soğurma bantlarının frekanslarını düşürür. Hidrojen bağları ise özellikle O-H ve N-H bağlarının frekansını düşürür ve bağı zayıflatır.

Bir bileşenin fonksiyonel gruplarının infrared spektrumunda incelenebilmesi için iki önemli bölgede soğurma yapması gerekir. Bunlardan birincisi kısa dalga boylu (2,5 -7,7 mm/ 4000 -1400 cm^{-1}), dolayısıyla yüksek enerjili soğurma bölgesidir ve fonksiyonel gruplardan ileri gelen soğurma bantları

(-OH, -NH, $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$, $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$) bu bölgede bulunur. İkincisi ise, 900-650 cm^{-1} arasında soğurma yapan, homo- ve heteroaromatik bileşiklerden ve alkanlardan ileri gelen soğurma bantlarının bulunduğu bölgedir[100].

IR spektroskopisinin geliştirilmiş bir tekniği olan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) nin IR spektroskopisine göre bazı üstünlükleri vardır. Bu yöntemde, ışığın dağılması veya süzülmesi gerekli değildir ve dolayısıyla enerji azaltan yarıklara gereksinim yoktur. Frekansın doğruluğu tamdır ve tüm dalga boyları taranabilir [98].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada; pamuk çiğidi pres küspesi yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla; öncelikle örneklerin içerdiği nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz miktarları belirlenmiş, elementel analiz yapılarak örneklerin elementel bileşimleri saptanmıştır. Daha sonra ise, örneğe sabit yataklı Heinze farklı katalizör oranları eklenerek, statik, buhar ve sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri belirlenmiş ve sıvı ürün verimleri dikkate alınarak da en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmış ve ısı değerleri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmışlar, bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek, molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Ayrıca alifatik alt fraksiyona gaz kromatografisi de uygulanmıştır.

7.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan pamuk pres küspesi Adana'dan alınmıştır. Laboratuvarında kuru ve gölgede kurumaya bırakılan hammadde daha sonra öğütülerek stoklanmıştır.

7.1.1. Nem miktarı tayini

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

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_2} \right] \times 100$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

7.1.2. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C 'deki fırına konulur, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddenin, ~ 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100-105^{\circ}\text{C}$ 'e ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze-kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Fırın sıcaklığı, $580^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [104].

$$\text{Kül (\%)} = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times 100$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

7.1.3. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek $950^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$ 'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [105].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] - M \times 100$$

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem (%)si

7.1.4. Ham selüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılır. 200 ml 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0,255 N H_2SO_4 ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra, $550\pm 15^{\circ}\text{C}$ 'de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [106].

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_0} \right) \times 100$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

7.1.5. Yağ miktar tayini

Hammadde mekanik bir öğütücü ile 1 mm delik büyüklüğündeki bir elekten tamamen geçecek şekilde öğütülür. Öğütülmüş olan örnekten 10 g tartılarak, kartuşun içine yerleştirilir. Kartuşun ağzı pamuk ile kapatılarak ekstraksiyon cihazına konulur. Balona çözücü olarak yeterli miktarda n-hekzan konulur. Dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü+yağ karışımının çözücüsü uzaklaştırılır ve yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır. [106]

$$\text{Yağ miktarı} = (m_1 \times 100) / m_0$$

m_1 = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı

m_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

7.1.6. Hammaddenin elementel analizi

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

7.2. Isıl Değerin Belirlenmesi

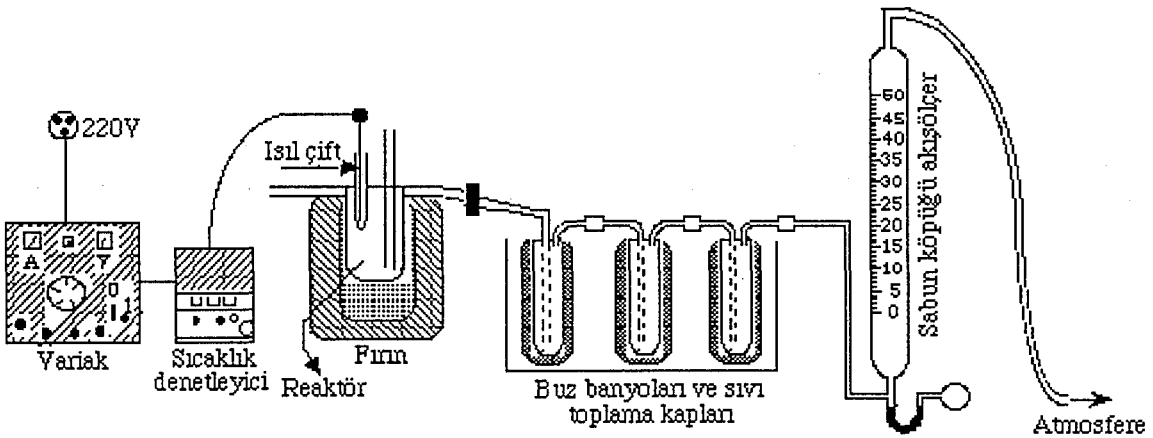
Hammaddenin ısı değerleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında ölçülmüştür.

7.3. Hammaddenin Pirolizi

Pamuk çekirdeği pres küspesinin yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmesi için piroliz işlemi uygulanmıştır. Hammaddenin pirolizi modifiye edilmiş Heinze reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemleri, 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ hacminde bir reaktör ve bu reaktörü çevreleyen 2000 watt ısıtıcılı, rezistanslı ve izolasyonu gerçekleştirilmiş bir fırında yapılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi amacıyla fırının üst kısmından ısıl-çift (thermocouples) yerleştirilmiştir. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerde izlenilmiştir. Konik ağızlı reaktör çıkış borusu ise 600 wattlık bir ısıtıcı ile çevrelenmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar sızdırmaz bağlantı elemanlarıdır.

Katalizör kül fırınında 400°C'de 3,5 saat boyunca tutularak aktive edilmiştir.

Birinci grup çalışmalar, normal piroliz ortamında (statik) yürütülmüştür. Değirmende öğütülmüş hammaddeden 10 g tartılarak reaktöre konulmuş, reaktör fırının içine yerleştirildikten sonra piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile bağlantıları yapılmıştır. Daha sonra ayar noktasından istenilen piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra bu sıcaklıkta 30 dk beklenilmiş, gaz çıkışı kontrol edilerek deneye son verilmiştir. Normal ortam piroliz deney düzeneği Şekil 7.1 de görülmektedir.



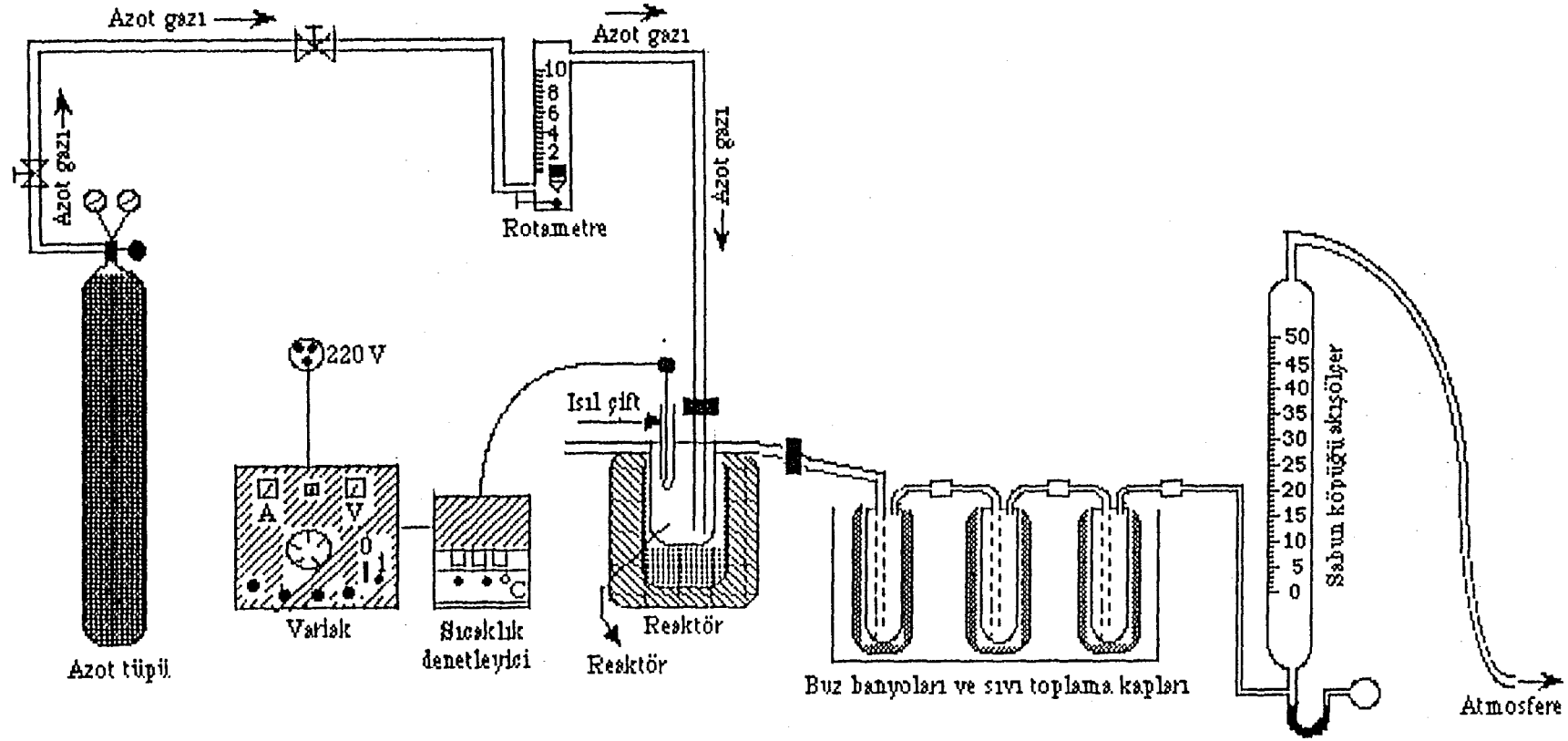
Şekil 7.1. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış ve su, sıvı üründen ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise Na_2SO_4 dan süzöldükten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi saptanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün (char) tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden bulunmuştur.

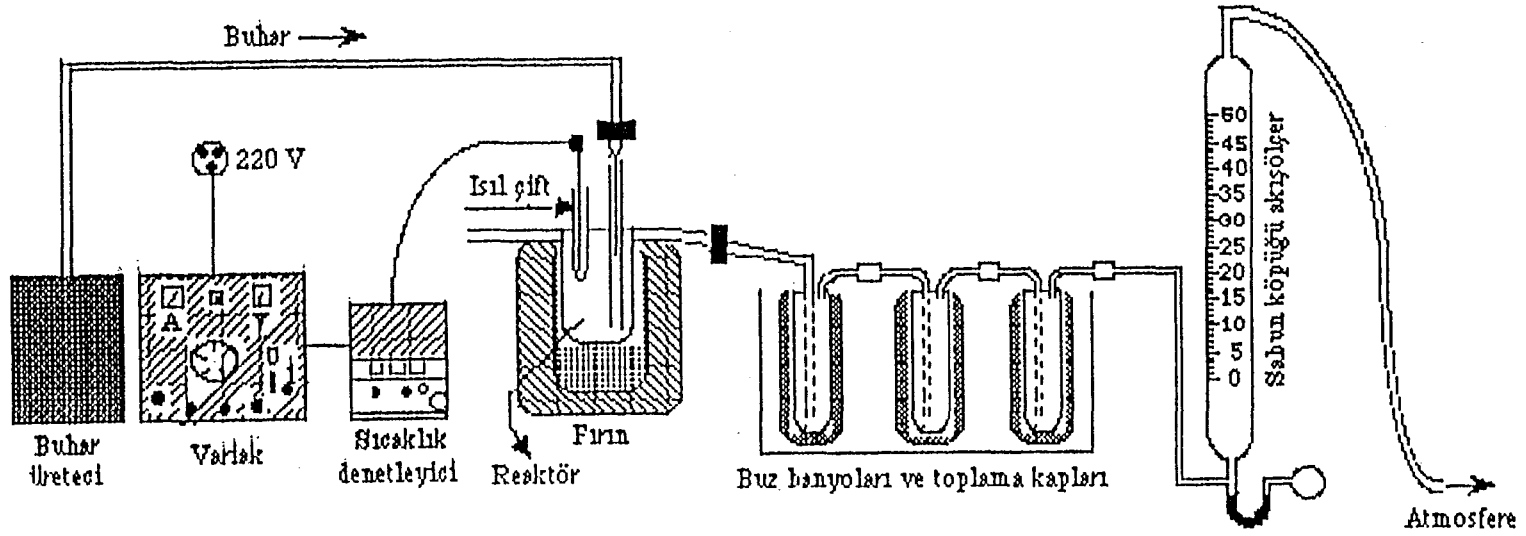
Pamuk çekirdeği pres küspesinin pirolizi öncelikle düşük ısıtma hızında ($7^\circ\text{C}/\text{dk}$) 400,500,550,700 $^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığında ve hammaddeye % 1,5,10,20 oranlarında katalizör eklenerek gerçekleştirilmiş, böylece sıcaklığın sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Su buharı ortamında yapılan deneyler (Şekil 7.3) ise hammaddeye %20 oranında zeolit eklenerek, 400,500,550,700 $^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında ve 0,6; 1,3 ;2,7 cm/sn buhar akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Sürükleyici gaz(N_2) kullanılarak yapılan deneylerde, gaz akış hızı rotametre ile ayarlanmıştır. Deneyler hammaddeye %20 oranında zeolit eklenerek, 50,100,200,400 cm^3/dk azot akış hızlarında 550 $^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Deney süresince, sistemden geçen sürükleyici gaz ve elde edilen gaz akış hızları, belirli aralıklarla sabun köpüğü akış ölçer yardımı ile ölçülmüştür. Sürükleyici gaz ortam piroliz deney düzeneği Şekil 7.2 de görülmektedir.

