

**ÇELTİK SAPINDAN YAPAY YAKIT
ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Esin APAYDIN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat - 2002

**ÇELTİK SAPINDAN YAPAY YAKIT
ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Esin APAYDIN

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat - 2002

“Bu Tez Çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.”

Proje No: 01 02 14”

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Esin Apaydın'ın Çeltik Sapından Yapay Yakıt Üretiminin Araştırılması başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 11.02.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): Prof.Dr.Ayşe Eren PÜTÜN

Üye : Prof.Dr.Mehmet Rıza ALTIOKKA

Üye : Doç.Dr.Süleyman KAYTAKOĞLU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

~~13.02.2002~~ tarih ve5/3..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof.Dr.Orhan ÖZER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇELTİK SAPINDAN YAPAY YAKIT ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

ESİN APAYDIN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Ayşe Eren PÜTÜN
2002, 81 sayfa

Bu çalışmada, alternatif enerji kaynağı olan biyokütleden piroliz yöntemiyle sıvı yakıt eldesi araştırılmıştır. Biyokütle olarak çeltik sapı seçilerek; sabit yataklı reaktörde piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun, sürükleyici gaz ve su buharı akışlarının piroliz ürün verimlerine ve bileşimlerine olan etkileri incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği koşullar; 550°C piroliz sıcaklığı, $0,425 < D_p < 0,850$ mm parçacık boyutu, 200 cm³/dakika azot akış hızı ve 2,7 cm/s su buharı akış hızı olarak saptanmıştır. Bu uygun koşullarda elde edilen sıvı ürünler sütun kromatografisi uygulanarak alifatik, aromatik, ester ve polar alt fraksiyonlarına ayrıştırılmıştır. Alifatik alt fraksiyonların gaz kromatogramı, sıvı ürünün ¹H-NMR'ı, sıvı ürünler ve alt fraksiyonlarının elementel analizleri ve FT-IR spektrumları alınmıştır. Ayrıca katı ürünün kül, uçucu madde miktarları belirlenmiş, elementel analiz uygulanarak kimyasal bileşimi araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, uygun koşullarda çalışıldığında çeltik sapından piroliz yöntemiyle petrole eşdeğer sıvı ürün elde edilebileceği görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Çeltik sapı, piroliz, yapay yakıtlar, karakterizasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

BIO-OIL PRODUCTION FROM RICE STRAW

ESİN APAYDIN

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor : Prof.Dr.Ayşe Eren PÜTÜN

2002, 81 pages

In this study, rice straw was taken as the biomass sample and pyrolysed in a fixed-bed reactor to investigate the effects of pyrolysis temperature, particle size, sweeping gas flow rate and steam velocity on the product yields and composition. The conditions giving the highest bio-oil yield were determined as; pyrolysis temperature of 550°C, with particle size between 0,425 and 0,850 mm, nitrogen flow rate of 200 cm³/min and steam velocity of 2,7 cm/s. Using column chromatography, bio-oils were fractionated into aliphatic, aromatic, ester and polar subfractions. Gas chromatogram of aliphatic subfractions, ¹H-NMR spectra of bio-oils and FT-IR spectra and elemental analysis of bio-oils and their subfractions were taken. Also, proximate and elemental analysis of solid products were carried out.

The results show that it is possible to obtain liquid products similar to petroleum from rice straw if the pyrolysis conditions are chosen accordingly.

Key words: rice straw, pyrolysis, artificial fuels, characterisation

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans çalışmalarım süresince beni yönlendiren, zamanını ve ilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN' e,

Çalışmalarım ile yakından ilgilenip, sürekli destek veren hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN' e,

Çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Y. Doç. Dr. Nurgül ÖZBAY'a ve Araş. Grv. Başak Burcu UZUN' a,

Tezin deneysel safhalarında; elementel analizlerin ve de FT-IR spektrumlarının alınmasında emeği geçen Y. Doç. Dr. Sedat Hakkı BEİS'e ve Araş. Grv. Levent HOŐGÜN'e

