

166424

2  
62  
68  
61  
119  
121  
122  
123

**YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK  
DEFNE (*LAURUS NOBILIS L.*) ÇEKİRDEĞİNDEN  
SIVI YAKIT ÜRETİMİ**

**DERYA DÜZENLİ**  
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ağustos-2002

**Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 010246 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Derya Düzenli'nin "Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Defne (*Laurus Nobilis L.*) Çekirdeğinden Sıvı Yakıt Üretimi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi, ~~28.08.2002~~ 28.08.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. Sedat Hakkı BEİS

Üye : Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

Üye : Doç. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 11.09.2002. tarih ve .....31/3..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. ~~Özhan~~ ÖZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
M O D E R O

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK DEFNE (*LAURUS NOBILIS L.*) ÇEKİRDEĞİNDEN SIVI YAKIT ÜRETİMİ

DERYA DÜZENLİ

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Sedat Hakkı Beis  
2002, 127 sayfa

Bu tezde, yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan defne çekirdeğinden termokimyasal dönüşüm yöntemi ile günümüzde kullanılan yakıtlara alternatif olabilecek sıvı ürün elde edilme olanakları araştırılmıştır. Deneyler, piroliz ürünleri üzerine son piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu ve sürükleyici gaz akış hızı parametrelerinin etkisini belirlemek amacıyla sabit yatak reaktör ve sabit yatak borusal reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ölçeğindeki sabit yatak piroliz denemelerinden elde edilen verilerden hareketle defne çekirdeğinin pilot ölçek pirolizine temel oluşturacak denemeler sürekli akım hareketli yatak reaktöründe yürütülmüştür. Çalışmalarda optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı araştırılmıştır. Sıvı ürün veriminde en yüksek verim sabit yatak hızlı piroliz şartlarında % 44.89 ile 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numune için 500-600 °C son piroliz sıcaklığı, 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında elde edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen sıvı ürünün, günümüzde kullanılan sıvı yakıtlara benzer yenilenebilir bir enerji kaynağı ve çeşitli kimyasallar için hammadde olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Defne (*Laurus nobilis L.*), Piroliz, Biyokütle,  
Yenilenebilir Enerji

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****ASSESSMENT OF LAUREL (*LAURUS NOBILIS L.*) SEED  
AS A RENEWABLE ENERGY SOURCE  
FOR THE PRODUCTION OF BIOOIL****DERYA DÜZENLİ****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Chemical Engineering Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Sedat Hakkı Beis  
2002, 127 pages**

In this thesis, the thermochemical conversion of sweet bay (*Laurus nobilis L.*) seed into renewable fuels was studied in fixed bed slow and fast pyrolysis reactor on bench scale. The experiments were performed in order to evaluate the effect of particle size, final pyrolysis temperature, heating rate and sweeping gas flow rate on pyrolysis conversion and products yield i.e. oil, char, gas. The data obtained on bench scale was also applied to the semi-pilot continuous flow moving bed pyrolysis reactor for an initiation of small scale conversion unit. Pyrolytic oil sample obtained at the conditions giving the highest oil yield was subjected to spectroscopic, chromatographic and some standard fuel quality analysis. The highest oil recovery was 44.89 % at the conditions of particle size between 0.600 and 0.850 mm, pyrolysis temperature at 500-600 °C, heating rate of 300 °C min<sup>-1</sup> and nitrogen flow rate of 50 ml min<sup>-1</sup>. Sweet bay pyrolytic oil had compatible quality specifications to be used for power production.

**Keywords: Laurel (*Laurus nobilis L.*), Pyrolysis, Biomass, Renewable Energy**

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamını sağlayan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, her konuda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Sedat Hakkı BEİS'e,

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a

Tez süresince sıcak ilgi ve yardımlarını gördüğüm sevgili arkadaşım Elif ATABAY ve AİLESİNE,

Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan ve beni destekleyen AİLEME teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2.ENERJİ.....</b>	<b>5</b>
2.1. Enerji Kaynakları.....	6
2.1.1. Dünyada enerji rezervleri, üretim ve tüketimleri.....	6
2.1.2. Türkiye’de enerji rezervleri, üretim ve tüketimleri.....	10
2.2. Fosil Yakıt Tüketimin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	15
2.3. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları .....	16
2.3.1. Güneş enerjisi.....	17
2.3.2. Jeotermal enerji.....	19
2.3.3. Rüzgar enerjisi.....	20
2.3.4. Hidrolik enerji .....	20
2.3.5. Nükleer Enerji .....	21
2.3.6. Biyogaz.....	21
2.3.7. Biyokütle.....	22
<b>3. BİYOKÜTLE.....</b>	<b>25</b>
3.1. Dünyada Biyokütle Enerjisi Potansiyeli.....	27
3.2. Türkiye’nin Biyokütle Enerjisi Potansiyeli.....	28
<b>4. BİYOKÜTLENİN KULLANIM ALANLARI.....</b>	<b>32</b>

4.1. Fiziksel İşlemler.....	32
4.1.1. Kurutma.....	32
4.1.2. Ayırma.....	32
4.1.3. Boyut küçültme.....	33
4.1.4. Fabrikasyon.....	33
4.2. Biyolojik-Biyokimyasal Süreçler .....	34
4.2.1. Anaerobik bozunma.....	34
4.2.2. Alkolik fermantasyon.....	34
4.2.3. Biyofotoliz.....	35
<b>5. ISIL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....</b>	<b>36</b>
5.1. Ürünler.....	36
5.2. Birincil ürünler.....	37
5.3. İkincil ürünler.....	39
5.4. Yanma.....	39
5.5. Gazlaştırma.....	40
5.6. Sıvılaştırma.....	41
5.7. Piroliz.....	43
5.7.1. Piroliz yöntemleri.....	45
<b>6. BİYOKÜTLE BİLEŞİMİNİN PİROLİZ İŞLEMİ ÜZERİNE ETKİSİ..</b>	<b>49</b>
6.1. Organik ve İnorganik Bileşen Etkisi.....	49
6.1.1. Organik madde etkisi.....	49
6.1.2. İnorganik madde etkisi .....	52
6.2. Piroliz Sıvı Ürününün Özellikleri.....	53
6.2.1. Kimyasal bileşimi.....	53
6.2.2. Isıl değer.....	53
6.2.3. Su içeriği.....	54
6.2.4. Korozif etki.....	54
6.2.5. Moleküller ağırlık.....	54
6.2.6. Distillenme özelliği.....	55
6.2.7. Yaşlanma.....	55

6.2.8. Homojenlik .....	56
6.2.9. Faz dengesi.....	56
6.2.10. Yavaş ve hızlı piroliz yağlarının karşılaştırılması.....	57
6.3. Piroliz Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	58
<b>7. DEFNE HAKKINDA GENEL BİLGİ.....</b>	<b>62</b>
<b>8. DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>64</b>
8.1.Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	65
8.1.1 Boyut küçültme ve sınıflandırma.....	65
8.1.2. Defne çekirdeğinde nem tayini.....	65
8.1.3. Defne çekirdeğinde uçucu madde tayini.....	65
8.1.4. Defne çekirdeğinde toplam kül tayini.....	66
8.1.5. Defne çekirdeğinde ham selüloz miktarı tayini.....	66
8.1.6. Defne çekirdeğinde yağ miktarı tayini.....	67
8.1.7. Defne çekirdeğinin elementel bileşimi.....	67
8.1.8. Defne çekirdeğinin ısıl değeri.....	68
8.2. Hammaddenin Pirolizi.....	68
8.2.1. Yavaş piroliz çalışmaları.....	68
8.2.2. Sabit yatak hızlı piroliz çalışmaları .....	70
8.2.3. Sürekli akım hızlı piroliz çalışmaları.....	72
8.3. Piroliz Sıvı Ürününün İncelenmesi.....	73
8.3.1 Piroliz katı ve sıvı ürünlerinin elementel bileşimi.....	74
8.3.2. Piroliz katı ve sıvı ürünlerinin ısıl değerleri.....	74
8.3.3. Piroliz sıvı ürününün benzetimli distilasyonu.....	74
8.3.4. Piroliz sıvı ürününün viskozite tayini.....	74
8.3.5. Piroliz sıvı ürününün yoğunluk tayini.....	74
8.3.6. Piroliz sıvı ürününün parlama noktası tayini.....	75
8.3.7. Piroliz sıvı ürününün su fazının bileşimi.....	75
8.3.8. Piroliz sıvı ürününün pH değeri.....	75
8.3.9. Piroliz sıvı ürününün infrared spektrumu.....	75
8.3.10. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde	



fraksiyonlanması.....	76
8.3.11. Piroliz sıvı ürünlerinin gaz kromatografik analizi.....	76
<b>9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR .....</b>	<b>77</b>
9.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	77
9.2. Uçucu Madde Miktarı.....	78
9.3. Piroliz Deney Sonuçları.....	78
9.3.1. Sabit yatak yavaş piroliz çalışmaları.....	79
9.3.1.1. Piroliz sıcaklığının ve partikül boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi.....	79
9.3.1.2. Isıtma hızının piroliz atmosferinde ürün verimlerine etkisi.....	93
9.3.1.3. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi .....	95
9.3.1.4. Isıtma hızının azot atmosferinde ürün verimlerine etkisi .....	97
9.3.1.5. Defne çekirdeği posasında gerçekleştirilen deney sonuçları.....	99
9.3.2. Sabit yatak hızlı piroliz çalışmaları.....	100
9.3.2.1. Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	100
9.3.2.2. Partikül boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi.....	103
9.3.2.3. Son piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi...	106
9.3.2.4. Sürükleyici gaz hızının piroliz ürün verimlerine etkisi...	108
9.3.3. Sürekli akım hızlı piroliz sonuçları.....	110
9.4. Piroliz Sıvı ve Katı Ürünlerinin Analizi.....	111
9.4.1. Piroliz sıvı ürünü IR spektrumu.....	111
9.4.2. Piroliz sıvı ve katı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.....	113
9.4.3. Yavaş ve hızlı piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması .....	114
9.4.4. Sıvı ürünlerin n-pentan çözünürünün gaz kromatogramı.....	114
9.4.5. Sıvı ürününün benzetimli distilasyonu.....	118
9.4.6. Piroliz sıvı ürünü özelliklerinin standart	

değerlerle karşılaştırılması.....	118
<b>10. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....</b>	<b>119</b>
<b>11. KAYNAKLAR.....</b>	<b>124</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

8.1. Yavaş piroliz deney düzeneği .....	70
8.2. Hızlı piroliz deney düzeneği.....	71
8.3. Sürekli akım hızlı piroliz deney düzeneği.....	73
9.1. Hammaddenin farklı sıcaklıklarda ısıl bozunma davranışı.....	79
9.2. Düşük ısıtma hızında ( $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ) elek altı ( $D_p < 0.224$ ) numunesi için elde edilen sonuçlar.....	81
9.3. Düşük ısıtma hızında ( $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ) 0.224-0.425 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar.....	83
9.4. Düşük ısıtma hızında ( $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ) 0.425-0.600 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar.....	85
9.5. Düşük ısıtma hızında ( $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ) 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar.....	87
9.6. Düşük ısıtma hızında ( $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ) 0.850-1.250 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar.....	89
9.7. Düşük ısıtma hızında ( $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ) 1.250-1.800 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar.....	91
9.8. Farklı partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçları.....	92
9.9. Sabit yatak Heinze reaktörde $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve 0.600-0.850 mm partikül boyutunda numuneler için farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deney sonuçları.....	95
9.10. Sabit yatak Heinze reaktörde 0.600-0.850 mm partikül boyutunda, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında, $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında farklı azot hızlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar.....	97
9.11. Sabit yatak Heinze reaktörde $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığı, 0.600-0.850 mm partikül boyutu ve $50\text{ ml dk}^{-1}$ gaz akış hızında farklı ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları.....	99
9.12. Sabit yatak borusal reaktörde, 0.600-0.850 mm partikül boyutunda, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında, $50\text{ ml dk}^{-1}$	

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

azot hızında, farklı ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları.....	103
9.13. Sabit yatak borusal reaktörde, 500 °C piroliz sıcaklığında, 50 ml dk <sup>-1</sup> azot hızında ve 300 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında farklı partikül boyutundaki numuneler için yapılan deney sonuçları.....	106
9.14. Sabit yatak borusal reaktörde 0.600-0.850 mm parti kül boyutu, 50 ml dk <sup>-1</sup> azot akış hızında, 300 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan deney sonuçları.....	108
9.15. Sabit yatak borusal reaktörde 0.600-0.850 mm partikül boyutunda, 500 °C piroliz sıcaklığında, 300 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında ve farklı azot akış hızında yapılan deney sonuçları.....	110
9.16. Yavaş piroliz katranı IR spektrumu.....	112
9.17. Hızlı piroliz katranı IR spektrumu.....	113
9.18. Yavaş piroliz sıvı ürünün n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı....	115
9.19. Hızlı piroliz katranının n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	115
9.20. Hekzan posası yavaş piroliz sıvı ürünü n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	116
9.21. Etanol posası yavaş piroliz sıvı ürünü n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	116
9.22. Benzetim distilasyonunda elde edilen distilatın n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	117
9.23. Su fazı n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	117
9.24. Benzetimli distillenme eğrileri.....	118

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

2.1. Dünya fosil yakıt rezervleri.....	7
2.2. Dünya fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri.....	7
2.3. Dünya fosil yakıtları üretimi.....	8
2.4. Dünya fosil yakıt tüketimleri.....	9
2.5. Dünya fosil yakıt üretim ve tüketimi.....	10
2.6. Ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri.....	12
2.7. 1990-1998 yıllarına ait enerji üretim ve tüketim değerleri.....	14
3.1. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli (MTEP).....	28
5.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri ve ürünler .....	36
5.2. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin karakteristiği.....	37
5.3. Termokimyasal dönüşüm metodu ile elde edilen birincil ürünler ve üretim teknolojisi.....	38
5.4. Sıvılaştırma ve piroliz işlemlerinin parametreleri.....	42
5.5. Pirolizden elde edilen birincil ürünlerin dağılımı ve uygulamaları.....	44
5.6. Piroliz reaktörleri ve ısıtma metotları.....	47
6.1. Dolgulu yatak reaktöründe elde edilen piroliz ürün verimleri (% ağırlık, kuru-külsüz bazda).....	51
6.2. Biyokütle ve bileşiklerin piroliz ürünlerinin üst ısıl değerleri (MJ kg <sup>-1</sup> kuru ve külsüz bazda).....	51
7.1. Defne meyvası yağının bileşimi.....	63
9.1. Defne çekirdeği kısa analiz sonuçları.....	77
9.2. Defne çekirdeği elementel bileşimi ve ısıl değeri.....	78
9.3. Hammaddenin farklı sıcaklıklarda elde edilen uçucu madde miktarları.....	78
9.4. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	80
9.5. 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	80
9.6. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	80
9.7. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	81
9.8. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	82
9.9. 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	82

## ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

9.10. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	82
9.11. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	83
9.12. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	84
9.13. 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	84
9.14. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	84
9.15. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	85
9.16. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	86
9.17. 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	86
9.18. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	86
9.19. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	87
9.20. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	88
9.21. 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	88
9.22. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	88
9.23. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	89
9.24. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	90
9.25. 500°C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	90
9.26. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	90
9.27. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	91
9.28. Farklı partikül boyutundaki numuneler için elde edilen deney sonuçları..	92
9.29. 5 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları.....	93
9.30. 15 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları.....	93
9.31. 20 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları.....	94
9.32. 30 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları.....	94
9.33. 40 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları.....	94
9.34. 50 ml dk <sup>-1</sup> azot gazı akış hızlarında yapılan deney sonuçları.....	96
9.35. 100 ml dk <sup>-1</sup> azot gazı akış hızlarında yapılan deney sonuçları.....	96
9.36. 200 ml dk <sup>-1</sup> azot gazı akış hızlarında yapılan deney sonuçları.....	96
9.37. 5 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızı ve 50 ml dk <sup>-1</sup> azot gazı akış hızında yapılan deney sonuçları.....	98
9.38. 20 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızı ve 50 ml dk <sup>-1</sup> azot gazı akış hızında	

## ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

yapılan deney sonuçları.....	98
9.39. 40 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında ve 50 ml dk <sup>-1</sup> azot gazı akış hızında	
yapılan deney sonuçları.....	98
9.40. Hekzan ve etanol posalarının elementel bileşimi ve ısıl değerleri.....	100
9.41. Defne posası pirolizi deney sonuçları.....	100
9.42. 50 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları.....	101
9.43. 100 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları.....	101
9.44. 300 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları.....	102
9.45. 600 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları.....	102
9.46. 800 °C dk <sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları.....	102
9.47. 0.224-0.425 mm partikül boyutundaki numuneler için	
yapılan deney sonuçları.....	104
9.48. 0.425-0.6 mm partikül boyutundaki numuneler için	
yapılan deney sonuçları.....	104
9.49. 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için	
yapılan deney sonuçları.....	104
9.50. 0.850-1.250 mm partikül boyutundaki numuneler için	
yapılan deney sonuçları.....	105
9.51. 1.250-1.800 mm partikül boyutundaki numuneler için	
yapılan deney sonuçları.....	105
9.52. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	106
9.53. 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	107
9.54. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	107
9.55. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları.....	107
9.56. 50 ml dk <sup>-1</sup> sürükleyici gaz akış hızında yapılan deney sonuçları.....	109
9.57. 100 ml dk <sup>-1</sup> sürükleyici gaz akış hızında yapılan deney sonuçları.....	109
9.58. 150 ml dk <sup>-1</sup> sürükleyici gaz akış hızında yapılan deney sonuçları.....	109
9.59. Sürekli akım reaktöründe yapılan deney sonuçları.....	111
9.60. Yavaş ve hızlı piroliz katı ve sıvı ürünlerinin elementel analiz	
ve ısıl değer sonuçları.....	113

**ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)**

9.61. Defne posası piroliz katı ve sıvı ürünleri elementel analiz ve ısı değer sonuçları.....	113
9.62. Sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçları.....	114
9.63. Sıvı ürün, dizel ve biyodizel için bazı yakıt özellikler .....	118



**SİMGELER ve KISATMALAR**

TET : Ton Eşdeğer Taşkömür

TEP : Ton Eşdeğer Petrol

GTEP : Giga Ton Eşdeğer Petrol

Mtep : Milyon ton petrol eşdeğeri

SNG : Sentetik Doğal Gaz

ha : Hektar

ASTM: American Standart of Testing Method

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun günden güne artması, teknolojiye hızlı gelişmelere paralel olarak artan enerji ihtiyacına karşın mevcut bulunan kullanıma uygun fosil yakıtların sınırlı olması, yanma sırasında çevreye verilen zarar ve kirlilik, ani fiyat artışları, fosil yakıtlara alternatif olabilecek yeni enerji kaynaklarının araştırılmasına sebep olmuştur.

Sanayileşme süreciyle birlikte hızla artan enerji ihtiyacının karşılanması için geliştirilen ve uygulanan yeni teknolojiler bir çok problemleri de beraberinde getirmiştir. Dünya ekolojik dengesinin etkilenmesi bakımından büyük önem taşıyan, enerji ve çevre etkileşmesinde ortaya çıkabilecek çevresel etkilerin en düşük seviyede tutulabilmesi, bu problemlerin en büyüğüdür. Günümüzde kullanılmakta olan enerji kaynaklarının çevre üzerindeki olumsuz etkileri bilinmekte ve bu tahribatın durdurulmasına çalışılmaktadır. Çevre dostu alternatif enerji kaynaklarının kullanımının yaygınlaştırılması, dünyanın geleceği bakımından çok önemli bir adım olacaktır.

Dünya fosil enerji kaynaklarından petrol rezervlerinin yaklaşık 2050 yılında, kömür rezervlerinin ise 2250 yılında tükeneceği tahmin edilmektedir. Dünya enerji üretiminin % 75'ini karşılayan ve yakın zamanda tükeneceği hesaplanan bu enerji kaynaklarının yerine alternatif olabilecek yeni enerji kaynaklarının bulunması zorunlu hale gelmiştir.

Günümüzde yeni ve yenilenebilir alternatif enerji kaynakları konusunda daha fazla araştırma yapılmaktadır. Rüzgar, güneş, gel-git ve biyokütle yenilenebilir enerji kaynakları arasında öncelikli olarak değerlendirilen ve belirli ölçüler çerçevesinde enerji üretiminde faydalanılmaya başlanan enerji kaynakları konumundadır. Biyokütlenin, sıvı yakıt ihtiyacı dikkate alındığında, geleneksel sıvı yakıtların aksine atmosferde ek CO<sub>2</sub> yükü yaratmaması ve çeşitli organik atıkların enerji kaynağı olarak dönüşümüne imkan yaratması bakımından yenilenebilir enerji kaynakları arasında ayrı bir öneme sahip olduğu görülmektedir.

Biyokütleden enerji elde edilmesinde kaynağın yapısına bağlı olarak bir dizi kimyasal, biyokimyasal veya termokimyasal işlemler uygulanmaktadır. Son yıllarda biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilme

yöntemlerinden termokimyasal süreçler içinde yer alan piroliz, işlem kolaylığı bakımından tercih edilen bir yöntemdir. Piroliz, organik materyallerin havasız ortamda ve yüksek sıcaklıkta hidrokarbonlarca zengin gaz karışımına, petrol benzeri sıvı ürüne ve karbonca zengin katı ürüne dönüştürüldüğü bir tekniktir. Düşük seviyede kirlilik emisyonu, işlem kolaylığı ve üretilen pirolitik yağların enerji ve yakıt olarak kullanıma ve ara kimyasal madde üretimine uygunluğu, biyokütle pirolizini yenilenebilir enerji üretiminde bir model olarak ortaya koymaktadır.

Tarım atıkları, kağıt, kereste, orman ürünleri ve gıda endüstrisinden kaynaklanan atıklar, evsel katı atıklar dünya çapında biyokütle kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Yüksek tarım ürünleri potansiyeli ve çeşitlilik ile Türkiye önemli ölçüde yenilenebilir enerji kaynağına sahiptir. Yurdumuzda özellikle ayçiçeği, pamuk, kolza, aspir ve sütleğen türleri piroliz parametreleri ve yakıt özellikleri yönünden halen çalışılan ve umut verici yenilenebilir enerji kaynakları olarak dikkat çekmektedir.

Yapılan çalışmada, biyokütle kaynağı olarak defne çekirdeği kullanılmış ve piroliz metoduyla günümüzde kullanılan sıvı yakıtlara alternatif olabilecek ürün elde etmek amacıyla en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği piroliz koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla sabit yatak reaktör, sabit yatak borsal reaktörde ve sürekli akım hareketli yatak reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında defne numunesinin özellikleri belirlenmiş ve farklı sıcaklıklarda uçucu madde miktarları tayin edilerek hammaddenin ısıl bozunma özelliği belirlenmeye çalışılmıştır.

Sabit yatak reaktörde gerçekleştirilen çalışmada sıcaklık, partikül boyutu, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızı gibi piroliz parametrelerinin elde edilen ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla piroliz atmosferinde gerçekleştirilen deneylerde öncelikle partikül boyutu ve son piroliz sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla  $D_p < 0.224$ ,  $0.224-0.425$ ,  $0.425-0.600$ ,  $0.600-0.850$ ,  $0.850-1.250$ ,  $1.250-1.800$  mm partikül boyutuna sahip defne numuneleri  $400$ ,  $500$ ,  $600$  ve  $700$  °C son piroliz sıcaklığına kadar düşük ısıtma hızında ( $5$  °C dk<sup>-1</sup>) piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışma sonucunda belirlenen optimum

piroliz sıcaklığı (500 °C) ve partikül boyutunda (0.600-0.850 mm) gerçekleştirilen deneylerde ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği ısıtma hızını belirlemek amacıyla deneyler 10, 15, 20, 30 ve 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sürükleyici gaz akış hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla 500 °C piroliz sıcaklığı ve 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla 50, 100 ve 150 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında pirolize tabi tutulmuştur. En son aşamada ise ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının birlikte ürün verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında 5, 20 ve 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla 500 °C son piroliz sıcaklığına kadar ısıtılmıştır.

Sabit yatak borusal reaktörde hızlı piroliz şartlarında gerçekleştirilen deneylerde, piroliz parametrelerinin defne çekirdeği dönüşüm verimleri üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında ısıtma hızının ürün dağılımı üzerine etkisini belirlemek amacıyla 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında 50, 100, 300, 600 ve 800 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla 500 °C son piroliz sıcaklığına ısıtılmıştır. Daha sonra 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan çalışmada partikül boyutunun etkisini belirlemek amacıyla 0.224-0.425, 0.425-0.600, 0.600-0.850, 0.850-1.250 ve 1.250-1.800 mm partikül boyutundaki numuneler 50 ml dk<sup>-1</sup> azot atmosferinde 500 °C son piroliz sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Hızlı piroliz şartlarında optimum piroliz sıcaklığını belirlemek amacıyla deneyler 0.600-0.850 mm partikül boyutuna sahip numuneler için 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot atmosferinde 400, 500, 600 ve 700 °C son piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan en son çalışmada ise 50, 100 ve 150 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı atmosferinde gerçekleştirilen deneylerde sürükleyici gaz akış hızı etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Sabit yatak reaktör piroliz çalışmalarını esas alarak, bu çalışma çerçevesinde tasarlanan ve yapımı gerçekleştirilen sürekli akım hareketli yatak reaktöründe, sürekli rejimde sıvı ürün üretimine temel oluşturacak partikül boyutu, besleme hızı parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca hammadde bileşiminin piroliz dönüşüm ve ürün verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla hekzan ve etanol ile 4 saat süre ile ekstrakte edilen defne numunelerinin yavaş piroliz şartlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sıvı ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri yapılmış, benzetimli distilasyon analizi yapılarak günümüzde kullanılan yakıtlara uygunluğu karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda elde edilen sıvı ürünün dizel biyodizel ve kalorifer yakıt standartlarıyla karşılaştırılması amacıyla bazı yakıt özellikleri ASTM standartlarına göre belirlenmiştir.

## 2. ENERJİ

Enerji, ülkelerin gerek teknolojik gerekse ekonomik yönden gelişmesini sağlayan en önemli yapı taşlarından biridir. Dünya nüfusundaki artış ile birlikte teknolojiye bağlı olarak tüketimi her geçen gün daha da artan enerji son yıllarda ülkelerin en önemli sorunu haline gelmiştir.

Günümüzde enerjinin üretimi ve kullanımı çok güçlü sosyal ve çevresel etkilere sahiptir. Nüfus artışı, lüks yaşam isteği, maddi kazanç, hareketlilik ve iletişim ile giderek artan sayıdaki insanın bu arzulara kavuşmak için malzemeye, teknolojiye ulaşması beraberinde çoğalan enerji talebini ve bu talebi karşılamak için de yoğun çabaları gerektirmiştir. Son 30 yılda dünyanın enerji ihtiyacı 3.3 GTEP'den (1960) 8.8 GTEP'e (1990) çıkmıştır.

Sanayileşme, sosyal ve ekonomik gelişmenin en önemli girdisi olan enerjinin elde edildiği kaynaklar şu şekilde sınıflandırılabilir.

a) Kendini yenilemeyen enerji kaynakları: Bu kaynaklara örnek olarak çekirdek yapısına sahip yakıtlar (uranyum ve toryum) gösterilebilir. Bu yakıtlar, dünyanın oluşumuyla birlikte oluşmuşlardır ve rezervleri sınırlıdır. Kullanımlarıyla belirli bir süre sonra tükenenlerdir. Bu enerji kaynaklarına başka bir örnek de yer içi ısıdır yani jeotermal enerjidir. Her ne kadar bu kaynağın içindeki ısınsaçar maddelerle kendi ısını koruduğuna ilişkin görüşler varsa da temelde bu kaynak dünyanın oluşumuyla var olan bir kaynaktır. Yer kürenin  $10^{21}$  m<sup>3</sup>'lük bir hacim olduğu göz önüne alındığında neredeyse tükenmez bir kaynak olarak değerlendirilebilir.

b) Kendini uzun sürede yenileyebilen enerji kaynakları: Bu kaynaklara en iyi örnek fosil yakıtlardır. Fosil yakıtlar milyonlarca yılda oluşmuşlardır, kendilerini yenilerler ancak bu işlem çok uzun sürede olur. Kaba bir ölçekte dünyadaki fosil yakıt tüketim hızı, fosil oluşum hızınının 300 000 katı dolayındadır.

c) Kendini çok uzun olmayan sürede yenileyebilen enerji kaynakları: Bu kaynaklara örnek olarak biyokütle ve su gücü verilebilir. Biyokütle kendini yenileyebilen bir enerji kaynağıdır ve güneş enerjisinin depolandığı bir yakıttır. Eğer üretildiği oranda tüketilirse, tükenmez enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir. Su gücünden yararlanmada en önemli uygulama, akarsulardan

yararlanmaktadır. Bu amaçla yapılan büyük barajların bazı iklimsel ve ekolojik yönden değişimlere sebep olmalarına karşın bu kaynakta tükenmez ve temiz bir kaynak olarak değerlendirilebilir.

d) Kendini kısa sürede yenileyebilen enerji kaynakları: Güneş enerjisi, rüzgar, dalga ve gelgit günlük enerji kaynaklarıdır. Bu kaynakların kendilerini yenilemeleri için geçen süre, gün bazındadır [1].

Enerji konusunda günümüzde etkin olan görüş; sınırlı enerji kaynaklarının dikkatli kullanılmasıyla enerji tasarrufu sağlanması, mevcut enerjiyi daha verimli kullanılır hale getirmek ve kısa sürede yenilenebilen enerji kaynaklarının daha yaygın kullanılması doğrudur.

## **2.1. Enerji Kaynakları**

### **2.1.1. Dünyada enerji rezervleri, üretim ve tüketimleri**

Dünya nüfusunun artışına ve gelişen enerjiye paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmaktadır, bu da sınırlı olan birincil enerji kaynaklarının (petrol, kömür, doğal gaz) giderek azalmasına sebep olmaktadır. Günümüzde mevcut enerji kaynakları olarak fosil yakıtlar, hidrolik enerji, nükleer enerji ile yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları sayılabilir.

Dünya genelinde enerjinin büyük bir kısmı birincil enerji kaynakları olarak bilinen petrol, kömür ve doğal gaz ile karşılanmaktadır. Bu birincil enerji kaynakları halen dünya enerji ihtiyacının % 77'sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında % 74 olacağını öngörmektedir [2].

Küresel bazda dünyanın birincil enerji ihtiyacının % 13'ü biyokütleden sağlanırken, % 75'i fosil yakıtlardan sağlamaktadır. 1998 yılına ait dünya fosil yakıtlarının bölgelere göre rezerv durumları Çizelge 2.1'de, rezervlerin kullanılma süreleri Çizelge 2.2'de, fosil yakıt tüketimleri de Çizelge 2.3'de verilmiştir [3].

Çizelge 2.1. Dünya fosil yakıt rezervleri [3]

Bölge	Petrol x10 <sup>6</sup> ton	Doğal gaz x10 <sup>12</sup> m <sup>3</sup>	Kömür (milyar ton)	
			Taşkömürü	Linyit
Kuzey Amerika	11.5	8.4	116.7	139.8
Orta ve Güney Amerika	13.0	6.2	7.8	13.7
Avrupa	2.7	5.2	41.7	80.4
Eski SSCB Ülkeleri	9.1	56.7	97.5	132.7
Ortadoğu	91.2	49.5	0.2	---
Afrika	10.1	10.2	61.2	0.2
Asya ve Okyanusya	5.8	10.2	184.4	107.9
Toplam	143.4	146.4	509.5	474.7

Çizelge 2.2. Dünya fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri (yıl)[3]

Bölge	Petrol	Doğal gaz	Kömür
Kuzey Amerika	18	12	235
Orta ve Güney Amerika	37	72	>500
Avrupa	8	18	158
Eski SSCB Ülkeleri	25	83	>500
Ortadoğu	83	>100	186
Afrika	28	>100	266
Asya ve Okyanusya	16	41	146
Toplam	41	63	218

1997 yılında 140.8 milyar ton olarak saptanan petrol rezervi 1998 yılında çok az bir artış ile 143.4 milyar tona yükselmiştir. Dünya petrol rezervlerinde bölgeler itibariyle % 64 ile Ortadoğu ülkeleri en büyük payı, ikinci sırayı ise % 9 pay ile Orta ve Güney Amerika ülkeleri almaktadır. Petrol rezervlerine ülke bazında bakıldığında Suudi Arabistan % 25 ile birinci sırada yer almakta, bunu Irak (% 11), Birleşik Arap Emirlikleri (% 9), Kuveyt (% 9), İran (% 9) ve Venezüella (% 7) takip etmektedir.



Çizelge 2.3 Dünya fosil yakıtları üretimi [3]

Bölge	Petrol (x10 <sup>6</sup> ton)	Doğal gaz (x10 <sup>6</sup> TEP)	Kömür (x10 <sup>6</sup> TEP)	Toplam (x10 <sup>6</sup> TEP)
Kuzey Amerika	667.0	665.1	636.5	1968.6
Orta ve Güney Amerika	343.3	78.0	29.2	450.5
Avrupa	325.0	246.9	260.5	832.4
Eski SSCB Ülkeleri	361.3	579.6	181.0	1121.9
Ortadoğu	1096.8	162.9	0.8	1260.5
Afrika	360.1	91.1	123.0	574.2
Asya ve Okyanusya	365.4	221.3	999.8	1586.5
Toplam	3518.9	2044.9	2230.8	7794.6

1998 yılında toplam petrol üretiminde % 1.4'lük bir artış kaydedilmiş ve üretim 3.5 milyar ton olarak gerçekleşmiştir. Petrol üretiminde ilk sırayı 1.1 milyar ton ve % 32 pay ile Orta Doğu ülkeleri almıştır. Orta Doğu ülkelerinde Suudi Arabistan 443.2 Mt üretime sahiptir ve dünya üretimindeki % 13'lük payı ile bu ülkelerin başında gelmektedir. Orta Doğu ülkelerini 367.9 Mt'luk üretim ve % 11'lik pay ile ABD ve 304.3 Mt'luk üretim ve % 9 pay ile Rusya Federasyonu izlemektedir.

Dünya doğal gaz rezervlerinde 1998 yılında % 1.1 oranında bir artış olmuş ve 146.4 trilyon m<sup>3</sup> seviyesine ulaşılmıştır. Afrika, Asya Pasifik ve Orta Doğu'daki rezerv artışlarına karşın, diğer bölgelerde bir miktar rezerv azalmaları kaydedilmiştir. Toplam doğal gaz rezervleri içinde Rusya Federasyonu 48.14 trilyon m<sup>3</sup> rezerv ile % 33'lük paya sahiptir, bunu % 16'lık pay ile İran takip etmektedir.

Doğal gaz üretimi 1998 yılında 2.3 trilyon m<sup>3</sup> olarak gerçekleşmiş olup bir önceki üretime nazaran % 2.2'lik bir artış kaydedilmiştir. 1998 yılında doğal gaz üretiminde ABD'nin önüne geçerek 551.3 milyar m<sup>3</sup> üretim ve % 24.3'lük pay ile Rusya en büyük üretici durumuna gelmiştir. 543.8 milyar m<sup>3</sup> üretim ve dünya toplamı içinde % 23.9 pay ile ABD bunu izlemiştir. ABD'nin etkisi ile Kuzey Amerika bölgesi 739 milyar m<sup>3</sup> ve % 33 pay ile en büyük üretici bölge konumuna gelmiştir. Doğal gaz üretiminde Rusya ve ABD'nin ardından Kanada 160.4 milyar m<sup>3</sup> üretim ve % 7.1 pay ile üçüncü sırayı almaktadır.

1998 yılında linyit ve taş kömürü üretimleri toplamı 2.2 milyar ton petrol eşdeğeri olarak gerçekleşmiştir. 626 Mtep üretim ve % 28 pay ile kömür üreticisi ülkelerin başında Çin gelmekte, bunu 590 Mtep üretim ve % 26'lık pay ile ABD, 148 Mtep üretim ve % 7'lik pay ile Hindistan ve Avusturya, 118 Mtep üretim ve % 5'lik pay ile Güney Afrika takip etmektedir.

1998 yılında, 1997 yılına göre fosil yakıtların üretim oranlarında önemli değişiklikler görülmemektedir. 1998 yılı fosil yakıt üretimleri içerisinde petrol % 44 ile ağırlığını korumuş, onu % 29 ile kömür ve % 27 ile doğal gaz takip etmiştir. Dünya fosil yakıt tüketimleri ve bölgelerde tüketilen yakıt türlerinin toplam tüketim içerisindeki payları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Dünya fosil yakıt tüketimleri [3]

Bölge	Petrol		Doğal gaz		Kömür		Toplam
	MTEP	%	MTEP	%	MTEP	%	MTEP
Kuzey Amerika	1018	45	665	30	566	25	2249
Orta ve Güney Amerika	217	69	78	25	19	6	314
Avrupa	760	56	247	18	350	26	1357
Eski SSCB Ülkeleri	184	20	580	62	166	18	930
Ortadoğu	204	54	163	44	7	2	374
Afrika	112	37	91	31	96	32	299
Asya ve Okyanusya	895	42	221	10	1016	48	2132
Toplam	3390	44	2045	27	2220	29	7655

1988 yılında dünyadaki fosil yakıt üretiminin ağırlıklı bölümü ABD, Çin, Rusya Federasyonu, Suudi Arabistan, Kanada gibi az sayıda ülke tarafından gerçekleştirilirken, enerji tüketim seviyeleri ülkenin büyüklüğü ve sanayileşme seviyesine göre değişmektedir. Amerika, Rusya, Çin, Japonya, Almanya en büyük enerji tüketicisi konumundaki ilk 5 ülkedir.