Yapılan tüm deneylerden katı ,sıvı , gaz ürün ve oluşan su verimleri hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmıştır.



Şekil 7.2. Sürükleyici gaz ortam piroliz deney düzeneği



Şekil 7.3 Su buharı ortamı piroliz deney düzeneği

7.4. Piroliz Sıvı Ürününün Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, ayrıca elementel analiz gerçekleştirilmiştir.

7.4.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizi

Piroliz sıvı ürününün içerdiği C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.4.2. Piroliz sıvı ürününün Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu

Piroliz sıvı ürününün fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları; Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Jasco FT/IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) cihazında alınmıştır.

7.4.3. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Piroliz sıvı ürününün içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 60-120 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C da 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Kromatografi için, 20 cm uzunluğunda, 2,5 cm iç çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun 3/4 ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen bir gram tartılmış ve 50 ml n-pentanda bir gece bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü, döner buharlaştırıcıda uçurulup, kalan kısım tartılmış ve verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uçurulan kısım karıştırılarak hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş ve bu amaçla 150 ml pentan, 200'er ml toluen, eter ve metanol kullanılmıştır. Sütundan öncelikle alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar, eterler, esterler, halkalı heterosiklik aromatikler ve en son da polar bileşikler alınmıştır.

7.4.3.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Piroliz sıvı ürününün pentanda çözünen kısmının sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucu elde edilen alt fraksiyonlar; n-pentan, toluen, eter ve metanoldür ve bunların karbon, hidrojen ve azot içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz işlemi Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.4.3.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında, Jasco FT/IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) cihazı ile alınmıştır.

7.4.3.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde

edilen n-pentan alt fraksiyonuna gaz kromatografisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında uygulanmıştır.

Deneyde, bir Hewlett-Packard 6890 model gaz kromatografisi cihazı, sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 mm x 0,25 mm iç çapı; 0.25 mm film kalınlığında) HP-5MS adında kapiler bir sütun (Hewlett Packard, USA), HP 5973 model kütle seçici dedektör (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılmıştır.

Alkanları belirlemek amacıyla C_{14} , C_{15} , C_{16} (Hewlett Packard, USA) düz zincir hidrokarbonları içeren standart çözeltilerden 1 ml alınarak, sisteme split enjeksiyon (1:40) yöntemi ile enjekte edilmiş ve standart alıkonma zamanları belirlenmiştir. Daha sonra, örneğin n-pentan alt fraksiyonuna, gaz kromatografisi uygulanmış ve bunlar standart örneğin alıkonma zamanları ile karşılaştırılarak yapıda bulunan n-alkanlar saptanmıştır.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Hammadde üzerinde gerçekleştirilen nem, kül uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz, yağ miktar tayini ve ısı değeri sonuçları Çizelge 8.1’ de, ayrıca kullanılan hammaddenin elementel analiz sonuçları da, Çizelge 8.2’ de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Pamuk çiğidi pres küspesinin ön analiz ve ısı değeri sonuçları

Analiz	% Ağırlık
Nem	5,84
Kül	5,20
Uçucu madde	79,30
Sabit karbon	9,66
Ham selüloz	27,60
Yağ miktarı	7,60
Isı değeri(Kcal/kg)	4978,09

Çizelge 8.2.Pamuk çiğidi pres küspesinin elementel analiz sonuçları

Bileşen	(%)
C	52,00
H	5,90
N	1,30
O	40,80
H/C	1,36

8.2. Piroliz Sonuçları

Yapılan çalışmalarda, piroliz deneyleri üç grupta yürütülmüştür. Bu bölümde; statik, su buharı ve sürükleyici gaz (N₂) ortamlarında yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.2.1. Statik ortamda yapılan çalışmalar

Statik ortamda yapılan deneyler hammaddeye ağırlığının %1,5,10 ve 20'si kadar doğal zeolit katalizörü eklenerek, 7 °C/dk (düşük) ısıtma hızında; 400 , 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar, Çizelge 8.3, 8.4, 8.5 ve 8.6'da verilmiştir.

Çizelge 8.3. Düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda %1 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	70,55	29,45	24,01	29,41	17,13
500	73,35	26,65	25,92	26,03	21,40
550	73,92	26,80	26,34	22,66	24,92
700	75,04	24,96	24,86	23,79	26,39

Çizelge 8.4. Düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	71,45	28,55	24,46	24,66	22,33
500	72,23	27,77	26,35	21,54	24,34
550	73,58	26,42	27,72	21,40	24,46
700	74,82	25,18	24,38	22,16	28,28

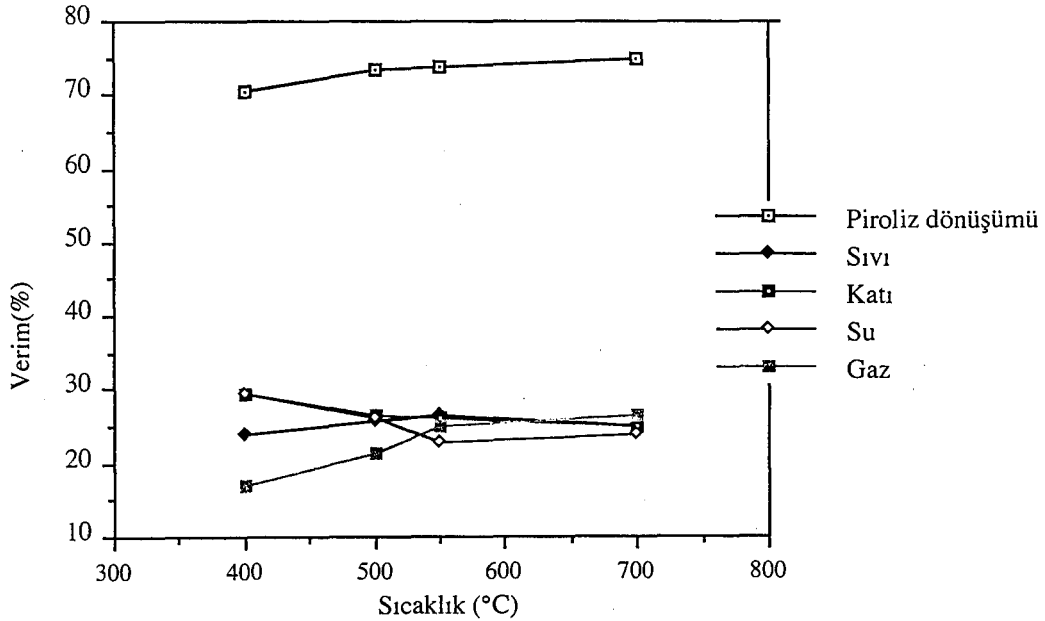
Çizelge 8.5. Düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda %10 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	71,11	28,89	25,65	22,66	22,88
500	72,56	27,44	27,11	21,16	24,29
550	74,60	25,40	29,49	19,73	25,38
700	76,51	23,49	24,71	20,98	30,83

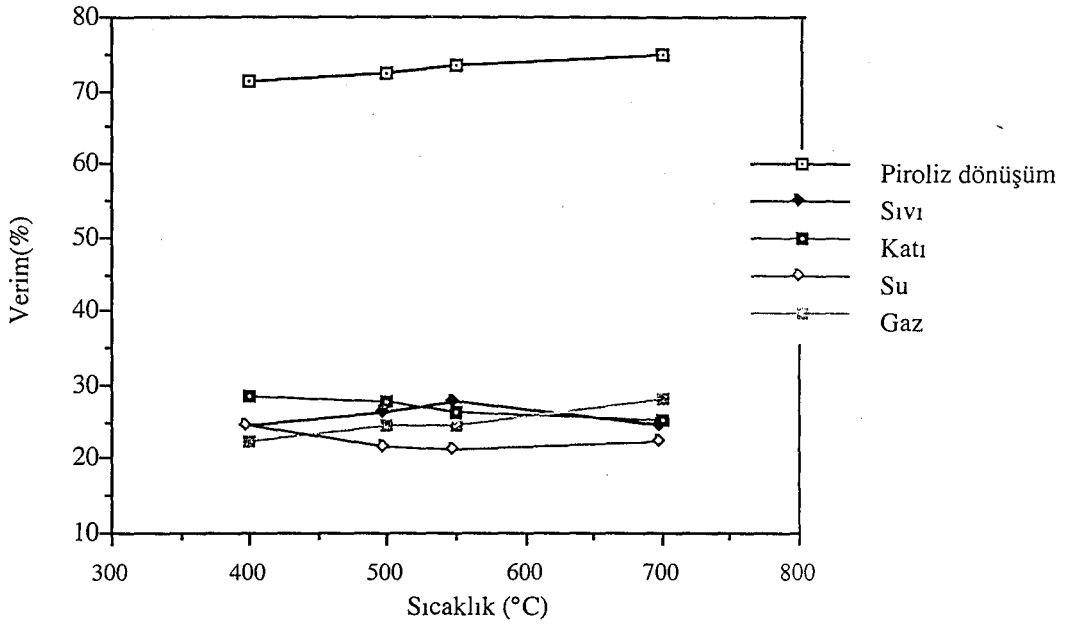
Çizelge 8.6. Düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	71,80	28,20	25,70	22,42	23,68
500	73,25	26,25	28,28	20,13	24,84
550	74,82	25,19	30,84	17,82	26,16
700	76,62	23,38	26,19	21,42	29,01

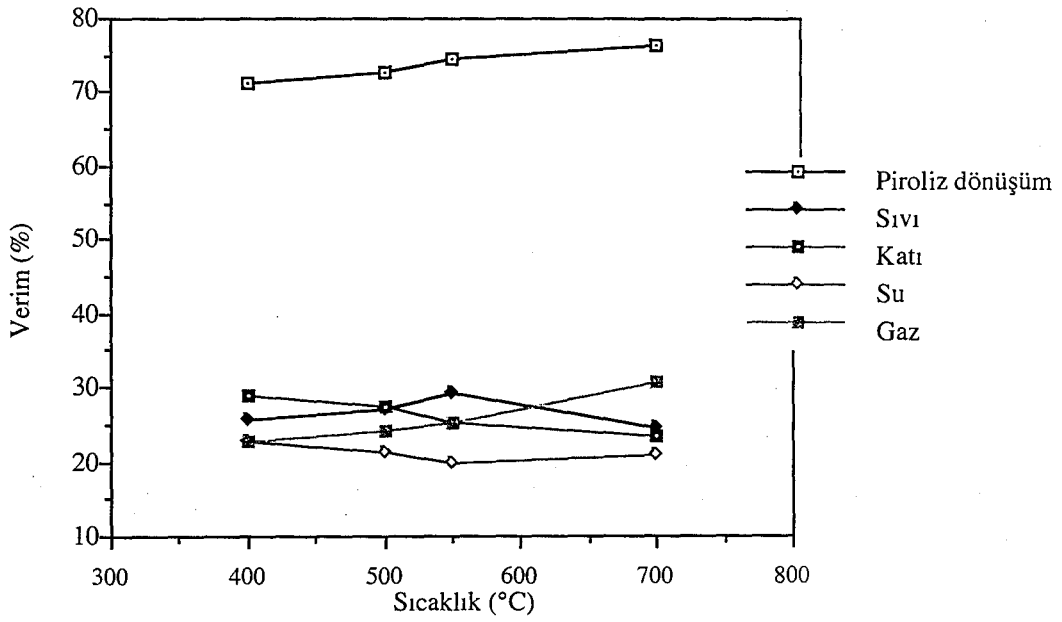
7 °C/dk ısıtma hızında, % 1,5,10,20 oranlarında katalizör kullanıldığında, piroliz sıcaklığına karşı piroliz dönüşümü, sıvı, katı oluşan su ve gaz ürün verimleri Şekil 8.1, 8.2, 8.3, 8.4' de grafiğe geçirilmiştir. Katalizör oranının artmasıyla piroliz dönüşümünde kayda değer bir yükselme saptanmamıştır. Buna karşın farklı katalizör oranlarında piroliz dönüşümünde sıcaklık artışıyla belirgin bir yükselme gözlenmiş ve % 20 Katalizör kullanıldığında 400 °C'de % 78,80 olan piroliz dönüşümü 550 °C 'de % 74,82 ve 700 °C'de de % 76,62'ye ulaşmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi aynı katalizör oranında 550 °C 'de % 30,84 olarak elde edilmiştir.