Çizelge 2.5'de bölgesel bazda verilen Dünya birincil enerji üretim-tüketim oranları incelendiğinde Kuzey Amerika, Avrupa, Asya ve Pasifik bölgelerinin, üretimlerinin üzerinde enerji tükettikleri görülmektedir. Kuzey Amerika'nın 1997 yılında olduğu gibi, 1998 yılında da üretimde % 25.2, tüketimde ise % 29.4 pay ile ilk sırayı aldığı, Asya-Pasifik bölgesinin üretimde % 20.4, tüketimde % 27.8

ile ikinci sırayı aldığı, Avrupa'nın ise üretimde % 10.7 ile beşinci sırada yer alırken, tüketimde % 17.7 ile üçüncü sırada bulunduğu görülmektedir. Buna karşı üretimde % 16.2 pay ile üçüncü sırada yer alan Orta Doğu ülkelerinin tüketimdeki payı % 4.9 ile sıralamada beşinci, aynı şekilde Afrika bölgesinin üretimdeki % 7.4 payı ile altıncı sırada yer alırken, tüketimde ancak % 3.9 pay ile sıralamada sonuncu olmaktadır.

**Çizelge 2.5** Dünya fosil yakıt üretim ve tüketimi [3]

Bölge	Üretim		Tüketim	
	MTEP	%	MTEP	%
Kuzey Amerika	1969	25.2	2249	29.4
Orta ve Güney Amerika	450	5.7	314	4.1
Avrupa	832	10.7	1357	17.7
Eski SSCB Ülkeleri	1122	14.4	930	12.2
Ortadoğu	1261	16.2	374	4.9
Afrika	574	7.4	299	3.9
Asya ve Okyanusya	1587	20.4	2132	27.8
Toplam	7795	100	7655	100

Günümüze kadar enerji kullanımını konusundaki tüm kararlar maliyet ve mevcut rezerv üzerine dayandırılıyorken, günümüzde fosil yakıtlardan kaynaklanan karbon emisyonları küresel iklim değişimine neden olmaya başlayınca, çevresel endişeler giderek önem kazanmaya başlamıştır. Dünya, fosil yakıt kullanımından vazgeçmek durumundadır. Fakat endüstri kuruluşları ve hükümetler bu yönde gidişe karşı direnmektedir.

### 2.1.2. Türkiye'de enerji rezervleri, üretim ve tüketimleri

Türkiye'nin enerji portresi; fosil kaynakların orta vadede yetersizliği, enerji üretimi ve kullanımının giderek büyük oranda ithal fosil yakıtlara dayandırılması, kalkınma gereklerinden ve enerji açığından dolayı enerji üretim sistemlerinin çevreye olumsuz etkilerinin ikinci plana terk edilmesi, temiz enerji çalışmalarının henüz bir lüks şeklinde algılanması, yenilenebilir, yerli ve temiz enerji kaynaklarının ulusal enerji sorununun çözümüne ciddi katkıda bulunamayacak kadar kısıtlı olması ve nükleer güç santrali alternatifinin getirdiği

belirsizlikler şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu durum Türkiye'nin orta ve uzun vadeli enerji politikalarında fosil-nükleer-çevre-ekonomiklik açısından sağlıklı bir optimizasyon yapmasını güçleştirmektedir

Enerji açısından kalkınma yarışı içerisinde bulunan ülkemizin durumu diğer gelişmekte olan ülkelere benzerdir. Yıllardır Batı Avrupa ülkelerinin sanayi üretim seviyesine çıkabilmek için uğraş veren ülkemizin bu konudaki en önemli dar boğazlarından biri de enerji açığıdır. İleriye dönük olarak enerji dengemiz incelendiğinde enerji açısından dışa bağımlılığın giderek arttığı görülmektedir. Enerji talebimizin yerli kaynaklar ile karşılanma oranı 1990 yılında % 47.7 iken 1998'de % 38.9'a gerilemiştir. Planlanan bu oranın 2000 yılında % 33, 2005 yılında % 26, 2008 ve 2010 yıllarında iki adet nükleer santralin devreye alınması durumunda % 28, 2020 yılında ise % 24'e kadar düşeceği tahmin edilmektedir [3].

1998 yılında 74.249 bin TEP olan enerji tüketiminin sektörlere dağılımına bakıldığında tüketimde % 38 ile sanayi sektörü ilk sırayı almakta, bunu % 34 ile konut ve hizmetler ve % 19 ile ulaştırma sektörleri takip etmektedir. 1990 yılındaki payı % 35 olan sanayi sektörünün payının % 38'e yükselmesi, ülkemizde özellikle enerji yoğun sanayinin geliştiğinin bir göstergesidir.

Türkiye kaynak rezervlerinin dünya rezervleri içindeki yeri incelendiğinde kömür rezervi ile jeotermal ve hidrolik enerji potansiyellerinin dünya kaynak varlığının % 1'i civarında olduğu görülmektedir. Petrol ve doğal gaz rezervlerimiz son derece kısıtlıdır. Toryum rezervimiz ise dünya rezervinin % 54'nü oluşturmaktadır. Ancak bu rezervin değerlendirilmesi deneme aşamasındadır. Çizelge 2.6'da ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri görülmektedir.

Bugün ülkemizde fosil yakıtlar içerisinde yer alan kömürün büyük bir rezerve sahip olduğu bilinmekte ve taş kömürü, linyit, asfaltit ile bitümlü şistler üretilmektedir. Ülkemizde en zengin taş kömürü yatakları Zonguldak ve çevresinde, Ereğli'den Amasra'ya kadar uzanan sahil şeridinde bulunmaktadır. Son yapılan çalışmalara göre görünür 423 milyon ton olmak üzere toplam 1.1 milyar ton rezerv tespit edilmiştir. Ayrıca Toroslar ve Diyarbakır civarında 20 milyon ton rezerv bulunduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'nin dünya taşkömürü rezervleri içindeki payı yaklaşık % 0.2'dir. 1990 yılında 8.2 milyon ton olan

taşkömürü üretimi yıllık ortalama % 6.1 artışla 1998 yılında 13.1 milyon tona ulaşmıştır. Bu miktarın 10.5 milyon tonu demir çelik sektörü dahil olmak üzere sanayi sektöründe tüketilmiştir.

**Çizelge 2.6.** Ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri [3]

<b>Kaynaklar (Mton)</b>	<b>Toplam Rezerv</b>
Taşkömürü	1124
Linyit	8075*
Asfaltit	82
Bitümler	1641
Hidrolik (GWh/yıl)	123040
Ham Petrol	43.7
Doğalgaz (Milyar m <sup>3</sup> )	8.8
Nükleer kaynaklar (Ton)	
Tabi uranyum	9129
Toryum	380000
Jeotermal(MW/yıl)	
Elektrik	4500
Termal	31100
Güneş (MTEP)	
Elektrik	8.8
Isı	26.4
*:300 milyon ton belirlenmiş ve potansiyel kaynakla 8375 milyon ton olmaktadır.	

Yerli kaynaklarımız arasında önemli bir yeri olan linyite ülkemizin hemen hemen her yerinde rastlanmaktadır. Toplam 8.4 milyar ton olan linyit rezervlerimiz dünya rezervleri içinde % 3'lük bir paya sahiptir. En önemli kullanım alanları konut ısıtma, elektrik santralleri ve sanayi olan linyitin ülkemizdeki görünür rezervinin önemli bir kısmını Elbistan linyit yatakları oluşturmaktadır. 1990 yılında 44.4 milyon ton olan linyit üretimi, 1998 yılında 65.2 milyon tona ulaşmıştır. Linyit tüketimi ise 1990 yılında 45.9 milyon tondan 1998 yılında 64.5 milyon tona yükselmiştir.

Linyite nazaran ısı değeri daha düşük olan asfaltit 82 milyon ton rezerve sahiptir ve ülkemizde daha çok Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nde bulunmaktadır.

Genellikle ince taneli ve yapraklı olan, ısıtıldığı zaman sentetik petrol ve gaz üretilen tortul kayalar olan bitümlü şist ülkemizde daha çok Trakya, Orta ve Doğu Anadolu Bölgeleri'nde bulunmaktadır ve 1.64 milyar ton rezerve sahiptir.

Fosil yakıtlardan petrol ve doğal gaz kaynakları potansiyel yönünden Türkiye'de yeterli düzeyde değildir. Teorik hesaplara göre, petrol rezervi 977.2 milyon ton olup, bunun 150.3 milyon tonu üretilir durumdadır. 1998 yılı sonuna kadar 106.6 milyon ton petrol üretilmiş olup, geri kalan üretilir 43.7 milyon ton ile bugün ki üretim seviyesine göre yaklaşık 14 yıllık miktar mevcuttur. 1998 yılında petrol üretimi 3.2 milyon ton olarak gerçekleşmiştir ve bu toplam petrol talebinin % 11'ine karşılık gelmektedir. Petrol üretimi 1990 yılından beri düşmektedir. Türkiye'de ham petrolün büyük bir bölümü Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nde üretilmekte olup, bir miktar üretim Trakya Bölgesi'nden sağlanmaktadır. Halen üretimde bulunan doğal sahalarının kullanılması nedeniyle önümüzdeki yıllarda üretimin giderek düşmesi beklenmektedir.

Ülkemizde doğal gaz üretimi Hamitabat, Umurca, Karacaoğlan, Değirmenköy, Karaçalı, Kuzey Marmara, Silivri, Çamurlu, Barbes, Derin, Hayrabolu, Gelindere ve Tekirdağ olmak üzere on bir sahada yapılmaktadır. 1998 yılı sonuna göre toplam gaz 18.5 milyar m<sup>3</sup>, üretilir toplam gaz 12.4 milyar m<sup>3</sup> olup, şimdiye kadar toplam olarak üretilen doğal gaz miktarı 3.5 milyar m<sup>3</sup>, kalan üretilir rezerv ise 8.9 milyar m<sup>3</sup> tür. 1998 yılında 10.6 milyar m<sup>3</sup> ile toplam birincil enerji arzının % 13'ünü doğal gaz oluşturmuş, toplam doğal gaz arzının % 52'si elektrik santrallerinde tüketilmiştir. Hava kirliliğinin önlenmesi amacıyla doğal gaz tüketiminin konut ve hizmet sektöründe yaygınlaştırılması da hükümetçe desteklenmektedir.

Ülkemizin 1990-1998 yıllarına ait enerji üretim ve tüketim değerleri Çizelge 2.7'da verilmiştir.

**Çizelge 2.7.** 1990-1998 yıllarına ait enerji üretim ve tüketim değerleri [3]

Kaynak (10 <sup>3</sup> Ton)	1990		1998	
	Üretim	Tüketim	Üretim	Tüketim
Taşkömürü	2745	8191	2156	13146
Linyit	44407	45891	65204	64504
Asfaltit	276	287	23	23
Petrol	3717	22700	3224	29022
Doğal gaz (Milyon m <sup>3</sup> )	212	3418	565	10648
Hidrolik (GWh)	23148	23148	42229	42229
Jeoterm. Elek. (GWh)	80	80	85	85
Jeotermal Isı (Bin tep)	16	16	153	153
Güneş (Bin tep)	21	21	100	100
Odun	17870	17870	18374	18374
Hay.Bit. Art.	8030	8030	6739	6739
Net elek. İth. (GWh)	---	-731	---	3000
İkinc. Köm.İth.	---	453	---	1833
<b>TOPLAM (BİN TEP)</b>	<b>25123</b>	<b>52632</b>	<b>28864</b>	<b>74249</b>

Birincil enerji kaynakları üretimleri 1998 yılında, 1997 yılı seviyesine göre % 4.3 artışla 27.7 Mtep'ten 28.9 Mtep'e ulaşmıştır. Petrol ve doğal gaz üretim miktarları oldukça küçük olup ülkenin ana enerji kaynağı, başta linyit olmak üzere kömürdür. Üretiminde önemli artış kaydedilen diğer bir enerji kaynağı da hidrolik enerji olup 1990 yılında 23 148 GWh'ten yıllık ortalama % 7.8 artışla 1998 yılında 42 229 GWh'a ulaşmıştır.

1990-1998 yılları arasında enerji tüketiminde yıllık ortalama % 4.4'lük bir artış gözlenmiştir. 1990 yılında 52.6 Mtep olan tüketim, 1998 yılında 74.2 Mtep'e ulaşmıştır. 1998 yılında genel enerji tüketiminde petrol % 40.9 ile en büyük paya sahip olmuştur. Bunu % 17 ile linyit, % 13.1 ile doğal gaz takip etmiştir. Aynı yılda hidrolik enerjinin payı % 4.9 iken yenilenebilir enerji kaynaklarının toplamı 7.4 Mtep olmuştur. Bunun önemli bir miktarı odun (5.5 Mtep) ile hayvan ve bitki artıklarını (1.6 Mtep) içermekte olup geri kalan kısmını jeotermal enerji (0.2 Mtep) ile güneş enerjisi (0.1 Mtep) oluşturmaktadır [3].

## 2.2. Fosil Yakıt Tüketimin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Fosil yakıtların yanması sonucunda karbondioksit, karbonmonoksit, kükürt dioksit, azot oksitler, uçucu organik bileşikler, radyoaktif maddelerle taneseller maddeler açığa çıkmaktadır. Binalarda, sanayide ve termik santrallerde yakıt olarak kömür kullanıldığında bilinen kirlilik elementlerinin yanı sıra kül de açığa çıkar. Bu kül kadmiyum, civa, kurşun ve arsenik gibi ağır metalleri içerdiğinden yüksek oranda kirletici etkiye sahiptir.

Dünya enerji üretiminin % 75'ini karşılayan fosil enerji kaynaklarının kullanımları sırasında çevreye verdikleri etkiler şu şekilde sıralanabilir;

Dünyadaki sera gazlarının ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $O_3$ , su buharı) yaklaşık % 57'si enerji kaynaklıdır. Bunların en önemlisi, küresel ısınmada payı olan karbondioksittir. Kömür, petrol, doğal gaz gibi karbonlu yakıtların yanmasıyla açığa çıkan aşırı  $CO_2$  atmosferde sera etkisine, küresel ısınmaya, bu da iklim değişikliği, buzul erimesi, kıyı ovalarının su altında kalması, yağış rejimlerinin değişmesi, kurak ve yarı-kurak alanların oluşması, orman ve bitki çeşitliliğinin azalması gibi sorunlara neden olmaktadır.

Karbonlu yakıtların yanmasıyla, bunların yapısında değişen oranlarda bulunan azot havadaki oksijenle birleşip  $NO$  ve  $NO_2$  gazlarını oluşturur.  $NO_x$  gazları, solunduğunda ölümlü sonuçlanan hastalıklara sebep olmaktadır. Aynı zamanda atmosferdeki  $NO_x$  miktarının artmış olmasıyla, ağaçlar da hastalıklara karşı dirençlerini yitirmekte ve ormanlar yok olmaktadır.

Petrol ve kömürün yapısında bulunan kükürtün yanması sonucunda açığa çıkan kükürtdioksit atmosfere yayılır ve solunum yollarına zarar verir. Atmosferde birikip,  $SO_3$  şeklinde oksitlenir, yağmur suyuyla birleşip sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) oluşturur. Yaprakları yakan, topraktaki mineralleri çözen bu asit yağmurları ağaç ve bitkilere zarar verdiği için, bitkiler zararlı mineralleri filtre edemez, toprak bol miktar ve çeşitte ürün yetiştiremeyecek kadar asitleşir. Asit yağmurları aynı zamanda göllerdeki hayatı yok eder ve yapılara da zarar verir.

Kirliliğin çevre üzerindeki diğer etkileri şöyle sıralanabilir; benzinin yanmasıyla oluşan peroksiasilnitrat (PAN) ve benzopiran insan sağlığına oldukça büyük zararlar vermektedir. Eksozdan çıkan başka bir kirletici, özellikle çocuklarda hastalığa sebep olan kurşundur [4].



Artan temiz enerji gereksinimi ve ortaya çıkan çevre sorunları araştırmacıları yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulmaya ve bu kaynakları kullanıma sunacak çalışmalar yapmaya zorlamaktadır.

### 2.3. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Sanayileşme süreciyle birlikte geliştirilen konveksiyonel teknolojiler artan enerji ihtiyacının karşılanmasının yanı sıra bir çok problemi de beraberinde getirmiştir. Dünya ekolojik dengesinin korunması bakımından büyük önem taşıyan, enerji ve çevre etkileşiminde ortaya çıkabilecek çevreye karşı olumsuz etkilerin minimumda tutulabilmesi bu problemlerin en büyüğüdür. Günümüzde kullanılmakta olan geleneksel enerji kaynaklarının çevre üzerindeki olumsuz etkileri bilinmekte ve çevre üzerindeki bu tahribatın azaltılabilmesi için yoğun çabalar harcanmaktadır. Çevre dostu alternatif enerji kaynaklarının geliştirilerek kullanımının yaygınlaştırılması dünyanın geleceği bakımından çok önemli bir adım olacaktır.

1970'li yıllarda petrol fiyatlarının hızlı yükselişiyile birlikte gündeme gelen ve kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların çevreyi giderek daha fazla kirletmesi nedeniyle gündemdeki önemini arttıran yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemlileri su (hidrolik), biyokütle, rüzgar, güneş ve jeotermal kaynaklardır. Başka bir alternatif de yeni enerji kaynakları sınıfındaki nükleer enerjidir.

Bugün dünyadaki enerji tüketiminin % 90'ı fosil, % 7'si nükleer, % 3'ü de hidrolik ve diğer kaynaklara dayanmaktadır. Dünyada kullanılan elektrik enerjisinin % 80'i, yenilenemeyen kaynaklar olan kömür, doğal gaz, petrol ve uranyumdan üretilir. Bunlar kesintisiz olarak enerji üreten kaynaklardır. Geri kalan % 20'lik bölüm ise yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidroenerji % 19'luk paya sahipken; güneş, rüzgar, biyokütle ve jeotermal kaynaklardan elde edilen enerjinin toplam payı ise % 1'den azdır [5].

### 2.3.1.Güneş enerjisi

Güneş enerjisi çevre kirliliğine yol açmayan tükenmez bir enerji kaynağıdır. Son yıllarda görülen yakıt fiyatlarındaki yüksek artışlar nedeniyle birkaç yıl öncesine kadar ekonomik görülmeyen güneş enerjisi, bazı kullanım alanlarında oldukça ekonomik hale gelmiştir. Fizyon enerjisinin en büyük kaynağı, dünyaya zarar gelmeyecek bir mesafede olan güneştir. Nitekim petrol, kömür ve atom enerjisi gibi birincil enerji kaynaklarına alternatif olarak güneş enerjisi gelecek için önemli bir potansiyeldir.

Güneşten dünyaya gelen enerjinin yoğunluğu, atmosferin üzerinde  $m^2$  başına 1.35 kW kadardır. Bu yoğunlukta dünya yarıküre alanına gelen güneş enerjisi  $178 \times 10^9$  MW düzeyindedir. Dünyanın tüm yüzeyine bir yılda düşen güneş enerjisi,  $1.22 \times 10^{14}$  TET ya da  $0.814 \times 10^{14}$  TEP boyutundadır. Bu boyutta bir yılda gelen güneş enerjisi miktarı, bilinen kömür rezervinin 50 kat ve bilinen petrol rezervinin 800 katına eşdeğerdir.

Güneş enerjisinin kullanımı, gündelik yaşam yapısından ve konutlardan başlamakta; haberleşmeye, tarıma, endüstri kesimine, elektrik santrallerine, askeri hizmetlere ve uzaya kadar uzanmaktadır. Güneş enerjisinin günümüzde önem kazanan uygulamaları; oldukça yaygınlaşan su ısıtıcılarının dışında, güneşle ısınan binaların yapımı, güneş enerjisinin elektriğe çevrilmesi, güneş enerjili su pompalarının tarımsal alanda sulama amaçlı kullanılması, geleceğin yakıtı olan hidrojenin sudan üretiminde güneş enerjisinden yararlanılması biçiminde sıralanabilir. Ayrıca güneş enerjisinin kullanıldığı alanlara hesap makineleri, radyo, televizyon ve uydu alıcıları, radar ve meteoroloji istasyonları, havaalanları ve helikopter pist ışıklandırılmaları, denizcilik uygulamaları, mobil telefonlar, karavanlar, sokak ve bahçe aydınlatma cihazları ilave edilebilir.

Güneş enerjisinin kontrollü ısı uygulamaları ise hızla gelişmektedir. Amerika ve Japonya'da yılda üretilen kollektör miktarı 1 800 000  $m^2$  düzeyini geçmiştir. Yine bir yılda Avustralya'da 176 000  $m^2$ , İtalya'da 41 000  $m^2$ , Almanya'da 27 000  $m^2$  ve İsveç'te 25 000  $m^2$  kollektör üretilmiştir. 100  $m^2$  lik kollektör yüzeyinin 70 kW ısıtma gücüne eşdeğer olduğu, % 40 verimle 28 kW güç elde edilebileceği düşünülürse sıralanan kollektör yüzeylerinin önemi vurgulanmış olur.

Fotovoltaik pil üretiminde başta gelen ülkeler ABD ve Japonya'dır. ABD'nin üretimi, dünya piyasasının % 30'unu oluşturmaktadır. Japonya ise hesap makinelerinde kullanılan fotopillerin % 80'inden çoğunu üretmektedir. Fransa dünyadaki yıllık üretimin % 5'ini, Avrupa'nın ise % 30'unu sağlamaktadır. İtalya, Avrupa'daki % 25'lik payı ile Fransa'yı izlemektedir. Sonraki sıralarda ise % 20'lik pay ile Almanya ve % 10 luk pay ile İspanya gelmektedir.

Bugün için güneş enerjisinin kullanılmasındaki genel amaç, alışlagelmiş birincil enerji kaynağı fosil yakıtların tutumlu ve ölçülü kullanımına yardımcı olmaktır. Dünya yapay enerji bunalımı, güneş enerjisinin teknolojik gelişimini ve geleceğini büyük ölçüde etkileyerek özellikle üç uygulamaya ağırlık kazandırmaktadır. Bunlar;

- 1.Yapıların ısıtılmasında güneş enerjisinin kullanılması
- 2.Güneş enerjisinin elektriğe dönüştürülerek kullanılması ve güneş elektrik santrallerinin geliştirilmesi,
- 3.Geleceğin yakıtı olan hidrojenin sudan üretilmesinde güneş enerjisinin kullanılması

Hidrojen, güneş enerjisinden yararlanılarak elektrik ve teknik yöntemlerle üretilmektedir. Suyun elektrolizi; hibrid elektrokimyasal ve termokimyasal işlevlerle suyun parçalanması, doğrudan termal ya da termokimyasal işlevlerle suyun ayrıştırılması teknolojilerini geliştirmiştir. Likit ya da hidrid biçiminde hidrojenle çalışan termik motorlu araçlar da piyasaya çıkarılmış bulunmaktadır. Uçakların gaz türbinlerinde de yakıt olarak kullanılabilen hidrojen, elektrik santralleri ve endüstri işletmelerinden konutlara kadar pek çok yerde çevreyi kirletmeyen temiz enerji olarak değerlendirilecektir.

10 MW'a kadar güçlerde yalnız güneş enerjisi ile çalışan termik elektrik santrallerin yapılmış olmasının yanında, 800 MW'lık güçlere kadar uzanan fosil yakıtlı büyük termik elektrik santrallerinde de güneş enerjisinin yardımcı kaynak olarak kullanılması üzerinde durulmaktadır. Yapılan projelere göre besleme suyu ısıtılması, doymuş buhar üretilmesi, buharın kızdırılması, buharlaştırma ve kızdırma kombinasyonu, buharın tekrar ısıtılması, besleme suyu ısıtması ve hava ön ısıtma kombinasyonu gibi birçok yollarla büyük santrallerin termodinamik çevrimine güneş enerjisinin katkısını sağlamak mümkündür.

Yeryüzü güneş santrallerinden başka, uzay uydusu tipinde ve dünya bağlantılı güneş santrallerinin de projelendirilmesine çalışılmaktadır. Yeryüzünden 36000 km uzaklıkta ve 10000 MW güce sahip bir uzay santralinden üretilen elektrik enerjisi, santralin 1 km çaplı anteninden mikrodalga ışınımı biçiminde iletilecek, dünyadaki 7 km çaplı bir anten de bu enerjiyi doğru akım biçiminde ve % 55-75 verimle alabilecektir [5].

### 2.3.2. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş basınç altındaki sıcak su, buhar, gaz veya sıcak kuru kayaların içindeki ısı enerjisidir. Yeraltındaki sıcak su kaynakları, buhar veya sıcak su-buhar karışımı olarak yeryüzüne çıkar. Isı birikimi olmasına rağmen doğal su dolaşımına uygun koşullar bulunamaması durumunda akışkanların yapay kuyu veya borularla dolaşımı sağlanarak enerji elde edilebilir. Bu gibi tekniklerle yeraltındaki sıcak kuru kayalarda jeotermal enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Jeotermal sular meteorik kökenli olduklarından beslenmenin üzerinde rezervuardan üretim olmadıkça enerji tükenmesi mümkün değildir.

Jeotermal enerjinin kullanılması fosil yakıtların tüketimi sonucu ortaya çıkan sera etkisi ve asit yağmurlarının önlenmesinde önemli bir faktördür. Gelişen teknoloji ile modern santrallerde karbondioksit, azot ve sülfür türevli gazların atımı düşük düzeylere indirilmiştir. Yeni teknik 'binary' santralleriyle yoğunlaşmayan gazları buhardan ayrıştırıp jeotermal akışkanla tekrar yeraltına göndermek mümkündür. Bu teknikle atmosfere gönderilen atık miktarı sıfırdır. Eski tip santrallerde üretilen her MW/h elektrik için en fazla 0.136 kg karbon dışarı atılmaktadır. Bu değer, doğal gaz santrallerinde 128 kg, fuel-oilde 190 kg ve kömür ile çalışan termik santrallerde 226 kg'dir. Ülkemiz Alp-Himalaya orojenik kuşağında bulunması nedeniyle jeotermal enerji bakımından büyük potansiyele sahiptir. Ülkemiz, Avrupa'da İtalya'dan sonra jeotermal kaynaklar açısından en önemli ülke konumundadır. Bu kaynaklar, ülkenin jeolojik yapısı nedeniyle Batı Anadolu'da (Ege Bölgesinde) hem sıcaklık hem de sayıca diğer bölgelere göre daha yüksektir. Bunu, sırası ile Marmara, İç Anadolu, Doğu Anadolu, Karadeniz, Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz Bölgeleri izlemektedirler.

Türkiyede toplam 1000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağı ve jeotermal akışkan çıkan kuyu noktası vardır. Bilinen jeotermal alanların % 95'i ısıtmaya uygundur. Türkiye'de az sayıda da olsa yüksek entalpili jeotermal alanlar da keşfedilmiştir. Ancak ülkemizde jeotermale dayalı elektrik üretimi düşük seviyede kalmıştır. Halen 20.4 MW brüt kurulu güce sahip (242 °C rezervuar sıcaklığı olan) Denizli-Kızıldere santrali günümüzde zaman zaman 15 MW'e çıkmasına rağmen net ortalama 12 MW elektrik üretmektedir. Aydın-Germencik'te (232 °C rezervuar sıcaklığına sahip) ise aşamalı olarak yaklaşık 100 MWe gücüne ulaşacak taşınabilir üniteler için Yap-İşlet modeline göre işlemler sürdürülmektedir [6].

### **2.3.3. Rüzgar enerjisi**

Rüzgar enerjisi tükenmeyen, yakıt gereksinimi olmayan, çevresel etkileri en az olan, emniyetli bir enerji kaynağıdır. Rüzgar enerjisi hava koşullarına ve topografik şartlara göre değişim göstermektedir. Bu enerji yatay veya düşey eksenli rüzgar türbinleri ile su pompalama veya elektrik üretimi amacıyla mekanik enerjiye dönüştürülmektedir.

Rüzgar enerjisi ekonomisi, temel olarak rüzgar enerjisi santralının üreteceği enerji miktarına bağlı olmaktadır. Bu nedenle, rüzgar potansiyelinin yüksek olduğu sahaların ve türbin yerleştirilecek noktaların çok iyi tespit edilmesi gerekmektedir.

Ekonomik açıdan rüzgar santralleri günümüzde her türlü konvansiyonel santral ile rekabet edebilecek seviyededir. Son yıllarda yeni gelişmiş teknolojilerle kurulan santrallerde 4.4 c/kWh'a kadar düşük maliyetler elde edilmiştir. Ayrıca rüzgar santrallerinin maliyeti gelişen teknolojiye paralel olarak sürekli azalmaktadır [5].

### **2.3.4. Hidrolik enerji**

Su gücü teknolojisi, elektrik üretiminde en ekonomik olan, güvenilir ve var olan enerji üretim teknolojileri arasında en üst seviyede çevre dostu olan teknolojidir.

20. yüzyılda su gücüyle elektrik üretimindeki ilerlemeler büyük baraj inşaatlarıyla sağlanmıştır. Burada yüzlerce ton ağırlıktaki beton bariyerler, kaya ve toprak büyük suni göller yaratmak amacıyla nehir vadilerine yerleştirilir. Temel ve güvenilir güç kaynağı olmasının yanında sulama ve sel kontrolüne imkan sağlamasına rağmen barajlar verimli arazilerin ve yüzlerce yerel yerleşim alanının su altında kalmasına sebep olmaktadır [7].

İşletme masrafları çok düşük olan hidrolik santrallerin yatırımları desteklenmeli, ancak özellikle büyük hidrolik santrallerin ekolojik ve sosyoekonomik dengede oluşturduğu olumsuz etkilerini azaltacak tedbirler alınmalıdır.

Hidroelektrik enerjisinin yanı sıra gelgit ve dalga gücü de diğer su enerjisi kaynaklarıdır. Gelgitten yararlanarak elektrik enerjisi üretim teknolojisinin kullanım alanı çok sınırlıdır.

### **2.3.5. Nükleer enerji**

Nükleer enerjinin temeli, yer kabuğunda bulunan uranyum gibi bazı ağır metallere izotoplarına bölünmesi temeline dayanır. Halen enerji üreten nükleer santrallerin teknolojisi, çekirdek parçalanması, yani fisyonu dayalıdır. Yakıt olarak doğada bol miktarda bulunan uranyum kullanılır. Son maden aramaları sonucu Avustralya ve Kanada'da büyük uranyum yatakları olduğu ortaya çıkmıştır. Uranyumun fiyatı bu nedenler dolayısıyla zaman içinde sürekli azalmıştır. İkinci bir nükleer hammadde ise toryumdur ve Türkiye, dünyanın en zengin toryum yataklarına sahiptir [8].

Nükleer santraller olağan işletme koşulları altında temiz ve ekonomik enerji üretirler. Ciddi bir kazaya uğrama olasılıkları düşüktür. Ancak bu düşük olasılığın gerçekleşmesi halinde ortaya çıkan olumsuz etkiler, hem büyük hem de hiçbir ayırım yapmaksızın, ilgili ya da ilgisiz tüm bireyleri, sınır ötesi çevreyi etkileme gücüne sahiptir [9].

### **2.3.6. Biyogaz**

Biyogaz, başta hayvan gübreleri ve bitki atıkları olmak üzere, her türlü organik materyalin havasız koşullarda fermentasyonu sonucu elde edilen,

bileşiminde metan ve karbondioksit bulunan bir gaz karışımıdır. Isı değeri yüksek bir enerji kaynağıdır.

Organik maddeler ve atıkların herhangi bir tipinden gaz yakıtların üretiminin etkin ve güvenilir olarak kullanımı, basit ve çok yönlü bir teknolojidir. Hayvan atığı ve zirai atıkların kullanılması ile ev aydınlatılması ve ısıtılması gibi yaygın uygulamalar vardır. Bir çok Afrika ve Asya ülkesinde, oksijen kullanmadan yapılan ısı ile yumuşatma metodu ile üretilen biyogaz yakıt olarak kullanılmaktadır. Özellikle Afrika'da biyogaz üretimi, çoğunlukla birbirinden bağımsız tek tek çiftliklerde veya küçük yapıdaki enstitülerde yapılmaktadır. Biyogaz tesislerinin en çok olduğu ülke Çin'dir. Diğer taraftan Kore, Nepal, Kenya, Pakistan, Srilanka, Tayland, Filipinler ve Latin Amerika ülkelerinde de biyogaz tesisleri yüksek kapasitede çalıştırılmaktadır.

Biyogaz dendiğinde sadece enerjinin akla gelmesi yanlış değerlendirilmelere neden olmaktadır. Tarımsal üretimle uğraşanlar ve ülke ekonomisi bakımından biyogazın asıl önemi, fermante olmuş değerli bir organik gübre elde edilmesidir. Diğer taraftan, kırsal kesimde yaşayan insanlarımız, biyogaz uygulamaları sonucunda temiz bir çevreye kavuşmakta, gübrelerle yayılan hastalıklar en aza indirgenerek çevre sağlığına olumlu etkiler sağlanabilmektedir [10].

### 2.3.7. Biyokütle

Yenilenebilir enerji, gelecekteki dünya enerji dengelerinin kurulmasında önemli bir rol oynayacaktır. Bu enerjiler arasında biyokütle, fosil yakıtlara alternatif olabilecek yanabilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır [11].

Yenilenebilir ve yerli imkanlarla elde edilebilen enerji kaynaklarından oluşan biyokütle, biyolojik kaynaklardan gelen tüm enerji kaynaklarını içerir. Bunlar; ağaç ve ağaç atıkları, orman endüstrisi atıkları, yiyecek endüstrisi atıkları, evsel ve kentsel katı atıklar ve diğer biyolojik atıklardır. Biyokütle veya biyo yakıtların ısıtmada, elektrik üretiminde ve ulaşımda gaz yakıt olarak kullanılması sadece ekonomik sebeplerden dolayı değil, ekonomik gelişme ve çevresel sebeplerden dolayı da caziptir.

Biyokütle, insanların var oluşundan bu yana kullanılan en eski kaynaklardan biridir. Buna en iyi örnek odundur. Odunun en yaygın kullanım şekli, direkt olarak yakılmasıdır. Bu işlem, dünyanın farklı bölgelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması olanağı, 30-50 sene önce başlayan bilimsel araştırmaların bir sonucu olarak artmıştır. Bu kaynaklardan biyogaz teknolojisinin ilk kullanımı Çin ve Hindistan'da gerçekleşmiş, bu alanda yapılan çalışmaların asıl gelişimi, petrol krizinden itibaren 10-15 yıl içinde olmuştur.

Belediyeye ait katı atıkların elden çıkarılmasına alternatif olarak, yakılması önemli bir ilerlemedir. Bu kaynağın büyük bir kısmı elektrik üretiminde kullanılır. Tarımsal ve yiyecek işlemlerinden gelen atıklar, lağım gazları, gübreler gibi diğer biyokütle kaynaklarının küçük bir miktarı elektrik üretiminde kullanılır.

Dünya genelinde, biyokütlenin endüstriyel kullanımı daha çok değirmenlerdeki atıkların kullanılması ile mümkündür. Brezilya, Kenya, Filipinler, USA ve Zimbabwe gibi ülkelerde biyokütleden elde edilen alkol ulaşım sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyokütleden üretilen etanol endüstrisi, ABD ve Brezilya'da yaygındır ve 1981'den bu yana üretimi çok gelişmiştir. Bu endüstri mısır fabrikalarında kurulmuştur, mısır yağı, hayvan yemi ve etanol üretimini içerir. Biyokütleyi kullanılabilir enerjiye çeviren sistemler modüler ve küçük ölçekte verimlidir. Metanol de biyokütleden elde edilen bir yakıttır.

Biyokütlenin yakılması işlemi fosil yakıtların yakılması işleminden farklıdır. Bu yüzden biyokütlenin yanması sonucu meydana gelen çevre kirlenmesi, fosil yakıtlar yakıldığında oluşan çevre kirlenmesinden daha azdır. Yani biyokütlenin yaygın kullanımı ile çeşitli biyolojik atıkların elden çıkarılması, çevresel kirlenme problemlerini azaltır.

Dünya Bankası'nca yapılan bir araştırma, dünyada yaklaşık 2 milyar insanın ısınma ve yemek pişirme amacıyla odun, tezek ve bitkisel atıklara bağımlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu değer 5 milyon varil petrole veya kalkınmakta olan ülkelerin toplam enerji tüketiminin ¼'üne eşdeğerdir. Başka bir deyişle ticari olmayan enerji türlerinin kullanılması doğal dengeyi dolayısıyla kalkınmayı olumsuz yönde etkiler [10].

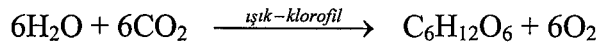


Biyokütle kaynakları olan odun, hayvan ve bitki atıkları, ülkemizde uzun yıllardan beri özellikle kırsal kesimlerde ısıtma ve yemek pişirme amaçlı olarak tüketilmektedir. Bu kaynaklar toplam olarak halen ülkemizin birincil enerji tüketiminin % 10'nu ve konutlardaki enerji tüketiminin % 35'ni oluşturmaktadır [5].

### 3. BİYOKÜTLE

Biyokütle biyolojik kökenli, fosil olmayan organik madde kütesidir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak da tanımlanmaktadır [12].

Biyokütle, kaynağını güneşten alan sürekli enerji kaynağı sağlama potansiyeline sahiptir. Fotosentez yapan her canlı bir enerji kaynağı, aynı zamanda bir biyokütledir. Fotosentez, ışığa ve klorofil adı verilen yeşil renkli pigmente ihtiyaç gösteren canlı alem için gerekli besinin yani organik maddelerin yapılmasını mümkün kılan başlıca olaydır. Fotosentez ile ışık enerjisi kimyasal enerjiye çevrilir, bu da karbonhidrat sentezine ve oksijenin serbest kalmasına yol açar. Fotosentezin basit kimyasal denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir [13].



Fotosentez sonucu şeker ve nişasta yani karbonhidratlar meydana gelir, bunların bir kısmı bitki tarafından solunumda kullanılır, geri kalan kısmı da bir takım değişiklere uğratarak sekonder ürünlere çevrilir ve depo maddesi olarak saklanır. Bu sekonder ürünler arasında nişasta, selüloz, şekerler, proteinler, yağlar vb. yer almaktadır.

Enerji üretiminde kullanılan biyokütle geniş bir materyal bölgesi oluşturmaktadır. Bunlar; zirai ve orman atıkları ve kalıntıları, besinlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar, belediyeye ait katı atıklar, bazı kanalizasyon atıkları ve su ürünü olan yosunlardır. Biyokütle yeryüzünde yayılmış durumdadır. Fosil yakıt depoları gibi birleşik durumda değildir. Genel olarak biyokütle kaynakları şunlardır;

Zirai ürünler; zirai ürünlerden oluşan saman atıklarının enerji amaçları için kullanılması günümüzde pazar mekanizmasından dolayı mümkün değildir. Saman üretiminin dışında, enerji dağıtım sisteminde kullanılması mümkün olabilecek ürünler yetişmektedir. Bunların en önemlileri, patates ve pancardır. Bu ürünler

yakılmak için çok ıslaktır. Bunun için, bu tür biyokütle bitkilerine ısı ile yumuşatma yöntemi uygulanır. Günümüzde bu ürünler endüstride kullanılmaktadır ve enerji amaçları için direkt bir kullanımı yoktur.

Odunlar; zirai ve orman kalıntıları, ağaçlar ve bitkilerin kıymetli kısımları ayrıldıktan sonra kalan bölümlerinden ibarettir. Bu odun kalıntıları geleceğin biyo yakıtları için önemli olabilirler.

Belediyeye ait atıklar; evlerden, enstitülerden ve bazı endüstriyel ürünlerden arta kalan katı atıklardır. Bu atıklar, % 80 oranında organik madde ve 2/3 oranında ise doğal selülozdan oluşur. Bu atıkların tüketici için en önemli enerji kaynağı olduğu iddia edilmektedir. Eğer bu atıklar enerji üretiminde kullanılacak ise ekonomik açıdan atıkların biyogaz üretiminde kullanılması caziptir.

İnsan ve çiftlik hayvanları atıkları; bir biyogaz tesisinde ne kadar çok gübre bulunabileceğini tespit etmek zordur. Bunun % 90'ının su olduğu sanılmaktadır. Gübre depolarından yayılan metan gazı da enerji amaçları için kullanılan uygun bir kaynaktır.

Biyokütle kaynaklarından olan kanalizasyon atıkları çevre kirliliği problemlerini arttırmaktadır. Bunu önlemek için kanalizasyon atıklarının kullanılabilir hale getirilmesi ve enerji üretiminde kullanımını kapsayan çözümler umut vericidir.

Kanalizasyon gazının bir kısmı depolanır, bir kısmı da kullanılır. Biyogaz yakıtını oluşturan tesislerde kullanılan gübre ve diğer atıklar gibi fermantasyon maddelerinin kullanılması bir çok avantajlar oluşturur. Bunlar:

- Fosil kaynaklara dayanan enerji tüketimi kırsal alanlarda azalır.
- Zirai ürünlerde gelişme artar.
- Kırsal alarda sağlık teşkilatı geliştirilir.
- Çevrenin temiz kalması sağlanır [10].

Enerji bitkileri; günümüzde biyokütleden enerji eldesini arttırmak için biyokütle üretiminin artışı üzerine çalışılmaktadır. Biyokütleden faydalanarak enerji miktarında sağlanacak artış ise genellikle materyalin ıslahı ve seçilmesiyle mümkündür. Bununla ilgili olarak günümüzde CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'yu daha iyi özümlemeleri nedeniyle enerji bitkileri (C<sub>4</sub>) üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Günümüzde enerji bitkilerinden ısı ve enerji üretimini ve kullanımını arttırmada ekonomik ve teknik gelişmeler sağlanmıştır.

Enerji bitkileri genellikle çok sıcak ve bazıları kurak bölge kökenli bitkilerdir. Biyoenerji temini amacıyla yetiştirilen ve yüksek verim potansiyeline sahip enerji bitkilerinin bazıları şunlardır: Şeker kamışı, mısır, tatlı sorgum, su kamışı, ay çiçeği, şalgam, kolza, euphorbia, kısa dönem orman ağaçlarından söğüt, kavak, okaliptüs.

### 3.1. Dünyada Biyokütle Enerjisi Potansiyeli

Yenilenebilir enerji kaynakları, biyokütlenin fotosentezi yolu ile sağlanan sabit karbon kaynaklarıdır. Dünya üzerindeki bitkilerin fotosentez yoluyla oluşturdukları karbon miktarının  $2.10^{11}$  ton  $\text{yıl}^{-1}$  olduğu tahmin edilmektedir. Teorik olarak hesaplandığında bu enerji kaynağı dünya enerji ihtiyacının 10 katını, besin ihtiyacının ise 100 katının karşılayabilecek değerdedir.

Dünya enerji tüketiminin % 14'ü biyokütleden sağlanmakta olup, bu oran gelişmiş ülkelerde % 50'ye kadar çıkabilmektedir [14]. Ticari biyokütle atıklarını odun, tarımsal atıklar ve belediye atıkları gibi atıklar oluşturmaktadır [15]. Hayvansal atıklar, gıda işleme atıkları, enerji bitkileri ve suda yetişen bitkilerin oluşturduğu biyokütle kaynakları ticari olmayan kaynaklar olarak görülmektedir. Biyokütlenin dünyadaki yıllık üretiminin ise  $10^{11}$ - $10^{12}$  ton arasında olduğu tahmin edilmektedir [16,17].

Sanayileşmiş ülkelerde, biyokütle enerjisinin birincil enerji kaynakları içerisindeki kullanım payı % 3'ün altındadır, ancak bu oran giderek artmaktadır. Bu oran Finlandiya'da % 15, İsveç'te % 9, ABD'de % 4, eski SSCB ülkelerinde % 3-4'tür. Gelişmekte olan ülkelerde biyokütle enerjisinin enerji kaynakları arasındaki kullanım payı daha yüksektir. Nepal'da % 95, Kenya'da % 75, Hindistan'da % 50, Çin'de % 33, Brezilya'da % 25, Mısır ve Fas'ta % 20 oranında enerji biyokütleden elde edilmektedir. Brezilya, Kenya, Filipinler, ABD ve Zimbabwe gibi ülkelerde biyokütleden elde edilen alkol ulaşım sektöründe kullanılmaktadır. Özellikle ABD ve Brezilya'da 1981'den bu yana uygulanan biyokütleden etanol üretim endüstrisi çok gelişmiştir. Bu endüstri, mısır fabrikalarında kurulmuş mısır yağı, hayvan yemi ve etanol üretimini içermektedir.

Avrupa ülkeleri 2000 yılına kadar yıllık yaklaşık  $3.78 \times 10^2$  GJ'lik kullanılabilir enerjiye dönüşebilecek biyokütle potansiyeline sahiptir [18]. ABD'de ise 2000'li yıllarda enerji üretiminde toplam biyokütle potansiyelinin yaklaşık olarak 700 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir [19]. Güney Afrika ülkelerinde ise nüfusun büyük bir çoğunluğu enerji ihtiyacını biyokütleden karşılamaktadır.

### 3.2. Türkiye'nin Biyokütle Enerjisi Potansiyeli

Ülkemizin halen 858 TWh/yıl (77.301 MTEP/yıl) civarında olan temiz enerji gereksinimi ile 2000 yılında 91.030 MTEP (4.01 EJ) ve 2010 yılında 175.074 MTEP (7.38 EJ) olacağı tahmin edilen enerji talebinin, yenilenebilir enerji potansiyelinden küçük olduğu görülmektedir. Bu durumda, yeterli gelişmeler yapılırsa ve tesisler kurulsaydı, talebin tamamen yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanması söz konusu olabilecekti. Bu teorik bir yargıdır. Bu büyük potansiyelin önemli payını da biyokütle enerjisi oluşturmaktadır. Türkiye'nin yenilenebilir biyokütle potansiyeli Çizelge 3.1'de verilmiştir [12].

**Çizelge 3.1.** Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli (MTEP)

Kaynak	Tahmini potansiyel	Teorik olarak teknik-ekonomik açıdan mümkün olan potansiyel	Kullanılan miktar	Toplam enerji kullanımı içindeki payı
Biyokütle	135	65	7.9	13
Güneş	1300	260	0.038	0.06
Rüzgar	200	20	---	---
Hidroelektrik	40	11	2.92	5
Jeotermal	26	6	0.037	0.06
Deniz Dalga	21	---	---	---
Enerji tasarrufu	30	18	---	---
Toplam	1752	380	10.89	18.12

Ülkemizde önemli bir biyokütle enerji kaynağını tarımsal ürünler oluşturmaktadır. Türkiye'de 1997 yılı itibarıyla buğdayın 9.34 milyon hektar (ha) alanda üretimi yapılmakta ve yılda 18.650 milyon ton buğday elde edilmektedir.

Arpada bu değer yılda 8.2 milyon ton olmaktadır. Yulaf, avdar, pirinç ve kuş yeminde ise sırasıyla 280 000, 235 000, 165 000 ve 275 ton ürün sağlanmaktadır.

Türkiye için hububat bitkilerinin katı atık miktarı ise, sap-dane oranları dikkate alındığında, toplam 39.21-52.28 milyon ton olmaktadır. Mısır bitkisi 545 bin ha alana ekilmekte ve yılda 2.080 milyon ton ürün elde edilmektedir. Artık miktarı ise 3.8-4.75 milyon ton kadardır. Şeker pancarı ve patatesin yıllık üretim miktarları 18.552 ve 5.10 milyon tondur. Elde edilecek artık miktarlar ise, şeker pancarında 1.34-1.45 milyon ton ve patatesten 522-617 bin ton olmaktadır.

Yağlı tohumlar incelendiğinde, sırayla soya, aspir ve kolza bitkisinde üretim miktarları 40 000, 65 000, 10 000 ton olarak gerçekleşmiştir.

Ağaç (ve peysaj) atıkları; bu gruba giren biyokütle bozulan bağlardan, ağaç korularından, eski ağaçlardan, zeytin, elma, armut ağaçlarından ve üzüm bahçelerindeki asmaların budanmasından elde edilir. Zeytin ağacı sayısı ülkemizde 95.7 milyon olarak tahmin edilmiştir. Bu alanda (120 ağaç/ha ve ağaç başına 5 kg kuru budama artığı varsayımıyla) 0.4784 milyon ton ağaç artığı olduğu tahmin edilmektedir. Özellikle, zeytin ağacının geniş yapıdaki gövde kenarlarından elde edilen artıkların katı yakıt olarak kullanımı, dünyada belirli bir pazara sahiptir. Ancak bunun yarısı kadar olan 0.2392 milyon ton civarındaki yapraklar ve küçük dallar enerji amacıyla kullanılmakta, fakat daha çok hayvanlara yem olarak verilmektedir. Bağcılıkla ülkemizde, 545 000 ha alanda üretim yapılmaktadır. Üzüm budaması veya asmalarda 0.8175 milyon ton kuru atık tahmin edilmektedir (ha başına 1.5 ton asma üretimi varsayılarak). Bu atıkların büyük bir çoğunluğu kırsal alanlarda evlerin enerji gereksinimini karşılamak amacıyla kullanılır.

Biyokütlenin fiziksel özellikleri bir üründen diğerine farklılık göstermektedir. Karbon, hidrojen ve oksijen oranları sırasıyla % 41.78-47.80, % 0.63-6.40, % 40.77-45.46 arasında değişmektedir. Biyokütlerde kükürt oranının düşük olması bir avantaj oluşturmaktadır. Bunun yanında kül oranı (% 1.61-16.24) ve ısıl değeri (16.50-18.40 MJ/kg) bakımından, biyokütlenin özellikle linyit kömürlerine (% 18.59-55.51 ve 5.50-14.50 MJ/kg) göre belirgin bir üstünlüğü vardır. Biyokütle linyite göre daha iyi ısıl yakıt karakteristiğinin yanında, önemli sayılabilecek düzeyde düşük kükürt ve kül içeriğine sahiptir.

Bunun yanında Türkiye'nin tüm elektrik üretiminin yaklaşık % 60'ı kömür ve kül içeriği yüksek olan linyitle çalışan termik santrallerden elde edilmektedir. Linyit elektrik üretiminde hidrolik enerjiden sonra % 28 ile ikinci sırayı almaktadır. Kurulu güç olarak kapasitesi ise 1980-1995 yılları arasında 1070 MW'dan 6048 MW'a çıkmıştır ve önümüzdeki yıllarda hızla artacaktır.

Biyokütle olarak, kuru bazda hesaplanan toplam atık miktarı ise 54.84-70.416 milyon ton hesaplanmıştır. Hububatın ancak % 80'ninin kullanılabilirdiği ve nem oranının % 15 olduğu varsayılırsa, elektrik santrallerinde kullanılacak toplam biyokütle miktarı 37.292-47.883 milyon ton olmaktadır. Biyokütlenin (alt ısı değeri ortalama 17.5 MJ/kg alınarak) yıllık enerji değeri 14.81-19.021 MTEP kadardır. Bunun yanında, odundan enerji üretimi ise 5.512 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Türkiye'de seçilen ürünlerden elde edilecek biyokütle enerjisi, elektrik üretiminde kullanılan linyit (39.8 milyon ton) ve taş kömürünün (1.44 milyon ton) tümünün yerini alabilecek bir potansiyele sahiptir.

Türkiye'de atığı yakıt olarak kullanılan hayvanlar ise, genellikle süt sığırları, et sığırları, tavuk-horoz, keçi, at-eşek ve katırdır. Türkiye'nin bu hayvanlardan elde edeceği yıllık artık miktarı, 10.849 milyon ton kuru madde kadardır. Hayvansal atıklardan elde edilecek enerji değerini biyogaz cinsinden inceleyecek olursak bir ton hayvansal atıktan 200 m<sup>3</sup> biyogaz elde edilmektedir. 1 m<sup>3</sup> biyogazın alt ısı değeri 22.7 MJ'dür. Türkiye'nin biyogaz potansiyelinin enerji eşdeğeri ise 1.117 MTEP olmaktadır.

Yine kentler için yok edilmesi sorun olan çöplerden enerji kaynağı olarak yararlanmamız olasıdır. Bu amaçla özellikle gelişmiş ülkelerde ve Avrupa Birliğine üye ülkelerde, çöpten elektrik enerjisi üreten termik santraller kurulmuştur. Türkiye'de bu konuda Ankara'da 40 MW, İstanbul'da 125 MW ve İzmir'de 30 MW'lık çöp santrallerinin kurulması VII. Beş yıllık kalkınma planlarında istenmiştir. Ayrıca 45 MW güçte ve net enerji üretimi 302 kWh/yıl olacak Adana çöp santralının sözleşmesi imzalanmıştır. Yine Ankara Mamak, Mersin, Bursa ve Tarsus'ta çöp santralleri ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Türkiye'de 2027 belediye tarafından toplanan çöp miktarı ortalama 57432.4 tondur, yıllık ortalaması 21 milyon ton olmaktadır. Çöpler (ortalama ısı değeri 15 MJ/kg varsayımıyla) 7.150 MTEP enerji eşdeğeri bir potansiyel göstermektedir.

Bitkisel, hayvansal atık ve çöp toplamında, Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli incelenen kaynaklar bazında toplam 28.588-32.796 MTEP olmaktadır. Tüm ürünler dikkate alındığında ise tahmini biyokütle potansiyeli ~135 MTEP'dir. Bunun ~65 MTEP'lık bölümünün teknik ve ekonomik olarak değerlendirilmesi mümkün görünmektedir.



## 4. BİYOKÜTLENİN KULLANIM ALANLARI

Biyokütleden enerji, katı, sıvı ve gaz yakıt üretimi için çok farklı metotlar kullanılabilir. Bununla birlikte çok farklı proses teknikleriyle de kimyasallar üretilebilir. Biyokütlenin dönüşüm işlemleri 4 gruba ayrılır: fiziksel, biyolojik-biyokimyasal, kimyasal ve termokimyasal.

### 4.1. Fiziksel İşlemler

Genel olarak biyokütleyle uygulanan fiziksel işlemler kurutma, ayırma, boyut küçültme ve imalattır.

#### 4.1.1. Kurutma

Kurutma, biyokütle içindeki nemin tamamen veya bir kısmının buharlaştırılması işlemidir. Biyokütle termal olarak direkt enerji üretmek için işleme tabi tutulduğunda, biyokütlenin su içeriğinin dönüşüm işleminden önce belirli bir seviyeye getirilmesi enerji ekonomisi açısından önemlidir.

En ucuz kurutma işlemi açık havada güneşle yapılan kurutma işlemidir. Açık havada kurutma işlemi etkin bir işlem değildir bununla birlikte püskürtmeli kurutucu, döner kurutucu ve fırın daha etkin ve hızlı kurutma imkanı sağlamaktadır. Endüstriyel uygulamalarda, yoğun gazların kullanılması için tasarlanmış zorlanmış hava tipli fırınlar ve kurutucular daha etkindir [20].

#### 4.1.2. Ayırma

Tarım amaçlı üretilen biyokütlenin besin ve yakıt veya sentetik yakıt üretimi için hammadde olarak kullanılabilirdiği atıklara ayrılması, orman ürünlerinin kabuk ve hamur haline getirilebildiği bileşenlerine ayrılması, deniz bitkilerinin çeşitli kimyasallara ayrılması vb. durumlarda biyokütlenin iki veya daha fazla gruplara sınıflandırılması istenir. Ekstraksiyon, distilasyon, filtrasyon ve kristalizasyon gibi yaygın işlemler tarım, orman ürünleri ve özel biyokütle endüstrilerinin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır [20].

### 4.1.3. Boyut küçültme

Partikül boyutu küçültmesi, biyokütle kaynağını doğrudan yakıt olarak kullanma, pellet oluşturma, dönüşüm prosesleri için ön işlem, depolama ve nakliyat amacıyla uygulanmaktadır.

Hammaddenin partikül boyutu uygulanacak dönüşüm prosesine bağlıdır. Özellikle gazlaştırma işleminde dönüşüm hızını doğrudan etkilemektedir. Metan üretimi için uygulanan aneorobik bozunma işleminde küçük partikül boyutuna sahip organizma ile temas eden yüzey artırılarak reaksiyon hızı artırılabilir. Partikül boyutu küçültmesi bir veya daha fazla temel işlemleri içerir. Boyut küçültme amacıyla yaygın olarak ıslak ve kuru öğütme kullanılır.

Islak öğütme, delikli yüzeyde sulu bulamaç halindeki beslemenin yüksek hızdaki kesici ağız ile toz haline getirdiği hidropulping mekanizmasını içerir. Hamurlaştırılmış materyal delikli levhadan geçer, hamurlaştırılmamış materyal ise dışarıya alınır.

Kuru öğütücüler, yatay veya düşey milli çekiçli değirmenlerdir. Mildeki dönen metal çekiç beslemenin boyutunu büyük açıklıktan geçebilecek küçüklüğe ulaşıncaya kadar azaltır. Kuru öğütücünün bakım ücreti ıslak öğütücüden daha fazladır. Tarım atıkları ve odun yongaları gibi maddelerin boyut küçültme işlemi çoğunlukla çekiçli değirmen ve bıçaklı değirmenlerde yapılmaktadır [20].

### 4.1.4. Fabrikasyon

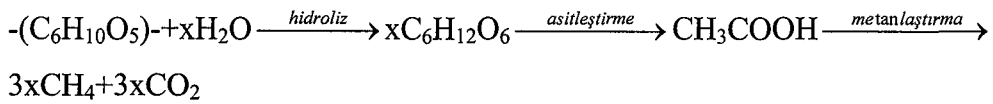
Katı yakıt pelletleri çoğunlukla farklı metotlar kullanılarak odun ve odun atıkları gibi çeşitli biyokütle kaynaklarından üretilirler. Üretimi sırasında bazen biyokütle içine termoplastik reçine gibi bağlayıcı ajanlar katılır. Yanma karakteristiği açısından imal edilen ürünler ham biyokütleden daha üniform özelliğe sahiptirler. Pelletleştirilmiş yakıtlardaki bağlayıcı ajanlar gibi eklenecek maddelerin kompozisyonuna bağlı olarak üretilen numunelerin ısı değeri pelletleştirilmemiş biyokütleden daha düşük veya yüksek olabilir [20].

## 4.2. Biyolojik-Biyokimyasal İşlemler

Fermantasyon, sulu bulamacın veya hammadde ile hazırlanan çözeltinin mikroorganizmalarla temas ettiği ve enzimatik olarak diğer maddelere dönüştürüldüğü biyolojik işlemlerdir. Biyokütle, çeşitli ürünlerin üretilmesi için fermantasyon işlemine tabi tutulur. En yaygın fermantasyon ürünleri metan ve etanoldur. Biyokimyasal işlemler biyokütle içinde doğal olarak oluşan işlemleri de içermektedir [20].

### 4.2.1. Anaerobik bozunma

Metan, anaerob karışımı varlığında biyokütlenin sulu bulamacının anaerobik bozunmasıyla üretilir. Bu yöntem uzun yıllar boyunca belediye atıklarından kurtulmak için uygulanmıştır. Bütün biyokütlenin selülozdan oluştuğu varsayılırsa, işlemin basitleştirilmiş kimyasal eşitliği şöyledir;



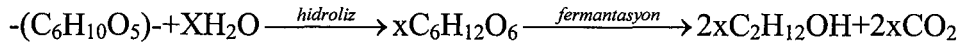
Kompleks organik bileşikler, öncelikle sulu karışım içinde reaktörde bulunan asidojenik bakteriler varlığında karboksilik asit gibi düşük moleküler ağırlıklı, çözünebilen ürünlere dönüştürülürler. Metajenik bakteriler daha sonra bu ara ürünü ısıl değeri 19.6 ile 29.4 MJ/m<sup>3</sup> arasında değişen gaza dönüştürürler. Metan ve karbondioksit ana gaz bileşenleridir. Atık, gazlaşmayan katı, hazırlanan katı beslemeden daha fazla nitrojen, fosfor ve potasyum içerir. Bazı sistemlerde bu atıklar hayvan yemi ve gübre olarak kullanılırlar. Yüksek hızda bozunma işlemleri steril olmayan, büyük, karıştırılmalı, anaerobik fermantasyon kaplarında, atmosferik koşullarda, 35 °C veya 55 °C sıcaklıkta, 6.8-7.2 pH aralığında yapılmaktadır.

Ham reaktör gazı uzun süre boyunca yakıt olarak kullanılmaktadır. Üretilen gaz aynı zamanda karbondioksitin uzaklaştırılmasıyla veya diğer bilinen metotlarla saf metan veya SNG gazına dönüştürülebilir [20].

### 4.2.2. Alkolik fermantasyon

Mısır gibi temel nişastalı biyokütle çeşitleri, anaerobik fermantasyon şartlarında özel mayalar ve diğer organizmaların varlığında etanole dönüştürülür.

Bununla birlikte yüksek selüloz konsantrasyonuna sahip biyokütlenin alkolik fermantasyonu, sadece polisakkarit bileşiklerinin asit veya enzim katalizörlüğünde hidrolizi ile monosakkaritlere dönüştürülmesinden sonra gerçekleştirilebilir.



Biyokütlenin ticari alkolik fermantasyon tesisleri şu üniteleri içermektedir; yanıcı fermante olabilen bileşiklerin fermante olamayan bileşiklerden ayrılması ve öğütülmesi, beslemenin yüksek oranda düşük bozunma özelliğine sahip selüloz içermesi durumunda glikoz üretimini sağlayan hidroliz ünitesi, fermantör, distilasyon kulesi ve dehidrasyon ünitesi.

Fermantörde üretilen etanolun termal verimliliği yüksektir, fakat prosesin toplam termal verimi düşüktür. Çünkü işlem sırasında enerji tüketen basamak sayısı ve yan ürünler fazladır. Alkol verimi beslemenin yapısında bulunan fermante olabilecek fraksiyonun % 40-50'si kadardır. Bu prosesin toplam termal etkinliği yardımcı ünitelerin termal etkinliğinin artırılmasıyla çoğaltılabilir. İndirgenmiş basınç altında ve polisakkarit hidroliz ve fermantasyonun birlikte gerçekleştiği alkolik fermantasyon üniteleri proses performansını artırmak için geliştirilmektedir [20].

#### 4.2.3. Biyofotoliz

Biyofotoliz, görünür ışığın radyant enerjisi, yeşil bitkilerin fotosentez metodu, temel bakteri ve mavi-yeşil algleri kullanılarak suyun hidrojen ve oksijenine ayrılması metodudur. Uzun yıllar boyunca laboratuvar çalışmaları yapılmasına rağmen uygulamada henüz herhangi bir proses geliştirilememiştir. Hidrojen ve oksijeninin ayrı ayrı üretildiği çeşitli tek basamaklı projeler üzerine halen çalışılmaktadır ve işlemin kimyasının termodinamik uygulanabilirliği deneysel olarak ispatlanmıştır. Çok iyi kontrol edilebilen sistemlerde suyun biyofotoliz işleminin verimi en fazla % 3'tür. Bu da düşük maliyetli maddelerde ve tasarımlara harcanan sermayeyi sınırlandırmaktadır. Bununla birlikte, biyofotoliz yöntemi sürekli ve yenilenebilir hidrojen kaynağı sağladığı ve uygulanabilir hidrojen üretimine imkan sağlayan sistemlere olanak sağladığı için ilgi çekicidir [20].

## 5. ISIL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütleden ısıl dönüşüm metoduyla enerji ve yakıt üretimi çoğunlukla tersinmez kimyasal reaksiyonlar, ısı ve kimyasal enerjinin hammaddeden ürünlere aktarılmasını içerir [20].

Biyokütleden biyoyakıt elde etmek için uygulanan yöntemlerden biri ve en etkili olanı termal dönüşüm işlemleridir [22].

Biyokütlenin dört temel termal dönüşüm metodu vardır; yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz. Her bir metot ile farklı oranlarda ürün elde edilir ve farklı modellerde ekipmanlar kullanılır. Elde edilen ürün çeşitleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Termokimyasal dönüşüm teknolojileri ve ürünler [22]

Teknoloji	Birincil ürün	Uygulama örnekleri
Piroliz	Gaz	Yakıt gazı
	Sıvı	Sıvı yakıt yerine
	Katı	Katı yakıt veya bulamaç halinde yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt yerine
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Yanma	Isı	Isıtma

Yanma, termokimyasal işlemler arasında yer almasına rağmen sınırlı gelişme imkanına sahip olduğu için uzun vadede enerji ihtiyaçlarının karşılanması için gelecek vadetmemektedir. Çizelge 5.2'da farklı teknolojiler için gerekli besleme türleri, üretilen ürünlerin çeşitleri ve oranları verilmiştir.

### 5.1. Ürünler

Termokimyasal dönüşüm metotlarıyla üretilen bazı maddeler ham biyokütleden daha değerli ve kullanıma daha uygun olabilirler. Bu birincil ürünler doğrudan kullanılabilir veya daha değerli olan ikincil yakıtlara ve kimyasal ürünlere dönüştürülebilirler.

**Çizelge 5.2.** Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin karakteristiği [22]

	Piroliz		Sıvılaştırma	Gazlaştırma
	Yavaş	Flaş		
Ham madde				
Besleme boyutu	....	Küçük	Çok küçük	Karışık, büyük
Nem içeriği	Düşük	Çok düşük	Çok düşük	max. % 50
Parametreler				
Sıcaklık, °C	400-600	450-900	250-400	1000-1500
Basınç, bar	0.01-1	1	100-200	max. 20
Max. üretim (Kuru/th)	5	0.05	0-1	40
Ürünler (kuru besleme kuru temel)				
Gaz,				
Verim, % ağırlık	Max. 40	Max. 70	20	100-250
UID, MJ/Nm <sup>3</sup>	5-10	10-20	2-6	5-15
Sıvı,				
Verim, % ağırlık	Max. 30	Max. 70	Max. 50	Max. 3
UID, MJ/Nm <sup>3</sup>	23	23	30	23
Katı,				
Verim, % ağırlık	30	Max. 15	Max. 25	Kül
UID, MJ/Nm <sup>3</sup>	30	30	30	-

ÜİD: Üst ısıl değer

## 5.2. Birincil ürünler

Termokimyasal dönüşüm metotlarıyla üretilen birincil ürünler uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak sıvı, gaz veya katı çardır. Bu birincil ürünler direkt kullanılabilir veya ileri kimyasal işlemler kullanılarak daha kaliteli ve değerli yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülebilir. Üretilen birincil ürünler ve prosesler Çizelge 5.3' de verilmiştir.

Uygulanan pek çok termokimyasal dönüşüm metodu depolama ve nakliyat masraflarının azalmasını sağlayan, enerji yoğunluğu daha fazla olan sıvı ürünlerin üretilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yağ ve char bulamacı enerji yoğunluğu ve uzun mesafede taşınım kolaylığı nedeniyle odun ve saman gibi kaynaklardan daha fazla avantaja sahiptir.

**Çizelge 5.3.** Termokimyasal dönüşüm metodu ile elde edilen birincil ürünler ve üretim teknolojisi

Ürün	Biçim	Bileşen	Kaynak
Yakıt gazı	AID	CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	Piroliz, hava gazlaştırma
	OID	CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , ve yüksek değerli hidrokarbonlar	Piroliz, O <sub>2</sub> gazlaştırma
Sıvı	Yağ, birincil	Suda çözünmeyen oksijenli	Flaş piroliz
	Yağ, ikincil	Suda çözünmeyen oksijenli	Yavaş piroliz
	Yağ, sıvılaştırma	Suda çözünmeyen oksijenli	Sıvılaştırma
	Char-yağ bulamacı Char-su bulamacı	Char, yağ Char, su, stabilizatör	Flaş piroliz Piroliz
Su fazı	Atık su	Suda çözünen oksijenli maddeler, Ör: Asetik asit	Piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma
Katı	Char		Piroliz
Isı	Sıcak gaz		Yanma

AID; Alt Isıl Değer , OID; Orta Isıl Değer

Isıl işlem sonunda üretilen gaz ürün, tesislerde proses ısısı olarak veya enerji üretmek amacıyla kullanılan veya ithalat için kullanılacak orta ısıl değerli bir yakıt gazıdır. CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve belirli miktarlarda doymuş ve doymamış hidrokarbonları içerir. Fiziksel ve kimyasal olarak metanol veya benzin gibi daha değerli ürünlere dönüştürülebilirler, bununla birlikte gazlaşma yöntemiyle dönüşüm daha verimlidir.

Sıvı ürün yaklaşık olarak biyokütlenin elementel kompozisyonunu yansıtır ve kompleks oksijenli hidrokarbonların karışımından oluşmaktadır. Kompleks yapısı ligninin bozunmasından ve kontrolsüz bozunmadan oluşan fenolik bileşiklerin geniş spektrumundan kaynaklanmaktadır. Flaş piroliz ile elde edilen sıvı, yağ veya biyo-yağ olarak, yavaş piroliz işlemi sonunda elde edilen sıvı ise tar olarak adlandırılmaktadır. Bu sıvı ürünler sıvı hidrokarbon yakıtlara iyileştirilebilirler.

Flaş piroliz metodu ile üretilen piroliz sıvısı % 15-20 oranında su içeren düşük vizkositeli koyu kahverengi hareketli bir sıvıdır. Fakat yüksek nem içeren bir numune kullanılmadığı sürece su fazı ile ayırım olmaz. Yavaş piroliz ile elde edilen yağ ise % 20'ye kadar su içeren kıvamlı siyah, katrana benzeyen bir sıvıdır, viskozite değeri gaz yağı ve ağır fuel oil arasında değişmektedir.

Piroliz işleminden elde edilen katı ürün gelişmiş ülkelerde metalürji ve bazı endüstrisi kollarında sınırlı uygulama alanları bulunan chardır. Katı ürün kömür-su karışımında olduğu gibi su ile stabilizör varlığında karıştırılarak bulamaç oluşturmak için kullanılabilir. Daha az bilinmesine rağmen bulamaç char ve biyo yağın karıştırılması ile de hazırlanabilir. Char, yağ ve su ile oluşturulan bulamacın halen çözölemeyen stabilite problemleri vardır.

Su biyokütle içindeki nemden ve piroliz sırasında oluşan reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Su fazı yüksek miktarda organik madde içermektedir [22].

### 5.3. İkincil ürünler

Hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, elektrik, hidrojen ve azot içeren kimyasallar ve özel kimyasallar gibi ikincil ürünler yukarıda bahsedilen birincil ürünlerden üretilebilmektedir. Bu dönüşüm için kullanılan bazı teknolojiler ticari olarak mevcuttur ve bazıları da gelişme sürecindedir [22].

Biyokütleden enerji ve yakıt üretiminde kullanılan termokimyasal işlemler şunlardır:

### 5.4. Yanma

Tam yanma, beslemenin ve oksijenin hızlı kimyasal reaksiyonlarla, karbondioksit, su ve ısıya dönüştürülmesidir. Yanma sırasında açığa çıkan ısı biyokütlenin yanma entalpisidir. Uzun yıllardan beri şeker kamışı bitkilerinden üretilen baggasse gibi tarım atıkları, orman atıkları ve odun yakıt olarak kullanılmaktadır. Açığa çıkan ısı, buhar üretiminde, buhar-elektrik tesislerinde elektrik enerjisi üretiminde ve kurutma amacıyla kullanılmaktadır.

Pek çok çeşit yakma ekipmanı ticari olarak mevcuttur. Bunlar yakma odasının tasarımında, işletme sıcaklığı ve ısı aktarım mekanizmalarında farklılıklar göstermektedir. Yaklaşık 1000 °C sıcaklıkta çalışan refraktör hatlı



fırınlar su duvarlı fırınların birkaç yıl öncesinde çalışmaya başlamasına kadar standart olarak kullanılmaktaydılar. Refraktör hatlı fırınlarda kül oluşumu hızlıdır ve fazla hava duvar sıcaklığını kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Su duvarlı fırınlarda ise yanma odası duvarlarında su dolaşımını sağlayacak tüpler kullanılmaktadır ve böylece soğutma amaçlı kullanılan hava miktarı azaltılmaktadır. Isı buhar üretmek için direkt tüplere aktarılmaktadır.

Diğer bir yanma ünitesinde yaklaşık 1600 °C de kül yerine granüle şeklinde soğutulmuş erimiş cruf üretilmektedir. Yüksek işletme sıcaklığı yanma havasının ön ısıtılması ile veya diğer bir yakıtın yakılması ile elde edilmektedir.

Biyokütlenin yakılması ve enerji elde edilmesi için en uygun tasarımlar şu parametrelere bağlıdır: Türe, miktara, biyokütlenin karakteristiğine, istenen son enerji şekline (ısı, buhar, elektrik), tesisteki sistemin diğer ünitelerle ilişkisine (bağımsız), geri dönüşümlü olmasına veya tekrar yakılmasına, atıkların imhası için kullanılan metoda, çevresel faktörlere [20].

## 5.6. Gazlaştırma

Gazlaştırma biyokütlenin hava, oksijen veya su-buhar gibi gazlaştırma ortamında ısıtılmasıyla gaz yakıtlara dönüştürülmesidir. Biyokütlenin gazlaştırma işlemi ile gaz motorlarında kullanıma uygun yakıtı dönüştürülmesi herhangi bir amaçla kullanıma uygun olmayan biyokütlenin yenilenebilir enerji kaynağı olarak potansiyelini arttırmaktadır. Gazlaştırma, sabit yatak gazlaştırıcısı temeline dayalı düşük teknolojik sistemlerde veya akışkan yatak teknolojilerinin kullanıldığı yüksek teknolojik sistemlerde gerçekleştirilir.

Tek basamakta oksidasyonun tamamlandığı yakma işleminden farklı olarak, gazlaştırmada biyokütlenin yapısında bulunan kimyasal enerji iki basamakta yanabilen gazlara dönüştürülmektedir. Üretilen gaz biyokütlenin kendisinden daha kolay ve çok yönlü kullanıma daha uygundur ve kalitesi artırılabilir. Örneğin, gaz türbinlerinde veya sıvı yakıt üretiminde kaynak olarak kullanılabilir.

Gazlaştırma işlemi hem biyokimyasal hem de termokimyasal işlemleri içerir. İlk basamakta mikroorganizmalar anaerobik koşullarda dış ortam

sıcaklığında bozunurlar daha sonra ise 800 °C'den yüksek sıcaklıklarda hava, oksijen veya buhar kullanılır.

Gazlaştırıcıda gerçekleşen reaksiyon tam ve kısmi oksidasyon ile su-gaz reaksiyonlarını içerir. Bu üç reaksiyondan açığa çıkan reaksiyon ısıları, karbonun tam yanmayla karbondioksite dönüştürülmesi sırasında en yüksek ısıyı verir, kısmi oksidasyonla karbonmonoksit dönüştürülmesi sırasında ise tam yanma sırasında açığa çıkan enerjinin % 65'i açığa çıkar. Sıcak gaz ürünün üretildiği yanma işleminden farklı olarak, gazlaştırma sırasında karbonmonoksit, hidrojen ve buhar ileri reaksiyonlara uğrayabilirler. Bu reaksiyonlar çift yönlüdür ve sıcaklık, basınç ve tepken türlerine bağlı olarak ileri veya geri gidebilir. Reaksiyonlar sırasında karbonmonoksit, karbondioksite dönüştürülebilir ve hidrojenle reaksiyona girerek metan ve su oluşturulabilir. Gazlaştırma işlemi ile üretilen ürün karbonmonoksit, karbondioksit, metan, hidrojen ve su buharı içerir.

Gazlaştırma işlemi ile üretilen gaz ürün kalitesi gazlaştırma ajanlarına, işlem metoduna ve koşullarına bağlıdır. Esas gazlaştırma ajanı havadır, fakat oksijen-buhar ve hidrojenasyon kullanılan teknikler arasında yer almaktadır. Sistemin tüm performansını ve verimliliğini etkileyen diğer bir işlem türü de katalitik buhar gazlaştırma yöntemidir.