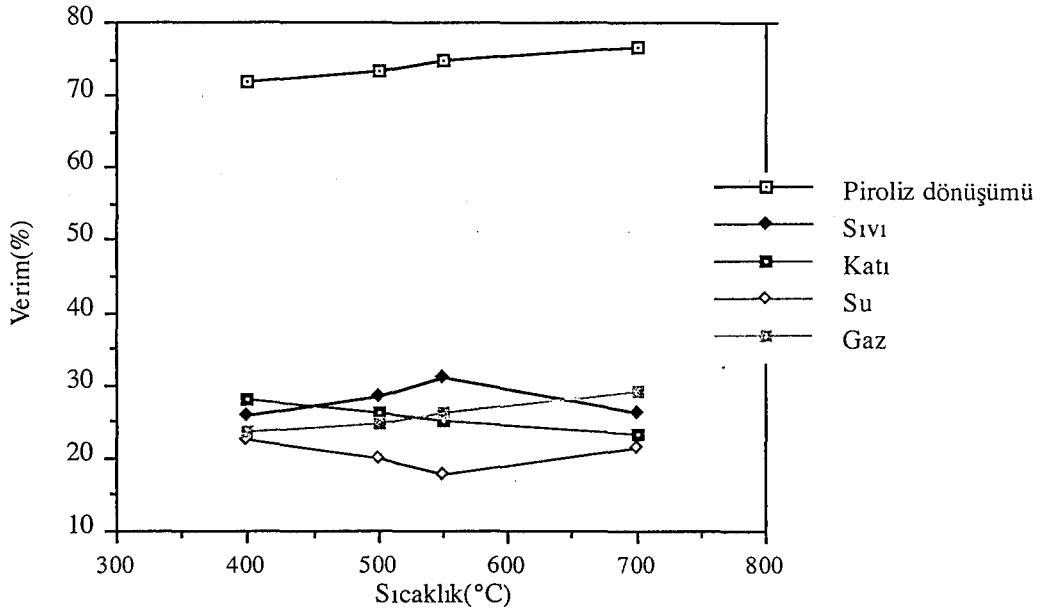
Şekil.8.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında %1 oranında katalizör kullanılarak elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil.8.2. Farklı piroliz sıcaklıklarında %5 oranında katalizör kullanılarak elde edilen piroliz ürün verimleri

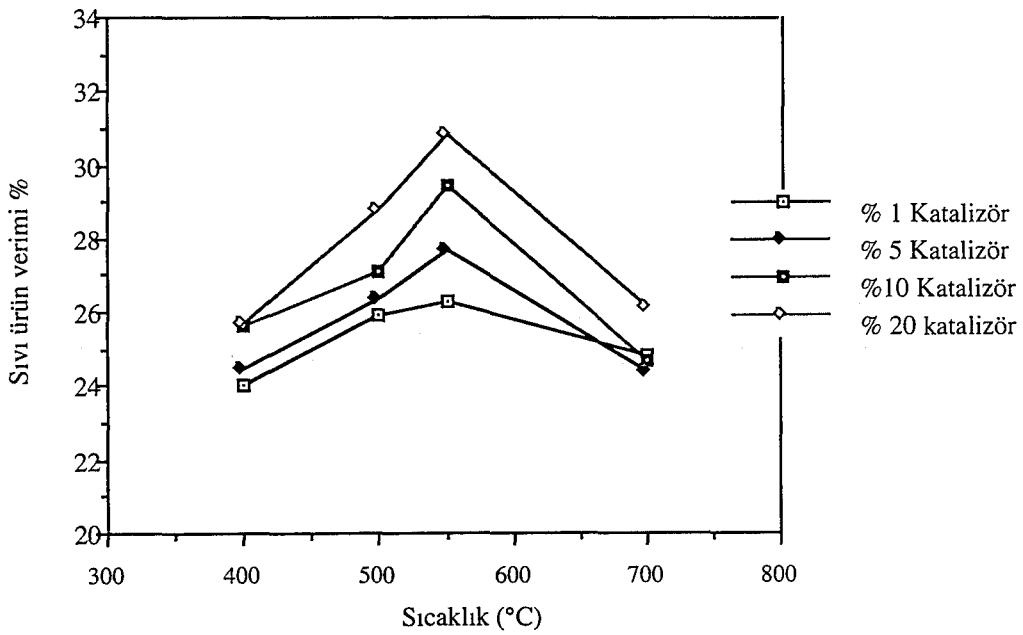


Şekil.8.3 Farklı piroliz sıcaklıklarında %10 oranında katalizör kullanılarak elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil.8.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında %20 oranında katalizör kullanılarak elde edilen piroliz ürün verimleri

Farklı katalizör oranlarında sıvı ürün veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 8.5 'de grafiğe geçirilmiştir. Katalizör oranının artışıyla sıvı ürün verimlerinde belirgin bir yükselme gözlenmiştir. 550 °C piroliz sıcaklığında % 1 oranında katalizör kullanıldığında % 26,34 olan sıvı ürün verimi % 5, 10, 20 oranında katalizör kullanıldığında sırasıyla % 27,27, % 29,49 ve % 30,84 değerlerine ulaşmıştır.



Şekil.8.5. Farklı katalizör oranlarında sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi

8.2.2. Su buharı ortamında yapılan çalışmalar

Su buharı ortamı piroliz deneyleri; düşük ısıtma hızında ($7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$), % 20 oranında katalizör kullanılarak, 400, 500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında ve 0,6; 1,3; 2,7 cm/sn buhar akış hızlarında yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 8.7; 8.8 ve 8.9 de verilmiştir.

0,6; 1,3 ve 2,7 cm/sn buhar akış hızlarında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi sırası ile Şekil 8.6; 8.7; 8.8' de görülmektedir.

$7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızında farklı buhar akış hızlarında piroliz sıcaklığına karşı piroliz dönüşümü Şekil 8.9'da sıvı ürün ve katı ürün değişimleri ise sırasıyla Şekil 8.10 ve Şekil 8.11'de verilmiştir.

Piroliz sıcaklığının artırılması piroliz dönüşümünün yükselmesine neden olmuş, buna karşın su buharı akış hızının piroliz dönüşümüne etkisi gözlenmemiştir. 400°C de % 78,87 olan piroliz dönüşümü 700°C de % 96,07' e ulaşmıştır.

550°C de 1,3 cm/sn su buharı akış hızında % 40,58 değeriyle en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir.

Katı ürün verimi, su buharı akış hızından etkilenmezken, sıcaklık artışı ile belirgin bir azalma göstermiştir. 400°C de % 21,13 olan katı ürün veriminin 700°C de % 3,93' e azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 8.7. Farklı sıcaklıklarda %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı : $7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$

Buhar akış hızı : 0,6cm/sn

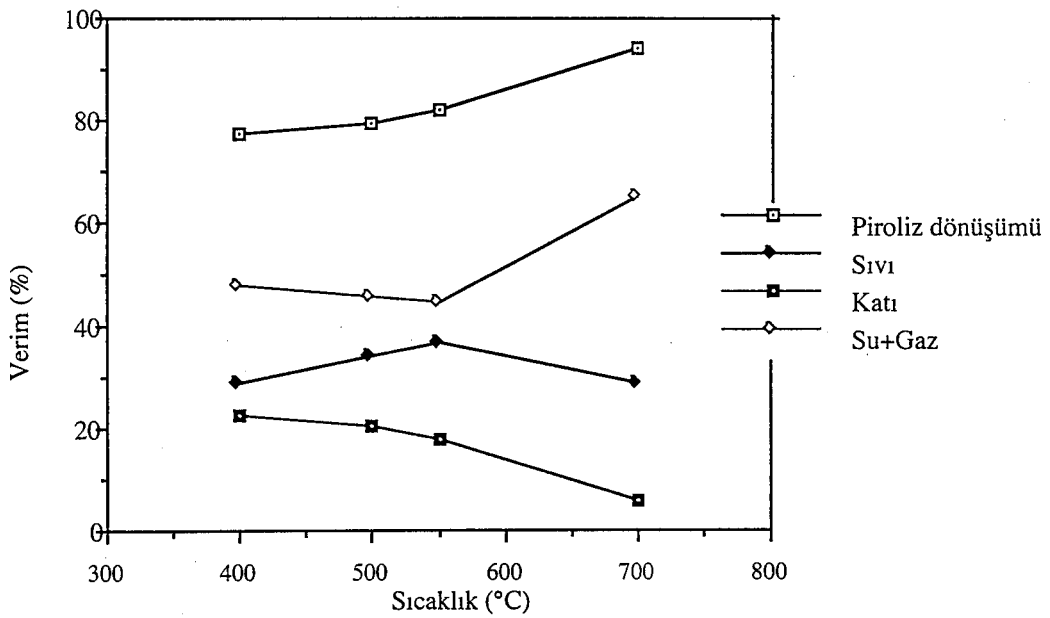
Piroliz sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Buhar basıncı (MPa)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su ve gaz ürün verimi (%)
400	0,1	77,18	22,82	29,08	48,10
500	0,1	79,65	20,35	33,95	45,70
550	0,1	82,01	17,99	37,07	44,94
700	0,1	94,27	5,73	29,00	65,27

Çizelge 8.8. Farklı sıcaklıklarda %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları
Isıtma hızı : 7°C/dk Buhar akış hızı : 1,3 cm/sn

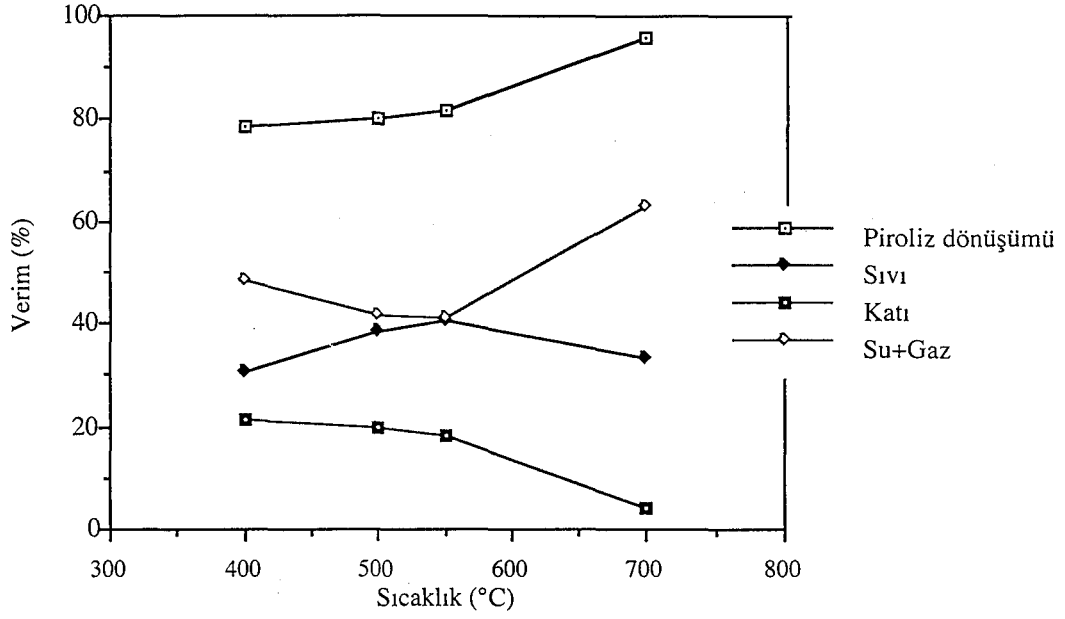
Piroliz sıcaklığı (°C)	Buhar basıncı (MPa)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su ve gaz ürün verimi (%)
400	0,1	78,87	21,13	30,64	48,23
500	0,1	80,10	19,90	38,67	41,43
550	0,1	81,79	18,21	40,58	41,21
700	0,1	96,07	3,93	33,26	62,81

Çizelge 8.9. Farklı sıcaklıklarda %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları
Isıtma hızı : 7°C/dk Buhar akış hızı : 2,7 cm/sn

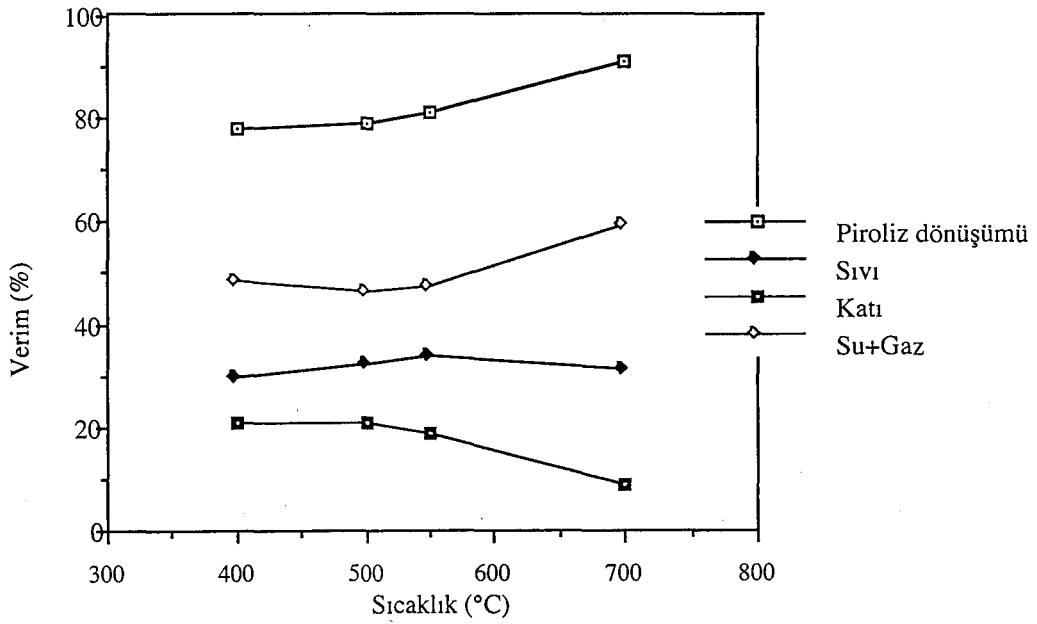
Piroliz sıcaklığı (°C)	Buhar basıncı (MPa)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su ve gaz ürün verimi (%)
400	0,1	78,19	21,18	30,03	48,79
500	0,1	79,09	20,91	32,34	46,75
550	0,1	81,34	18,66	33,88	47,46
700	0,1	91,00	8,99	31,46	59,55