Gazlaştırma işleminde kullanılan biyokütlenin özellikleri ve uygulanacak ön işlem kullanılacak gazlaştırma teknolojisine bağlıdır. Genelde biyokütlenin % 10-15 den daha az değerinde nem içermesi istenir ve partikül boyutu dağılımı 20-80 mm arasında değişir. Yüksek nem içeriği oksidasyon bölgesinde ulaşılan sıcaklığın düşmesine sebep olur. % 30'dan daha fazla nem içeren yakıtların yanması zordur ve kalorifik değeri düşüktür. Mineral içeriği yüksek olan beslemenin oksidasyonu çok zordur. Partikül boyutu büyük olursa beslemenin hareketini zorlaştıran köprüler oluşur, küçük olduğunda ise tıkanmaya ve buna bağlı olarak yüksek basınç düşmesine sebep olur [21].

## 5.6. Sıvılaştırma

Biyokütlenin doğrudan katalitik sıvılaştırılması, biyokütleden kimyasalların ve sıvı yakıtların üretilmesi için uygulanan yöntemlerden biridir. Katalitik sıvılaştırmanın anlamı lignoselülozik maddelerin direkt olarak sıvıya

veya indirgenmiş basınçta, katalizör varlığında ve sıvı fazı sistemlerinde en az çözünebilen maddelere dönüştürülmesidir.

Uygulanan ısı işlem ile biyokütlenin makromoleküllerinin depolimerizasyonun (karbohidrat ve lignin) gerçekleştiği piroliz işleminden farklı olarak, direkt sıvılaştırma işleminde ileri reaksiyonlar basınçlandırılmış indirgenmiş gaz (hidrojen veya karbonmonoksit) ve katalizörün reaktöre eklenmesiyle gerçekleştirilir. % 95'e kadar yüksek dönüşüm oranı elde edilebilir. Çünkü char oluşumu, termal kırılma ürünlerinin tekrar yoğunlaşması ve birleşmesinin azaltılmasıyla indirgenir. Genellikle elde edilen yağ düşük oranda doygun olamayan bileşik ve % 8-12 arasında değişen miktarlarda su içermesi nedeniyle piroliz yağından daha karardır. Direkt katalitik sıvılaştırma işlemi pek çok parametreye bağlı yüksek teknolojik bir metot olmasına rağmen, piroliz işleminde olduğu gibi hızlı gelişmeler yoktur. Bununla birlikte, elde edilen sıvı ürünün verimi ve kalitesi umut vericidir ve kömürün sıvılaştırılma teknolojisiyle elde edilen deneyimler yeni biyokütle kaynaklarına uyarlanabilmektedir [22].

Genellikle termokimyasal işlemler arasında yer alan direkt sıvılaştırma ve piroliz işlemleri birbiriyle karıştırılmaktadır. Her iki prosesin basit karşılaştırılması şöyledir: Sıvılaştırma işleminde makromoleküllü bileşikler uygun katalizör varlığında düşük moleküllü fragmanlarına bozunurlar. Aynı zamanda, karasız ve reaktif olan bu fragmanlar uygun moleküler ağırlığa sahip yağlı bileşikler içinde tekrar polimerize olurlar. Diğer taraftan pirolizde katalizör gereksizdir ve hafif bozunmuş fragmalar gaz fazında gerçekleşen homojen reaksiyonlarla yağlı maddelere dönüştürülürler. Sıvılaştırma ve piroliz işlemlerinin arasındaki fark Çizelge 5.4'e gösterildiği gibidir [23].

**Çizelge 5.4.** Sıvılaştırma ve piroliz işlemlerinin parametreleri

İşlem	Sıcaklık (K)	Basınç (MPa)	Kurutma işlemi
Sıvılaştırma	525-600	2-20	Gereksiz
Piroliz	650-800	0.1-0.5	Gerekli

Genel olarak biyokütlenin ısı davranışının ideal reaksiyon mekanizması şöyledir: Macromoleküler bileşikler, selüloz, hemiselüloz ve lignin düşük molekül ağırlıklı ürünler vermesi için katalitik olarak aktive edilmiş hidrojen ile doyurulan

ve dengede tutulan radikallere bölünürler. Biyokütlenin yapısında bulunan oksijen CO ve CO<sub>2</sub> şeklinde uzaklaştırılır. Geriye kalan ürün, yüksek ısıl değerli motor yakıtı veya kimyasal besleme olarak kullanıma hazır saf hidrokarbonlardır.

Bununla birlikte, biyomoleküller arasında yer alan çeşitli bağlardan dolayı (C-C, hidroksil, eter, karbonil, karboksil) ileri bölünmeler, yoğunlaşmalar ve birleşmeler gibi pek çok yan reaksiyonlar meydana gelir. Buda sadece saf hidrokarbonların (yağların) değil oksijenli hidrokarbonların (fenoller vb.), gazların, yüksel moleküller ağırlıklı bileşiklerin (tar) ve katı atığın (char) oluşmasına sebep olur. Bununla birlikte, su biyokütlenin yüksek oksijen içerikli bileşiklerinden (yaklaşık % 45) dolayı üretilmektedir [22]

### 5.7. Piroliz

Piroliz, havasız ortamda organik maddelerin ısıl bozunmasıdır. Gazlaştırma işlemine göre daha düşük sıcaklıkta uygulanan işlemde katı, sıvı ve gaz ürün elde edilir. Biyokütlenin enerjiye ve endüstriyel ürünlere dönüştürüldüğü termokimyasal işlemler arasında piroliz en kolay olanıdır.

Termokimyasal işlemlerden piroliz ile sıvı ürün verimi artırılabilir. Ayrıca kolay olması, kurulmasının ucuz ve küçük üniteler halinde yapılabilmesi nedeniyle piroliz işlemi daha çekici hale gelmektedir.

Pirolizde elde edilen ürün miktarları piroliz metoduna ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Örneğin; uygulama sıcaklığına bağlı olarak flaş ve hızlı piroliz, sıvı ve gaz ürünün maksimum oranda elde edilebilmesi için, karbonizasyon olarak bilinen yavaş piroliz metodu ise daha fazla katı ürünü elde etmek için uygulanır. Piroliz işlemi ile elde edilen birincil ürünlerin dağılımı yukarıda bahsedildiği gibidir ve yaygın uygulamaları Çizelge 5.5'de gösterilmektedir.

Piroliz, değerlendirilmesi zor ve pahalı olan katı biyokütle ve atıkların sıvı ürünlere dönüştürülebildiği etkin bir metottur. Üretilen sıvı ürünlerinin taşımada, depolamada, yakmada, üretimde ve pazarlamada avantajları vardır. Enerji yoğunlukları da biyokütleninkinden daha fazladır [22].

**Çizelge 5.5.** Pirolizden elde edilen birincil ürünlerin dağılımı ve uygulamaları [22]

Char	Sıvı	Gaz	Atık su
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yakıt olarak</li> <li>• Sulu bulamaç</li> <li>• Yağlı bulamaç</li> <li>• Kurutma amacıyla yakma</li> <li>• Gazlaştırma               <ul style="list-style-type: none"> <li>-Yakıt olarak</li> <li>-Kurutma veya ısıtma amaçlı yakma</li> <li>-Güç üretimi</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yakıt olarak</li> <li>• Rafineriye</li> <li>• Char ile bulamaç</li> <li>• Hidroişlem ile iyileştirme</li> <li>• Zeolitle iyileştirme</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yakıt olarak</li> <li>• Kurutma amacıyla</li> <li>• Isıtma amacıyla</li> <li>• Güç üretiminde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biyolojik bozunma</li> <li>• Ürünlerle birleştirme</li> </ul>

Piroliz işlemi ile elde edilen ürün dağılımları işlem sırasında uygulanan piroliz parametrelerine bağlıdır. Sıcaklık, ısıtma hızı, partikül boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve numune miktarı gibi parametrelerin piroliz işlemi sonucu elde edilen ürün dağılımı üzerine etkisi şu şekilde ifade edilebilir:

Sıcaklık; genel olarak sıcaklık biyokütle pirolizi sonucu elde edilen ürün dağılımı üzerine etki eden önemli bir parametredir. Piroliz sıcaklığındaki artış katı ürün veriminde azalmaya gaz veriminde ise artışa sebep olur. Aynı zamanda kül miktarı ve sabit karbon oranında artış görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta katı ürün kalitesi yükselir fakat ürün verimi düşmektedir.

Isıtma hızı; piroliz işleminde uçucu veriminde önemli bir parametre de ısıtma hızı etkisidir. Yapılan araştırmalarda yüksek ısıtma hızında yüksek verime ulaşılmıştır. Yüksek ısıtma hızları char oluşumunu minimize eder ve bazı durumlarda hiç char oluşmaz. Daha yüksek sıcaklıklarda ana ürün gazdır.

Partikül boyutu; partikül boyutunun piroliz hızı üzerinde temel bir etkisi vardır. Genel olarak partikül boyutundaki artış partikül içinde büyük sıcaklık farkına neden olur. Bu yüzden herhangi bir zamanda tanecik merkez sıcaklığı yüzey sıcaklığından daha düşüktür ve bu da katı verimini artırırken sıvı ve gaz veriminde azalmaya sebep olur.

Bununla birlikte yapılan deneysel çalışmalarda partikül boyutunun piroliz ürün verimleri üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür. Literatürde yer alan çalışmaların sonuçları, 5 mm'den küçük partikül boyutunun proses hızına önemli bir etkisi olmadığı yönündedir [11].

Sürükleyici gaz akış hızı; piroliz sırasında açığa çıkan sıcak piroliz buharlarının kendisini çevreleyen bozunan katıyla etkileşmesi piroliz verimlerini etkileyen önemli bir parametredir. Bu etkileşim char oluşmasına neden olan egzotermik reaksiyonları içerir ve etkileri vakum pirolizi, sürükleyici gaz ve küçük partikül boyutu gibi hızlı kütle aktarımına olanak sağlayan koşulların oluşturulmasıyla azaltılabilir. Sürükleyici gaz akışı, piroliz işlemi sırasında açığa çıkan gaz fazının kalış süresini etkiler ve ürünlerin reaksiyon ortamından hızla uzaklaştırılmasını sağlar. Böylece parçalanma ve char oluşumu gibi ikincil reaksiyonlar en aza indirgenmiş olur [11].

Numune miktarı; numune miktarının piroliz hızı üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda farklı miktarlarda numune alınarak piroliz sırasında partiküller arasında gerçekleşen kütle aktarım hızı üzerine reaktörde bulunan numune katman sayısının etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda temel olarak numune miktarının piroliz davranışı üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir [11].

Uygulamalarına bağlı olarak farklı piroliz teknolojileri aşağıda sıralanmaktadır;

### 5.7.1. Piroliz yöntemleri

Piroliz uzun yıllar boyunca aktifkarbon üretmek amacıyla uygulanmıştır. Bu yöntemde, katı char miktarını arttırmak amacıyla düşük sıcaklık ve yavaş reaksiyon hızı gerekmektedir [22]. Son yüzyıla kadar, piroliz sadece metanol ve asetik asit kaynağı olarak ve evsel amaçlı katı char üretmek için kullanılmaktaydı. Katı char pek çok ülkede (özellikle Brezilya) halen demir endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır.

Katı, sıvı ve gaz ürünlerin dağılımı kullanılan piroliz tekniğine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Uzun süreli yavaş ısıtma proseslerinde char verimi artırılırken katran yan ürün olarak elde edilir. Diğer taraftan yüksek ısıtma hızı ve kısa kalış süresinde yüksek oranda sıvı verim elde edilebilir. Bu açıdan geliştirilen işlemler iki temel üzerine kurulmuştur; yavaş piroliz ve hızlı veya flaş piroliz. Bu iki piroliz yöntemi, elde edilen ürünlerin kimyası, toplam verimi ve kalitesi açısından birbirinden farklıdır [24].

Yüksek oranda sıvı üretimine olanak sağlayan hızlı piroliz yeni keşfedilen bir yöntemdir. 1980'li yıllarda bulunan hızlı piroliz yöntemi pahalı hidrokraking teknolojisine karşı bir avantajdır [25].

Hızlı piroliz özellikle yakıt ve kimyasal madde üretmek için geliştirilen bir tekniktir. Buhar kalış süresi 30-1500 ms arasındadır ve reaktör sıcaklığı 500 °C civarındadır. Organik sıvı verimini arttırmak için sıcaklık ve kalış süresi kontrolü önemlidir. Yapılan araştırmalar maksimum sıvı veriminin yüksek ısıtma hızında ve 500 °C civarındaki reaksiyon sıcaklığında elde edildiğini göstermektedir.

Yakıt olarak sıvı ürün, yaklaşık 6 saniye gibi buhar kalış süresinde üretilebilir ve geniş sıcaklık aralığında verim iki şekilde değişebilir: 500 °C nin üzerinde ikincil reaksiyonların oluşması ve 400 °C'nin altında buhar-gaz ürünlerinde meydana gelen yoğunlaşma reaksiyonları. Pek çok odunsu materyal için 500-520 °C'de 1 saniyeden fazla olmayan kalış süresinde kuru bazda % 80'e kadar yüksek sıvı verimine (% 64 organik, % 16 su fazı) ulaşılabilir. Çok kısa kalış süresinde, düzensiz bağ kırılmalarından dolayı ligninin depolimerizasyonu tam olarak tamamlanamaz ve lignin makromolekülleri arasındaki etkileşmeden dolayı elde edilen sıvı ürünün homojenliği düşük olur. Bununla birlikte kalış süresinin uzun olması, elde edilen birincil ürünlerin ikincil kırılma reaksiyonlarına uğramalarına, biyoyağın veriminde ve kalitesinde düşüşe sebep olur. Sıvı üzerine yapılan analizler, elde edilen ürünün ortalama moleküller ağırlığının reaktörün biçiminden ve ısı aktarım şekline göre etkilendiğini göstermektedir.

Hızlı piroliz işlemi ticari bir konuma ulaşmasına rağmen, sistemin güvenilirliği, performansı, ürün dağılımı ve ürün karakteristiğini geliştirmek ve büyütmek için farklı işlem koşullarında çoğu deneysel olan araştırmalar yapılmaktadır [26,27].

Araştırılan çeşitli reaktör biçimleri Çizelge 5.6'da verilmiştir. Piroliz işlemlerinde diğer dönüşüm teknolojilerinden daha fazla oranda yüksek ısıtma hızı, orta piroliz sıcaklığı ve kısa buhar kalış süresine ulaşılmıştır. Reaktör sistemlerinin tasarımında yaratıcılığa ve yeniliğe daha fazla ulaşılmıştır. Hızlı piroliz işlemlerinde ulaşılan üç temel metot vardır.

Çizelge 5.6. Piroliz reaktörleri ve ısıtma metotları [26]

Reaktör tipi	Isıtma metodu
Ablative kangal	Duvar ısıtması
Ablative değirmeni	Duvar (disk) ısıtması
Ablative plaka	Duvar ısıtması
Ablative vorteks	Duvar ısıtması
Auger (burğu) fırını	Duvar ısıtması
Sirküle akışkan yatak	Charın gazlaştırılması, sıcak kum
Siklon veya vorteks	Duvar ısıtması
Sürüklemeli akış	Yanma ürünleri, sıcak kum
Sabit yatak	Yanma ürünleri, kısmi gazlaştırma, yakma gazları
Akışkan yatak	Isıtılmış çevrim gazı, sıcak inert gazı, kısmi gazlaştırma, ateş tüpleri
Yatay yatak	Ateş tüpleri
Çoklu sistem	Isıtıcı
Döner fırın	Duvar ısıtması
Döner koni	Duvar ve kum ısıtması
Karıştırmalı yatak	Kısmi gazlaştırma
Aktarmalı yatak	Sirküle edilen sıcak kum
Vakum hareketli yatak	Sıcak yüzeye direkt temas

Ablative piroliz: Bu yöntemde biyokütle ısıtılmış yüzeye bastırılır. Isıtılmış yüzeyde eriyen biyokütle hızla hareket ettirilir ve geriye buharlaşan yağ filmi kalır. Bu proseste partikül boyutu büyük olan biyokütle kaynakları kullanılır ve reaktöre aktarılan ısı aktarım hızı ile sınırlandırılır. Reaktör içinde taşıyıcı gaza ihtiyaç yoktur fakat yüksek sıcaklıkta yüzey alanı kontrollü sistemler ve hareketli parçalara ihtiyaç vardır.

Akışkan yatak ve çevrimli akışkan yatak pirolizi: Burada ısı, ısı kaynağından biyokütleyle konveksiyon ve kondüksiyonla iletilir. Yüksek sıvı verimi elde edebilmek için 3 mm den daha büyük olamayan küçük partiküllere ihtiyaç vardır. Taşıyıcı gaz her iki tip reaktör için gereklidir.

Vakum pirolizi: Bu yöntemde ısıtma hızı düşüktür fakat bir önceki piroliz yönteminde olduğu gibi piroliz ürünleri hızla ortamdaki uzaklaştırılır. Büyük



partikül boyutuna sahip numunelere ihtiyaç vardır ve vakum daha büyük ekipmanlara ve yüksek maliyete sebep olur.

Piroliz reaktörlerinde iki önemli ısı aktarım gereksinimi vardır.

1. Reaktör ısı aktarım ortamına (ablative reaktörlerde katı reaktör duvarı, akışkan ve aktarmalı yatak reaktörde gaz ve katı, sürüklemeli akış reaktöründe gaz)
2. Isı aktarım ortamından piroliz olacak numuneye

Hızlı piroliz işlemlerinde biyokütle partiküllerinin ısıtılması iki temel yolla olmaktadır: Sürüklemeli gaz reaktörlerinde olduğu gibi konveksiyonla ısının sıcak gazdan biyokütle partiküllerine aktarıldığı gaz-katı aktarımı, kondüksiyon ile katı-katı ısı aktarımı. Akışkan yatak pirolizinde ısının % 90'ı kondüksiyonla % 10'nu ise konveksiyonla olmaktadır. Sirküle akışkan yatak ve aktarım reaktörleri akışkanlaştırma gazından katı-gaz konvektif ısı aktarımını ve sıcak akışkanlaştırılmış katıdan katı-katı ısı aktarımını içermektedir. Bununla birlikte ikincisi düşük katı yoğunluğundan dolayı akışkan yataklardan daha az önemlidir. Bütün reaktörlerde bazı radyasyon etkileri oluşmaktadır.

Büyük partikül boyutları ( $> 2$  mm ) için charın sistemden uzaklaştırılması yavaş piroliz reaksiyonlarının engellenmesi açısından önemlidir. Biyokütlenin düşük ısıl iletkenliği büyük partiküller boyunca düşük ısıtma hızına sebep olduğu için char oluşumunu artırır ve sıcak char katalitik olarak aktiftir. Sıcak char, birincil buhar oluşumu sırasında ve reaktör gazı ortamında organik buharların ikincil char, su ve gazlara bölünmesine sebep olur. Bu nedenle, sıcak reaktör ortamından hızla uzaklaştırılması ve piroliz buharı ile minimum sürede temas etmesi esastır [26].

## 6. BİYOKÜTLE BİLEŞİMİNİN PİROLİZ İŞLEMİ ÜZERİNE ETKİSİ

### 6.1. Organik ve İnorganik Bileşen Etkisi

#### 6.1.1. Organik madde etkisi

Son piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu ve sürükleyici gaz akış hızı gibi parametrelerin yanı sıra biyokütlenin yapısında bulunan bileşikler de piroliz ile elde edilen ürünlerin verimini ve kalitesini etkileyen parametreler arasında yer almaktadır.

Biyokütlenin bütün kullanımlarında esas olan, biyokütle kimyasal bileşiminin, oksijenli ve oksijensiz ortamlardaki termal davranış özelliklerinin bilinmesidir. Biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif maddeler ile kül oranı piroliz işlemi sonunda elde edilen ürün miktarlarını ve kalitesini etkilemektedir. Genel olarak biyokütlenin yapısında yaklaşık olarak ağırlıkça % 70 oranında selüloz ve lignin bulunmaktadır [28,29].

Biyokütle bileşiklerinin piroliz sırasında uğradıkları ısıl bozunma karakteristiği belirlendiği takdirde biyokütlenin de ısıl bozunma davranışı tahmin edilebilir. Biyokütle türleri, yapılarında aynı temel bileşikler bulunmasına rağmen farklı bileşimlere sahiptirler. Ayrıca, farklı biyokütle türlerinin termal davranışlarının karşılaştırılması, tar veya biyoyağ olarak bilinen ve sıvı yakıt olarak kullanım potansiyeline sahip piroliz ürünlerinin kalitesinin belirlenmesinde önemlidir. Termoanalitik teknikler, özellikle termogravimetri (t.g.a.) ve oransal termogravimetri (d.t.g.) bu bilgilerin kısa ve hızlı bir şekilde elde edilmesini sağlar [30]. Kısaca termogravimetrik analiz bir maddenin ısı ile yapısında meydana gelen değişikliğin ısıtma sıcaklığının fonksiyonu olarak ifade edilmesidir [31].

Piroliz karakteristiği üzerine yapılan pek çok çalışma odun materyalleri üzerine yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, odunun termal analiz eğrisi çoğunlukla üç farklı pik vermektedir. Bu da araştırmacıların odun piroliz mekanizmasının yapısında bulunan bileşiklerin mekanizmalarıyla aynı olduğu düşüncesinin ağırlık kazanmasına sebep olmuştur. Odunun termal davranışı yapısında bulunan bileşiklerin davranışını yansıtmaktadır.

Farklı biyokütle kaynakları için termogravimetrik analiz yöntemiyle yapılan piroliz işleminde elde edilen sonuçlar incelendiğinde farklı ısıl bozunma bölgeleri olduğu görülmüştür. Buna göre;

1. Bölge < 373 K	Nemin uzaklaşması
2. Bölge 373-523 K	Ekstraktifin bozunma başlangıcı
3. Bölge 523-623 K	Hemiselülozun bozunması
4. Bölge 623-773 K	Selüloz ve hemiselülozun bozunması
5. Bölge >773 K	Ligninin bozunması

Bitkisel maddeler başlıca iki tür maddeden oluşmaktadır; yapısında doymuş polisakkaritler bulunan hemiselüloz ve selüloz ile çoğunlukla n-propilbenzen karbon iskeletinin hidrojen ve karbona bağlandığı aromatik yapıya sahip lignindir. Bu iki grup madde arasındaki kimyasal farklılıktan dolayı, reaktivlikleri de (ısıl bozunmaları) oldukça farklıdır. Bu bileşiklerden bir tanesinin bilinmesi biyokütlenin termal davranışının anlaşılmasında yararlı olabilir [30].

Bu bilgiler ışığında, farklı biyokütle kaynakları ve bileşiklerinin piroliz davranışlarını ve piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürün dağılımlarını belirlemek amacıyla dolgu yatak reaktörde gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi en yüksek char verimi lignin pirolizinde, en yüksek sıvı ve gaz verimi ise selüloz pirolizinde elde edilmiştir. Hemiselüloz için elde edilen veriler ise lignin ve selüloz için elde edilen veriler arasında yer almaktadır. Farklı biyokütle kaynakları için elde edilen ürün dağılımı verileri incelendiğinde her bir madde için elde edilen değerlerin lignin ve selüloz için elde edilen değerler arasında yer aldığı görülmektedir. Diğer bir deyişle lignin ve selüloz için elde edilen ürün verimleri pek çok biyokütle kaynağı için elde edilen ürün verimlerinin alt ve üst değerlerini oluşturmaktadır. Bu ise piroliz proseslerinin tasarımında göz önünde bulundurulması gereken önemli bir kriterdir.

Farklı biyokütle ve bileşenlerinin piroliz sonunda elde edilen ürünlerinin ısıl değerleri ve enerji dağılımları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Dolgulu yatak reaktöründe elde edilen piroliz ürün verimleri (% ağırlık, kuru-külsüz bazda) [28]

Biyokütle	Uçucu madde	Char	Sıvı	Gaz
Hindistancevizi lifi	70.5	29.5	29.5	41.0
Mısır koçanı	79.9	20.1	37.4	42.5
Yerfıstığı kabuğu	72.9	27.1	40.5	32.5
Pirinç kabuğu	82.7	17.3	41.2	41.5
Pirinç samanı	78.8	21.2	47.0	31.8
Odun	80.7	19.3	22.6	58.1
<b>Bileşikler</b>				
Selüloz	88.9	11.1	46.8	43.0
Lignin	58.3	41.7	26.8	30.5
Hemiselüloz	79.3	20.7	40.5	38.8

**Çizelge 6.2.** Biyokütle ve bileşiklerin piroliz ürünlerinin üst ısıl değerleri (MJ kg<sup>-1</sup> kuru ve külsüz bazda) [29]

Biyokütle	Üst ısıl değeri (MJ kg <sup>-1</sup> )				Enerji Dağılımı (%)		
	Hammadde	Char	Sıvı	Gaz	Char	Sıvı	Gaz
Hindistancevizi lifi	19.5	25.0	18.7	16.1	37.9	28.3	33.9
Mısır koçanı	16.1	28.6	23.8	05.2	37.9	28.3	33.9
Yerfıstığı kabuğu	19.8	27.4	23.6	10.0	37.5	44.7	17.9
Pirinç kabuğu	20.0	44.2	22.5	07.4	38.3	46.2	15.5
Odun	20.0	24.1	24.9	16.6	23.4	28.3	48.3
<b>Bileşikler</b>							
Selüloz	11.7	32.4	16.2	01.3	30.8	64.6	04.5
Lignin	24.1	33.3	28.7	08.2	57.7	31.9	10.4
Hemiselüloz	30.4	32.3	22.5	37.6	22.0	30.0	48.0

Isıl değerler dikkate alındığında, hemiselüloz en yüksek ısıl değere sahiptir, bunu lignin takip eder. Çalışılan bütün maddeler arasında selüloz en düşük ısıl değere sahiptir. Piroliz ürünlerin ısıl değerlerine bakıldığında katı ürünün ısıl değeri her üç bileşik için yaklaşık olarak 33 MJ kg<sup>-1</sup> dir. Bununla birlikte, gaz ve sıvı ürünlerin ısıl değerleri ise birbirinden oldukça farklıdır. Piroliz ürünleri arasında en yüksek ısıl değer char için daha sonra sıvı ve en düşük değer ise gaz ürün için elde edilmiştir. Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi ligninin piroliz

sıvı ürünü en yüksek ısı değere, en yüksek gaz ısı değeri ise hemiselüloza aittir. Bileşiklerin piroliz ürünlerindeki enerji dağılımlarına bakıldığında selüloz enerjisinin büyük bir kısmını sıvı ürün içerisinde, lignin char içerisinde ve hemiselülüz ise gaz ürün içerisinde tutmaktadır.

Termogravimetrik analiz aynı zamanda piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün kalitesini belirlemek amacıyla da kullanılabilir. Bu yöntemle farklı biyokütle hammaddesinden, selüloz ve ligninden, elde edilen katranların yanma profili incelendiğinde, hafif ürünlerin düşük sıcaklıkta ağır ürünlerin ise yüksek sıcaklıklarda daha hızlı yandığı görülmüştür.

Farklı biyokütle ürünlerinden elde edilen katran numunelerinin fizikokimyasal özellikleri, üretildikleri hammaddenin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre lignin bileşimi düşük olan hammaddelerden hafif piroliz katranı, yüksek lignin içeriğine sahip olan hammaddeden ise ağır piroliz katranı elde edilmektedir. Bu da lignin parçalanması sonucu elde edilen piroliz ürünlerinin selüloz ve hemiselülozdan elde edilen ürünlerden daha yüksek moleküler ağırlığa sahip olduğunu göstermektedir. Yanma özellikleri düşünüldüğünde, hafif ürünler yanma için daha iyidir. Piroliz ürünleri düşünüldüğünde düşük lignin içerikli hammaddeden elde edilen biyoyağın daha kaliteli olduğu düşünülebilir [30].

### 6.1.2. İnorganik madde etkisi

Kül içeriği, biyokütlenin yapısında bulunan mineral bileşiminin ve inorganik maddelerin bir ölçüsüdür.

Kül bileşiklerinin biyokütle içinde bulunmaması, piroliz sırasında meydana gelen uçucu madde miktarını artırır ve bunların biyokütle partikülleri içinde kalış süresini azaltır. Uçucu bileşenlerin piroliz ortamında kalış süresinin azalması meydana gelebilecek ikincil reaksiyonların yani oluşan bileşenlerin tekrar bölünmesini ve yoğunlaşmayı önler. İkincil reaksiyonların büyük ölçüde önlenmesi ile sıvı ürün içinde yüksek molekül ağırlıklı madde miktarı artacağından ürünün ısı değeri de bir artış olur. Aynı zamanda ikincil reaksiyonların oluşması sonucu açığa çıkan CO ve H<sub>2</sub> gibi yanabilen gaz miktarı azalacağından gaz ürünün ısı değeri de düşer [29].

Charın ısııl değeri başlıca lignin ve kül bileşiminin bir fonksiyonudur, bununla birlikte sıvı ve gaz ürünlerinin ısııl değeri ise selüloz, lignin ve kül bileşiklerinin bir fonksiyondur.

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün özellikleri şöyledir:

## 6.2. Piroliz Sıvı Ürününün Özellikleri

Piroliz katranı veya piroliz sıvısı olarak bilinen biyoyağ, çoğunlukla koyu kahverengi organik bir sıvıdır. Yağın kimyasal bileşiklerinden kaynaklanan fiziksel özellikleri, petrol türevi yakıtlardan farklılıklar göstermektedir [32].

### 6.2.1. Kimyasal bileşimi

Piroliz yağı, biyokütlenin yapısında bulunan temel yapı maddeleri olan, selüloz, hemiselüloz ve ligninin depolimerizasyon veya fraksiyonlanmasından oluşan farklı boyutlardaki moleküllerden oluşmuştur. Bu nedenle biyoyağın elementel bileşimi biyokütleyi yansıtmaktadır. Petrol türevi yakıtların tersine biyoyağ ağırlıkça % 40-50 gibi yüksek oranda oksijen içermektedir.

Elementel oksijen, yağın yapısında tespit edilen 200'den fazla bileşen içinde mevcuttur. Bu maddelerin dağılımı çoğunlukla kullanılan biyokütlenin çeşidine ve proses değişkenlerine (sıcaklık, kalış süresi, ısıtma hızı vb.) bağlıdır. Yağ içinde tek başına en çok bulunan bileşen sudur. Diğer ana bileşenler; hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, karbosilik asit ve fenoliklerdir. Fenolik bileşeklerin çoğu molekül ağırlığı 900-2500 arasında değişen oligomerlerdir.

Pek çok yağ bileşenleri içinde mevcut olan oksijen, hidrokarbon yakıtları ve biyokütle piroliz yağları arasında görülen özellik ve davranış farklılıklarının birincil sebebidir [32].

### 6.2.2. Isıl değer

Biyoyağın alt ısııl değeri 14–18 MJ kg<sup>-1</sup> arasında değişmektedir. Bu değer biyokütlenin ısııl değerine yakındır ve hidrokarbon yakıtlarının yaklaşık olarak % 40-45'i kadardır. Biyoyağın ısııl değerinin bu kadar düşük bir değerde olmasının nedeni yapısındaki yüksek oksijen içeriği (kuru bazda % 35-40) ve su oranıdır (% 40-45'i kadardır).

15-25). Yüksek yoğunluğundan dolayı ( $1.15-1.25 \text{ kg l}^{-1}$ , dizel yakıtlar için  $0.85-1.0 \text{ kg l}^{-1}$ ) biyokütlenin volumetrik bazda ısı değeri dizel yağların % 60'ına ulaşmaktadır [32].

### 6.2.3. Su içeriği

Biyoyağın su içeriği biyokütlenin yapısında bulunan nemden ve piroliz sırasında oluşan dehidrasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle su içeriği besleme ve piroliz koşullarına bağlı olarak % 15-30 oranında değişmektedir.

Bu konsantrasyonda su çoğunlukla hidrokarbonların parçalanmasıyla oluşan diğer polar hidrofilik bileşiklerin (düşük molekül ağırlıklı asitler, alkoller, hidroksialdehitler, ketonlar) çözünürlük etkilerinden dolayı oligomerik lignin türevi bileşikler ile karışabilir.

Suyun varlığı biyoyağın özelliklerini hem olumlu hem de olumsuz yönde etkilemektedir. Çoğunlukla ısı değerini düşürmesine sebep olur, alev alma süresini artırır, dizel yakıtlarla karşılaştırıldığında yanma hızını düşürür. Diğer taraftan, yanma için yararlı olan akış karakteristiklerini iyileştirir (yağın vizkozitesini azaltır). Aynı zamanda dizel motorların silindirlerinde düzenli sıcaklık dağılımının oluşmasını ve düşük  $\text{NO}_x$  emisyonunun oluşmasını sağlar [32].

### 6.2.4. Korozyon etkisi

Biyoyağlar, önemli miktarda, çoğunluğu asetik asit ve formik asit olan, organik asitler içermektedir. Yüksek oranda asit içeriği nedeniyle pH değeri 2-3 ve asit sayısı ise  $50-100 \text{ mg KOH g}^{-1}$  arasındadır. Bu nedenle, yağlar yaygın olarak kullanılan karbon çeliği ve alüminyum gibi yapı malzemeleri için korozyondur. Korozyon etkisi sıcaklıkla ve su oranının artmasıyla artış gösterir. Yağlar paslanmaz çelik için korozyon değildir [32].

### 6.2.5. Moleküler ağırlık

Biyoyağlar, sudan oligomerik fenolik bileşiklere kadar değişen moleküler yapıya sahiptir. Ortalama moleküler ağırlıkları çoğunlukla, reaktör tipine, piroliz sıcaklığına, kalış süresine, yaşa ve depolama koşullarına bağlıdır. Ortalama olarak

370-1000 g/mol arasında değişir. 2 nolu dizel yakıtlar için bu değer 170 g/mol'dur. Uçuculuk ve viskozite gibi önemli fiziksel özellikler moleküler ağırlıkla orantılıdır [32].

#### 6.2.6. Distillenme özelliği

Su ve uçucu organik bileşiklerin yanında, biyokütle piroliz yağı uçucu olmayan şeker, oligomerik fenolikler gibi maddeleri de içermektedir. Bununla birlikte, distilasyon işleminin sırasında yavaş ısıtma, bazı reaktif maddelerin polimerizasyonuna sebep olabilmektedir. Sonuç olarak, yağ 100 °C'nin altında kaynamaya başlar fakat distilasyon % 35-50 oranında katı atık bırakarak 250-280 °C'de durur. Bu nedenle, yanmadan önce tam buharlaşma gerektiren uygulamalar için uygun değildir [32].

#### 6.2.7. Yaşlanma

Biyokütle yağları depolama veya işlenmeleri sırasında daha büyük molekül ağırlıklı maddeler oluşturacak şekilde reaksiyona girebilen bileşenler içermektedir. Gözlenebilen ana kimyasal reaksiyonlar, çift bağ içeren bileşiklerin polimerleşme reaksiyonlarıdır. Bununla birlikte esterleşme ve yan ürün olarak suyun oluştuğu hidroksil, karbonil ve karboksil grupları arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonları da oluşabilmektedir. Bu reaksiyonlar uçuculuğun azalmasına sebep olan viskozite ve su oranında artış gibi fiziksel özelliklerde istenmeyen değişmelere sebep olur. Bu değişme işlemi zaman içinde yavaş gerçekleştiği için yaşlanma olarak tanımlanır.

Normal olarak biyoyağın viskozitesi yapısındaki suyun artmasıyla azalır. Bununla birlikte, yaşlanma sırasında açığa çıkan su çok azdır ve etkisi de yağın moleküler ağırlığındaki artış ile dengelenebilir. Bu nedenle viskozite değerindeki artış, ortalama moleküler ağırlıktaki artış ile doğru orantılıdır. Bu özellik yaşlanmanın bir göstergesi olarak da kullanılabilir. Moleküler ağırlıktaki artış aynı zamanda ligninden türetilen maddelerden oluşan ve suda çözünmeyen fraksiyondaki artış şeklinde de gözlenebilir.

Yaşlanma hızı yağın bileşimine bağlıdır, yani besleme çeşidine, piroliz koşullarına ve katı ürünün uzaklaştırılmasına, oluşan ürünlerin toplanmasına



bağlıdır. Bununla birlikte kimyasal reaksiyonların hızını belirgin bir şekilde etkileyen sıcaklıkta en önemli parametredir. Örneğin; odun piroliz yağının vizkosite değeri uzun yıllar oda sıcaklığında depo edilirse iki katına çıkarken, 60 °C de depo edilirse bu süre bir haftaya, 80 °C de depo edilirse bir güne düşmektedir.

Sert depolama şartlarında, su oranı ve yüksek moleküler ağırlıklı madde artışları yağ içinde faz ayırmasına sebep olur. Bu durumda üst fazda düşük vizkositeli su fazı, alt fazda ise kalın tar tabakası yer alır. Daha sonra bu tar tabakası zamksı bir yapıya hatta katıya dönüşür [32].

### 6.2.8. Homojenlik

Mikroskopik incelemeler yağ numunelerinin sıvı içerisinde askıda katı madde içerdiğini göstermektedir. Bu maddeler çoğunlukla piroliz sonucu oluşan katı chardır, bununla birlikte kum parçaları ve reaktörden gelen materyaller de olabilir. Fakat depolama sırasında zaman geçtikçe oluşan organik çökelekler de görülmektedir. Bunlar genellikle etanolde çözünmeyen, oranları % 0.01-3 arasında, boyutları ise 1-200  $\mu$  m arasında değişen maddelerdir. Yağ uzaklaştırma sisteminden önce sıcak buhar filtrasyonu uygulandığında en düşük katı içeriği elde edilmektedir.

Pek çok durumda, yağın içinde katıların bulunması istenmez. Çünkü bunlar kabın alt kısmına çamur şeklinde çökmekte, erozyona ve enjeksiyon ağzında tıkanmalara sebep olmaktadır. Charın varlığı ise yağın vizkositesini arttıran reaksiyonların oluşmasına ve sakızimsı katranın oluşmasına katalizörlük etmektedir. Aynı zamanda, char biyokütlenin yapısındaki alkalileri alıkoymaktadır (içermektedir). Sonuç olarak charın yapısında bulunan kalsiyum, sodyum, potasyum konsantrasyonu biyokütlenin yapısında bulunan miktarın 6-7 katıdır. Bu sebeple char parçaları uzaklaştırılmazsa, yağ içinde bulunan alkali seviyesi türbin uygulamaları için kabul edilen seviyeyi aşar [32].

### 6.2.9. Faz dengesi

Bioyağlar, su ve suda çözünebilir organik bileşikler ve çoğunlukla oligomerik maddeler olan suda çözünmeyen bileşiklerin karışımıdır. Bu

bileşiklerin oranı besleme çeşidine, proses ve depolama şartlarına bağlıdır. Ligninden elde edilen oligomerler yağın % 30-40'nı ve su içeriği ise % 15-30'nu oluşturmaktadır. Bu durumda yağ, polar karboksil ve hidroksil bileşiklerden dolayı tek fazlıdır. Bunun birlikte yüksek su ve ligninden elde edilen materyallerin varlığından dolayı faz ayrımları gerçekleşebilir.

Faz ayrımının oluşmasında, yağ içinde çözülmüş olarak bulunan su miktarı beslemeye bağlıdır. Örneğin çam, kavak gibi biyokütle kaynaklarından elde edilen yağ içerisine su eklendiğinde, faz ayrımı su konsantrasyonu % 23-31'e ulaştığında meydana gelmektedir.

Faz ayrımı uzun süren depolama koşullarında da oluşmaktadır. İlk su konsantrasyonu % 23 olan odun yağlarında bir yıl süren depolama sonucunda faz ayrımı meydana gelmektedir. Yağın hacimce % 60'ını oluşturan üst faz, % 40 su ve asit içermektedir. Çok viskoz olan alt faz ise çoğunlukla oligomerik fenoller ile daha az su ve hidrofilik gruplar içermektedir.

Piroliz yağlarının faz ayrımı yakıt uygulamaları için olumsuzluk yaratmaktadır. Bununla birlikte, fazlarına ayrılmış olan bu sıvı içine metanol, etanol, aseton ve etilen glikol gibi yaygın polar organik çözücülerin eklenmesiyle homojenlik sağlanabilmektedir.

Biyokütle yağları polaritesindeki farklılıklarından dolayı kolza çekirdeği yağı ve biyo-dizel içinde sınırlı çözünürlüğe sahiptir ve hafif hidrokarbon yakıtlarıyla karışmazlar [32].

#### **6.2.10. Yavaş ve hızlı piroliz yağlarının karşılaştırılması**

Yavaş veya hızlı piroliz metoduyla üretilen biyoyağlar, yüksek oksijen içeren değişik kimyasal gruplara ayrılabilen yüzlerce kompleks karışımlardan oluşmaktadır. Aslında yüksek oksijen içeriği oksijenli kimyasal grupların varlığını göstermektedir. Bu gruplar ligninin pirolizi ile üretilen fenol ve metoksi grupları ile selülozun piroliziyle üretilen karboksil ve karbonil gruplarını içerir. Biyokütlerdeki ve piroliz tekniklerindeki farklılık bu tabloyu daha karmaşık hale getirmektedir.

Hızlı piroliz yağlarının viskozitesi yüksek su içeriğinden dolayı düşüktür. Hızlı piroliz yağlarının kurutulması yağın viskozite değerinde önemli artışa sebep

olur. Hızlı ve yavaş piroliz yağları tamamen kurutulduğunda vizkozite değerlerinin aynı olduğu görülür. Üretilen yağ içerisinde çoğunlukla yüksek miktarda oksijen içeren karboksil, karbonil, metoksil ve fenolik gruplar bulunmaktadır. Bu da yağın zayıf polar bileşikler içinde çözünürlüğünün düşük olmasının sebebinin ve suyla olan benzerliğini açıklamaktadır.

Yavaş piroliz metoduyla, yağlar uzun kalış süresinde ve düşük sıcaklıkta üretilmektedir. İkincil dehidrasyon, dekarboksilasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları nedeniyle düşük oksijen içeriğine sahiptir. Hızlı piroliz yağından daha fazla aromatik grup içermektedir ve polaritesi düşüktür. Yağın su içeriği düşüktür. Bu, yağların yapısındaki suyun çoğunu yakıt gazı olarak kullanılan buhar fazı içerisinde bırakarak 110 °C civarında yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır.

Yapılan çalışmalarda farklı maddelerden elde edilen yavaş piroliz yağları arasındaki benzerlikler ve hızlı veya flaş piroliz yağları arasındaki farklılıklar, piroliz yağı bileşiminin hammaddenin özelliklerinden daha çok piroliz metoduna bağlı olduğunu göstermektedir. Yavaş piroliz metoduyla daha az miktarda sıvı ürün elde edilmektedir. Yavaş piroliz yağının üst ısıl değerinin yüksek olmasından anlaşılacağı gibi kalitesi yüksektir fakat üretilen ürün miktarı düşüktür. Hızlı piroliz metodu ile sıvı verimi % 80'lere ulaşmaktadır [24].

### 6.3. Piroliz Üzerine Yapılan Çalışmalar

Uzun süreden beri piroliz metoduyla katı atıklardan elde edilen sıvı ürünün miktarını ve kalitesini artırmak amacıyla pek çok çalışma yürütülmektedir. Bu amaçla farklı reaktör tasarımlarının ve sıcaklık, ısıtma hızı gibi parametrelerin piroliz ürün verimlerinin dağılımı üzerine etkisini belirlemek amacıyla farklı biyokütle kaynakları ile deneysel çalışmalar yürütülmektedir.

Malezya'da yapılan çalışmada piroliz parametrelerinin ürün verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla akışkanlaştırma gazı olarak azotun, yatak materyali olarak silika kumunun kullanıldığı akışkan yatak reaktöründe deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde biyokütle kaynağı olarak hurma kabuğu kullanılmıştır. İlk aşamada piroliz sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve maksimum sıvı verimine 500 °C civarında ulaşılmıştır. Bu çalışma

aynı zamanda termogravimetrik analiz yöntemiyle de desteklenerek hurma ağacı kabukları için tam bozunmanın 500 °C civarında olduğu görülmüştür.

Partikül boyutunun etkisini belirlemek amacıyla en yüksek sıvı veriminin elde edildiği koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ortalama 318 µm partikül boyutuna sahip numuneler 1.26 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> azot gazı hızında pirolize tabi tutulmuş ve sıvı verimi % 58 olarak belirlenmiştir. Partikül boyutu 150 µm'den küçük olan numuneler için yapılan çalışmada sıvı verimi kuru besleme bazında % 28, ortalama 750 µm partikül boyutuna sahip numuneler için ise % 42 olarak belirlenmiştir. Küçük partikül boyutuna sahip numuneler için düşük sıvı veriminin elde edilme sebebi, numunenin fazla ısıtılması veya piroliz tam olarak gerçekleşmeden reaktörden uzaklaştırılmasından kaynaklanabilir. Diğer taraftan büyük partikül boyutuna sahip numunelerde hızlı ısıtıldıkları için piroliz işlemi tamamlanamayabilir.

Farklı gaz akış hızlarında yapılan deneylerde öncelikle 500 °C son piroliz sıcaklığında 150 µm partikül boyutundan küçük hurma kabukları 0.80 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> azot gazı hızında pirolize tabi tutulmuş ve % 36 oranında sıvı ürün elde edilmiştir. Azot gazı akış hızının 0.69 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>'e düşürülmesiyle sıvı verimi % 25, 1.26 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> azot hızına yükseltilmesiyle % 28 oranında sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Düşük azot gazı hızında reaktörde ikincil bozunma reaksiyonları gerçekleşebileceğinden sıvı veriminde düşüş görülebilir. Yüksek azot gazı ortamında ise reaksiyonun tamamlanması için yeterli sıcaklığa ulaşılmadan numune reaktörden uzaklaştırıldığı için sıvı ürün verimi daha düşük olabilir [41].

Kolza tohumu ile Heinze reaktörde gerçekleştirilen deneylerde partikül boyutunun, hammaddenin pirolizi ve elde edilen biyoyağın yakıt özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla deneyler 500 °C son piroliz sıcaklığı ve 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında, partikül boyutu 0.224-1.800 mm aralığında değişen numuneler için gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada en yüksek sıvı verimi % 46 ile 0.850-1.80 mm partikül boyutu aralığındaki numuneler için elde edilmiş, genel olarak partikül boyutunun piroliz ürün verimleri üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür [42].

Pirolitik yağ üretiminde kullanılan biyokütle kaynağının partikül boyutunun büyük ve nem oranının yüksek olması durumunda piroliz işlemini

ekonomik açıdan incelemek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen veriler, yüksek nem içeriğinin, büyük partikül boyutuna sahip (~1 cm) odun numunelerinin ısı aktarım hızının sabit tutulduğu büyük ölçekli reaktörde gerçekleştirilen piroliz deneylerinde sıvı ürün verimini artırdığını göstermiştir. En ideal şartlarda sıvı verimi % 70 olarak elde edilmiştir [43].

Talaşın konik püskürtmeli yatak reaktörde gerçekleştirilen hızlı piroliz deneyleri ile son piroliz sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkileri incelenmiş ve farklı reaktör tipleri için en yüksek verimin elde edildiği reaktör sıcaklıkları karşılaştırılmıştır. Püskürtmeli reaktörde gerçekleştirilen deneyler 350-700 °C sıcaklık aralığında, 50 ms kalış süresinde ve azot gazı atmosferinde yapılmıştır. Maksimum sıvı verimi % 70'e 450 °C reaktör sıcaklığında ulaşılmıştır, bu değer akışkan yatak reaktörde ulaşılan sıcaklıktan biraz daha düşüktür. Elde edilen char ve gazın karakteristiği akışkan yatakta elde edilen ürünlerin karakteristiğine çok benzemektedir. Yapılan çalışmalar konik püskürtmeli yatak reaktörün kabarcıklı akışkan reaktöre alternatif olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı verimine akışkan yatak reaktörlerinde ulaşılmıştır [44].

Piroliz işlemi sırasında tar verimi üzerine sıcaklık-zaman etkisini belirlemek amacıyla farklı yatak uzunluğuna sahip akışkan yatak reaktöründe deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaktör, yatak boyunca meydana gelen tekrar bölünen ve koklaşan tarın miktarının hesaplanmasına ve gaz fazında meydana gelen reaksiyonlarla tar kaybının direkt ölçümüne imkan verecek şekilde tasarlanmıştır. 600 °C'de yapılan çalışmada 3.5 s kalış süresinde tarda meydana gelen bölünme miktarı, 0.25 s kalış süresinde meydana gelen bölünme miktarından % 30 daha fazladır. Bu sıcaklıkta meydana gelen tarın yaklaşık % 19'u yıkılma reaksiyonlarına uğramaktadır. Yatak içinde meydana gelen reaksiyon hızı sıcaklıkla birlikte artış göstermektedir. Bu oran 700 °C'de %50'ye ulaşmaktadır. Arıtılmış belediye katı atıkları, Türk linyiti ve düşük kaliteli İngiliz maden kömürleri üzerine yapılan çalışmalarda, yüksek reaktör sıcaklığında biyokütle tarının çoğunlukla karbohidrat karakterini ve heteroatom içeriğini kaybettiğini ve daha aromatik bir yapı kazandığını göstermiştir [45].

Ülkemizde piroliz üzerine yapılan çalışmalarda özellikle son yıllarda büyük bir artış gözlenmiştir. Kolza , ayçiçeği küspesi, aspir, keten tohumu, prina gibi yağlı tohumlar, sütleğen, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, kereste atıkları hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır[46-50].

## 7. DEFNE NUMUNESİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Defne ağacı (*Laurus nobilis*) 3-10 m yükseklikte kışın yaprağını dökmeyen, sarı çiçekli, dioik bir ağaç veya ağaççıktır. Meyve küçük bir zeytin tanesi biçiminde olup, olgunlukta (sonbaharda olgunlaşır) parlak siyah renklidir. Ülkemizde genellikle Ege, Akdeniz ve Karadeniz bölgelerinin sahil kıyılarında bulunur.

Defne ağacı yaprakları, 5-10 cm uzunluk ve 2-5 cm genişlikte, derimsi, sert kenarı dalgalı ve kısa saplı yapraklardır. Sarımsı yeşil renkli, özel kokulu ve baharlı lezzetlidir. Bileşiminde tanen, acı madde ve uçucu yağ (% 1-4) taşımaktadır. Uçucu yağ içinde (% 35-50) sineol bulunur.

Defne yaprağı, terletici, antiseptik ve mideyi etkilere sahiptir. Baharat olarak yaygın kullanım alanı vardır. Bazı likörlerin hazırlanışında kullanılır. Türkiye'nin ihraç ürünlerinden biridir.

Defne meyvası (*Fructus Lauri*), zeytin tanesi biçiminde, 1.5 cm çapta, parlak siyah renkli, tek tohumlu, acı lezzetli ve baharlı kokuludur. Uçucu yağ, sabit yağ (% 25-30) ve nişasta taşır.

Defne yağı (*Oleum Lauri expressum*), defne ağacının olgun meyvalarından elde edilen sabit bir yağdır. Ülkemizde ise meyvaların su ile kaynatılmasıyla elde edilmektedir.

Olgun meyvalar bir kazanda, meyvaların üçte biri kadar su ile, 2-3 saat kaynatılır. Bu esnada çekirdekler meyvanın etli kısmından ayrılır. Etli kısım su içinde pelte haline gelir. Çekirdekler dipte toplanır. Aktarılarak alınan yağ, meyvanın etli kısmı ve su karışımı süzülerek su ve yağlı kısım posadan ayrılır. Su yağ karışımı dinlenmeye bırakılır. Yağ kısmı sudan biraz daha ağır olduğundan kabın dibine çöker. Üstte kalan sulu kısım süzülerek yağ kısmından ayrılır.

Defne yağı üretimi Antalya, Silifke ve Sinop köylerinde yapılmaktadır.

Defne meyvası yağı yarı katı kıvamında, yeşil-sarı renkli, özel ve keskin kokulu bir sabit yağdır. Sabun yapımı ve bazı hastalıkların tedavisinde kullanılır [33]. Defne yağının bileşimi Çizelge 7.1. de verilmektedir.

**Çizelge 7.1. Defne meyvası yağının bileşimi [40)**

<b>Bileşen</b>	<b>Çekirdek yağı (%)</b>
Kaprik asit	0.7
Laurik asit	41.0
Myristik asit	1.7
Palmitik asit	7.5
Oleik asit	18.5
Linoleik asit	19.6



XVII, 2

56. Lauraceae



228. *Laurus nobilis* L.

Korber.

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMA

Ülkemizde Akdeniz, Ege ve Karadeniz kıyılarında geniş alanlarda doğal olarak yetişen, yapraklarının baharat ve süs bitkisi olarak yoğun kullanıma rağmen yöresel olarak sabun ve yağ üretiminde sınırlı bir talep bulan defne meyvalarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirme olanaklarını ortaya koyacak temel çalışmalar yürütülmüştür.

Defne çekirdeğinin alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalardan önce, kullanılan numunenin özelliklerini belirlemek amacıyla ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla defne çekirdeğinin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz ve yağ miktarı tayinleri yapılmış, elementel analizi yapılarak yapısında bulunan karbon, azot, hidrojen, oksijen miktarları ile alt ısıl ve üst ısıl değerleri belirlenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda hammaddenin uçucu madde miktarı belirlenerek ısıl bozunma süreci belirlenmeye çalışılmıştır.

Defne çekirdeğinin pirolizi üç farklı aşamada takip edilmiştir. İlk aşamada yavaş piroliz deneyleri sabit yatak Heinze reaktöründe piroliz atmosferi ve sürükleyici gaz ortamında yapılmıştır. Daha sonra sabit yatak borusal reaktörde hızlı piroliz deneyleri sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise sürekli akım hareketli yatak reaktöründe hızlı piroliz ön denemeleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda piroliz sıcaklığı, partikül boyutu, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızı gibi değişkenlerin piroliz ürünleri verimi üzerine etkisi belirlenmiş ve sıvı ürün verimi dikkate alınarak en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır. Ayrıca, hammadde bileşiminin piroliz ürün verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla heksan ve etanol ile ekstrakte edilmiş defne çekirdeği posalarının yavaş piroliz deney şartlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sıvı ürünün IR spektrumu alınmış, elementel bileşimi ve ısıl değeri belirlenmiştir. Ayrıca sıvı ürünün ASTM D-86 standartlarında distilasyonu gerçekleştirilerek, kerosen ve dizel yakıtlarla benzerliği araştırılmıştır. En son aşamada ise sıvı ürününün yakıt özellikleri belirlenerek dizel ve biyodizel standartlarına uygunluğu incelenmiştir.

## 8.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Çalışmalarda kullanılan Defne meyvaları 2001 yılı Ekim ayında Silifke'den temin edilmiştir. Defne meyvaları kurutulduktan sonra kabuk ayırma işlemi uygulanarak defne çekirdekleri elde edilmiştir.

### 8.1.1 Boyut küçültme ve sınıflandırma

Defne çekirdekleri Retsch marka SK-1 tipi çeneli değirmende öğütüldükten sonra, delik büyüklüğü 0.224, 0.425, 0.600, 0.850, 1.250, 1.800 mm olan elek setinden Retsch-Vibra AS 200 Basic sarsak ünitesinde elenerek boyutlarına ayrılmıştır.

### 8.1.2. Defne çekirdeğinde nem tayini

Defne çekirdeklerinin yapısında bulunan nem miktarının belirlenmesi amacıyla ksilenle destilleme metodu kullanılmıştır.

Bu amaçla defne numunelerinden 2-3 ml su vermeye yetecek miktarda alınarak, 250 ml hacme sahip balona yerleştirilmiştir. Numune üzerine su ile doyurulmuş 100 ml ksilen ilave edilmiştir. Balon ısıtıcı içine yerleştirilerek ısıtmaya başlanmıştır. Başlangıçta ısıtma yavaş, maddenin bir kısmı geçtikten sonra ise daha hızlı yapılmıştır. Yaklaşık olarak bir saat sonra ısıtma işlemine son verilmiş ve dereceli toplama kabında toplanan su miktarı belirlenmiştir [34].

$$\% \text{ Nem} = (V_s/M) \times 100 \quad (8.1)$$

V<sub>s</sub>: Toplanan su miktarı (ml)

M: Madde miktarı (g)

### 8.1.3. Defne çekirdeğinde uçucu madde tayini

Sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içine, havada kurutulmuş numuneden 0.0001 g hassasiyetiyle yaklaşık 1 g tartılıp, kroze kapağı ile örtülerek, 950±20 °C sıcaklıktaki fırına yerleştirilmiştir. Kroze fırında yaklaşık olarak 7 dakika tutulduktan sonra fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuştur. Soğutma

işleminin 15 dakikayı geçmemesine dikkat edilmiş, örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [35].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left( \left( \frac{A-B}{A} \right) - M \right) \times 100 \quad (8.2)$$

A : Örneğin ağırlığı, (g)

B : Örneğin işlem sonundaki ağırlığı, (g)

M : Örneğin nemi, (%)

#### 8.1.4. Defne çekirdeğinde toplam kül tayini

Tanecik büyüklüğü 0.425 mm'den küçük olan numuneden yaklaşık 2 g tartılmış ve daha önce 600 °C fırında, 0.1 mg hassasiyette sabit tartıma getirilmiş krozeye konulmuştur. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek 100±5 °C sıcaklıktaki etüve konulmuştur. Yaklaşık 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınıp, ilk tartımı belirlenmiştir. İki tartım arasındaki fark 0.1 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra içindeki karbon uzaklaşmaya kadar kroze kapağı açık olarak fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı 580-600 °C arasında tutulmuş ve örneğin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş yapılmıştır. Kroze kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulup, 30 dakikalık aralarla iki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [36].

$$\text{Kül (\%)} = (W_1/W_2) \times 100 \quad (8.3)$$

W<sub>1</sub> : Kül ağırlığı, (g)

W<sub>2</sub> : Fırında yakılan kuru örneğin ağırlığı, (g)

#### 8.1.5. Defne çekirdeğinde ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş olan örnekten 0.001 g duyarlılıkta 3 g alınıp, 200 ml 0.255 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile kaynatılarak süzülmüştür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanmıştır.

Yıkanmış olan örnek kaynatma kabında 200 ml 0.313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkanıp, etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınmış ve bu kapsül 103±2 °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0.001 g oluncaya kadar bekletilmiştir. Etüvde kurutma işleminden sonra kapsül 550±15 °C'de ki fırında sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine tabi tutulmuştur. Ham selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [37].

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = ((M_1 - M_2) / M_0) \times 100 \quad (8.4)$$

M<sub>0</sub> : Örneğin ağırlığı, (g)

M<sub>1</sub> : Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

M<sub>2</sub> : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

#### 8.1.6. Defne çekirdeğinin yağ miktarı

Defne çekirdeğinde bulunan yağ miktarını belirlemek amacıyla defne numunesinden 10.0 g alınarak kartuşa konulmuş ve Soxhlet cihazına yerleştirilmiştir. Ağırlığı belirlenmiş balona yeteri miktarda hekzan konulup ekstraksiyon cihazı ile bağlantısı yapılarak elektrikli ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Defne numunesi, sıcaklık ayarı yapılarak 4 saat süre ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işleminden sonra sistem soğumaya bırakılıp, kartuş oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi 2 saat süre ile iki defa daha kurutulmuş numuneye uygulanmıştır. Ekstraksiyon işlemlerinden sonra balon içinde bulunan çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırılarak yağ miktarı belirlenmiştir [38].

#### 8.1.7. Defne çekirdeğinin elementel bileşimi

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen ve azot miktarlarını belirlemek amacıyla Fisons EA 1108 elementel analiz cihazı kullanılmıştır. Defne çekirdeğinden yaklaşık 2 mg numune kalay kapsüle alınarak, 1020 °C kolon

sıcaklığı şartlarında test edilmiştir. Oksijen miktarı toplam kütle denkliğinden hesaplanarak belirlenmiştir.

### 8.1.7. Defne çekirdeğinin ısı değeri

Hammaddenin ısı değeri, Fisons EA 1108 cihazı ile belirlenen elementel bileşiminden yararlanarak modifiye Dulong formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Üst Isıl Değer (UID)} = 81(\% \text{ C}) + 334(\% \text{ H} - \% \text{ O}/8) + 25(\% \text{ S}) \quad (8.5)$$

$$\text{Alt Isıl Değer (AID)} = \text{UID} - 51.31(\% \text{ H}) \quad (8.6)$$

## 8.2. Hammaddenin Pirolizi

Defne çekirdeğinin alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla piroliz dönüşümü yavaş ve hızlı piroliz şartlarında, iki farklı sabit yatak reaktörü ve sürekli akım hareketli yatak reaktörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın yavaş piroliz aşamasında deneyler, sabit yatak Heinze reaktöründe piroliz atmosferinde ve azot gazı atmosferinde, hızlı piroliz deneyleri ise sabit yatak borusal reaktör ve sürekli akım hareketli yatak reaktöründe azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimlerine etkisini ve en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği koşulları belirlemek amacıyla son piroliz sıcaklığı, partikül boyutu, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz hızı üzerine çalışmalar sürdürülmüştür.

### 8.2.1. Yavaş piroliz çalışmaları

Sabit yatak Heinze reaktöründe piroliz atmosferi ve azot (N<sub>2</sub>) gazı atmosferinde yapılan deneyler 316 paslanmaz çelikten yapılmış 250 cm<sup>3</sup> hacmindeki retort ve bu retortu çevreleyen 2000 watt ısıtıcılı izole edilmiş fırın, ve gaz ürün yoğunlaştırucularından oluşan, Şekil 8.1'de şematik olarak gösterilen piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı, istenilen değere kontrol panelinden ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı retort içinde bulunan

numunenin hemen üstüne yerleştirilen K tipi ısıtıcı ile izlenmiştir. Sistemden yoğunlaşmadan ayrılan gazın akış hızı sabun köpüğü yöntemi ile takip edilmiştir.

Sabit yatak Heinze reaktörde yapılan çalışmada defne numunesinden 10.0 g alınarak retortta konulmuş, retort fırın içine yerleştirildikten sonra gaz ürün yoğunlaştırma kaplarıyla olan bağlantısı yapılmış, termometre retortun üst kısmında bulunan termometre yatağına yerleştirilmiştir. Kontrol panelinden piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı seçilmiştir. İstenilen piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra en az 30 dakika bu sıcaklıkta beklenip gaz çıkışının sona erdiği kontrol edilerek deneye son verilmiştir. Deney süresince gaz ürünü çıkışı sabun köpüğü ile kontrol edilmiştir. Piroliz işlemi sonunda retort soğuma ortamına alınmış, yaklaşık 0 °C'ye soğutulmuş olan yoğunlaşma kapları içinde biriken piroliz sıvı ürünü (katran+su) diklorometan ile yıkanarak alınmıştır. Sıvı ürün içinde fazların kolayca ayrılmasından yararlanılarak su fazı ayrılmış, miktarı belirlenmiştir. Katran, içinde bulunan eser miktardaki suyun uzaklaştırılması için susuz sodyum sülfattan süzölmüş ve çözücüsü döner buharlaştırıcı kullanılarak vakum altında uzaklaştırılıp sıvı ürün verimi belirlenmiştir.

Oda sıcaklığına kadar soğutulmuş retort içinde bulunan katı ürün (char) tartılarak ürün verimi belirlenmiştir. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Defne çekirdeğinin pirolizi farklı piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir.

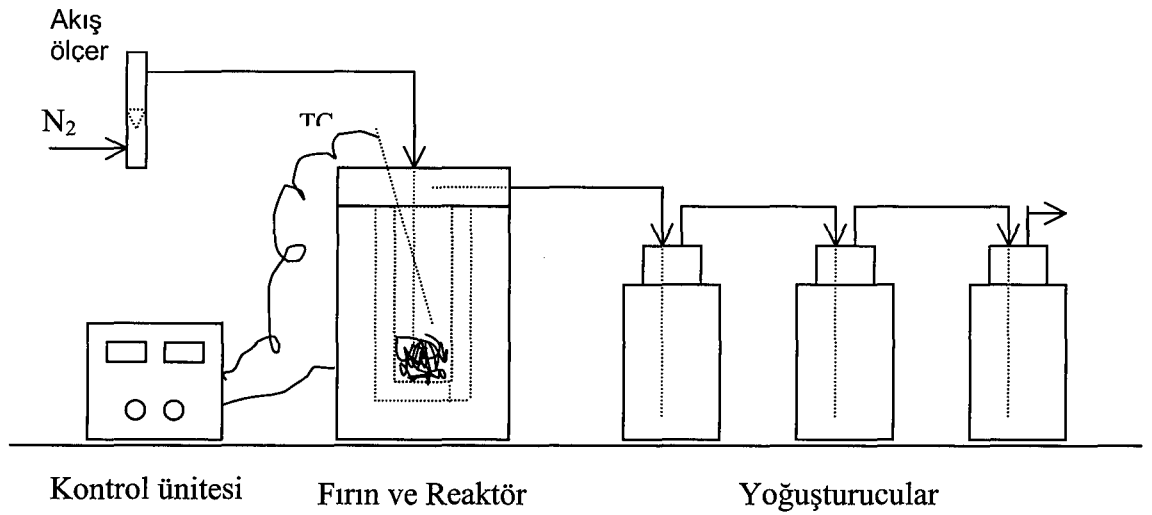
Deneylede öncelikle partikül boyutu ve son piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla  $D_p < 0.224$ ,  $0.224-0.425$ ,  $0.425-0.600$ ,  $0.600-0.850$ ,  $0.850-1.250$  ve  $1.250-1.800$  mm partikül boyutundaki numuneler son piroliz sıcaklığının 400, 500, 600 ve 700 °C olduğu sıcaklıklara düşük ısıtma hızında,  $5 \text{ } ^\circ\text{C dk}^{-1}$ , ısıtılmıştır.

Daha sonra ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla  $0.600-0.850$  mm partikül boyutundaki defne numuneleri son piroliz sıcaklığının 500 °C de olduğu koşullarda 5, 15, 20, 30 ve 40 °C  $\text{dk}^{-1}$  ısıtma hızı ile ısıtılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

$0.600-0.850$  mm partikül boyutundaki numuneler için 500 °C son piroliz sıcaklığında,  $5 \text{ } ^\circ\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızında 50, 100 ve 200 ml  $\text{dk}^{-1}$  azot akış hızında

yapılan deneysel çalışma ile farklı sürükleyici gaz akış hızlarının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Sabit yatak Heinze reaktöründe yapılan en son çalışmada ısıtma hızlarının piroliz verimleri üzerine etkisini incelemek amacıyla son piroliz sıcaklığı 500 °C'de sabit tutulmuş, 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler 50 ml dk<sup>-1</sup> sürükleyici gaz ortamında 5, 20 ve 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında son piroliz sıcaklığına kadar ısıtılmıştır.



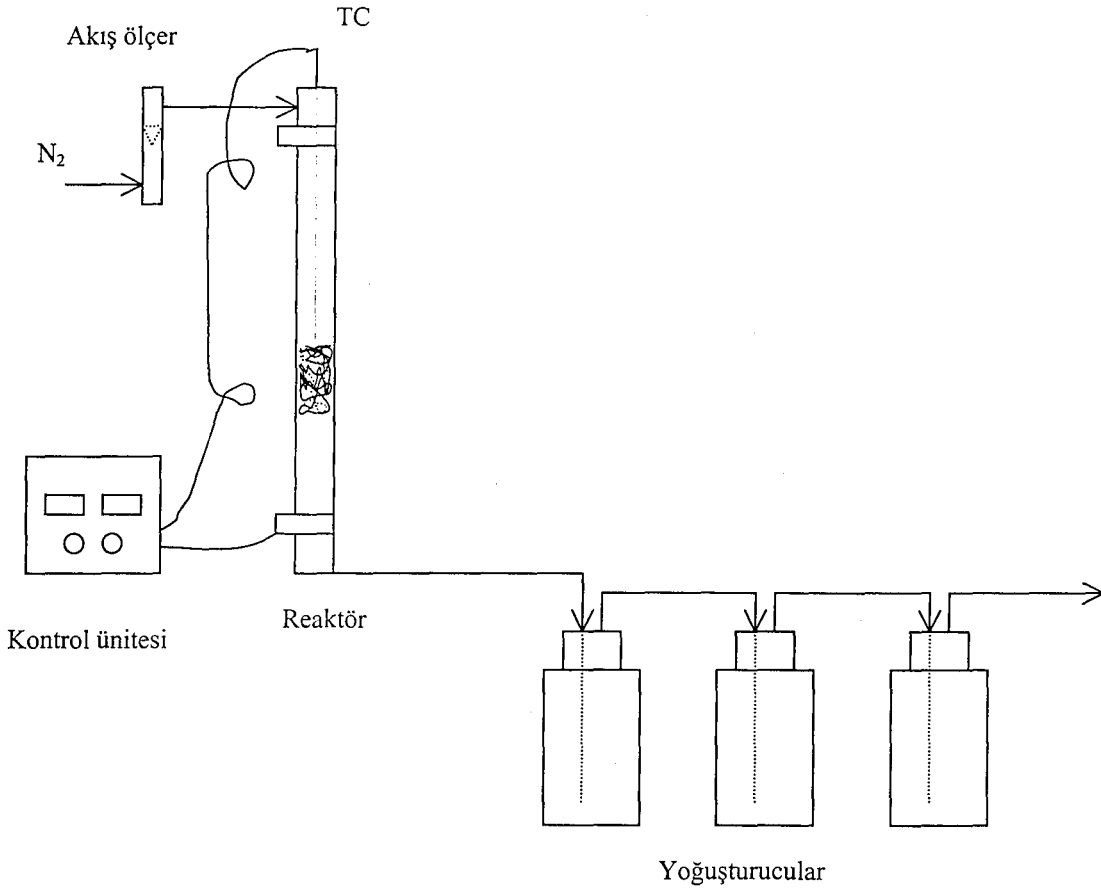
Şekil 8.1. Yavaş piroliz deney düzeneği

### 8.2.2. Sabit yatak hızlı piroliz çalışmaları

Sabit yatak borsal reaktörde gerçekleştirilen hızlı piroliz deneyleri 1.0 cm dış çap, 0.8 cm iç çapa sahip, 80 cm uzunluğundaki 310 paslanmaz çelikten yapılmış, uçlardan ısıtılmalı, Şekil 8.2'de şematik olarak gösterilen borsal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilmesi amacıyla, borsal reaktörün ortasında bulunan ısı çifti ile yatağın hemen üstünde sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Reaktöre gönderilen azot gazı akış hızı regülatör ve akış ölçer yardımıyla kontrol edilmiştir.

Borsal reaktörde gerçekleştirilen deneylerde defne numunesinden yaklaşık 3 g alınmış, içine çelik yün yerleştirilmiş ve ağırlığı önceden belirlenmiş olan reaktörün içine konulmuştur. Daha sonra reaktörün, yoğuşma kaplarıyla bağlantısı yapılmıştır. Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) akış hızı





Şekil 8.2. Hızlı piroliz deney düzeneği

istenilen değere ayarlanmıştır. Kontrol panelinden ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığı ayarlandıktan sonra deneyler gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra işlemin tamamlanması için en az 20 dakika beklenmiş ve deneye son verilmiştir. Öncelikle toplanan sıvı ürün diklorometan ile yıkanarak alınmıştır. Sıvı ürün içerisinde bulunan su, ayırma hunisi kullanılarak ayrılmış ve miktarı belirlenmiştir. Çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında geri kazanılmış ve sıvı ürün miktarı belirlenmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğuyan reaktörün ağırlığı belirlenmiş, ilk tartımdan yararlanarak char miktarı bulunmuştur. Gaz ürün verimi toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır.

Borsal reaktörde gerçekleştirilen hızlı piroliz çalışmalarında öncelikle yüksek ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla,

0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler, 500 °C son piroliz sıcaklığına 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında 50, 100, 300, 600 ve 800 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir.

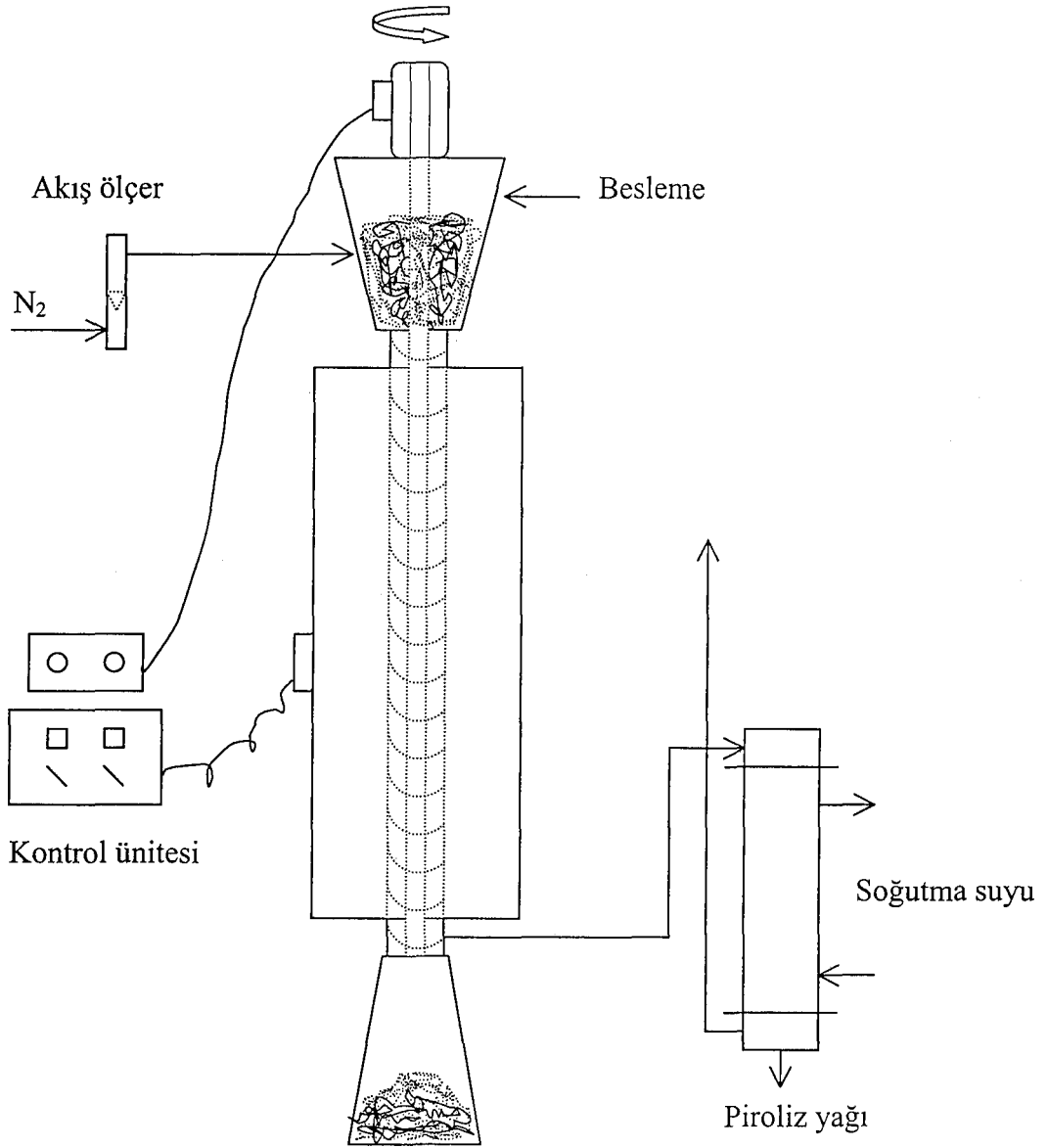
Daha sonra partikül boyutunun verim üzerine etkisini belirlemek amacıyla 0.225-0.425, 0.425-0.600, 0.600-0.850, 0.850-1.250 ve 1.250-1.80 mm partikül boyutundaki numunelerin, 500 °C son piroliz sıcaklığına 50 ml dk<sup>-1</sup> azot akış hızında 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Son piroliz sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla, 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler, 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı atmosferinde 300 °C dk<sup>-1</sup> sabit ısıtma hızıyla 400, 500, 600 ve 700 °C son piroliz sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Son olarak sürükleyici gaz akış hızının ürün dönüşümüne etkisini belirlemek amacıyla aynı piroliz koşullarında ve 50, 100 ve 150 ml dk<sup>-1</sup> azot akışında deneyler 500 °C gerçekleştirilmiştir.