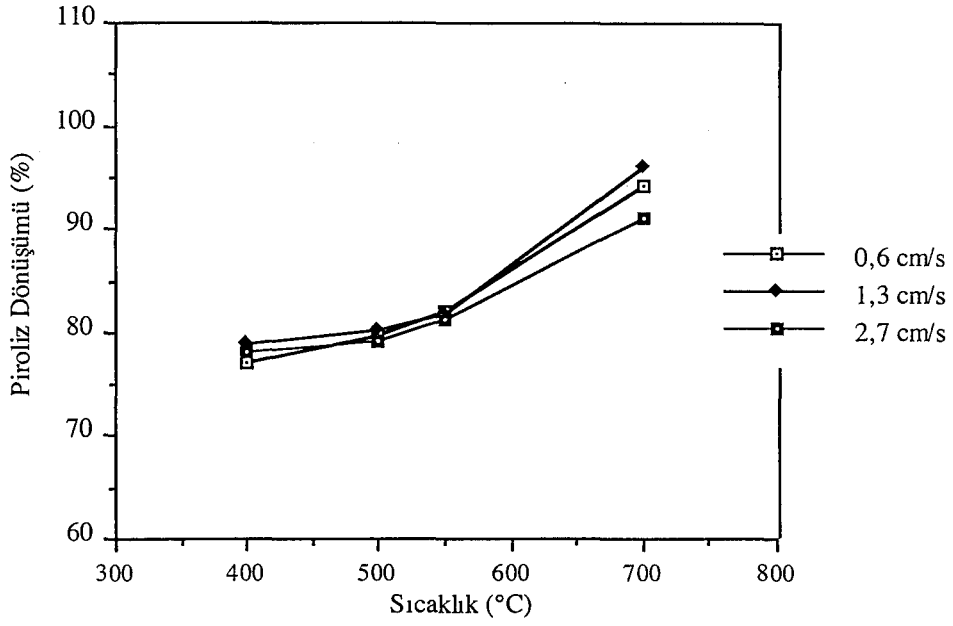
Şekil.8.6. 0,6 cm/sn buhar akış hızında, %20 oranında katalizör kullanılarak piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi



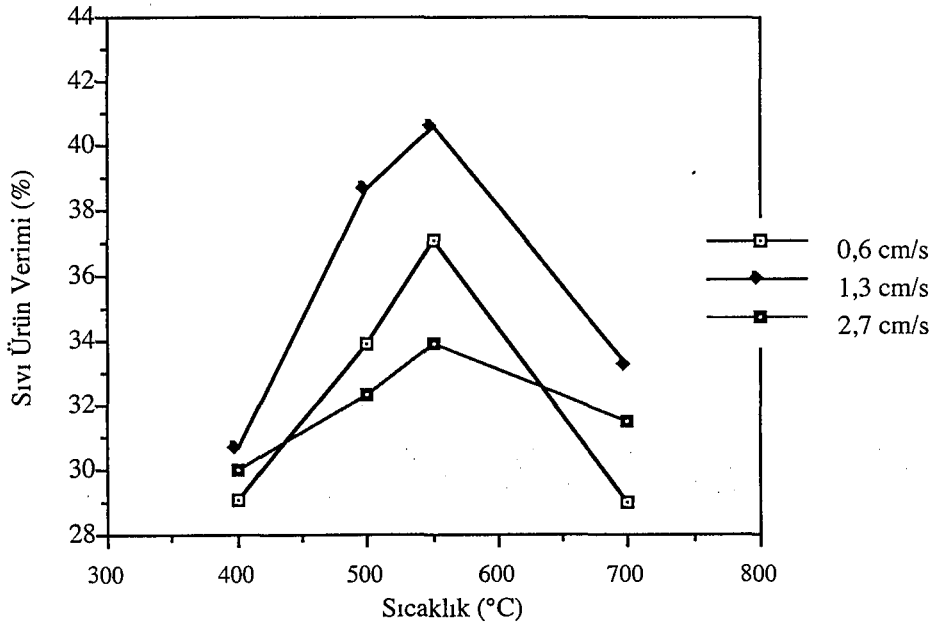
Şekil.8.7. 1,3 cm/sn buhar akış hızında, %20 oranında katalizör kullanılarak piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi



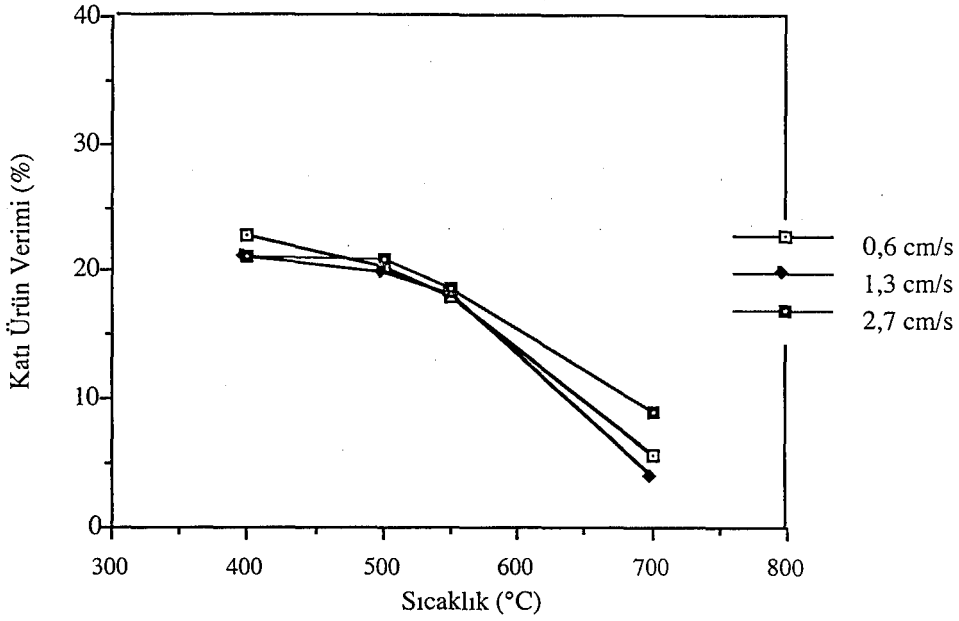
Şekil.8.8. 2,7 cm/sn buhar akış hızında, %20 oranında katalizör kullanılarak piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi



Şekil.8.9. Farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün buhar akış hızı ile değişimi



Şekil.8.10. Farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin buhar akış hızı ile değişimi



Şekil 8.11. Farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin buhar akış hızı ile değişimi

8.2.3 Azot ortamında yapılan çalışmalar

Bu bölümde, sürükleyici gaz (N_2) ortamında yapılan piroliz sonuçları verilmiştir. Deneyler $7^\circ C/dk$ ısıtma hızında, $550^\circ C$ piroliz sıcaklığında % 20 oranında katalizör kullanılarak ve 50, 100, 200, $400\text{ cm}^3/dk$ azot akış hızlarında yapılmış, elde edilen sonuçlar Çizelge 8.5; 8.6; 8.7; ve 8.8 de verilmiştir.

Çizelge 8.10. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları

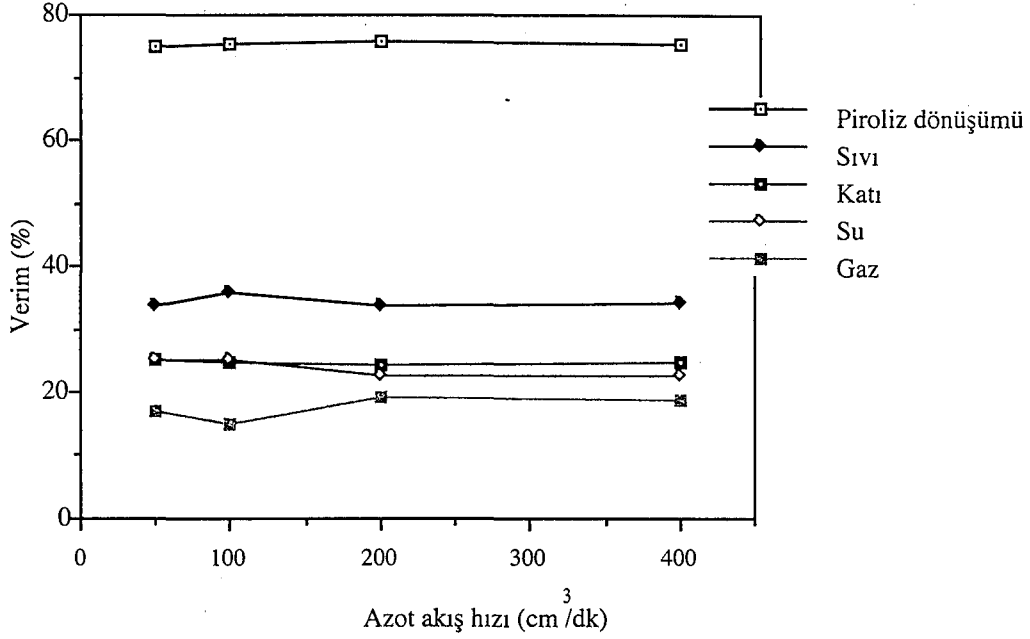
Piroliz sıcaklığı= $550^\circ C$

Katalizör miktarı=%20

Azot akış hızı cm^3/dk	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	74,82	25,18	33,77	24,91	17,08
100	75,49	24,50	35,77	24,91	14,82
200	75,83	24,17	33,67	22,66	19,04
400	75,49	24,51	34,08	22,66	18,75

Düşük ısıtma hızında, $550^\circ C$ piroliz sıcaklığında % 20 oranında katalizör

kullanıldığında piroliz dönüşümü, sıvı, katı, oluşan su ve gaz ürün verimlerinin azot akış hızı ile değişimi Şekil 8.12’de verilmiştir.



Şekil.8.12. 550°C piroliz sıcaklığında %20 oranında katalizör kullanıldığında piroliz ürün verimlerinin azot akış hızı ile değişimi

550 °C piroliz sıcaklığında, %20 oranında katalizör kullanıldığında, azot gazı akış hızlarındaki artış, piroliz dönüşümünde ve katı ürün veriminde belirgin bir farklılığa neden olmamış, en yüksek sıvı ürün verimine 100cm³/dk azot akış hızında %35,77 değeri ile ulaşılmıştır.

8.3. Piroliz Sıvı Ürününün Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Kullanılan bu yöntemler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

8.3.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonuçları

Pamuk çiğidi pres küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel

analiz sonuçları ve molar gösterimleri Çizelge 8.10' da verilmiştir.

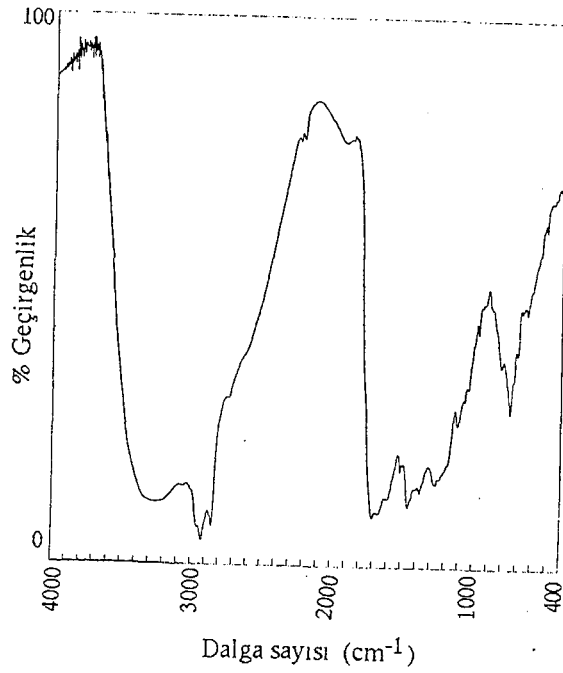
Çizelge 8.11. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri

Bileşen	Statik ortam (%)	Su buharı (%)
C	68,88	73,31
H	8,73,	10,09
N	7,06	4,73
O	14,33	11,87
H/C	1,50	1,65
Molar gösterim	$CH_{1,52}O_{0,16}N_{0,09}$	$CH_{1,65}O_{0,12}N_{0,06}$

8.3.2. Piroliz sıvı ürününün Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu

Pamuk çiğidi pres küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu, Şekil 8.13 de verilmiştir.

Sıvı ürünün FTIR spektrumları incelendiğinde; 3259 cm^{-1} de oldukça yayvan O-H gerilim gözlenmiş, bu bant fenolik O-H dan dolayı genişlemiştir. 2854 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} de, alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1707 cm^{-1} de ketonun karbonil titreşim bantı, ayrıca 1600 cm^{-1} de zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. 1458 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının asimetrik (δ_{as}) C-H bükülme titreşim bantı, yine 1458 cm^{-1} de alifatik CH_2 gruplarının makaslama titreşim bantı, 1379 cm^{-1} alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları, 1113 cm^{-1} ve 1271 cm^{-1} de eter (C-O) gerilim titreşim bantları, 1113 cm^{-1} de ketonun karbonil bükülme titreşim bantı, 752 cm^{-1} de düzlem dışı C-H bükülme titreşim bantı gözlenmiştir.