### 8.2.3. Sürekli akım hızlı piroliz çalışmaları

Sabit yatak piroliz çalışmalarından sonra defne çekirdeğinin sürekli akım şartlarında pirolizine temel oluşturacak sürekli akım hareketli yatak reaktöründe çalışmalara devam edilmiştir. Çalışmalarda Şekil 8.3'de verilen bu çalışma için tasarımı ve yapımı gerçekleştirilen model bir reaktör kullanılmıştır. Reaktör başlıca besleme bunkeri, sonsuz vida hareketli borusal reaktör ( 5 cm dış çap, 120 cm uzunluk ), katı ürün toplama bunkeri, gaz ürün yoğunlaştırma sistemi, soğutma suyu grubundan oluşmuştur. Reaktör bloğu silindirik bir elektrikli fırın yardımı ile çalışma sıcaklığına ısıtılmıştır. Fırın sıcaklığı otomatik proses kontrol ünitesi yardımıyla çalışma süresince kontrol edilmiştir. Deneylerde sabit yatak piroliz çalışmalarından elde edilen verilere bağlı kalınarak parçacık büyüklüğü ve besleme hızının piroliz ve ürün dönüşümlerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmalar sürükleyici gaz akımı altında yürütülmüştür.

Sürekli akım piroliz çalışmaları için 1.250-1.800 mm, 0.600-0.850 mm ve <0.600 mm partikül boyutundaki üç grup numune kullanılmıştır. Denemeler 150 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akımı 500 °C piroliz sıcaklığı ve 100 g dk<sup>-1</sup> besleme hızı şartlarında yürütülmüştür.



Şekil 8.3. Sürekli akım hızlı piroliz deney düzeneği

### 8.3. Piroliz Sıvı Ürününün İncelenmesi

Çalışmalarda piroliz atmosferi ve sürükleyici gaz atmosferinde elde edilen yavaş piroliz katranı ve hızlı piroliz katranlarının yapısının belirlenmesi ve bunun yanında günümüzde kullanılan diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılması amacıyla çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır. Ayrıca piroliz katranının ASTM D 86 metoduna göre benzetimli distilasyonu gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünün belirlenen fizikokimyasal özellikleri akaryakıt ve biyoyakıt standart değerleriyle karşılaştırılmıştır.

### 8.3.1 Piroliz katı ve sıvı ürünlerinin elementel bileşimi

Piroliz katı ve sıvı ürünlerinin içerdiği karbon, hidrojen ve azot miktarlarını belirlemek üzere yaklaşık 2 mg numune alınarak 1021 °C kolon sıcaklığına sahip Fisons EA 1108 elementel analiz cihazında test edilmiştir. Oksijen miktarı toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

### 8.3.2. Piroliz katı ve sıvı ürünlerinin ısı değerleri

Piroliz katı ve sıvı ürünlerinin ısı değerleri, Fisons EA 1108 cihazı ile belirlenen elementel bileşiminden yararlanarak modifiye Dulong formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

### 8.3.3. Piroliz sıvı ürününün benzetimli distilasyonu

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün sıcaklığa karşı distilleme hacminin diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılabilmesi amacıyla katranın benzetimli distilasyonu, ASTM D 86'ya göre ISL D-86 Otomatik Petrol Ürünleri Distilasyon Cihazında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca distilatın gaz kromatografisinde analizi gerçekleştirilmiştir.

### 8.3.4. Piroliz sıvı ürününün viskozite tayini

Piroliz sıvı ürünün akışkanlığının diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırması amacı ile viskozitesi belirlenmiştir. Viskozite tayini Eskişehir Şeker Fabrikasında ASTM D 88'e göre yapılmıştır.

### 8.3.5. Piroliz sıvı ürününün yoğunluk tayini

Piroliz sıvı ürünün yoğunluk tayini piknometre yöntemi ile yapılmıştır. Öncelikle 50 ml hacmindeki boş piknometrenin ağırlığı belirlenmiş daha sonra içine numune konularak ağzı kapatılmıştır. Kapağın kapatılması sırasında taşan numune kurutularak dolu tartım alınmıştır. 50 ml hacmindeki numunenin ağırlığı belirlenerek sıvı ürünün yoğunluğu hesaplanmıştır.

### 8.3.6. Piroliz sıvı ürününün parlama noktası tayini

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün parlama noktası Pensky-Martens kapalı kap metodu kullanılarak ASTM D-93'e göre belirlenmiştir. Analize başlamadan önce numune kabı çözücü ile yıkanarak temizlenmiş ve tam olarak kuruması sağlanmıştır. Daha sonra numune kabının işaretli kısmına kadar sıvı ürün doldurulmuş, kapak kapatılarak cihazın ısıtma bölümüne yerleştirilmiştir. Gerekli sıcaklık ayarı yapılarak işleme başlanmıştır. Isıtma işlemi sırasında numune kapakta bulunan karıştırıcı vasıtasıyla sürekli karıştırılmıştır. Sıcaklığın her 1 °C artışında alev numune kabına daldırılarak sıvı buharlarıyla temas ettirilmesi sağlanmıştır. Bu işleme numune buharının alevlendiği ilk nokta belirlenene kadar devam edilmiştir [39].

### 8.3.7. Piroliz sıvı ürününün su fazının bileşimi

Piroliz sıvı ürününün içerdiği su fazının bileşiminin belirlenmesi amacıyla ham katran doğrudan 5000 devirde 15 dakika santrifüj edilerek organik ve su fazlarına ayrılmıştır. Santrifüj işlemi sonunda elde edilen su fazının su oranı Karl Fischer cihazı ile belirlenmiştir. Daha sonra su fazı, DCM ile ekstrakte edilerek yapısında çözünmüş olarak bulunan maddelerin belirlenmesi amacıyla gaz kromatografisinde analize tabi tutulmuştur.

### 8.3.8. Piroliz sıvı ürününün pH değeri

Piroliz sıvı ürününün pH değeri NEL marka pH metre ile belirlenmiştir. pH ölçümünden önce tampon çözeltiler kullanılarak elektrot kalibrasyonu yapılmıştır.

### 8.3.9. Piroliz sıvı ürününün infrared spektrumu

Piroliz sıvı ürününün bileşiminde bulunan fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla IR spektrumları MATTSON 1000 STIR Infrared Spektrofotometre cihazında alınmıştır.

### 8.3.10. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Defne çekirdeği piroliz katranı sütun kromatografisi uygulanarak içerdiği alifatik, aromatik ve polar bileşiklerine ayrılmıştır.

Piroliz katranından 1 g numune 0.1 g hassasiyette tartılarak balona alınmış ve üzerine yaklaşık 50 ml n-pentan eklenerek bir gün süreyle çözünmeye bırakılmıştır. Daha sonra n-pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlar birbirinden ayrılmış, balonda kalan çözünmeyen kısım (asfalten), tekrar n-pentan ile yıkandıktan sonra miktarı belirlenmiştir. n-pentanda çözünen katran miktarını belirlemek amacıyla çözücü kontrollü olarak vakum altında uzaklaştırılmış ve kalan kısım tartılarak miktarı bulunmuştur.

n-pentanda çözünen katran, 105 °C de iki saat süreyle aktive edilen 70-230 mesh silikajel ve n-pentan ile hazırlanarak sütuna uygulanmıştır.

Sütun kromatografisi uygulanarak piroliz katranı n-pentan fraksiyonu alifatik, aromatik, ve polar fraksiyonlarına ayrılmıştır. Ayırma işleminde sütundan sırayla 200 ml n-pentan, toluen ve metanol geçirilmiştir. Her bir fraksiyonun miktarı belirlenmiştir. Sütun kromatografisi piroliz atmosferinde elde edilen yavaş piroliz katranına ve hızlı piroliz katranlarına ayrı ayrı uygulanmıştır.

### 8.3.11. Piroliz sıvı ürünlerinin gaz kromatografik analizi

Elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan düz zincirli karbon gruplarını belirlemek amacıyla sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatografisi uzunluğu 12 m, iç çapı 0.33 mm ve film kalınlığı 0.5  $\mu$  m olan HP5 marka kolona sahip HP 5890 Series II gaz kromatografi cihazında alınmıştır. Cihazın sıcaklık programı, 50 °C'de 5 dakika bekleyip 3 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla 290 °C'ye ulaşacak şekilde ayarlanmıştır.

## 9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Defne çekirdeği numunesinin özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan ön çalışmaların sonuçları, deneysel çalışma ile elde edilen sonuçlar ve piroliz katı ürünü ile sıvı ürünü üzerine yapılan analizler aşağıda sunulmuştur.

Yapılan ön çalışmada, deneyde kullanılan hammaddenin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve ham selüloz miktarı ile elementel bileşimi belirlenmiştir. Daha sonra, piroliz deneylerinden elde edilen veriler tablolar halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine partikül boyutu, son piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisini göstermek amacıyla veriler grafik olarak düzenlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünün üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik analiz sonuçları verilmiş ve petrol türevi sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

### 9.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Defne çekirdeğinin kısa analizi sonucu elde edilen nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz ve yağ oranları Çizelge 9.1’de, defne çekirdeği elementel analiz ve ısıl değer sonuçları Çizelge 9.2’de verilmiştir.

**Çizelge 9.1.** Defne çekirdeği kısa analiz sonuçları

	%
Nem	6.58
Uçucu madde	83.84
Sabit karbon	8.17
Kül	1.41
Ham selüloz miktarı	5.20
Yağ miktarı	22.80

**Çizelge 9.2.** Defne çekirdeği elementel bileşimi ve ısı değeri

Bileşen	%
C	48.80
H	6.27
N	1.27
O	43.66
Isıl değer (MJ/kg)	20.54

### 9.2. Uçucu Madde Miktarı

Defne çekirdeği için farklı sıcaklıklarda elde edilen ısıl bozunma değerleri Çizelge 9.3'te verilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen uçucu madde miktarları Şekil 9.1'de verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi sıcaklığın 200 °C'den 300 °C'ye artırılmasıyla uçucu madde miktarında yükselme olmuş fakat asıl belirgin yükselme sıcaklığın 300 °C'den 400 °C ye arttırılmasıyla gözlenmiştir. 500 °C den sonra ise belirgin bir artış gözlenmemiştir.

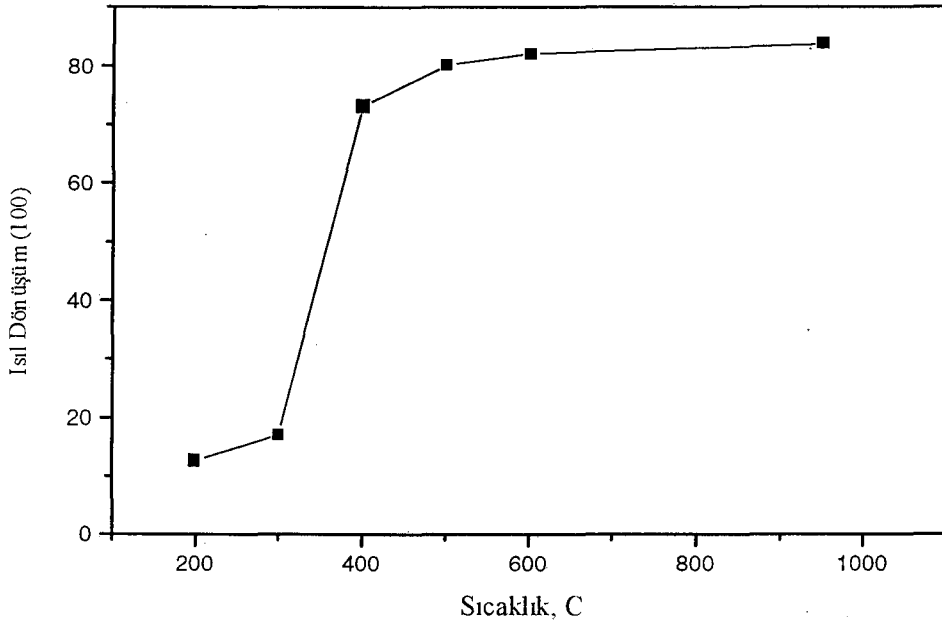
**Çizelge 9.3.** Hammaddenin farklı sıcaklıklarda elde edilen uçucu madde miktarları

Sıcaklık (°C)	Uçucu madde miktarı (%)
200	12.66
300	17.23
400	73.23
500	80.30
600	82.12
950	83.84

### 9.3. Piroliz Deney Sonuçları

Defne çekirdeği üzerine yapılan çalışmalar iki farklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sabit yatak Heinze reaktörde ve sabit yatak borusal reaktörde gerçekleştirilen deneylerde piroliz ürün verimleri üzerine son piroliz sıcaklığı, partikül boyutu, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızı etkileri incelenerek elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.





Şekil 9.1. Hammaddenin farklı sıcaklıklarda ısıl bozunma davranışı

### 9.3.1. Sabit yatak yavaş piroliz çalışmaları

#### 9.3.1.1. Piroliz sıcaklığının ve partikül boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında piroliz ürün verimleri üzerine son piroliz sıcaklığının ve partikül boyutunun etkisini incelemek amacıyla atmosferik ortamda gerçekleştirilen deneylerde  $D_p < 0.224$ ,  $0.224-0.425$ ,  $0.425-0.600$ ,  $0.600-0.850$ ,  $0.850-1.250$  ve  $1.250-1.800$  mm partikül boyutundaki defne numuneleri  $5$   $^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızında  $400$ ,  $500$ ,  $600$  ve  $700$   $^{\circ}\text{C}$  son piroliz sıcaklığına kadar ısıtılmıştır.  $0.224$  mm'den küçük tanecik boyutuna sahip numuneler için elde edilen sonuçlar Çizelge 9.4-9.7'de verilmiştir.

Çizelge 9.4. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: Dp<0.224				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	76.51	23.49	27.29	25.55	23.67
2	76.56	23.44	28.32	24.64	23.60
3	76.86	23.14	30.94	20.12	25.80
Ort.	76.64	23.36	28.85	23.44	24.36

Çizelge 9.5. 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: Dp<0.224				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.98	20.02	27.72	30.75	21.50
2	79.46	20.54	30.61	23.04	25.80
3	79.57	20.43	31.70	22.07	25.80
Ort.	79.67	20.33	30.01	25.29	24.37

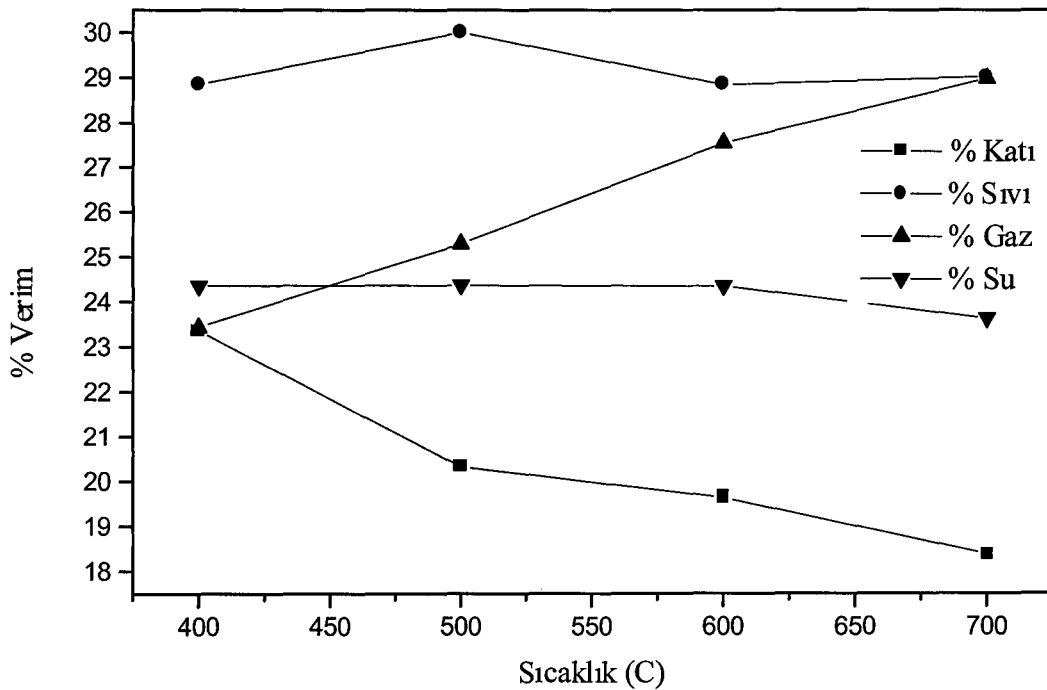
Çizelge 9.6. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: Dp<0.224				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.54	19.46	28.78	28.56	24.18
2	80.21	19.79	28.02	28.56	23.64
3	80.32	19.68	29.42	25.53	25.26
Ort.	80.67	19.64	28.84	27.55	24.35

Çizelge 9.7. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: Dp<0.224				
	Piroliz	Katı Ürün	Sıvı Ürün	Gaz Ürün	Toplanan Su
	Dönüşümü (%)	Verimi (%)	Verimi (%)	Verimi (%)	(%)
1	81.32	18.68	28.86	28.86	23.60
2	81.62	18.38	28.99	29.53	23.10
3	81.94	18.06	29.21	28.56	24.18
Ort.	81.63	18.37	29.02	28.98	23.63

Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) farklı son piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.2’de gösterilmiştir.



Şekil 9.2. Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) elek altı (Dp<0.224) numunesi için elde edilen sonuçlar

Dp<0.224 mm partikül boyutundaki numuneler için düşük ısıtma hızında yapılan çalışmalarda son piroliz sıcaklığının 400 °C den 700 °C ye artmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde artış gözlemlenmiş, katı ürün veriminde ise düşüş olmuştur.

0.224-0.425 mm partikül boyutundaki defne numuneleri için farklı son piroliz sıcaklıklarında, elde edilen deney sonuçları Çizelge 9.8-9.11’de verilmiştir.

**Çizelge 9.8.** 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.224-0.425 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	76.45	23.55	29.07	24.32	23.07
2	76.51	23.49	29.81	23.54	23.16
3	76.64	23.36	30.72	22.28	23.64
Ort.	76.53	23.47	29.87	23.38	23.29

**Çizelge 9.9.** 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu:0.224-0.425 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.02	20.98	27.48	28.99	22.56
2	80.21	19.79	28.78	28.34	23.10
3	79.46	20.54	32.45	21.20	25.80
Ort.	79.56	20.44	29.57	26.18	23.82

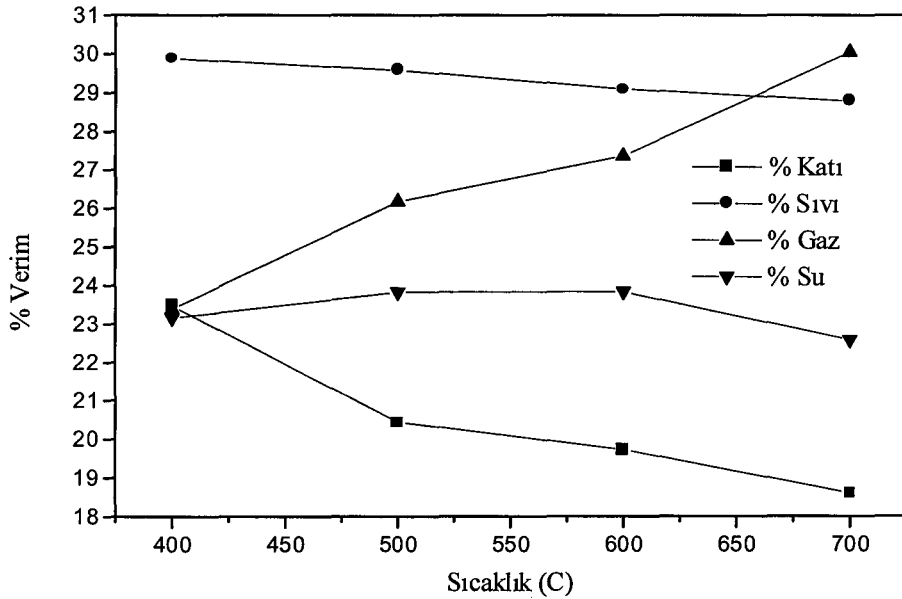
**Çizelge 9.10.** 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.224-0.425 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.41	19.59	28.37	28.48	23.64
2	80.30	19.70	29.08	26.98	24.24
3	80.11	19.89	29.86	26.61	23.64
Ort.	80.27	19.73	29.10	27.36	23.84

Çizelge 9.11. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.224-0.425 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	81.06	18.94	28.91	29.56	22.59
2	81.73	18.27	28.67	30.51	22.56
Ort.	81.40	18.60	28.79	30.04	22.58

Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) farklı son piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.3 de gösterilmiştir.



Şekil 9.3. Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) 0.224-0.425 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar

0.224-0.425 mm partikül boyutundaki numuneler için düşük ısıtma hızında yapılan çalışmalarda son piroliz sıcaklığının 400 °C'den 700 °C'ye artırılmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde artış gözlemlenmiş, katı ürün veriminde ise düşüş olmuştur.

0.425-0.600 mm partikül boyutundaki numuneler için farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları Çizelge 9.12-9.15’da verilmiştir.

**Çizelge 9.12.** 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.425-0.600 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	76.24	23.76	26.15	29.72	20.37
2	76.38	23.62	28.83	27.05	20.50
3	76.75	23.25	29.97	20.99	25.81
Ort.	76.46	23.54	28.32	25.92	22.23

**Çizelge 9.13.** 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.425-0.600 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.67	20.33	28.67	28.45	22.56
2	79.15	20.85	29.94	23.99	25.22
3	79.67	20.33	30.51	22.48	26.88
Ort.	79.50	20.50	29.71	24.97	24.89

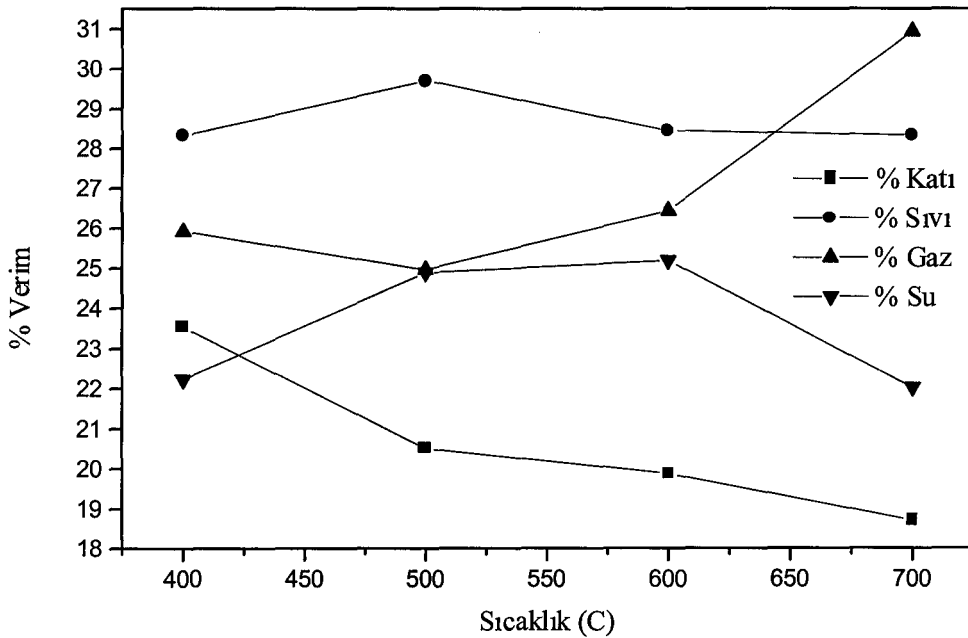
**Çizelge 9.14.** 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu:0.425-0.600 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.23	19.77	27.99	28.53	23.60
2	80.17	19.83	28.13	25.90	26.14
3	79.98	20.02	29.24	24.90	25.84
Ort.	81.13	19.87	28.45	26.44	25.19

Çizelge 9.15. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup>				
	Parçacık Boyutu: 0.425-0.600 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.97	19.03	28.45	29.97	22.56
2	81.62	18.38	28.23	31.91	21.47
Ort.	81.29	18.71	28.34	30.94	22.02

Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) farklı son piroliz sıcaklıklarında, elde edilen deney sonuçları Şekil 9.4'de gösterilmiştir.



Şekil 9.4. Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) 0.425-0.600 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar

Düşük ısıtma hızında yapılan çalışmalarda son piroliz sıcaklığının 400 °C'den 700 °C'ye artırılmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde artış gözlemlenmiş, katı ürün veriminde ise düşüş olmuştur.

0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için farklı son piroliz sıcaklıklarında elde edilen Çizelge 9.16-9.19'de verilmiştir.

**Çizelge 9.16.** 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu:0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	76.97	23.03	29.21	25.21	22.56
2	76.32	23.68	28.99	24.77	22.56
3	76.75	23.25	29.21	21.74	25.80
Ort.	76.68	23.32	29.14	23.91	23.64

**Çizelge 9. 17.** 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.13	20.87	27.26	28.23	23.64
2	79.04	20.96	28.34	25.96	24.72
3	79.13	20.87	30.61	22.72	25.80
Ort.	79.10	20.90	28.74	25.64	24.72

**Çizelge 9.18.** 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

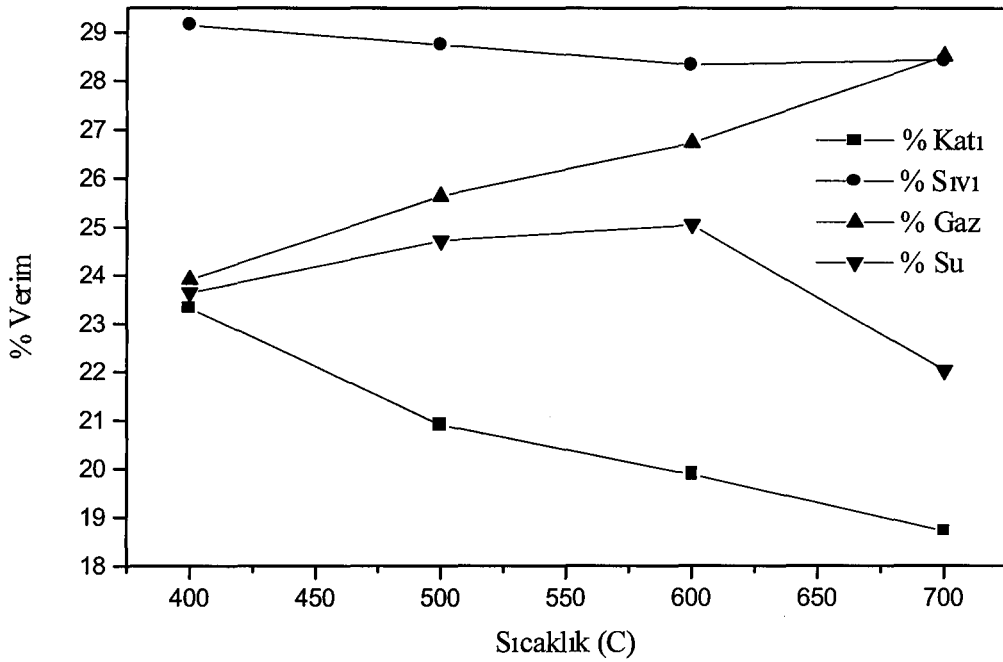
Deney no	Piroliz Sıcaklığı : Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.11	19.89	27.91	28.02	24.18
2	80.18	19.82	28.31	26.73	25.14
3	80.08	19.92	28.80	25.45	25.84
Ort.	80.12	19.88	28.34	26.73	25.65



Çizelge 9.19. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.99	19.01	28.42	28.96	23.60
2	80.31	18.65	28.54	28.13	24.70
3	81.51	18.49	28.34	28.45	24.72
Ort.	81.29	18.71	28.43	28.51	24.34

Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) farklı son piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.5’de gösterilmiştir.



Şekil 9.5. Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar

Düşük ısıtma hızında yapılan çalışmalarda son piroliz sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye artırılmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde artış gözlemlenmiş, katı ürün veriminde ise düşüş olmuştur.

0.850-1.250 mm partikül boyutundaki numuneler için farklı son piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları Çizelge 9.20-9.23'de verilmiştir.

**Çizelge 9.20.** 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney no	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.850-1.250 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	76.43	23.57	29.32	22.39	24.72
2	76.30	23.70	29.19	22.18	24.93
3	76.32	23.68	28.45	22.07	25.80
Ort.	76.35	23.65	28.99	21.33	25.15

**Çizelge 9.21.** 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.850-1.250 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.11	20.89	29.13	26.31	23.67
2	79.18	20.82	28.87	25.32	24.99
3	79.13	20.87	28.56	24.77	25.80
Ort.	79.14	20.86	28.85	25.47	24.82

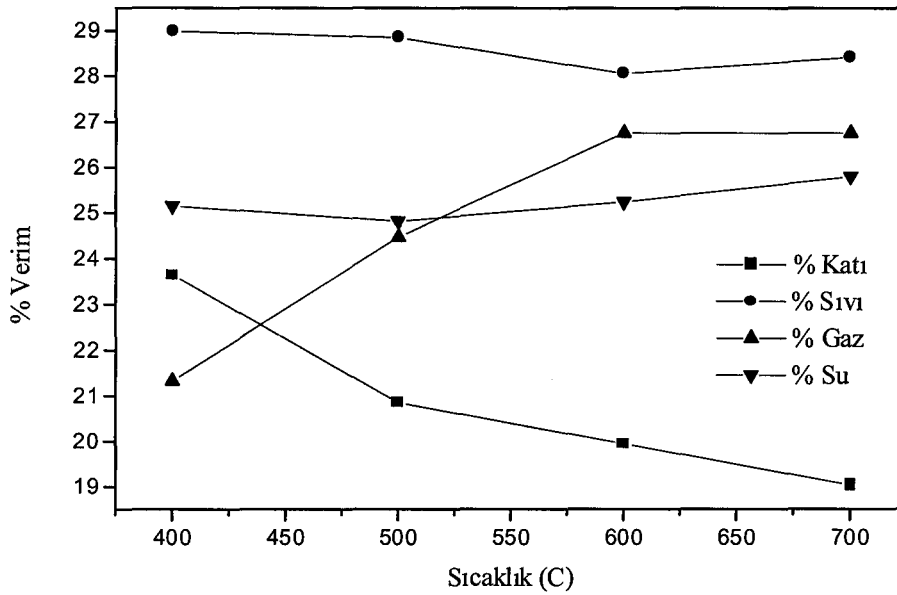
**Çizelge 9.22.** 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.85-1.25 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.89	20.11	27.80	26.29	25.80
2	80.23	19.77	28.32	27.23	24.68
Ort.	80.06	19.94	28.06	26.76	25.24

Çizelge 9.23. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.850-1.250 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	81.08	18.92	27.91	27.37	25.80
2	80.97	19.03	28.56	26.61	25.80
3	80.86	19.14	28.78	26.29	25.80
Ort.	80.97	19.03	28.42	26.76	25.80

Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) farklı son piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.6'da gösterilmiştir.



Şekil 9.6. Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) 0.850-1.250 mm partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçlar

Düşük ısıtma hızında yapılan çalışmalarda son piroliz sıcaklığının 400 °C'den 700 °C'ye artırılmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde artış gözlemlenmiş, katı ürün veriminde ise düşüş olmuştur.

1.250-1.800 mm partikül boyutundaki numuneler için farklı son piroliz sıcaklıklarında yapılan deney sonuçları Çizelge 9.24-9.27’de verilmiştir.

**Çizelge 9.24.** 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup>				
	Parçacık Boyutu: 1.250-1.800 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	76.10	23.90	27.37	25.10	23.64
2	76.45	23.55	22.48	31.45	22.58
3	78.35	21.65	28.59	28.26	26.63
Ort.	76.97	23.03	26.15	28.27	24.28

**Çizelge 9.25.** 500°C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup>				
	Parçacık Boyutu: 1.250-1.800 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.37	20.63	26.69	27.99	24.69
2	79.13	20.87	28.23	24.02	26.88
Ort.	79.25	20.75	27.46	26.01	25.78

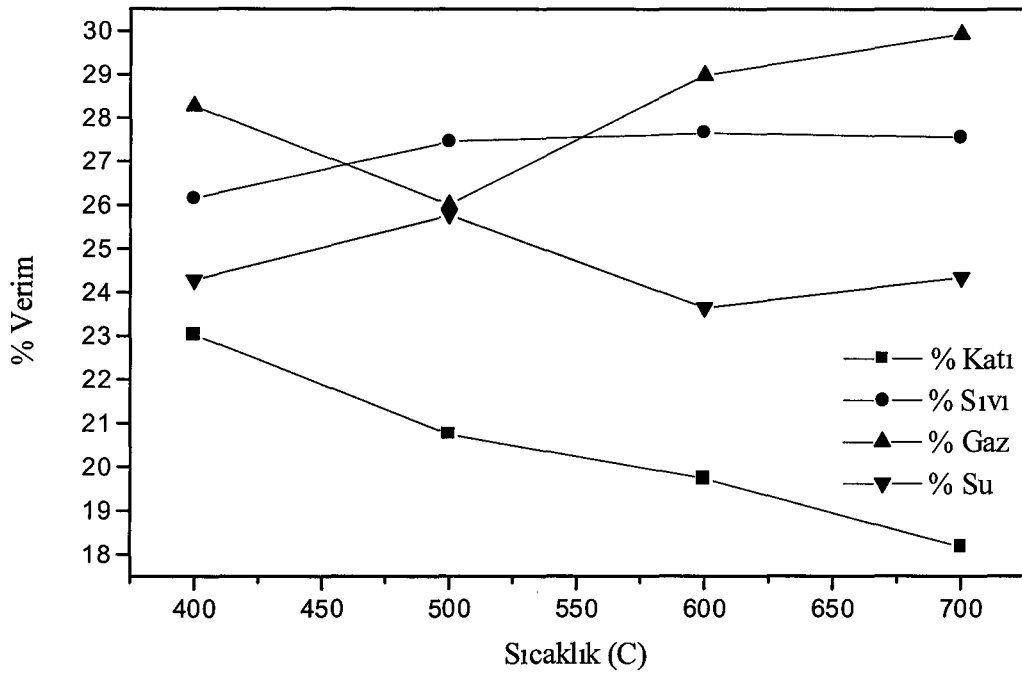
**Çizelge 9.26.** 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup>				
	Parçacık Boyutu: 1.250-1.800 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.21	19.79	28.23	28.34	23.64
2	80.43	19.57	27.80	28.99	23.64
3	80.13	19.87	26.91	29.61	23.64
Ort.	80.26	19.74	27.65	28.98	23.64

Çizelge 9.27. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 1.250-1.800 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.65	19.35	26.38	28.41	25.80
2	82.99	17.01	28.48	31.05	23.46
3	81.82	18.18	27.83	30.32	23.67
Ort.	81.82	18.18	27.56	29.93	24.33

Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) farklı son piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.7’de gösterilmiştir.



Şekil. 9.7. Düşük ısıtma hızında (5 °C dk<sup>-1</sup>) 1.250-1.800 mm partikül boyutundaki numuneler için elde sonuçlar

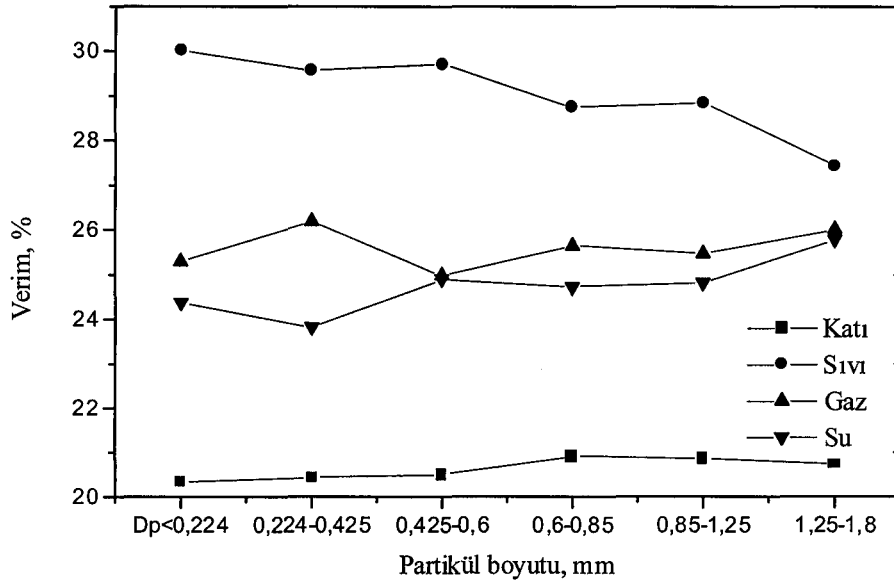
Düşük ısıtma hızında yapılan çalışmalarda son piroliz sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye artırılmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde artış gözlenmiş, katı ürün veriminde ise düşüş olmuştur.

Partikül boyutunun piroliz ürün verimleri üzerine etkisini görebilmek amacıyla 500 °C son piroliz sıcaklığında elde edilen deney sonuçları Çizelge 9.28’de verilmiştir.

Çizelge 9.28. Farklı partikül boyutundaki numuneler için elde edilen deney sonuçları

Partikül boyutu	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma hızı: 5 °C dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
Dp<0.224	79.67	20.33	30.01	25.29	24.37
0.224-0.425	79.56	20.44	29.57	26.18	23.82
0.425-0.600	79.50	20.50	29.71	24.97	24.89
0.600-0.850	79.10	20.90	28.74	25.64	24.72
0.850-1.250	79.14	20.86	28.85	25.47	24.82
1.250-1.800	79.25	20.75	27.46	26.01	25.78

Farklı partikül boyutuna sahip numuneler için elde edilen sonuçlar Şekil 9.8’de gösterilmiştir.