Şekil 8.13. Pamuk çekirdeği pres küspesinin FTIR spektrumları

8.3.3. Piroлиз sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Pamuk çekirdeği pres küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin öncelikle pentanda çözünmesi ile elde edilen, pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ve daha sonra çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucu elde edilen alt fraksiyonların verimleri Çizelge 8.11 de verilmiştir.

Çizelge 8.12. Pamuk çekirdeği pres küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri

Sıvı ürün	% Verim					
	Pentanda çözünenler	Pentanda çözünmeyenler	Pentan	Toluen	Eter	Metanol
Normal ortam	66,00	34,00	21,79	12,20	40,91	25,10
Su buharı ortam	85,71	14,29	33,30	15,28	37,68	13,64

8.3.3.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmış olan pamuk çekirdeği pres küspesi piroliz sıvı ürünleri ve bunların elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri, Çizelge 8.12; 8.13; 8.14 ve 8.15 de verilmiştir.

Çizelge 8.13. Pamuk çekirdeği pres küspesinin sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	Statik ortam (%)	Subuharı (%)
C	81,23	81,92
H	12,45	13,42
N	-	-
O	6,32	4,66
H/C	1,84	1,96
Molar gösterim	$CH_{1,84}O_{0,06}$	$CH_{1,96}O_{0,04}$

Çizelge 8.14. Pamuk çekirdeği pres küspesinin sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	Statik ortam (%)	Subuharı (%)
C	85,28	79,38
H	11,28	12,19
N	2,13	1,59
O	1,31	6,84
H/C	1,60	1,84
Molar gösterim	$CH_{1,52}O_{0,16}N_{0,09}$	$CH_{1,59}O_{0,06}N_{0,02}$

Çizelge 8.15. Pamuk çekirdeği pres küspesinin sıvı ürünlerinin eter alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	Statik ortam (%)	Subuharı (%)
C	75,87	76,36
H	11,12	11,26
N	2,48	1,21
O	10,53	11,17
H/C	1,76	1,77
Molar gösterim	$CH_{1,76}O_{0,10}N_{0,03}$	$CH_{1,77}O_{0,11}N_{0,01}$

Çizelge 8.16. Pamuk çekirdeği pres küspesinin sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	Statik ortam (%)	Subuharı (%)
C	69,84	71,30
H	9,02	9,53
N	7,8	4,01
O	13,34	15,16
H/C	1,55	1,60
Molar gösterim	$CH_{1,55}O_{0,14}N_{0,10}$	$CH_{1,60}O_{0,16}N_{0,05}$

Özellikle n-pentan alt fraksiyonlarındaki H/C oranlarının benzinin H/C oranına çok yakın değerlerde olması pamuk çekirdeği pres küspesinin yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak yenilenemeyen yakıtların yerine kullanılabileceğini göstermektedir.

8.3.3.2.Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Pamuk çekirdeği pres küspesinin statik ortam piroliz sıvı ürününün, sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları alınmıştır.

n-Pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu Şekil 8.14 de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde $2924-2854\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının

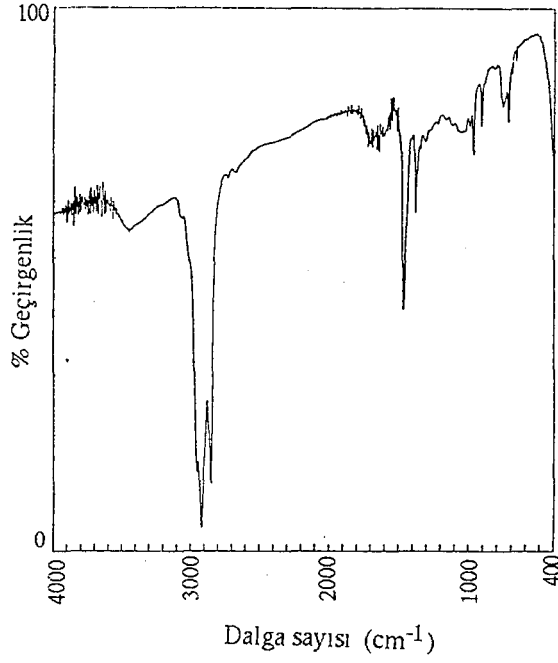
C-H gerilim titreşim bantları, normal ortamda 1655 cm^{-1} de, zayıf pik, C=C olefinik gerilim titreşim bantı, 1466 cm^{-1} de, alifatik CH_2 gruplarının bükülme titreşim bantı, 1377 cm^{-1} de, alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantı, $908-966\text{ cm}^{-1}$ de, oldukça zayıf pik, olefinik düzlem dışı C-H bükülme titreşimi, 721 cm^{-1} de, yine zayıf pik, rocking bantı, (karbon atom sayıları C_7 den fazla olduğunda) gözlenmiştir. n-Pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında gözlenen hidrokarbonların fonksiyonel grupları, yapıda hidrokarbonların bulunduğunu kanıtlamakla beraber, bunların varlığı, gaz kromatografisi ve gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi ile de desteklenmiştir.

Pamuk çekirdeği pres küspesinin piroliz sıvı ürününün toluen alt fraksiyonunun spektrumları Şekil 8.15 de verilmiştir.

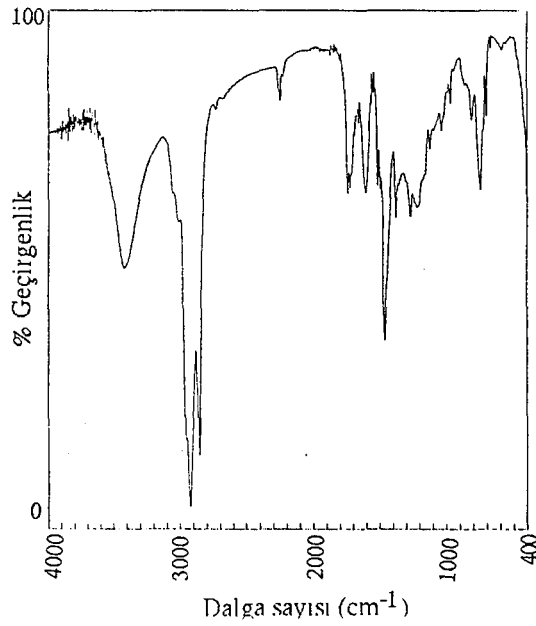
Spektrum incelendiğinde 3421 cm^{-1} merkezlenen bant, O-H gerilim titreşimidir. Her iki fraksiyonda da 3000 cm^{-1} dolaylarında aromatik halkanın C-H gerilim titreşim bantı ve buna bağlı alifatik grupların titreşim bantları $1800-2000\text{ cm}^{-1}$ de oldukça zayıf pikler olarak gözükmemektedir. $2854-2926\text{ cm}^{-1}$ arasında ise alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1736 cm^{-1} de, ester karbonilinin gerilim titreşim bantı, 1601 cm^{-1} de zayıf pik, aromatik C=C gerilme titreşim bantı, $1458-1377\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, 1269 cm^{-1} de eter (C-O) gerilim titreşim bantı gözlenmektedir. $700-900\text{ cm}^{-1}$ arasında ki pikler aromatik halkaya birçok sübstitüentin bağlı olduğunu kanıtlamaktadır. Normal ortam pirolizinden elde edilen fraksiyonda 743 cm^{-1} de aromatik halkaya komşu dört tane C-H bağı olduğunu gösteren pik, 700 cm^{-1} de düzlem dışı =C-H bükülme titreşim bantı elde edilmiştir.

Eter alt fraksiyonunun FTIR spektrumları Şekil 8.16 da verilmektedir.

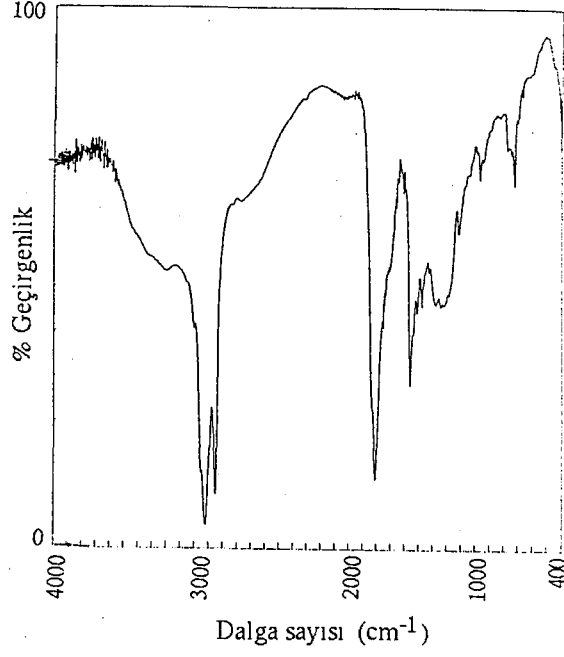
Spektrum incelendiğinde 3200 cm^{-1} de merkezlenen yayvan pik, O-H gerilim titreşimi olup, pikin yayvanlaşmasının nedeni fenolik grupların molekül içi hidrojen bağı oluşturmasındandır. $2852 - 2924\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilim titreşim bantı, 1709 cm^{-1} de kuvvetli pik, keton ya da ester (a, b-doymamış aril formatlar) karbonilinin gerilim titreşim bantı, $1508-1655\text{ cm}^{-1}$ de, aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1464 cm^{-1} de, alifatik CH_2 gruplarının bükülme (makaslama) titreşim bantı, $1412-1327\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantı, 1281 cm^{-1} yayvan, düzensiz pikler, eter



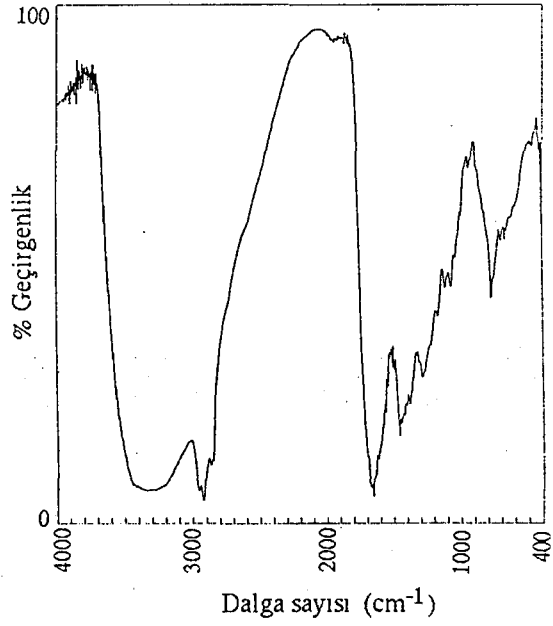
Şekil 8.14. Pamuk çekirdeği pres küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları



Şekil 8.15. Pamuk çekirdeği pres küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürün toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları



Şekil 8.16. Pamuk çekirdeği pres küsesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürün eter altfraksiyonlarının FTIR spektrumları



Şekil 8.17. Pamuk çekirdeği pres küsesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürün metanolfraksiyonlarının FTIR spektrumları

(C-O) gerilim titreşim bantları, 1119 cm^{-1} de keton ya da ester karbonili bükülme titreşim bantı, $700-900\text{ cm}^{-1}$ de, aromatik halkada birçok süstitüent ile ilgili titreşim bantları gözlenmiştir.

Metanol alt fraksiyonun FTIR spektrumunda Şekil 8.17 de verilmiştir.

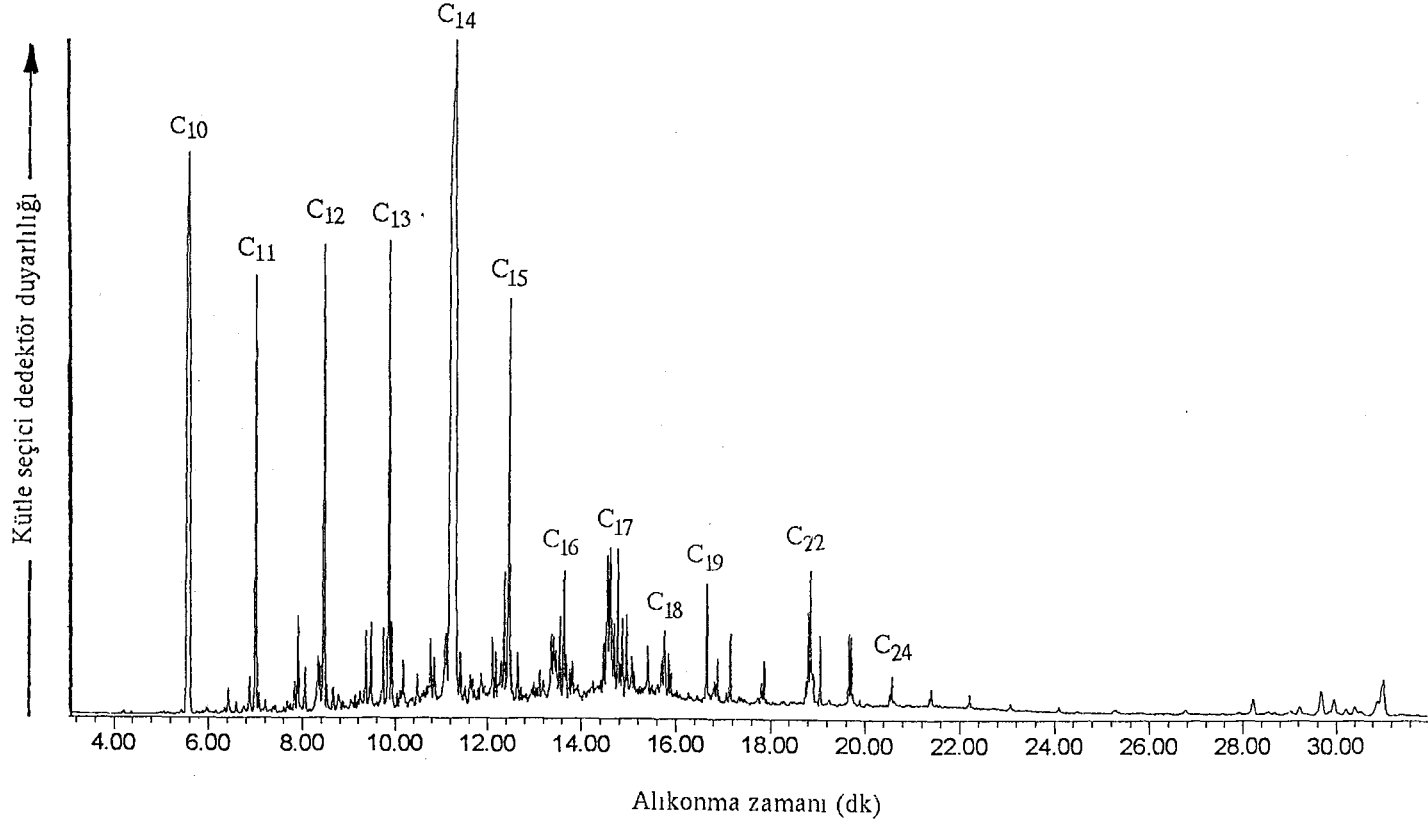
Spektrumlar incelendiğinde 3329 cm^{-1} de, gözlenen yayvan pik, O-H veya N-H grupları ile ilgilidir. $2871-2927\text{ cm}^{-1}$ de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, $1654-1685\text{ cm}^{-1}$ arasında oldukça yayvan pik aromatik keton ya da kinonların karbonil bantları, 1458 cm^{-1} alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantı 1508 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} de, aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1377 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantı 1286 cm^{-1} eter karbonil gerilim titreşim bantı, 1115 cm^{-1} de keton ya da amid karbonili bükülme titreşimi, $700-900\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik halkada birçok süstitüent ile ilgili bantlar gözlenmiştir.

8.3.3.3. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının gaz kromatogramları

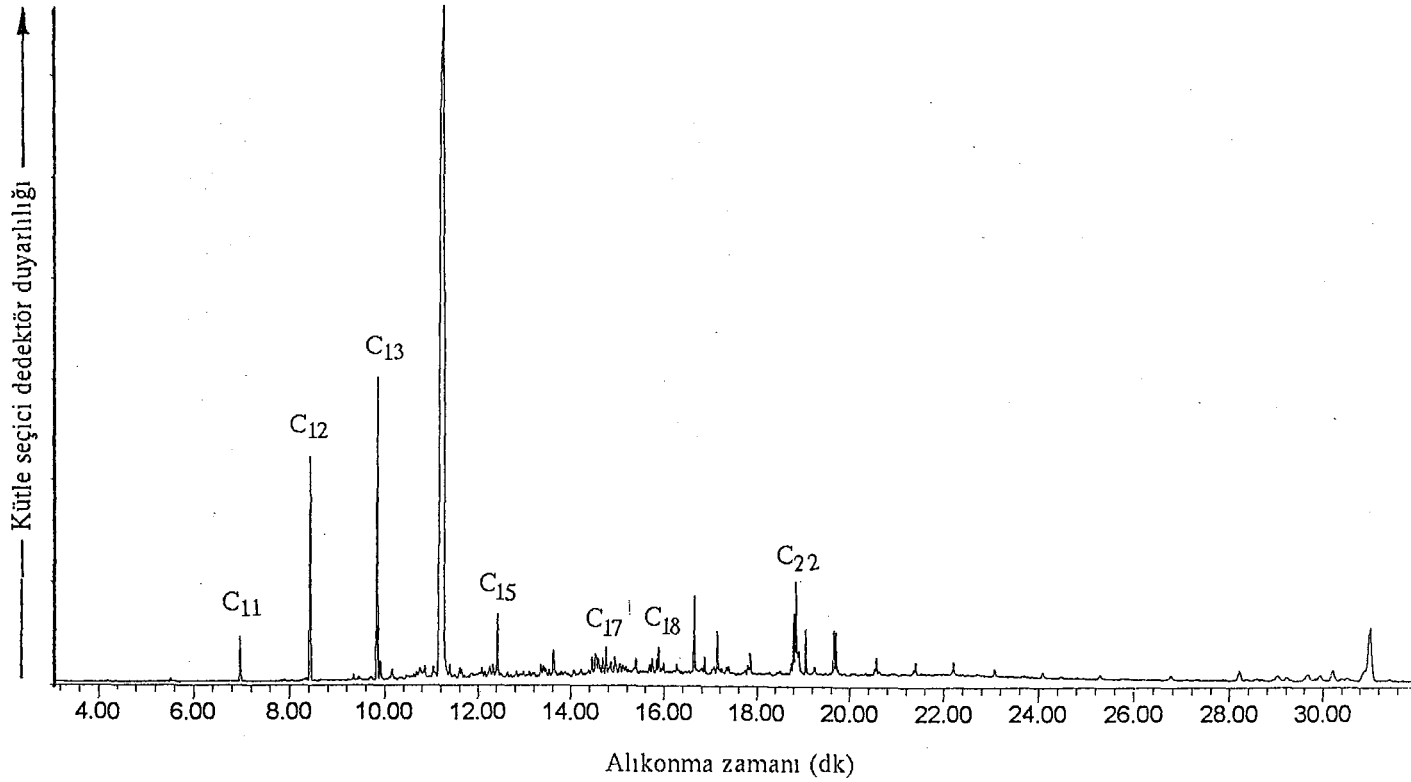
Pamuk çekirdeği pres küspesinin, statik ortam piroliz sıvı ürününün, sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramları Şekil 8.18 de verilmiştir.

8.3.3.4. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi

Pamuk çekirdeği pres küspesinin, statik ortam piroliz sıvı ürününün, sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi Şekil 8.19 da verilmiştir. n-Pentan alt fraksiyonunun öncelikle toplam iyon kromatogramı, daha sonra iyon seçici ($m/e=57$ ve $m/e=55$) kromatogramları alınmış ve yapıda düz zincir alkanların yanısıra alkenlerin de bulunduğu gözlenmiştir.



Şekil.8.18 Statik ortam piroliz sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı



Şekil.8.19 Su buharı ortamı piroliz sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

8.SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Hem tekstil hemde besin endüstrisinde kullanım alanı bulunan pamuk bitkisinin pamuk çiğidi pres küspesi, günümüzde hayvan yemi olarak ya da doğrudan yakma işlemlerinde kullanılmakta veya çok düşük ücretlerle ihraç edilmektedir.

Bu çalışmamızda, pamuk çiğidi pres küspesine sabit yataklı Heinze reaktöründe değişik koşullarda piroliz uygulanmış, elde edilen sıvı ürünler kromatografik ve spektroskopik olarak incelenerek, kimyasal bileşimi saptanmaya çalışılmış; petrol türevi yakıtlarla karşılaştırılarak sıvı yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmalar üç farklı piroliz ortamında gerçekleştirilmiştir.

Pamuk çiğidi pres küspesine piroliz işlemi uygulanmadan önce elementel bileşimini belirlemek amacıyla elementel analiz uygulanmış ve hammaddenin % 40,8 gibi yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu görülmüştür. H/C oranı ise 1,36 olarak saptanmıştır.

Birinci aşamada, değirmende öğütülmüş örneğe, ağırlığının %1,5,10,20 oranında doğal zeolit katılarak, 400, 500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında ve düşük ısıtma hızında(7°C/dk) piroliz işlemi uygulanmıştır.

Doğal zeolit oranı arttıkça piroliz dönüşümünün bir miktar artmış olduğu ancak önemli bir yükselişin olmadığı saptanmış, buna karşın sıcaklıkla belirgin bir artış gözlenmiştir. %1 oranında katalizör eklendiğinde 400°C de piroliz dönüşümü %70,55 iken aynı sıcaklıkta %20 katalizör eklendiğinde %71,80' e yükselmiştir. Piroliz sıcaklığının, 400-700°C aralığında değiştiği durumlarda piroliz dönüşümü tüm katalizör oranlarında yaklaşık %71 den %76 değerine ulaşırken, katı ürün verimi yaklaşık %28 lere %23 lere azalma göstermiştir.

Katalizör oranlarının sıvı ürün verimine etkisi araştırıldığında, 400°C piroliz sıcaklığında artan katalizör oranının sıvı ürün verimine pek fazla etkisi olmadığı saptanmıştır. 400°C'de %1 Katalizör eklendiğinde % 24,01 olan sıvı ürün verimi, %5 katalizör eklendiğinde %24,46, %10-20 katalizör eklendiğinde ise yaklaşık

%25,7 olarak saptanmıştır. 500°C'de %1,5,10,20 Katalizör eklendiğinde sıvı ürün verimleri sırasıyla %25,92, %26,35, %27,11, %28,28 değerlerine; 550°C piroliz sıcaklığında ise sırasıyla %26,34, %27,72, %29,49, %30,84 değerlerine ulaşmıştır. %20 katalizör eklendiğinde gözlenen artış %17,08'dir. (Katalizör eklenmeden elde edilen sıvı ürün verimine kıyasla da %26'lık bir artış sağlanmıştır.)

700°C Piroliz sıcaklığında, tüm eklenen katalizör oranlarında, sıvı ürün verimlerinde görülen azalma, yüksek sıcaklıkta piroliz dönüşümünün kendisini gaz ürün verimlerinde artış olarak göstermesindedir.

Genelde oluşan su verimleri sabit değerlerde kalırken, gaz ürün verimlerinin sıcaklığın artması ile arttığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, deneylerin birinci aşamasında, 7°C/dk ısıtma hızı ile 550°C piroliz sıcaklığının ve %20 oranında doğal zeolitin katalizör olarak katılmasının en uygun koşul olduğu kanısına varılmıştır.

İkinci aşamada, örneğe ağırlığının %20'si kadar doğal zeolit eklenerek 7°C/dk ısıtma hızında, 0,6;1,3;2,7 cm/sn su buharı hızlarında ve 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarında piroliz işlemleri uygulanarak, piroliz sıcaklığının ve su buharı akış hızlarının piroliz ürün verimlerine ve piroliz dönüşümüne etkisi araştırılmıştır.

Su buharı akış hızlarının piroliz dönüşümüne etkisini incelediğimizde, buhar akış hızının artması ile piroliz dönüşümünde kayda değer bir değişiklik olmadığı saptanmış, buna karşın sıcaklık ile çok belirgin bir artış gözlenmiştir. 1,3 cm/sn buhar akış hızında 400°C'de piroliz dönüşümü %78,87 iken 550°C'de %81,79'a 700°C'de ise %96,07'ye ulaşmış, katı ürün verimi de %21'den %4'e azalma göstermiştir.

Deneylerde buhar akış hızının sıvı ürün verimlerine etkisi araştırıldığında, su buharı akış hızının artmasıyla düşük piroliz sıcaklığında sıvı ürün veriminde çok az bir artış sağlanmıştır. Bu da 400°C piroliz sıcaklığında yeterince tepkime ürünlerinin oluşmadığını göstermektedir.

Su buharı akış hızının en büyük etkisi 500-550°C piroliz sıcaklıklarında gözlenmiştir. 500°C piroliz sıcaklığında 0,6 cm/sn buhar akış hızında %33,95 olan

sıvı ürün verimi, buhar akış hızı 1,3 cm/sn olduğunda %38,67 değerine yükselmiş ve %13,9'luk artış görülmüştür. 550°C piroliz sıcaklığında da buna paralel bir artış olmuş ve sıvı ürün verimi %37,07'den %40,58'e yükselmiştir. 400°C'de de en yüksek sıvı ürün verimi 1,3 cm/sn buhar akış hızında %30,64 iken, 550°C piroliz sıcaklığında aynı buhar akış hızında %40,58'e ulaşarak %32,44'lük bir artış gerçekleşmiştir. Bu artışın nedeni ise su buharının piroliz katısının mikro gözeneklerine girerek uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırması ve polimerleşmeyi önleyerek sıvı ürün verimini artırmasıdır.

700°C piroliz sıcaklığında 0,6 cm/sn buhar akış hızındaki sıvı ürün verimi aynı sıcaklıktaki 1,3 cm/sn buhar akış hızındaki sıvı ürün verimine göre %14,68'lik bir artış göstermiştir.

Su buharı ortamında yapılan piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimi 550°C piroliz sıcaklığında ve 1,3 cm/sn buhar akış hızında %40,58 olarak elde edilmiştir.

Üçüncü aşamada, örneğe ağırlığının %20'si kadar doğal zeolit eklenerek, 7°C/dk ısıtma hızı ve 550°C piroliz sıcaklığında 50, 100,200,400 cm³/dk azot gazı akış hızlarında piroliz işlemi uygulanarak, sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarının piroliz dönüşümüne ve piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır.

Sürükleyici gaz akış hızı arttıkça piroliz dönüşümü ve katı ürün verimleri de kayda değer bir değişikliği olmadığı gözlenmiştir. Ancak sıvı ürün verimine azot akış hızlarının etkisi araştırıldığında, en yüksek sıvı ürün verimine 100 cm³/dk akış hızında % 35,77 değeri ile ulaşılmıştır.