Şekil 9.8. Farklı partikül boyutundaki numuneler için elde edilen sonuçları

Farklı partikül boyutuna sahip numuneler üzerine yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar en yüksek sıvı verimine elek altı ve 0.425-0.600 mm boyutundaki numuneler için ulaşıldığını göstermiştir. Katı ürün veriminde ise partikül boyutunun artmasıyla birlikte artış olmuştur.

### 9.3.1.2. Isıtma hızının piroliz atmosferinde ürün verimlerine etkisi

Isıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisini incelemek amacıyla 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler, piroliz atmosferinde 5, 15, 20, 30 ve 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla 500 °C son piroliz sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Deney sonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 9.29-9.33’de verilmiştir.

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen deney sonuçları:

**Çizelge 9.29.** 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.13	20.87	27.26	28.23	23.64
2	79.04	20.96	28.34	25.96	24.72
3	79.13	20.87	30.61	22.72	25.80
Ort.	79.10	20.90	28.74	25.64	24.72

**Çizelge 9.30.** 15 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	79.35	20.65	32.35	21.74	30.13
2	79.22	20.78	34.10	22.08	23.04
3	79.35	20.65	34.18	21.53	28.50
Ort.	79.31	20.69	33.54	21.78	27.22

Çizelge 9.31. 20 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.03	19.97	33.43	23.67	23.64
2	80.54	19.46	35.16	21.74	23.64
3	80.76	19.24	34.08	21.96	24.34
Ort.	80.58	19.42	34.22	22.46	23.87

Çizelge 9.32. 30 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları

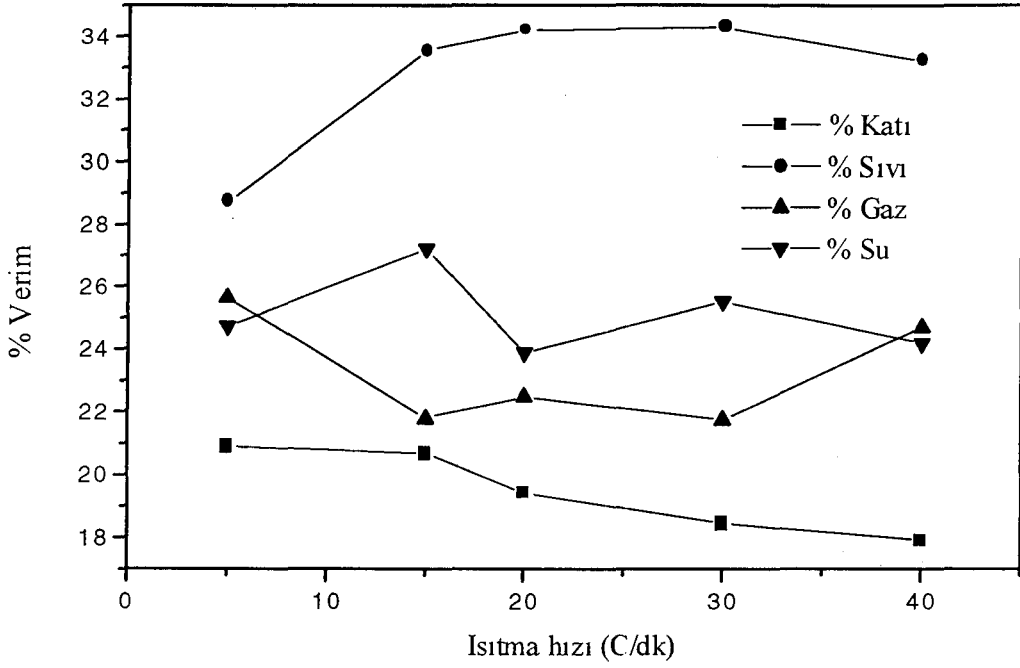
Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	81.62	18.38	34.73	21.09	25.80
2	81.11	18.49	33.86	22.39	25.26
Ort.	81.56	18.44	34.30	21.74	25.53

Çizelge 9.33. 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	82.05	17.95	34.62	22.18	25.26
2	82.16	17.84	32.67	25.85	23.64
3	82.05	17.95	32.35	26.07	23.64
Ort.	82.09	17.91	33.21	24.70	24.18

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.9'de gösterilmiştir.





Şekil 9.9. Sabit yataklı Heinze reaktörde 500 °C sıcaklık ve 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deney sonuçları

Isıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 9.9'de gösterildiği gibidir. Şekilde görüldüğü gibi ısıtma hızının artırılmasıyla piroliz dönüşümünde bir artış olmuş katı ürün veriminde ise azalma görülmüştür. Sıvı ürün verimine maksimum 20 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında ulaşmış bu ısıtma hızından sonra azalma gözlemlenmiştir.

### 9.3.1.3. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisini incelemek amacıyla deneyler, 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ile 500 °C son piroliz sıcaklığında 50, 100 ve 200 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 9.34-9.36'de verilmiştir.

Çizelge 9.34. 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızlarında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.76	19.24	39.81	15.14	25.80
2	80.48	19.52	39.16	15.47	25.80
Ort.	80.62	19.38	39.48	15.30	25.80

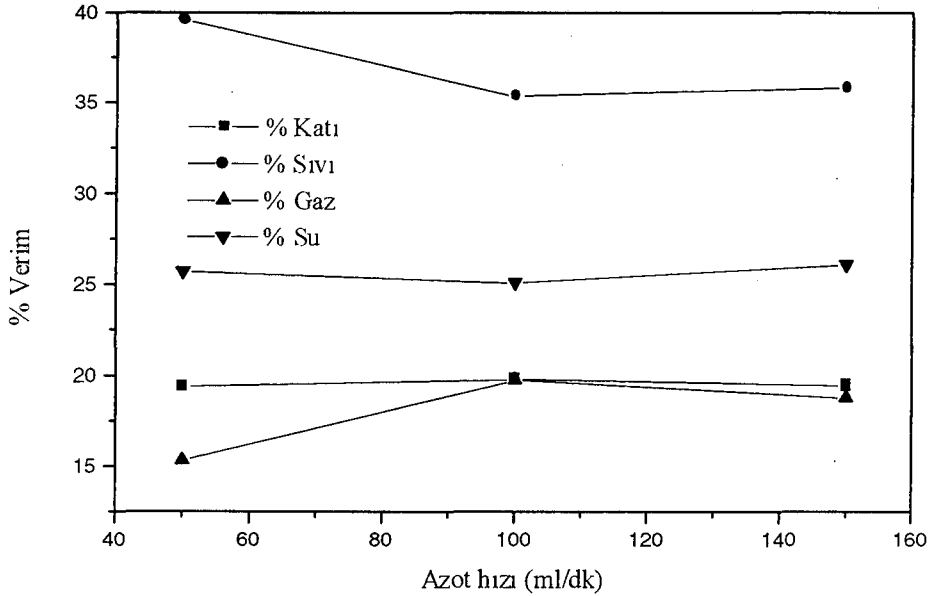
Çizelge 9.35. 100 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızlarında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı : 5 °C/dk Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.43	19.57	34.83	19.80	25.80
2	80.11	19.89	34.73	19.58	25.80
3	80.21	19.79	36.35	19.15	24.72
Ort.	80.25	19.75	35.30	19.51	25.44

Çizelge 9.36. 200 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızlarında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı : 5 °C/dk Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.43	19.57	37.11	15.36	27.96
2	80.43	19.57	34.51	20.12	25.80
3	80.34	19.66	39.13	16.18	25.52
Ort.	80.40	19.60	36.92	17.22	26.43

Farklı azot gazı akış hızlarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.10'de gösterilmiştir.



Şekil 9.10. Sabit yatak Heinze reaktörde 0.600-0.850 mm partikül boyutunda, 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında farklı azot hızlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar

Farklı azot gazı akış hızlarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar azot hızının ürün verimleri üzerine belirgin bir etkisinin olmadığını fakat sıvı ürün veriminin sürükleyici gaz artışı ile azaldığını göstermiştir.

#### 9.3.1.4. Isıtma hızının azot atmosferinde piroliz ürün verimlerine etkisi

Isıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisini incelemek amacıyla en yüksek sıvı veriminin elde edildiği azot akış hızında farklı ısıtma hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler 5, 20 ve 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında 500 °C son piroliz sıcaklığına 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı atmosferinde ısıtılmışlardır. Deney sonuçları Çizelge 9.37-9.39'de verilmiştir.

**Çizelge 9.37.** 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	80.76	19.24	39.81	15.14	25.80
2	80.43	19.57	39.16	15.47	25.80
3	80.69	19.31	37.89	16.60	26.20
Ort.	80.63	19.37	38.95	15.74	25.93

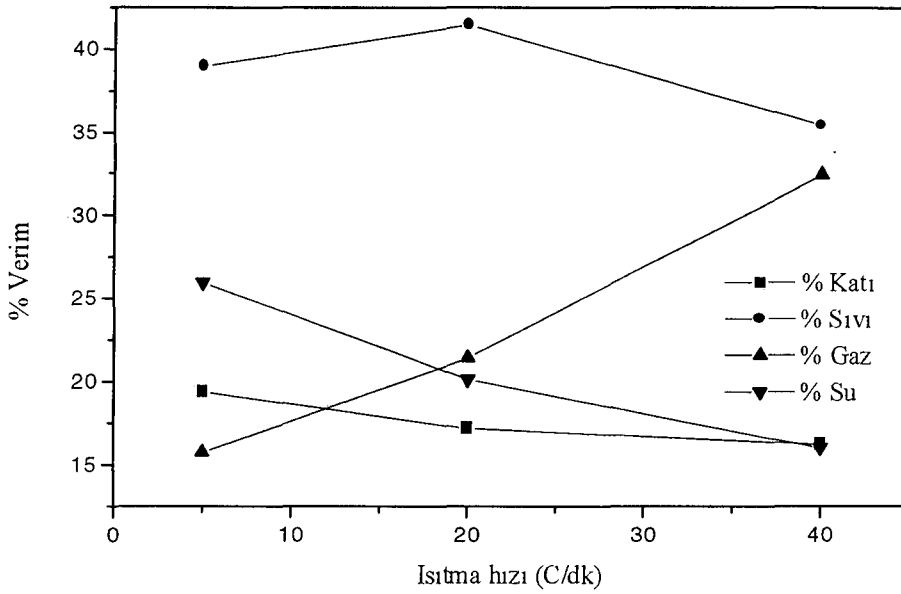
**Çizelge 9.38.** 20 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	82.43	17.57	40.83	20.85	20.74
2	83.20	16.80	42.25	22.38	18.86
3	82.87	17.13	41.16	20.96	20.74
Ort.	82.83	17.17	41.45	21.40	20.11

**Çizelge 9.39.** 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.71	16.29	37.62	27.12	18.98
2	83.94	16.06	32.82	34.38	16.74
3	83.71	16.29	35.83	35.61	12.28
Ort.	83.79	16.21	35.42	32.37	16.00

Farklı ısıtma hızlarında ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.11'da gösterilmiştir.



**Şekil 9.11.** Sabit yatak Heinze reaktörde 500 °C piroliz sıcaklığı, 0.600-0.850 mm partikül boyutu ve 50 ml dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında farklı ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları

Azot gazı ortamında farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 9.11'da gösterildiği gibidir. Farklı ısıtma hızlarında yapılan deneylerde ısıtma hızının artırılmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde artış olmuş katı ürün veriminde ise azalma gözlemlenmiştir. Sıvı ürün veriminde ise ısıtma hızının 20 °C dk<sup>-1</sup>'ya artırılmasıyla artış olmuş daha yüksek ısıtma hızlarında ise azalma gözlemlenmiştir.

### 9.3.1.5. Defne çekirdeği posasında gerçekleştirilen deney sonuçları

Defne çekirdeğinin Soxhlet ekstraktöründe 4 saat süre ile hekzan ekstraksiyonundan elde edilen posa ve bu posanın aynı şartlarda etanol ile ekstraksiyonundan elde edilen posa numunelerin ekstraksiyon verimleri ile elementel bileşimi ve ısı değerleri Çizelge 9.40'da, bu numuneler için 500 °C piroliz sıcaklığı, 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızı koşullarında yapılan piroliz deney sonuçları Çizelge 9.41'da verilmiştir.

Çizelge 9.40. Hekzan ve etanol posalarının elementel bileşimi ve ısı değerleri

Numune	Ekstraksiyon verimi (%)	Elementel bileşim (%)				Isıl değer (MJ/kg)
		C	H	N	O	
Defne çekirdeği	....	48.80	6.27	1.27	43.66	20.54
Defne posası (Hekzan)	22.80	43.28	6.47	1.42	48.83	15.19
Defne posası (Etanol)	10.48	42.64	6.32	1.27	49.77	14.60

Çizelge 9.41. Defne posası piroliz deney sonuçları

Numune	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C				
	Isıtma Hızı : 5 °C dk <sup>-1</sup>				
	Parçacık Boyutu: 0.850-1.250 mm Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
Defne posası (Hekzan)	76.88	23.12	25.01	24.34	27.54
Defne posası (Etanol)	76.55	23.45	19.76	28.40	28.39
Defne çekirdeği	80.59	19.41	39.57	15.31	25.69

Ham defne çekirdeği ve posaları için gerçekleştirilen deneylerde en yüksek piroliz dönüşümü ve sıvı ürün verimi ham defne numunesi için elde edilmiş defne çekirdeği posaları için ise bu oranların düştüğü görülmüştür. Posalar için elde edilen katı ürün verimi ise daha yüksektir.

### 9.3.2. Sabit yatak hızlı piroliz çalışmaları

Sabit yatak borusal reaktörde ısıtma hızının, partikül boyutunun, piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz akım hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkileri belirlenmiştir.

#### 9.3.2.1. Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Sabit yatak borusal reaktörde ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisini incelemek amacıyla farklı ısıtma hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla deneyler 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı ortamında 500 °C son piroliz sıcaklığına 50, 100, 300, 600 ve 800

$^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızlarında ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 9.42-9.46'de verilmiştir.

**Çizelge 9.42.**  $50\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ Parçacık Boyutu: $0.600-0.850\text{ mm}$ Sürükleyici Gaz Hızı: $50\text{ ml dk}^{-1}$				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	82.42	17.58	39.74	25.75	16.92
2	82.06	17.94	38.63	26.49	16.92
3	82.42	17.58	39.74	25.75	16.92
Ort.	82.30	17.70	39.37	26.00	16.92

**Çizelge 9.43.**  $100\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ Parçacık Boyutu: $0.600-0.850\text{ mm}$ Sürükleyici Gaz Hızı: $50\text{ ml dk}^{-1}$				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.90	16.10	40.47	28.33	15.08
2	83.53	16.47	44.15	24.28	15.08
3	83.16	16.84	40.47	27.59	15.08
Ort.	83.53	16.47	41.67	26.73	15.08

Çizelge 9.44. 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.16	16.84	41.57	26.49	15.08
2	83.53	16.47	43.78	24.65	15.08
3	84.63	15.37	42.31	27.23	15.08
Ort.	83.77	16.23	42.55	26.12	15.08

Çizelge 9.45. 600 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları

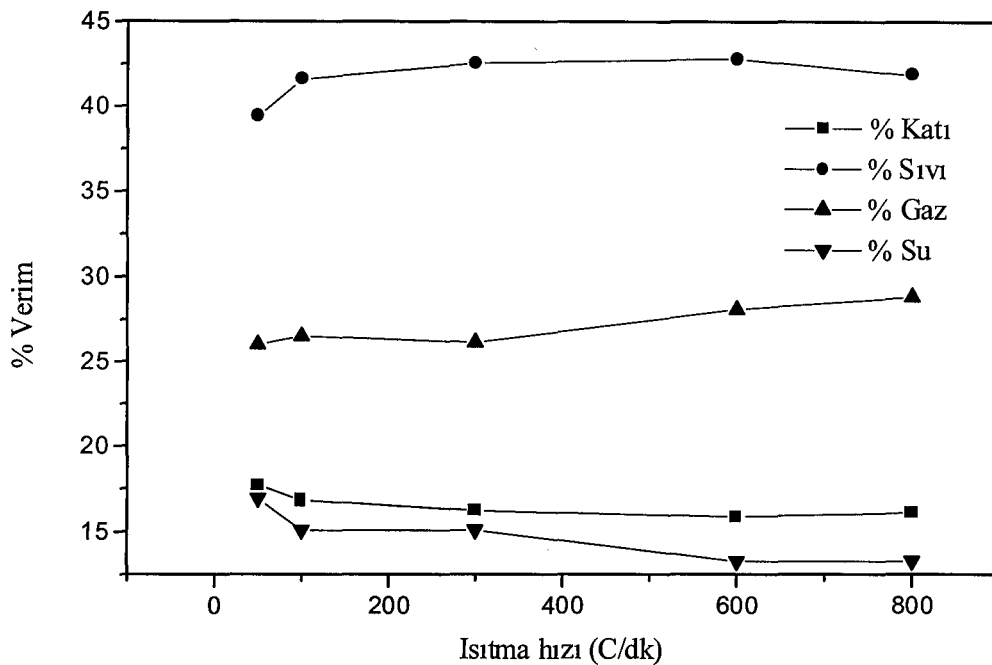
Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.90	16.10	43.41	27.23	13.25
2	84.26	15.74	43.41	27.59	132.5
3	84.26	15.74	41.57	29.43	13.25
Ort.	84.14	15.86	42.80	28.08	13.25

Çizelge 9.46. 800 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.90	16.10	41.57	29.07	13.25
2	83.90	16.10	43.41	27.23	13.25
3	83.90	16.10	40.47	30.17	13.25
Ort.	83.90	16.10	41.82	28.82	13.25



Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 9.12’de verilmiştir.



Şekil 9.12. Sabit yatak borusal reaktörde, 0.600-0.850 mm partikül boyutunda, 500 °C piroliz sıcaklığında, 50 ml dk<sup>-1</sup> azot hızında, farklı ısıtma hızlarında yapılan deney sonuçları

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.12’de görüldüğü gibidir. Şekilde görüldüğü gibi ısıtma hızlarının artırılmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz veriminde artış görülmüş, katı ürün veriminde azalma olmuştur. Sıvı verimi ise 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızından sonra belirgin bir artış göstermemiş daha yüksek ısıtma hızlarında ise verimde azalma olmuştur.

### 9.3.2.2. Partikül boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi

Partikül boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla, 0.225-0.425, 0.425-0.600, 0.600-0.850, 0.850-1.250, 1.250-1.80 mm partikül boyutundaki numuneler, 500 °C sıcaklık ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı atmosferinde 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla son piroliz sıcaklığına ısıtılmışlardır. Elde edilen deney sonuçları Çizelge 9.47-9.51’de verilmiştir.

Çizelge 9.47. 0.224-0.425 mm partikül boyutundaki numuneler için yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı :300 °C dk <sup>-1</sup> Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	84.63	15.37	43.05	32.01	9.57
2	84.63	15.37	43.78	27.59	13.25
3	85.00	15.00	44.15	31.27	9.57
4	84.63	15.37	42.68	30.54	11.41
Ort.	84.72	15.28	43.42	30.35	10.95

Çizelge 9.48. 0.425-0.600 mm partikül boyutundaki numuneler için yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı :300 °C dk <sup>-1</sup> Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	84.63	15.37	41.57	26.12	16.92
2	84.63	15.37	41.57	26.12	16.92
3	84.63	15.37	41.21	26.49	16.92
Ort.	84.63	15.37	41.45	26.24	16.92

Çizelge 9.49. 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı: 300 °C dk <sup>-1</sup> Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.16	16.84	41.57	26.49	15.08
2	83.53	16.47	43.78	24.65	15.08
3	84.63	15.37	42.31	27.23	15.08
Ort.	83.77	16.23	42.55	26.12	15.08

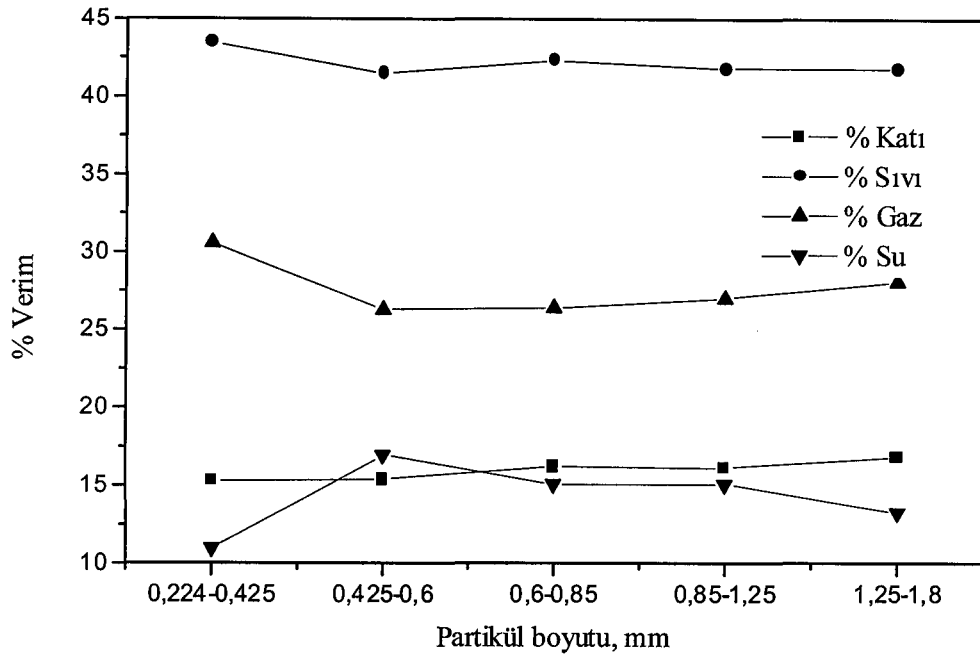
Çizelge 9.50. 0.850-1.250 mm partikül boyutundaki numuneler için yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı :300 °C dk <sup>-1</sup> Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.90	16.10	43.05	25.75	15.08
2	83.90	16.10	41.21	27.59	15.08
3	83.90	16.10	41.21	27.59	15.08
Ort.	83.90	16.10	41.82	26.98	15.08

Çizelge 9.51. 1.250-1.800 mm partikül boyutundaki numuneler için yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı : 300 °C dk <sup>-1</sup> Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.53	16.47	43.05	27.23	13.25
2	83.16	16.84	40.84	29.07	13.25
3	82.79	17.21	41.57	27.96	13.25
Ort.	83.16	16.84	41.82	28.09	13.25

Farklı partikül boyutuna sahip defne numuneleri için yapılan deney sonuçları Şekil 9.13'de gösterildiği gibidir. Yapılan çalışmalarda, partikül boyutunun artırılmasıyla katı ürün veriminde artış olmuş, sıvı ürün veriminde ise en yüksek değere 0.224-0.425 ve 0.600-0.850 mm partikül boyutuna sahip numunler için ulaşılmıştır.



Şekil 9.13. Sabit yatak borusal reaktörde, 500 °C piroliz sıcaklığında, 50 ml dk<sup>-1</sup> azot hızında ve 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında farklı partikül boyutundaki numuneler için yapılan deney sonuçları

### 9.3.2.3. Son piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi

Son piroliz sıcaklığının piroliz verimlerine etkisini incelemek amacıyla 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler, 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akış hızında ve 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C son piroliz sıcaklığına ısıtılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 9.52-9.56'de verilmiştir.

Çizelge 9.52. 400 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 300 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	76.91	23.09	36.06	27.59	13.25
2	77.27	22.73	37.53	26.49	13.25
Ort.	77.09	22.91	36.80	27.04	13.25

Çizelge 9.53. 500 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 300 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.16	16.84	41.57	26.49	15.08
2	83.53	16.47	43.78	24.65	15.08
3	84.63	15.37	42.31	27.23	15.08
Ort.	83.77	16.23	42.55	26.12	15.08

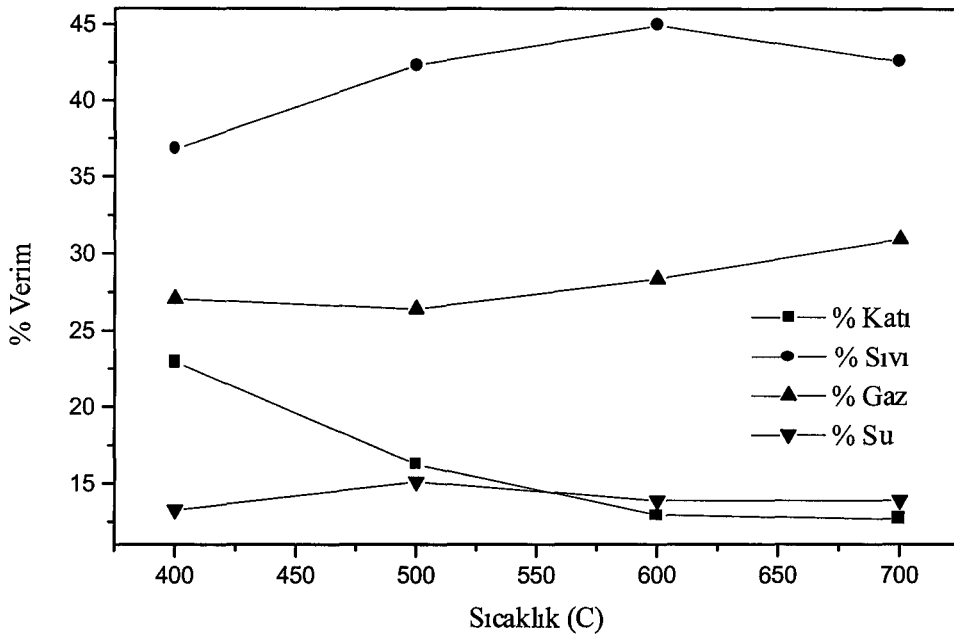
Çizelge 9.54. 600 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 300 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	87.21	12.79	43.41	30.54	13.25
2	87.21	12.79	46.73	25.39	15.08
3	86.84	13.16	44.52	29.07	13.25
Ort.	87.09	12.91	44.89	28.33	13.86

Çizelge 9.55. 700 °C piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları

Deney No	Isıtma Hızı : 300 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm Sürükleyici Gaz Hızı: 50 ml dk <sup>-1</sup>				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	87.21	12.79	40.84	33.11	13.25
2	87.21	12.79	43.78	30.17	13.25
3	87.58	12.42	43.05	29.43	15.08
Ort.	87.33	12.67	42.56	30.90	13.86

Son piroliz sıcaklığının piroliz verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 9.14’de verilmiştir.



Şekil 9.14. Sabit yatak borsal reaktörde 0.600-0.850 mm partikül boyutu, 50 ml dk<sup>-1</sup> azot akış hızında, 300 °C<sup>-1</sup>dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan deney sonuçları

Farklı son piroliz sıcaklıkları için yapılan deney sonuçları Şekil 9.14’de gösterildiği gibidir. Piroliz sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye çıkarılmasıyla piroliz veriminde belirgin bir artış olmuş katı ürün veriminde ise azalma görülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimine ise 600 °C son piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır.

#### 9.3.2.4. Sürükleyici gaz hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Borsal reaktörde yapılan hızlı piroliz deneylerinin en son aşamasında sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında 50, 100 ve 150 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı atmosferinde 500 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 9.56-9.58’de verilmiştir.

Çizelge 9.56. 50 ml dk<sup>-1</sup> sürükleyici gaz akış hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı: 300 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.16	16.84	41.57	26.49	15.08
2	83.53	16.47	43.78	24.65	15.08
3	84.63	15.37	42.31	27.23	15.08
Ort.	83.77	16.23	42.55	26.12	15.08

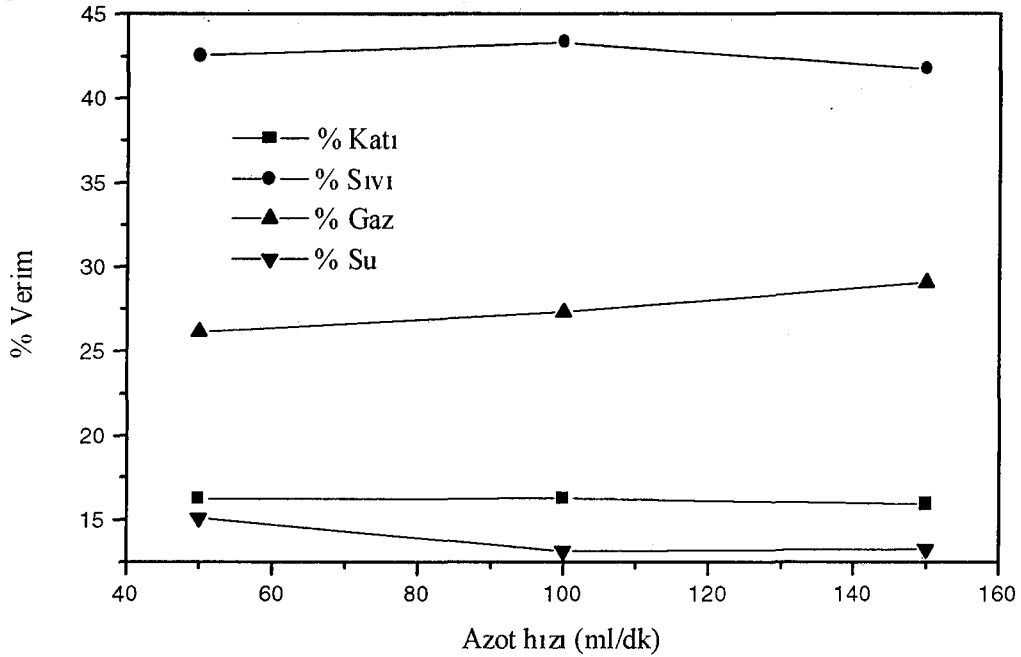
Çizelge 9.57. 100 ml dk<sup>-1</sup> sürükleyici gaz akış hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı : 300 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu : 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.90	16.10	43.41	27.23	13.25
2	83.53	16.47	43.05	27.23	13.25
Ort.	83.72	16.28	43.23	27.23	13.25

Çizelge 9.58. 150 ml dk<sup>-1</sup> sürükleyici gaz akış hızında yapılan deney sonuçları

Deney No	Piroliz Sıcaklığı : 500 °C Isıtma Hızı : 300 °C dk <sup>-1</sup> Parçacık Boyutu: 0.600-0.850 mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)
1	83.90	16.10	40.84	29.80	13.25
2	84.26	15.74	42.68	28.33	13.25
Ort.	84.08	15.92	41.76	29.06	13.25

Farklı azot gazı akış hızlarında elde edilen deney sonuçları Şekil 9.15'de gösterilmiştir.



Şekil 9.15. Sabit yatak borusal reaktörde 0.600-0.850 mm partikül boyutunda, 500 °C piroliz sıcaklığında, 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında ve farklı azot akış hızlarında yapılan deney sonuçları

Farklı azot gazı hızlarında yapılan deney sonuçları Şekil 9.15'de görüldüğü gibidir. Yapılan çalışmada en yüksek sıvı verimi 100 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı hızında elde edilmiş azot hızının artırılmasıyla verimde düşme görülmüştür, piroliz dönüşüm veriminde ise belirgin bir yükselme olmamıştır.

### 9.3.3. Sürekli akım hızlı piroliz sonuçları

Sabit yatak yavaş ve hızlı piroliz çalışmalarından elde edilen bilgilerin doğrultusunda sürekli akım hareketli yatak reaktöründe öncelikle 1.250-1.800 mm, 0.600-0.850 mm ve <0.600 mm partikül boyutundaki numunelerin 150 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı akımı altında 500 °C sıcaklığındaki reaktör ortamına yaklaşık 100 g dk<sup>-1</sup> hızla beslenmesi sonucunda gerçekleşen piroliz dönüşümleri Çizelge 9.59'da verilmiştir.



Çizelge 9.59. Sürekli akım reaktöründe yapılan deney sonuçları

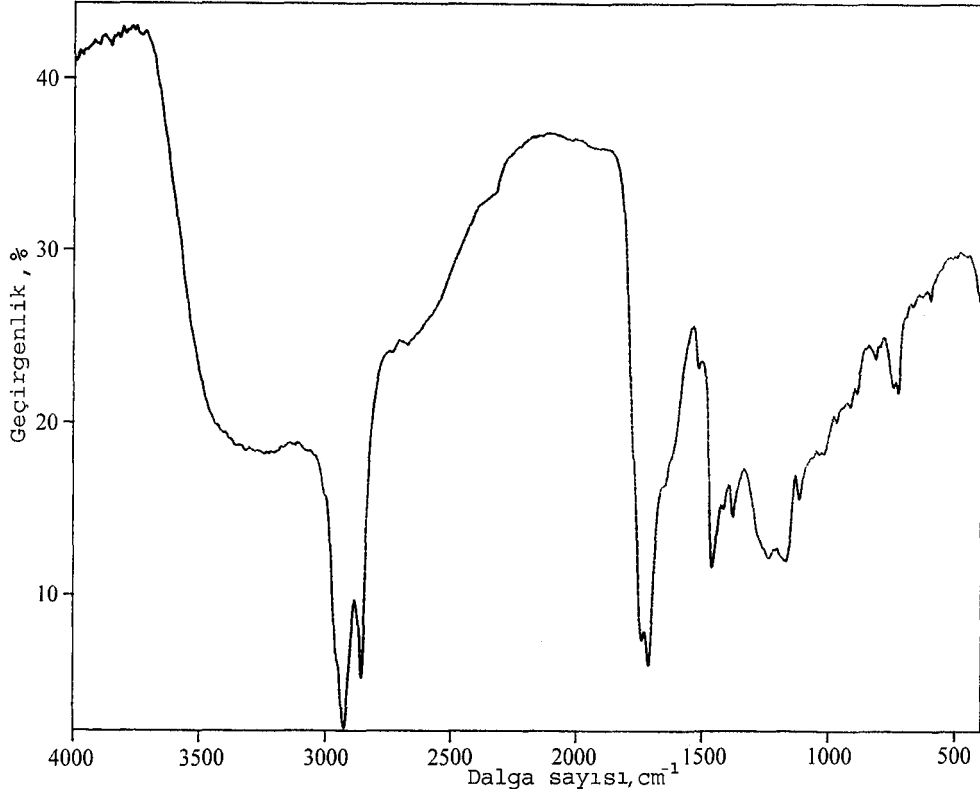
Dp (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1.250-1.800	23.15	76.85	20.62	2.53
0.600-0.850	28.52	71.48	23.57	4.95
<0.600	---			

Sürekli akım piroliz çalışmalarına <0.600 mm parçacık boyutundaki numuneler ile başlanmıştır. Bu boyutta yürütülen deneyde defne çekirdeklerinin reaktör içinde bloke olarak madde akışına engel olmaları sonucunda reaktörün çalışması mümkün olmamıştır. Bu durumda daha büyük parçacık boyutlu numuneler ile yürütülen çalışmalarda reaktör içinde sürekli bir besleme akışı sağlanabilmiştir. Ancak elde edilen dönüşüm verimleri laboratuvar ölçekli sabit yatak reaktöründe elde edilen verimden daha düşük bir seviyede gerçekleşmiştir. Deney sonucunda elde edilen katı ürün incelendiğinde numunenin tam olarak ısıl dönüşümünü uğramadığı görülmüştür.

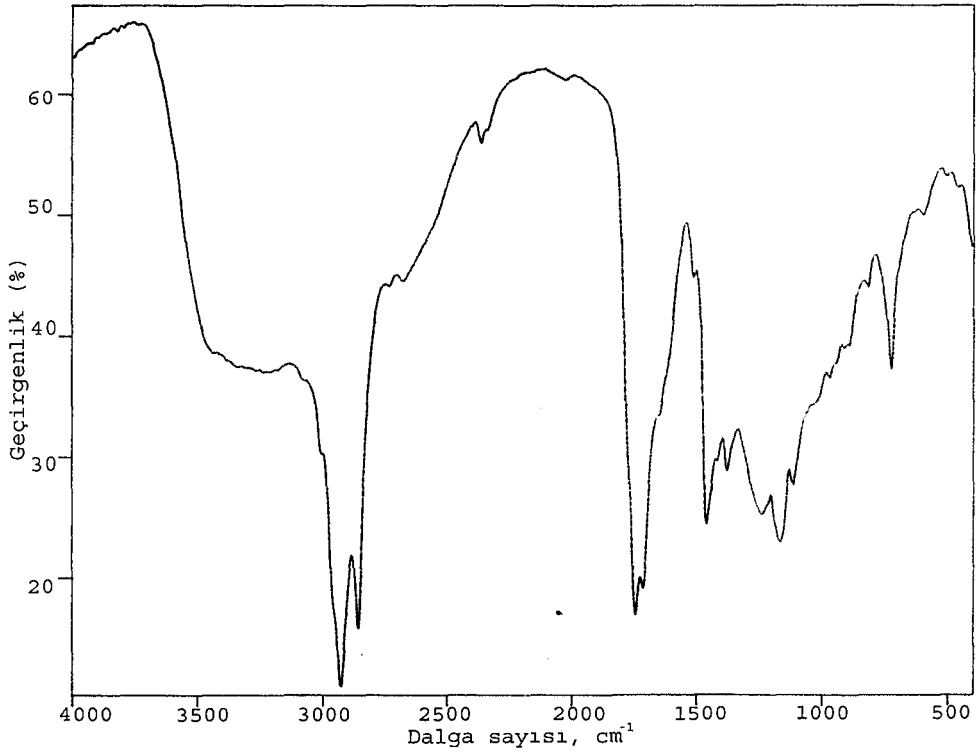
#### 9.4. Piroliz Sıvı ve Katı Ürünlerinin Analizi

##### 9.4.1. Piroliz sıvı ürünü IR spektrumu

Sabit yatak Heinze reaktör ve sabit yatak borusal reaktörde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sıvı ürünün yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla alınan IR spektrumları Şekil 9.16 ve Şekil 9.17’de verilmiştir.



Şekil 9.16. Yavaş piroliz katranı IR spektrumu



Şekil 9.17. Hızlı piroliz katranı IR spektrumu

#### 9.4.2. Piroliz sıvı ve katı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Defne çekirdeği pirolizinde maksimum sıvı ürünün elde edildiği koşullarda sabit yatak Heinze reaktör ve sabit yatak borusal reaktörde elde edilen katı ve sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları Çizelge 9.59’de verilmiştir.