Daha önce yapılan statik ortam, azot atmosferi ve su buharı ortamı çalışmalarında elde edilen sıvı ürün verimleri ile bu çalışmada katalizör eklenerek elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında; 550°C 'de sırasıyla % 24,47,% 27,20 ve % 32,98 değerleri elde edilmiş, %20 katalizör eklendiğinde ise sırayla % 30,84, % 35,77, % 40,58 değerlerine ulaşılmıştır.Buna göre katalizör eklenmesiyle sırasıyla, % 6,76, % 31,51,% 22,04'lük artış sağlanmıştır.

Yapılan deneylerde su buharının, sürükleyici gaz (N₂)'dan daha etkili olduğu

ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni ise mikro yapıya sızan buharın uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak polimerleşmeyi önlemesi ve su buharının dolaylı hidrojenlendirme yaparak sıvı ürün verimini arttırmasıdır. Katalizör ise reaksiyon hızını arttırarak verimini yükselmesini sağlamıştır.

Her üç ortam pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere elementel analiz uygulanmış, FTIR spektrumu alınmıştır. Elementel analiz sonuçlarından statik ($H/C=1,55$) ve su buharı ($H/C=1,56$) ortamlarından elde edilen sıvı ürünlerin ham petrole benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumlarında, -OH gerilim titreşim bantları, 3259 cm^{-1} de, alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri $2854-2925\text{ cm}^{-1}$ arasında, bu titreşimlerle ilgili bükülme titreşim bantları ise, $1379-1458\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiştir. Her iki piroliz sıvı ürününde de eter gerilim titreşim bantı, 1271 cm^{-1} dolaylarında ve ketonun karbonil titreşim bantları ise, 1707 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu sonuç, n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatogramı ile uyum halindedir.

Pamuk çiğidi pres küspesi statik ve su buhar ortamları piroliz sıvı ürünleri n-pentan alt fraksiyonlarına gaz kromatografisi uygulanmış ve bu uygulama sonucu, ürünlerin hidrokarbon dağılımları sırası ile $\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$ ve $\text{C}_{11}-\text{C}_{30}$ arasında olduğu saptanmıştır.

n-Alkan dağılımının en yüksek olduğu bölgeler ise, normal ortam piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunda $\text{C}_{10}-\text{C}_{22}$; subuharı piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunda yine $\text{C}_{11}-\text{C}_{22}$ arasında olduğu gözlenilmiştir. Ayrıca su buharı n-pentan alt fraksiyonunda doymuş hidrokarbonlar olan n-alkanların pik şiddetlerinde normal ortam n-pentan alt fraksiyonuna göre son derece büyük artışlar görülmüştür. Bu artışın nedeni ise su buharı ortamında yapılan deneylerde ortama dolaylı olarak hidrojen katılması sonucu yapıda bulunan n-alkenlerin yani doymamış hidrokarbonların doymuş hale geçmesidir.

Statik ortam n-pentan alt fraksiyonu ile su buharı n-pentan alt fraksiyonları arasında pik şiddetlerinden dolayı oldukça farklı n-alkan dağılımları gözlenmiştir.

Statik ve su buharı ortamı n-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında; 2854-2924 cm^{-1} arasında gözlenen bantlar, CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetric gerilim titreşimlerini, sadece normal ortam da 1655 cm^{-1} deki bant da alken çift bağ gerilim titreşimlerini gösterir. 1377 cm^{-1} de gözlenen bantlar ise, CH_2 ve CH_3 gruplarının bükülme titreşimleri ile ilgilidir. n-Pentan alt fraksiyonlarındaki en önemli bantlardan birisi de, rocking bantıdır. Çünkü bu bant, yapıda ancak yediden fazla düz zincir hidrokarbon bulunduğunda gözlenebilir. Dolayısıyla iki ortam n-pentan alt fraksiyonunun yediden fazla düz zincir n-alkanları içermekte ve bunu gaz kromatogramlarında desteklemektedir.

Toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında; 3421 cm^{-1} de -OH gerilim titreşimidir. 3000 cm^{-1} dolaylarında her iki alt fraksiyonda gözlenen bant, yapıda aromatik halkaya bağlı alifatik grupların varlığını; 1800-2000 cm^{-1} deki oldukça zayıf bantlar, aromatik halka ile ilgili overton ve kombinasyon bantlarını, 1601 cm^{-1} de zayıf olefinik bant, 1377 cm^{-1} arasında alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının bükülme titreşim bantlarıdır.

Eter alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında, 3200 cm^{-1} deki yayvan pik, yapıdaki -OH gruplarının titreşimlerinden kaynaklanır. 3000 cm^{-1} dolayındaki bant aromatik halkaya bağlı alifatik grupları belirler. 2852-2924 cm^{-1} arasındaki bantlar ise, CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetric gerilim titreşimleri ile ilgilidir. 1709 cm^{-1} deki kuvvetli pik, keton ya da ester karbonilinin gerilim titreşim bantıdır. 1119 cm^{-1} arasında keton ya da ester karbonil titreşim bantları gözlenmiştir. 700-900 cm^{-1} arasında aromatik halkada bir çok süstitüent ile ilgili titreşim bantlarıdır.

Metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında, 3329 cm^{-1} de yine -OH gerilim titreşimleri ile ilgili bantlar gözlenmiştir. 2871-2927- cm^{-1} arasında CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetric gerilim titreşim bantları; 700-900 cm^{-1} de gözlenen bant ise, aromatik halkada bir çok süstitüentin bulunduğunu gösterir.

Yapılan bu çalışmada, pamuk çiğidi pres küspesi hammadde olarak seçilmiş ve sabit yataklı Heinze reaktöründe değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında 7 °C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550 ve 700 °C piroliz

sıcaklıklarında ve hammadde ağırlığının % 1, 5, 10 ve 20'si kadar doğal zeolit katalizörü eklenerek piroliz deneyleri yürütülmüş ve piroliz sıcaklığı ile katalizör yüzdesinin piroliz ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Daha sonra % 20 doğal zeolit katalizörü içeren hammaddeye, dört farklı sıcaklıkta, 0,6; 1,3; 2,7 cm/sn akış hızlarında su buharı ve 550 °C'de 50, 100, 200, 400 cm³/dk akış hızlarında sürükleyici gaz (N₂) gönderilerek piroliz deneyleri yapılmıştır. Piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin incelenmesiyle, bunların yapay yakıt olarak kullanılabileceği konusunda bilgiler elde edilmiştir. Böylece yakacak ve hayvan yemi dışında herhangi bir kullanım alanı bulunmayan pamuk çiğidi pres küspesine uygulanan bir pirolizin oldukça basit ve kolay bir yöntem olması, günümüzde büyük önem taşıyan enerji sorununa alternatif oluşturmalarını düşündürebilir. Ayrıca doğal zeolit gibi ucuz ve ülkemizde rezervleri bulunan bir katalizör kullanarak, sıvı ürün veriminde oldukça yüksek bir artış elde edilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarımızda endüstriyel değeri olmayan diğer bitki ve atıklarında kapsayacak şekilde farklı piroliz reaktörlerinde ve farklı piroliz koşullarını uygulayarak araştırmalarımıza devam etmeyi düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. AYBAR, E.N., *Genel Enerji Planlaması Çalışmalarının İlk Sonuçları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, p 76-220, Ankara, 1990.
2. AYBAR, E.N., SARAL, R. ve FİKRET, H., *Türkiye'nin bugünü ve gelecekteki enerji durumu*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, p 755-788, İzmir, 1986.
3. ATAGÜNDÜZ, G., *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Verimli Kullanılabilmesi için Yerel ve Merkezi Politikalar*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, IV. Cilt , p 152-166, İzmir, 1994.
4. ABUT, N., ÇAKIR B., AKÇA Ü., BOZKURT A., ERTÜRK N., *2000'li yıllarda ulusal arz-talep dengesi ışığında Türkiye enerji politikaları*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Cilt I, p 31-40, Ankara, 1997.
5. ENCİNAR, J.M., BELTRAN F.J., GONZALES J.F., MORENO M., *Pyrolysis of Maize, Sunflower, Grape and Tobacco Residues*, J. Chem. Tech. Biotech., p 400-410, 1997.
6. BİROL, F., *Küresel Enerji Talebi: Uzun Vadeli Bakış*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, I. Cilt , p 1-6, Ankara, 1997.
7. ALTAŞ, M., FİKİRAT, H., ÇELEBİ, E., *Enerji İstatistikleri*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, p 3-97, Ankara, 1997.
8. 1994 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, p 1-3, Ankara, 1995.
9. Bilim ve Teknik Dergisi, 314. sayı, Tübitak Yayınları, 56-61, 1996.
10. YUMAK, H., EVCİM, H.Ü., *Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Pamuk Sapı*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, p 325-331, Ankara, 1990.
11. OTHMER, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, p 995, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1980.

12. SÖHMEN, H.M., *Toplam Güneş Radyasyonunun Tahmin Edilmesinde Yeni Bir Model*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Cilt III, p 149-155, Ankara, 1997.
13. TIRIS, Ç., *Tarımsal Ürünlerin Kurutulması için Geliştirilmiş Küçük Ölçekli Bir Güneşli Kurutma Sistemi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, Cilt I, p 261-273, İzmir, 1994 .
14. TIRIS, Ç. ve VAROL, H.S., *Güneş Enerjisi Kollektörlerinin Dizayn Parametrelerinin Bilgisayar Yardımıyla Belirlenmesi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, Cilt I, p 304-318, İzmir, 1994.
15. TOKİKAN, N., HAMZAOĞLU, A., YURTERİ, C., 1997, *Rüzgar enerjisinden elektrik üretiminin Türkiye’de uygulanabilirliği üzerine bir çalışma: Gökçeada örneği*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3), Ankara, 73-85
16. AKYÜZ, A.A., TOLUN, S., *Rüzgar Enerjisini Dönüştürme Sistemleri ve Gelişmeler*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Cilt III, Ankara, 85-101, 1997.
17. URAL, G., *Rüzgâr Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye’deki Durumu*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, Cilt I, p 366-381, İzmir, 1994.
18. ÜLTANIR, M.Ö., *Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’de Hidrojene Geçiş Sorunları*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, Cilt I, p 549-563, İzmir, 1994.
19. BABAYİĞİT, M., 1985, *Türkiye için yenilenebilir enerji kaynaklarını da içeren bir enerji politikası ne olabilir?*, Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu, Eskişehir, 100-110.
20. KOÇAK, A., 1994, *Türkiye’deki jeotermal enerji potansiyeli ve kullanımı*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 69-82.
21. DEMİREL, Z., *Jeotermal Suların Arama- Araştırma ve Kullanımları ile İlgili Mevcut Yasalar , Hazırlanmakta Olan Yasa ile İlgili Kişisel Görüşler ve Öneriler*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları (3), Ankara 263-271, 1997.

22. DEMİREL,Z., ÜNALAN , G., *Ülkemizde Açılan Jeotermal Amaçlı Sondajların Ekonomik Etkileri, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları (3) , Ankara 287-300, 1997.*
- 23.PASİN, S. ve ALTINBİLEK, D., 1997, *Türkiye hidroelektrik potansiyeli ve gelişme durumu, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3) Ankara,S1-26*
- 24.CHARTIER, PH., 1992, *General synthesis of the conference, Biomass for energy, industry and environment, Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 1406-1414.*
- 25.GRİMM, H.P. AND HELM, P., 1992, *Consideration on environmental impacts of collection and conversion of forest biomass and energy use of resulting liquid fuels, Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London and New York, 1103-1109*
- 26.HOUGHTON, R.A., 1990, *The relationship of standing and residual biomass to global warming, Energy from biomass and wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 197-227.*
- 27.TÜRE, S., ÖZDOĞAN, S. ve SAYGIN, Ö., 1994, *Biyokütleden enerji üretimi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 486-493.*
28. PROBSTEİN, R.F. and HİCKS, R.E., 1982, *Synthetic fuels, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 490 p*
29. KLASS, D.L., *Fuels From Waste, K.Othmer (Edi.), Vol. 11, p 334-392, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1980.*
30. MEYERS, A.R., *Handbook of Energy Technology and Economics, p , John Wiley and Sons, Inc., Canada, 1983.*
31. BARNARD, G.W., *Wood Fuel in Developing Countries, Biomass-renewable Energy, p 367-399, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons, Inc., London, 1987.*

32. NAİR, P.K., *Agroforestry and Firewood Production, Biomass-renewable Energy*, p 367-399, John Wiley and Sons, Inc., London, 1987.
33. WEREKO, B., HAGAN, E.B., *Biomass Conversion Tech.*, p 203, John Wiley and Sons, Inc., Sussex, 1996.
34. FOGLER, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, Inc., London, 241-249, 1996.
35. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, p 23-32, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 1997.
36. BEKKUM, H.V., FLANİGEN, E.M., JANSEN J.C., *Introduction to Zeolite Science and Practise*, Elsevier, Oxford, p 571-583, 1991.
37. ŞENATALAR, A.E., ÇANDAR, V., KADIOĞLU, E., *Doğal Zeolitlerin Kullanım Potansiyelleri*, İTÜ Dergisi, Vol 40, p 22-34, 1982.
38. HAAG, W.D., RODEWALD, P.G. and WEISZ, P.B., 1980, *Catalytic production of aromatics and olefins from plant materials*, Symp. on Alternative Feedstocks for Petrochemicals, ACS-Div. Petroleum Chem., S. Francisco, 650-656.
39. BRIDGEWATER, A.V. and BRIDGE, S.A., *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G.Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92, 1991.
40. HEUVEL, E.J.M.T.V.D., *Conversion Routes for Energy Crops: Integrating Agricultural and Environmental Opportunities in Europe, Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry*, 8th E.C. Conference, A.A.C.M. Beenackers and G.Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1612-1617, 1995.
41. RENAUD, M., GRANDMAISON, J.L., ROY, C.H. and KALIGUİNE, S., *Conversion of Vacuum Pyrolytic Oils from Populus Deltoides Over HZSM-5, Production, analysis and upgrading of oil from biomass*, K.S. Vorres (Edi.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., 32, 276-286, 1987.

42. SOLTES, E.J., *Pyrolysis oils from Biomass Producing Analyzing and Upgrading*, J.E. Soltes, T.A. Milne (Ed.), In ACS Symposium Series 376, Washington, D.C., p.356, 1988.
44. CHATTERJEE, A.K., *Gasification, Biomass Conversion Process for Energy and Fuels*, S.S. Sofer and O.R. Zaborsky (Eds.), Plenum press, New York, 253-263.
43. CORELLA J., AZNAR, M.P., MARTÍNEZ M.P., IGLESIAS, J.I., *Steam Gasification of Biomass in Fluidized Bed with a secondary Catalytic Bed:III Use of Methanation Catalysts,Biomass for Energy and Ind. V. Conference*, Elsevier Applied Science, London, 749-754, 1990.
44. BRIDGEWATER, A.V. and BRIDGE, S.A., *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G.Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92, 1991.
45. CHORNET,E., OVERAND, R.P., *Liquids Fuels From Lignocellulosics, Biomass-renewable Energy*, D.O. Overend(Eds.),John Wiley and Sons, Inc., London,,257-263.
46. MEIER, D. and RUPP, M., *Direct catalytic liquefaction tecnology of biomass: status and review, Biomass pyrolysis liquids uprading and utilisation*, A. V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176, 1991.
47. DIEBOLD, J., STEVENS, D., *Progress in Pyrolysis and Gasification of Biomass: An Overview of Research in the United States, Pyrolysis and Gasification*, G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London, 1989.
48. ELLIOT, D.C., *Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils, Pyrolysis oils from biomass producing, analyzing and upgrading*, J. Soltes and T.A. Milne (Eds.), ACS Series 376, 55-65, 1987.
49. SHARMA, R.K. and BAKHSHI, N.N., *Conversion of Nonphenolic Fraction of Biomass-derived Pyrolysis Oil to Hydrocarbon Fuels Over*

- HZSM-5 Using A Dual Reactor Systems*, Bioresource Technology, 45, 195-203, 1993.
50. SHARMA, D. K., SULİMMA, A. AND VAN HEEK, K.H., *Hyropyrolysis of Coal in the Presence of Steam*, Fuel, 65, 1571-1574, 1986.
51. MANİATİS, K. and BUCKENS A., *Fast Pyrolysis of Biomass*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 179-191, 1988.
52. LEWEİLEN, P.C., Peters, W.A. and Howard, J.B., 16th Int. Symposium on Combustion, Pitts., The Combustion Institute, 1471, 1976.
53. DEGLİSE , X. and MAGNE, P., *Pyrolysis and Industrial Charcoal*, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, 221-235, 1987.
54. RORİGUEZ, R., MAGNE, P. and DEGLİSE, X., *Sugarcane Bagasse as a Feedstock for an Industrial Fast Pyrolysis Process Under Development*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 12, 301-318, 1987.
55. GERÇEL, F., ÇİTİROĞLU, M., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E. AND EKİNCİ, E., *Beneficial Effects of Hydrogen Pressure in the Pyrolysis of Biomass: A Study of Euphorbia Rigida*, Fuel Processing Tech., 36, 299-305, 1993.
56. BRİDGWATER, A.V., COTTAM, M.L., *Oppurtunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading*, Energy & Fuels, 6, 113-120, 1992.
57. CHUNG, C.H., HIXON. N.A., *C₁ to C₄ Oxygenated Compounds by Promoted Pyrolysis of Cellulose*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 109-114, 1981.
58. SUNOL, Z.S.G. and SUNOL, A.K., *Pyrolysis of Coal*, Coal, resources, properties, utilization, O.Kural (Ed.), İstanbul, 337-351, 1994.
59. BEAUMONT, O. and SCHWOB, Y., *Influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 637-641, 1984.

60. ÇİTİROĞLU, M., MADRALI, Ş., PÜTÜN, A.E. VE EKİNCİ, E., *Çeşitli Türk Bitümlü Şist ve Linyitlerinin Hidropirolizi*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (3), Ankara, 387-402, 1990.
61. ÇİTİROĞLU, M., *Pyrolysis Processes and Characterisation Studies on three Solid Fuels*, Ph.D. Thesis, I.T.U., p.141 , 1993.
62. EKİNCİ, E., OKUTAN, H., *Piroliz-Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu*, Kömür, O.Kural (Ed.), İstanbul, 632-652, 1991.
63. SCOTT, D.S., PISKORZ, J. and RADLEIN, D.A.G., *Pyrolysis of Agricultural and Forest Wastes, Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 422-436, 1992.
64. MARIATIS, K. AND BUEKENS, A., *Fast Pyrolysis of Biomass*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 179-191, 1988.
65. VASALOS, J.A., SAMOLADA, M.C. AND ACHLADAS, G.E., *Biomass Pyrolysis for Maximizing Phenolic Liquids*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 251-263, 1988.
66. LUCCHESI A., GIUSEPPE, M., CASIMO, R. and GIUSTO, S., *A Pilot-plant for the Study of the Production of Hydrogen Rich Synthesis Gas by Gasification of Biomass*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 642-654, 1988.
67. PÜTÜN, A.E., KOÇKAR, Ö.M., YORGUN, S., GERÇEL, H.F., ANDRESEN, J., SNAPE, C.E. AND PÜTÜN, E., *Fixed-bed Pyrolysis and Hydrolysis of Sunflower Bagasse: Product Yields and Compositions*, Fuel Processing Technology, 46, 49-62 , 1996.
68. MUDGE, L.K., GERBER, M.A. AND WILCOX, W.A., *Improved Gasification by Catalytic Destruction of Tars in Biomass-derived Gases*, Thermochemical Conversion Program Annual Meeting:Proceedings, Golden, CO, USA, 87-101, 1988.

69. PÜTÜN, A.E., GERÇEL, H.F., KOÇKAR, Ö.M., EGE, Ö., SNAPE, C.E. AND PÜTÜN, E., *Oil Production from an Arid-land plant: Fixed-bed Pyrolysis and Hydropyrolysis of Euphorbia rigida*, Fuel, 75, 1307-1312,1996..
70. WILLIAMS, P.T. and BEŞLER, S., *The influence of temperature and heating rate on the pyrolysis of biomass*, Renewable Energy, 7, 233-250, 1996.
71. MATHEWS J.F., TEYPLO M.G., *Upgrading of Aspen Poplar Wood Oil Over HZSM-5 zeolite Catalyst*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 63, 686-690, 1985.
72. HORNE, , P.A. and WILLIAMS, P.T., *The Role of Metal Salts in the Pyrolysis of Biomass*, Renewable Energy, Vol. 4, p. 1-13, 1994.
- 73.SHARMA, R.K., BAKHSHI N.N., *Catalytic Upgrading of Transportation Fuels and Chemicals*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 69, 1071-1081, 1991.
74. PRASAD Y.S., BAKHSHI, N.N., MATHEWS, J.F., EAGER, R.,L., *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks Part I. effect of Process Conditions on The Performance of HZSM-5 Catalyst*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 64, 686-690, 1986.
75. PRASAD Y.S., BAKHSHI, N.N., MATHEWS, J.F., EAGER, R.,L., *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks Part II. effect of Process Conditions on The Performance of HZSM-5 Catalyst*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 64, 285-292, 1986.
76. RADLEIN D.A.G., MASON S. L., PISKORZ J., SCOTT D.S., *Hydrocarbons From the Catalytic Pyrolysis of Biomass*, Enegy and fuels, Vol, 5, 760-763,1991.
77. CALLEJA G., LUCAS A., GRIEKEN R.V., *Co/HZSM-5 Catalyst for Syngas Conversion : Influence of Process Variables*, Fuel, Vol. 74, 445-451,1995.
78. ENCINAR J.M., BELTRAN F.J., RAMIRO A., GONZALES J.F., *Catalyzed Pyrolysis of Grape and Olive Bagesse. Influence of Catalyst Type*

and Chemical Treatment, Ind. Eng. Che. Res., Vol 36, 4176-4183, 1997.

79. SHARMA, R.K., BAKHSHI N.N., *Upgrading of Wood-Derived Bio-Oil Over HZSM-5*, Bioresource Tech., Vol. 35, 57-66,1991
80. HORNE, , P.A. and WILLIAMS, P.T., *Upgrading of Biomass-Derived Pyrolytic vapours Over zeolite HZSM-5 Catalyst: Effect of Catalyst Dilution on Product Yields*, Fuel, Vol 75, pp 1043-1050, 1996.
81. FONT, R., MARCILLA, A., VERDU, E. and DEVESA, J., *Catalytic pyrolysis of almond shells: Influence of temperature and $CoCl_2$ to almond shell ratio*, The Can. J. Chem. Eng., 68, 312-318, 1990.
82. PINDORIA R.V., MEGARITIS A., HEROD A.A., KANDIYOTI R., *A Two-stage Fixed-Bed Reactor for Direct Hydrotreatment of Volatiles From The Hydrolysis of Biomass: effect of Catalyst Temperature, Pressure and Catalyst Ageing Time on Product Characteristics*, Fuel, Vol. 77, 1715-1726, 1998.
83. WANG D., CZERNIK S., CHORNET, E., *Production of Hydrogen From Biomass by catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Oils*, Energy and fuels, Vol. 12, 19-24, 1998.
84. BASU, B., KUNZRU D., *Catalytic Pyrolysis of Naphtha*, Ind. Eng. Che. Res., Vol 31, 146-155, 1992.
85. ADYAJE J.D., KATİKANI S.P.R., BAKHSHI, N.N., *Catalytic Conversion of A Bio-Fuel to Hydrocarbons: Effect of Mixtures of HZSM-5 and Silica-Alumina Catalysts on Product Distribution*, Vol 48, 115-143,1996.
86. BHATIA, V.K., MITTAL, K.G., MEHROTRA, R.P., *Hydrocarbons from Biomass*, FUEL, VOL 86, 475-479, 1989.
87. İstanbul Ticaret Odası, İhracata Yönelik Gıda Sanayi ve Rekabet Gücünün Arttırılması, 1996, Yayın No: , 56, 1-44.
88. Büyük Larousse Sözlük ve Ansiklopedisi, 1992, Milliyet Yayınları, İstanbul, 18.Cilt, 9129.
89. YAZICIOĞLU, T VE KARAALİ, A., *Türk bitkisel yağlarının yağ asitleri ve*

- bileşimi*, TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, yayın no: 70, 1983.
90. ANON, Bitkisel yağ sanayi T.C başbakanlık D.P.T. 5.beşyillik kalkınma planı özel ihtisas komisyon raporları, D.P.T., Ankara, 1982.
91. ANON, Pamuklu, D.P.T. 6.beşyillik kalkınma planı özel ihtisas komisyon raporları, D.P.T., Ankara, 1990.
92. EİSA, M.H., BARGHOUTİ,S., GİLLHAM, F AND ALSAFFATY, M. T., World bank technical paper 201., p112, 1994.
93. Türkiye İstatistik Yıllığı, T.C. Başbakanlık D.İ.E., Ankara, Yayın No :1985, 1996.
94. ALİBAŞ, K. VE KUDAL, F., *Değişik fermantasyon şekillerindeki biyogaz üretimi, fermantasyon sıcaklığının biyogaz üretimine etkisi ve biyogaz fermantörlerinin enerji kayıplarının belirlenmesi*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 13, 37-41, 1990.
95. BARTLE, K.D., JONES, D.W. AND PAKDEL, H., *Separation and spectroscopy of paraffinic hydrocarbons from coal, Analytical methods for coal and coal products*, C.Karr (Edi.), Vol. 2, Academic Press, New York, 210-262, 1978.
100. HYVER, K.J., High resolution gas chromatography, Hewlett-Packard Co, USA, 299 , 1989.
96. Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Ankara , 470 , 1970.
- 97.LEE,M.L., YANG, F.J. AND BARTLE, K.D., Open tubular column gas chromatography, John Wiley and Sons Inc., New York, 445 p., 1984.
98. SILVERSTEİN, R.M., BASSLER, G.C. AND MORRİLL, T.C., Spectrometric identification of organic compounds, 3th Edi., John Wiley and Sons Inc., New York, p.340, 1974.
99. GOODLEY, P., Hyphenated techniques, high resolution gas chromatography, 3th Edi., K.J. Hyver (Edi.), Hewlett-Packard Co., USA, Chapter 5, 13-35, 1989.

100. İkizler, A.A., 1988, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Spektroskopi 88 Yaz Okulu, S. Özden (Edi.), K.T.Ü., Trabzon, 3. Bölüm
101. Özden, T., Infrared spektroskopisi, Spektroskopi 88 Yaz Okulu, S. Özden (Edi.), K.T.Ü., Trabzon, 8. Bölüm, 1988.
102. Churin, E., Maggi, R. and Delmon, B., Characterization and composition of bio-oils obtained by pyrolysis, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse, and G. Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London , 1989.
103. ASTM, Standard test method for moisture content of wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D 2016-74, 1983.
- 104..ASTM, Standard test method for ash in wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D-1102-84, 1983.
105. ASTM, Standard test method for volatile matter in the analysis sample of refuse-derived fuel-3, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, E-897-82, 1983.
106. TS., Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları, Türk Standartları Enstitüsü, TS-324, 1.Baskı, 1981.