**Çizelge 9.60.** Yavaş ve hızlı piroliz katı ve sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Yavaş piroliz		Hızlı piroliz	
	Katı ürün	Sıvı ürün	Katı ürün	Sıvı ürün
C	79.27	74.56	76.04	71.84
H	2.50	9.68	2.44	10.15
N	2.80	1.76	3.14	1.03
O	15.43	14.00	18.38	16.98
H/C	0.38	1.55	0.38	1.68
Isıl değer (MJ/kg)	27.68	35.25	25.99	34.45

Defne numunelerinin hekzan ve etanol ile ekstrakte edilmesiyle oluşan defne posaları için yavaş piroliz koşullarında gerçekleştirilen deneyler ile sonucu elde edilen katı ve sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları Çizelge 9.60’da verilmiştir.

**Çizelge 9.61.** Defne posası piroliz katı ve sıvı ürünleri elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen (%)	Defne çekirdeği		Hekzan posası		Etanol posası	
	Katı ürün	Sıvı ürün	Katı ürün	Sıvı ürün	Katı ürün	Sıvı ürün
C	79.27	74.56	61.39	66.28	74.857	63.14
H	2.50	9.68	1.88	8.04	2.32	7.33
N	2.80	1.76	2.35	1.68	2.92	2.12
O	15.43	14.00	34.38	24.0	19.90	27.41
H/C	0.38	1.55	0.38	1.45	0.37	1.38
Isıl değer (MJ/kg)	27.68	35.25	17.44	28.81	25.16	26.32

#### 9.4.3. Yavaş ve hızlı piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Piroliz işlemi sonunda elde edilen sıvı ürünlerin kromatografik analizlerinin yapılması amacıyla yavaş ve hızlı piroliz şartlarında elde edilen sıvı ürünler sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Yavaş ve hızlı piroliz sıvı ürünleri için sütun kromatografisinde elde edilen sonuçlar Çizelge 9.61'da verilmiştir.

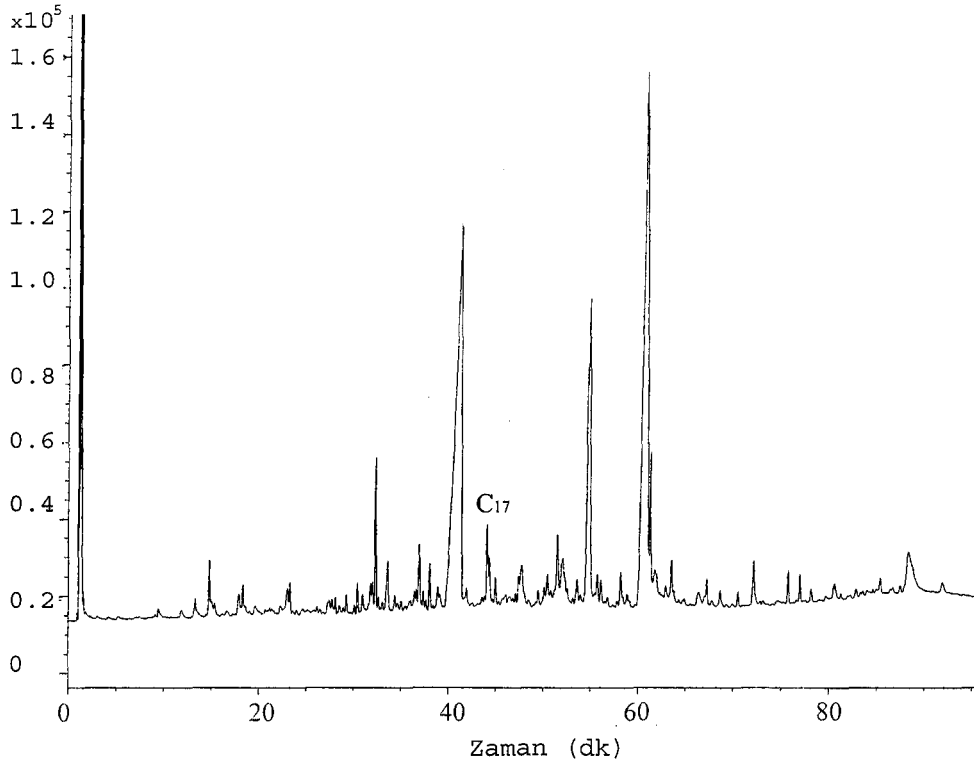
Çizelge 9. 62. Sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçları

	Yavaş piroliz katranı (%)	Hızlı piroliz katranı (%)
Asfalten	24	28
n-pentan çözünürü	76	74
n-pentan eluatu	51	4
Toluen eluatu	26	13
Metanol eluatu	23	83

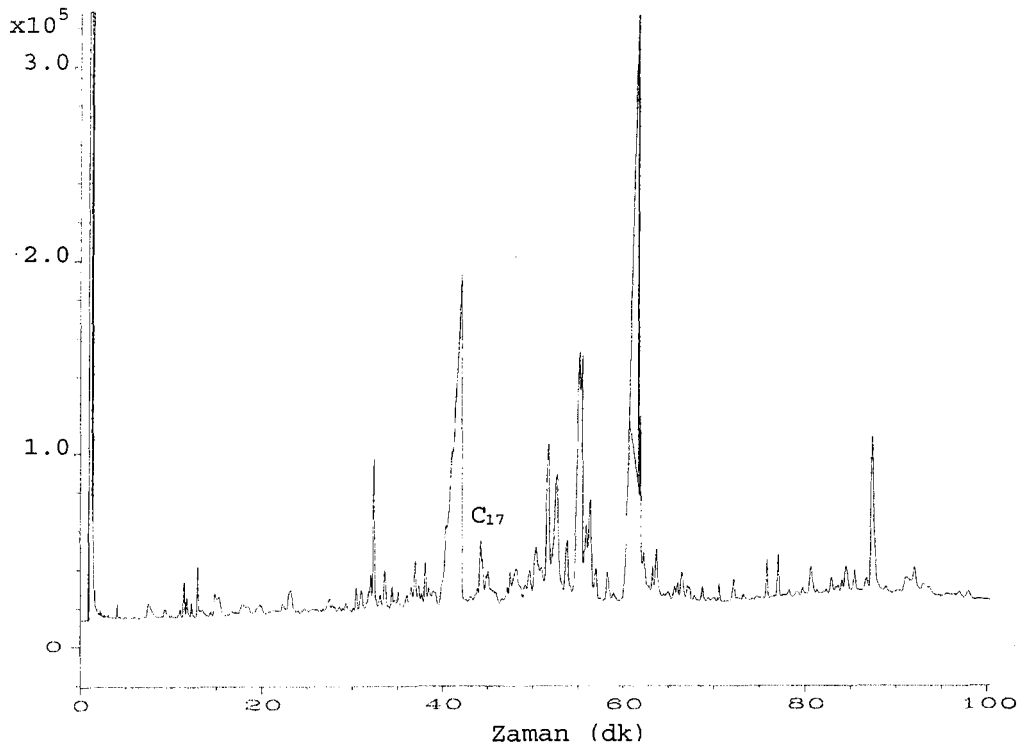
#### 9.4.4. Sıvı ürünlerin n-pentan çözünürünün gaz kromatogramı

Yavaş ve hızlı piroliz çalışması sonunda elde edilen sıvı ürünlerin karbon sayısı dağılımlarını belirlemek amacıyla sıvı ürünlerin n-pentanda çözünen kısımlarının elde edilen gaz kromatogramları Şekil 9.18 ve Şekil 9.19'da verilmiştir.

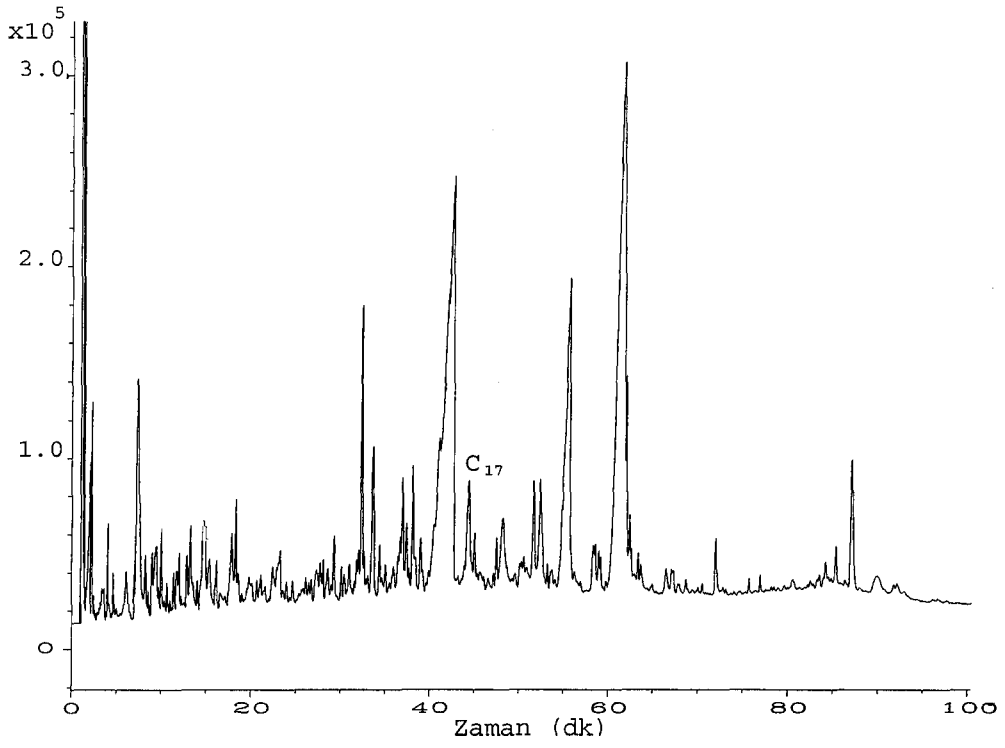
Hekzan ve etanol ile ekstrakte edilen defne numunelerinin en yüksek sıvı verimine ulaşılan koşullarda yapılan yavaş piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramları Şekil 9.20 ve Şekil 9.21'de verilmiştir.



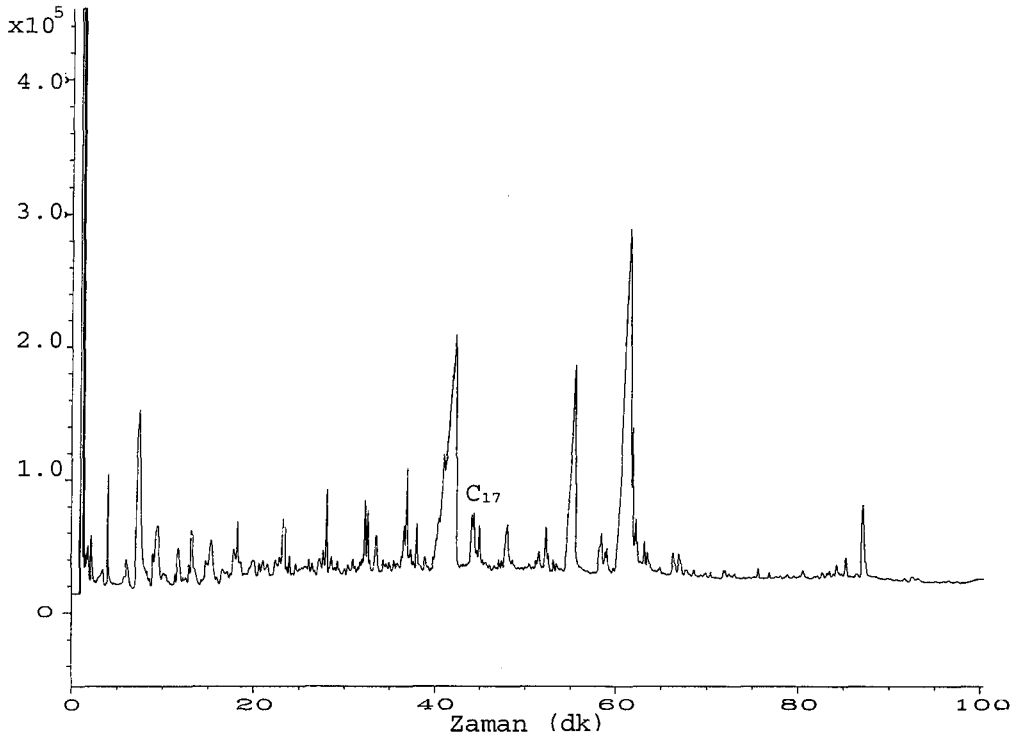
Şekil 9.18. Yavaş piroliz sıvı ürünün n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı



Şekil 9.19. Hızlı piroliz katranının n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı

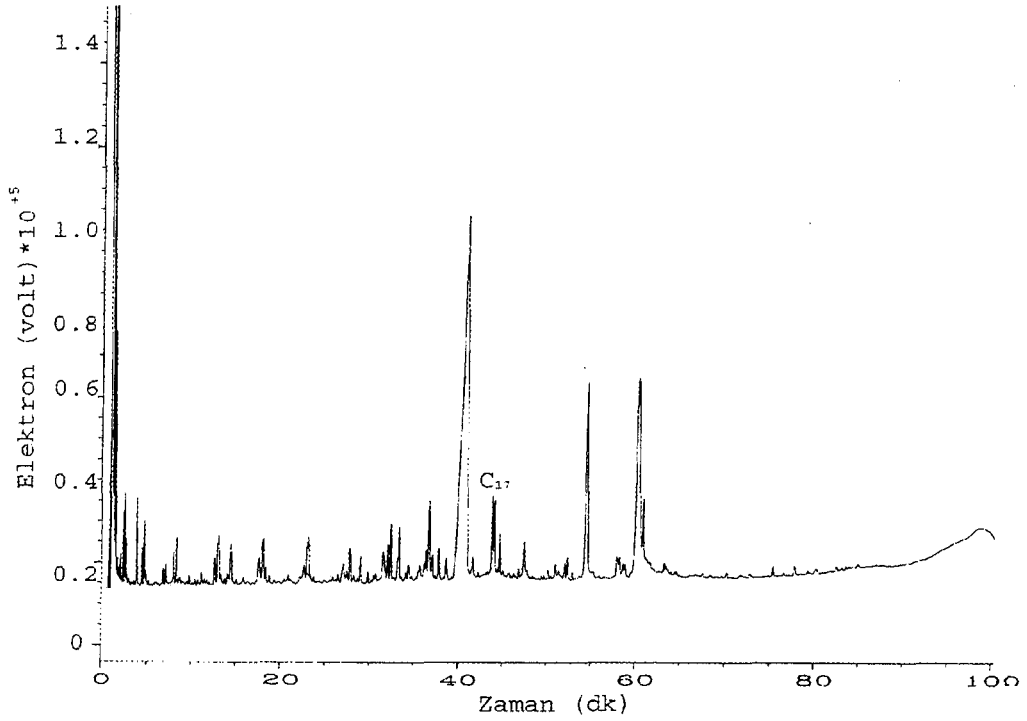


Şekil 9.20. Hekzan posası yavaş piroliz sıvı ürünü n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı



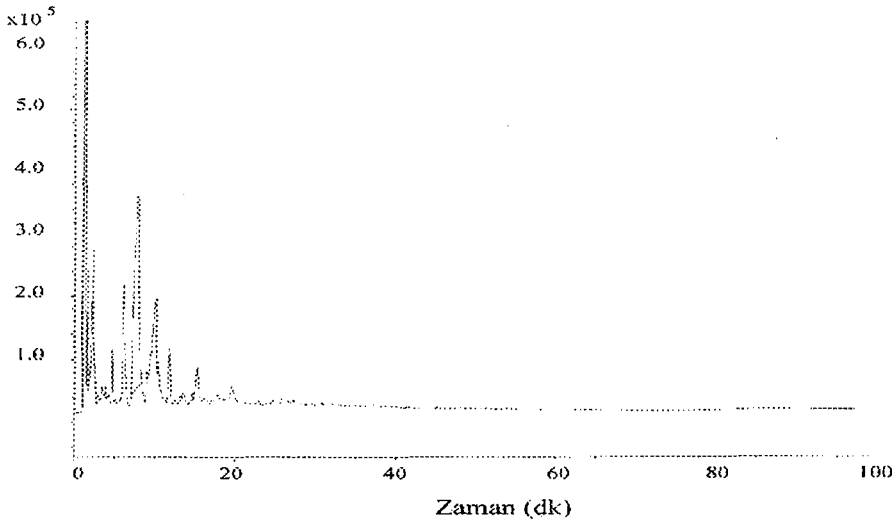
Şekil 9.21. Etanol posası yavaş piroliz sıvı ürünü n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı

Benzetim distilasyonunda distile edilen yavaş piroliz katranının n-pentan fraksiyonu Şekil 9.22'de verilmiştir.



Şekil 9.22. Benzetim distilasyonunda elde edilen distilatın n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı

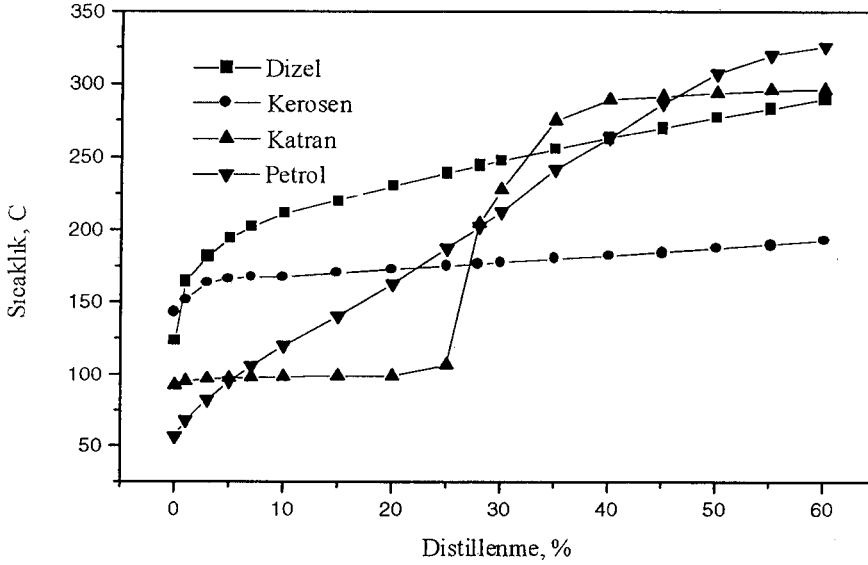
Yavaş piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün su fazının DCM ekstraksiyonu gaz kromatogramı Şekil 23'de verilmiştir.



Şekil 9.23. Su fazı n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı

#### 9.4.5. Sıvı ürünün benzetimli distilasyonu

Yavaş piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünü günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan yakıtlara ile karşılaştırmak için elde edilen ham piroliz katranı, petrol, dizel ve kerosenin elde edilen ASTM D-86 benzetimli distilasyon eğrileri Şekil 9.24'da verilmiştir.



Şekil 9.24. Benzetimli distillenme eğrileri

#### 9.4.6. Piroliz sıvı ürünü özelliklerinin standart değerlerle karşılaştırılması

Yavaş piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün belirlenen çeşitli fizikokimyasal özellikleri, dizel ve biyodizel ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 9.62'de verilmiştir.

Çizelge 9.63. Sıvı ürün, dizel ve biyodizel için bazı yakıt özellikleri

Yakıt özellikleri	Dizel	Biyodizel	Kalyak	Sıvı ürün
Yakıt bileşimi	C <sub>10</sub> -C <sub>21</sub> HC	C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub> FAME	.....	C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub>
Alt ısı değeri, MJ kg <sup>-1</sup>	43.10	37.13	41.84	33.08
Kin. Viskosite, (cm <sup>2</sup> /s) 40 °C	1.3-4.1	1.9-6.0	54	13.03
Yoğunluk, kg/l, 15 °C	0.849	0.879	0.950	1.025
C, %	87	77	87	75
H, %	13	12	12	10
O, %	0	11	.....	14
S, %	Max. 0.05	0.0-0.0024	Max. 1.0	---
Parlama noktası, °C, Min.	60-80	100-170	55	38



## 10. SONUÇ TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Endüstrinin gelişmesi, nüfusun artmasıyla gün geçtikçe artan enerji talebi ve bu talebin karşılanması amacıyla kullanılan geleneksel enerji kaynaklarının neden olduğu olumsuz çevresel etkiler nedeniyle yeni enerji kaynaklarının bulunması ve kullanıma geçirilmesi amacıyla araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Yeni ve yenilebilir enerji kaynakları, herhangi bir çevresel etkiye sebep olmaması, geniş bir alanda farklı şekillerde bol miktarda bulunabilmesi nedeniyle enerji üretiminde üzerinde önemle durulan konulardan biridir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan biyokütleden farklı metotlarla enerji üretilebilmektedir. Biyokütleden termokimyasal yöntemler ile yakıt üretim metotları arasında yer alan piroliz uygulama kolaylığı ile katı, sıvı ve gaz ürünlerin üretilmesine imkan vermesi nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir.

Piroliz, daha çok katı hidrokarbon kaynaklarından sıvı yakıt üretmek amacıyla kullanılan bir metottur. Uzun yıllardan beri yapılan çalışmalarla elde edilen sıvı ürünün kalitesi ve verimi arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu amaçla reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı gibi piroliz parametrelerinin ürün dağılımı ve verimi üzerine etkileri incelenmiş, farklı piroliz teknolojileri uygulanarak yüksek verimde ve kalitede sıvı ürünün elde edilebileceği optimum şartlar belirlenmeye çalışmıştır.

Yapılan bu çalışmada, yavaş ve hızlı piroliz teknikleriyle deneyler gerçekleştirilmiş ve maksimum sıvı veriminin elde edildiği piroliz parametreleri belirlenmeye çalışmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, piroliz atmosferinde yavaş piroliz deneyleri gerçekleştirilerek maksimum sıvı ürünün elde edilen reaktör sıcaklığı ve partikül boyutunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Farklı partikül boyutu ve piroliz sıcaklığında yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı verimine, 500 °C son piroliz sıcaklığında % 30.01 olarak  $D_p < 0.224$  mm partikül boyutundaki numuneler için ulaşılmıştır. Sıcaklığın artırılması ile elde edilen sıvı ürünün miktarında düşüş gözlenmiştir. Fakat büyük partikül boyutuna sahip numunelerde sıvı verimi sıcaklığın artmasıyla birlikte artış göstermiştir.

Isıtma hızının ürün verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla 500 °C son piroliz sıcaklığında farklı değerlerde yapılan çalışmalarda ısıtma hızının 5 °C dk<sup>-1</sup>'den 15 °C dk<sup>-1</sup>'e çıkarılmasıyla sıvı ürün verimi % 28.74'den % 33.54'e yükselmiş, en yüksek verim ise 20 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında % 34.22 ve 30 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında ise % 34.30 olarak elde edilmiştir. Isıtma hızının artırılmasıyla sıvı ürün veriminde düşme gözlemlenmiştir.

Sürükleyici gaz hızı piroliz işlemi ile elde edilen ürün verimleri üzerine etki eden diğer bir parametredir. Yavaş piroliz şartlarında gerçekleştirilen deneylerde, azot gazı atmosferinde elde edilen sıvı ürün veriminin piroliz atmosferinde elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Son piroliz sıcaklığının 500 °C olduğu koşullarda 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için yapılan deneylerde piroliz atmosferinde % 28.74 olarak elde edilen sıvı ürün verimi 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı atmosferinde %39.48'e yükselmiştir. Fakat sürükleyici gaz hızının artırılmasıyla piroliz buharlarının treplerde tutulma süresinin azalmasından dolayı, yoğunlaşma için yeterince zaman sağlanmamış, bunun sonucunda ise sıvı ürün veriminde düşüş görülmüştür.

Sürükleyici gaz akış hızı ve ısıtma hızının birlikte ürün dağılımı üzerine etkisini görebilmek amacıyla yapılan çalışmada ise sıvı ürün verimi, yavaş piroliz şartlarında ulaşılan en yüksek değeri % 41.45'e 20 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı hızında ulaşmıştır. Yine, en düşük char verimi, % 16.21, ve en yüksek gaz ürün verimine, % 32.42, ise 40 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ve 50 ml dk<sup>-1</sup> azot gazı hızında ulaşılmıştır.

Diğer bir piroliz teknolojisi olan hızlı piroliz metoduyla yapılan çalışmalarda, yine piroliz parametrelerinin ürün dağılımı üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Öncelikle optimum piroliz hızını belirlemek için yapılan çalışmada en yüksek sıvı verimlerine % 42.55 ve % 42.80'e 300 ve 600 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarıyla ulaşılmıştır. Bundan sonra yapılan çalışmalar 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında yürütülmüştür.

Hızlı piroliz şartlarında partikül boyutunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada en yüksek sıvı verimine yavaş piroliz şartlarında olduğu gibi küçük partikül boyutundaki numuneler için ulaşılmıştır. En yüksek sıvı verimine 500 °C son piroliz sıcaklığında 0.224-0.425 mm partikül boyutundaki numuneler

için % 43.42 ve 0.600-0.850 mm partikül boyutundaki numuneler için % 42.31 olarak ulaşılmıştır.

Yavaş piroliz şartlarında, en yüksek sıvı veriminin elde edildiği son piroliz sıcaklığı 500 °C olarak belirlenirken, hızlı piroliz şartlarında 600 °C olarak belirlenmiştir. 300 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında gerçekleştirilen deneylerde % 44.89 sıvı verimine ulaşılmıştır.

Sürükleyici gaz hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda ise genel olarak azot hızının ürün verimleri üzerine etkinin olmadığı görülse de en yüksek verim 100 ml dk<sup>-1</sup> azot hızında % 43.23 olarak belirlenmiştir.

Sabit yatak reaktörlerinde gerçekleştirilen çalışmalarda, ısıtma hızı ve son piroliz sıcaklığının ürün verimleri üzerine daha etkili olduğu görülmüştür. Genel olarak en yüksek sıvı verimi 500 °C reaktör sıcaklığında elde edilmiştir. Bununla birlikte yavaş piroliz deneylerinde azot gazı atmosferinde sıvı veriminde belirgin bir artış olmuş, hızlı piroliz şartlarında ise çok fazla etkili olmamıştır.

Sabit yatak reaktörlerinden elde edilen verilerden hareketle sürekli akım hareketli yatak reaktöründe yürütülen çalışmalardan çalışılacak partikül boyutunun 0.600 mm'den büyük olmasının gerektiği, reaktörde kalış süresinin 20 s'den daha fazla olacak şekilde hareketli yatak tasarımının iyileştirilmesi gerektiği elde edilen düşük piroliz dönüşümlerinden anlaşılmaktadır. Sürekli akım reaktöründe elde edilen düşük dönüşümün öncelikle partiküllerin uniform olarak dönüşüm sıcaklığına ulaşmadan reaktör ortamından ayrılmasının bir sonucu olarak ortaya çıktığı, reaktörü terk eden akımdaki partiküllerin fiziksel olarak incelenmesinden anlaşılmıştır.

Piroliz parametrelerinin ürün dağılımı üzerine etkisinin yani sıra biyokütle bileşiminin etkisini belirlemek amacıyla da çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla defne çekirdeği, defne çekirdeği hekzan ve etanol posası üzerine gerçekleştirilen deneylerde en yüksek sıvı verimi ve piroliz dönüşümü % 39.57 ve % 80.59 olarak defne çekirdeği için elde edilmiştir. Hekzan ve etanol posaları için ise sıvı verimi % 25.01 ve % 19.76'ya düşmüştür. Bununla birlikte posalar için elde edilen char, gaz ve su verimi oranları da defne çekirdeği için elde edilen değerlerden daha

yüksektir. Bu sonuçlar hammaddenin yapısında bulunan yağ oranının, piroliz işlemi üzerine etkisini göstermektedir.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün günümüzde kullanılan sıvı yakıtlara uygunluğunu belirleyebilmek amacıyla bazı analizler yapılmıştır.

Hızlı ve yavaş piroliz ile elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla IR spektrumları alınmıştır. Her iki sıvı ürünün IR spektrumları incelendiğinde hemen hemen aynı fonksiyonel grupları içerdikleri görülmüştür. Spektrumlarda, 3600 ve 3050  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen titreşim bandı fenol ve alkollerin varlığını göstermektedir. 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki C-H titreşim bandı ve 1475-1350  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki deformasyon titreşimi alkanların varlığını göstermektedir. 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki C=O titreşim bantlı absorbans ketonların ve aldehitlerin varlığını göstermektedir. 1650-1580  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen pik alkenlerin yapısında bulunan C=C titreşim bandının varlığını göstermektedir. Birincil, ikincil ve üçüncül alkollerin, fenollerin, eterlerin ve esterlerin varlığından kaynaklanan 1300-950  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen üst üste kesişen pikler C-O ve O-H titreşiminden kaynaklanmaktadır. 900-650  $\text{cm}^{-1}$  arasında görünen absorbans pikleri tekli polisiklik ve aromatik grupları göstermektedir.

Piroliz işleminde kullanılan teknolojiye bağlı olarak elde edilen sıvı ürünün elementel bileşimi ve ısı değeri ile fonksiyonel gruplar arasında kantitatif farklılıklar görülmektedir. Elde edilen sıvı ürünler karşılaştırıldığında, H/C oranı hızlı piroliz katranı için daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada elde edilen yavaş piroliz sıvı ürünü karbon ve oksijen oranı % 74.56 ve % 14.00 iken hızlı piroliz sıvısında bu oran % 71.84 ve % 16.98'dir. Isıl değerlerine bakıldığında ise yavaş piroliz sıvısı 35.25 MJ/kg ısı değere sahipken hızlı piroliz sıvısı 34.45 MJ/kg'lük ısı değere sahiptir. Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında her iki sıvı ürün için n-pentanda çözünen ve çözünmeyen kısmın oranları birbirine yakındır. Fonksiyonel gruplar incelendiğinde n-pentan eluatı yavaş piroliz sıvısı için daha yüksekken polar fraksiyonu içeren metanol eluatı hızlı piroliz için daha yüksektir. Aromatik gruplar ise literatürde belirtildiği gibi yavaş piroliz sıvısı için daha yüksektir.

Defne çekirdeği, hekzan ve etanol posalarından elde edilen piroliz ürünlerinin elementel analiz sonuçları karşılaştırıldığında defne çekirdeği katı ve sıvı ürününün posalardan elde edilenlerden daha yüksek H/C oranına ve ısıl değere sahip olduğu görülmektedir. Karbon oranı sıvı ve katı ürünlerde posalar için elde edilen değerlerden daha yüksektir.

Sıvı ürünlerin gaz kromatogramı analizlerinden piroliz katranını karbon dağılımının C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> arasında olduğu görülmüştür. Benzetimli distilasyon eğrileri dikkate alındığında piroliz katranı kaynama noktası dağılımının, ham petrol ve petrol ürünlerinin kaynama noktası dağılımlarıyla benzerlik içinde olduğu görülmüştür.

Piroliz katranının fizikokimyasal özellikleri dizel, biyodizel ve kalorifer yakıtının özellikleriyle karşılaştırıldığında ısıl değrinin % 25 daha düşük olduğu, parlama noktasının oldukça düşük olduğu, viskozitesinin kalorifer yakıtı değerine daha yakın olduğu belirlenmiştir. Piroliz katranının asidik karakterli olduğu yapılan pH ölçümünden tespit edilmiştir.

Sonuç olarak defne çekirdeğinden termokimyasal dönüşüm yöntemi kullanılarak yenilenebilir sıvı yakıt eldesinin mümkün olduğu, elde edilen sıvı ürünün ek bir dönüşüme ihtiyaç göstermeden enerji üretiminde yakıt olarak kullanılabilme potansiyelinin yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte uzun süreli depolama ve yakma sistemlerindeki performansının belirlenmesi gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

1. İnan, D., *Günlük Enerjiler ve Verimlilik*, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, 257-266, Ankara (2000)
2. Kuleli, Ö. ve Yener, C., *Enerji Teknolojileri Araştırma Geliştirme Çalışmaları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, sayfa.118, Ankara (1990)
3. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *1998 Enerji Raporu*, Ankara (2000)
4. Noyan, Ö. F., *Türkiye’de enerj-çevre sorununun ve nükleer alternatifin enerji ekonomisindeki yeri*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Cilt II, 197-207, Ankara (2000)
5. Gençoğlu, M. T. ve Cebeci, M., *Türkiye’nin Enerji Kaynakları Arasında Güneş Enerjisinin Yeri ve Önemi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Cilt II, 63-73, Ankara (2000)
6. *Türkiye’de Jeotermal Enerji*, [www.mta.gov.tr/enerji/jeotermal](http://www.mta.gov.tr/enerji/jeotermal)
7. Paish, O., *Small hydro power: technology and current status*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 1-20 (2002)
8. Kadiroğlu, O. K. ve Sökmen, C. N., *Nükleer enerji ile elektrik üretimi*, Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı. 319 (1994)
9. Altın, V., *Nükleer enerji*, Bilim ve Teknik Dergisi (2002)
10. Terzi, Ü. K., Güney, İ. ve Oğuz, Y., *Biyomass enerjisinin incelenmesi ve bir uygulama çalışması: İstanbul-Hekimbaşı çöp toplama merkezi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Cilt II, 173-184, Ankara (2000)
11. Encinar, J. M., Gonzalez, J. F. ve Gonzalez, J., *Fixed-bed pyrolysis of Cynara cardunculus L. Product yields and composition*, Fuel Energy Processes, **68**, 209-222 (2000)
12. Acaroğlu, M. ve Ültanır M. Ö., *Türkiye’de biyokütle (biomas) enerji potansiyeli ve değerlendirmesi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Cilt II, 161-172, Ankara (2000)
13. Yakar, N. ve Bilge, E., *Genel Botanik*, İstanbul (1987)

## KAYNAKLAR (DEVAM)

14. Wereko-Brobby, C. Y. ve Hagan, E. B., *Biomass conversion and technology*, John Wiley, Sussex (1996)
15. Eoff, K. M. ve Smith, W. H., *Solid fuels*, Biomass Handbook, Gordon And Breach Science Publisher, Amsterdam (1989)
16. Stouth, B. A., *Biomass Energy Profiles*, FAO Agricultural Services (1983)
17. Şölenler, M., *Ayçiçek ekstraksiyon küspesinin pirolizi*, Osmangazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Eskişehir (1997)
18. Strehler, A. ve Stützele, W., *Biomass residues*, Biomass-Regenerable Energy, John Wiley Sons (1987)
19. Pimental, D., *Review article biomass energy*, Solar Energy, **30**, 1-131 (1983)
20. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. 11, J. Wiley Publication, New York (1984)
21. McKendry, P., *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*, Bioresource Technology, **83**, 55-63 (2002)
22. Bridgwater, A. V. ve Grassi, G., *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, Elsevier Applied Science (London)
23. Demirbaş, A., *Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass*, Energy Conversion and Management, **41**, 633-646 (2000)
24. Maggi, R. ve Delmon, B., *Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass*, Fuel, **73**, 671-677 (1994)
25. Meier, D. ve Faix, O., *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials -a review*, Bioresource Technology, **68**, 71-77 (1999)
26. Bridgwater, A. V., *Principles and practise of biomass fast pyrolysis processes for liquids*, Journal of Ana. and App. Pyrolysis, **51**, 3-22 (1999)
27. Bridgwater, A. V., Meier, D. ve Radlein, D., *An overview of fast pyrolysis of biomass*, Organic Geochemistry, **30**, 1479-1493 (1999)
28. Raveendran, K., Ganesh, A. ve Khilar, K. C., *Pyrolysis Characteristics of biomass and biomass components*, Fuel, **75**, 987-998 (1996)
29. Raveendran, K. ve Ganesh, A., *Heating value of biomass and biomass pyrolysis*, Fuel, **75**, 1715-1720 (1996)

### KAYNAKLAR (DEVAM)

30. Ghetti, P., Ricca, L. ve Angelini, L., *Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products*, Fuel, **75**, 565-573 (1996)
31. Harris, D. C., *Çeviri Analitik kimya kitabı*, Gazi Büro Evi, Ankara (1994)
32. Oasmaa, A. ve Czernik, S., *Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art for the End Users*, Energy&Fuels, **13**, 914-921 (1999)
33. Baytop, T., *Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi*, 2. Baskı, Nobel Tıp Kitapevleri, İstanbul (1999)
34. *Standart test of methods for moisture content of wood*, ASTM D 2016-74 (1983)
35. *Standart test method for volatile matter in the analysis sample of refuse derived fuel-3*, ASTM E 897- 82 (1985)
36. *Standart test method for ash in wood*, ASTM D 1102-84 (1985)
37. *Yağlı tohum küspelerinin analiz metodları*, TS 324, EN ISO9289
38. *Yağlı tohumlar-yağ muhtevasının tayini*, TS 973, EN ISO659 (2000)
39. *Standart Test Methods for Flash Point by Pensky Martens Closed Tester*, ASTM D 93-85 (1985)
40. Beis, S. H., *Defne çekirdek yağının çözücü ekstraksiyonu ve karakterizasyonu*, Osmangazi Üniversitesi, Doktora Tezi, Eskişehir (1994)
41. İslam, M. N., Zailoni, R. ve Ani, F. N., *Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of palm shell and its characterisation*, Renewable Energy, **17**, 73-84 (1999)
42. Şensöz, S., Angın, D. ve Yorgun, S., *Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.): fuel properties of biooil*, Biomass&Bioenergy, **19**, 271-279 (2000)
43. Kelbon, M., Bausman, S. ve Krieger-Brockett, B., *Conditions that favor tar production from pyrolysis of large, moist wood particles*, Pyrolysis oils from biomass, Chap. 5, American Chemical Society, Washington (1988)
44. Aguado, R., Olazar, M., Jose, M, Jose, S, Aguirre, G. ve Bilbao, J., *Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor, yields and product composition*, Ind. Eng. Chem. Res., **39**, 1925-1933 (2000)