Öğrenimim boyunca bana her konuda destek olan, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Esin APAYDIN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ENERJİ.....	3
2.1. Enerjinin Tanımı	3
2.2. Enerji Kaynakları	3
2.2.1 Yakıtlar	4
2.2.1.1 Katı yakıtlar	4
2.2.1.2 Sıvı yakıtlar	4
2.2.1.3 Gaz yakıtlar	5
2.3. Dünyamızın Enerji Kaynakları ve Gelecekteki Durumu	5
2.4. Ülkemizin Enerji Kaynakları ve Gelecekteki Durumu	6
2.5. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	10
2.5.1. Güneş enerjisi.....	11
2.5.2. Hidrolik enerji.....	11
2.5.3. Rüzgar enerjisi	12
2.5.4. Jeotermal enerji.....	12
2.5.5. Biyokütle enerjisi	12

3. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK BİYOKÜTLE.....	14
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN ISIL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....	18
4.1. Piroliz.....	20
4.1.1. Pirolizin tanımı.....	20
4.1.2. Piroliz teknolojileri	21
4.1.3. Piroliz kinetiği.....	22
4.1.4. Piroliz ürünleri	23
4.1.4.1. Katı ürün	24
4.1.4.2. Sıvı ürün	24
4.1.4.3. Gaz ürün	25
4.1.5. Piroliz ürün verimini etkileyen faktörler.....	25
4.1.5.1. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının etkisi	26
4.1.5.2. Hammaddenin etkisi.....	26
5. PİROLİZ KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALARA ÖRNEKLER.	27
6. ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ÇELTİK	
SAPLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	29
6.1. Dünyada Çeltik, Çeltik Sapı Üretimi	29
6.2. Türkiye’de Çeltik, Çeltik Sapı Üretimi.....	29
6.3. Çeltik Sapının Özellikleri.....	30
6.4. Çeltik Saplarının Kullanım Alanları	32
6.4.1. Yiyecek olarak kullanılması	32
6.4.2. Lif, iplik olarak kullanılması.....	32
6.4.3. Enerji kaynağı olarak kullanımı.....	32
6.4.3.1. Direk yakma	32
6.4.3.2. Piroliz	33
6.4.3.3. Gazlaştırma.....	33
6.4.3.4. Etanol üretimi	33
6.4.3.5. Biyogaz üretimi	34
6.4.3.6. Metan üretimi	34

7. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER.....	35
7.1. Sütun Kromatografisi.....	35
7.2. Gaz Kromatografisi.....	35
7.3. Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometresi (GC/MS)	36
7.4. Infrared Spektroskopisi.....	36
7.5. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	37
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
8.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri.....	38
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	38
8.1.2. Yığın yoğunluğu tayini	38
8.1.3. Nem miktar tayini	39
8.1.4. Kül miktar tayini.....	39
8.1.5. Uçucu madde miktar tayini.....	40
8.1.6. Hammaddenin termogravimetrik analizi	41
8.1.7. Selüloz miktar tayini	41
8.1.8. Protein miktar tayini	41
8.1.9. Yağ miktar tayini	42
8.1.10. Lignin tayini.....	42
8.1.11. Hammaddenin elementel analizi.....	43
8.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi.....	43
8.3. Hammaddenin Pirolyzi	43
8.4. Pirolyz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	47
8.4.1. Pirolyz sıvı ürünlerinin elementel analizi	47
8.4.2. Pirolyz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları	47
8.4.3. Pirolyz sıvı ürününün ¹ H – NMR spektrumu	47
8.4.4. Pirolyz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması.....	47
8.4.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları.....	48

8.4.4.2. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi.....	48
8.5 Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu	49
8.5.1 Nem tayini.....	49
8.5.2 Uçucu madde tayini	49
8.5.3 Kül tayini	50
8.5.4. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi.....	50
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
9.1. Hammaddenin Analizi	51
9.2. Piroliz İşlemleri.....	52
9.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	59
9.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi	59
9.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H – NMR spektrumu	59
9.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması.....	61
9.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin ve sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları	61
9.3.5.Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi.....	68
9.4. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu	71
9.4.1. Piroliz katı ürünlerinin ön analizleri	71
9.4.2. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi	74
9.5. Genel Sonuçlar	75
KAYNAKLAR	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Biyokütleyle uygulanan işlemler ve ürünleri.....	15
8.1. Piroliz işlemlerinde kullanılan sabit yataklı reaktör	44
8.2. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği	45
8.3. Sürükleyici gaz (N ₂) ortamı piroliz deney düzeneği.....	46
8.4. Su buharı ortamı piroliz deney düzeneği	46
9.1. Çeltik sapının TG eğrisi.....	52
9.2. Piroliz sıcaklığının ürün verimine etkisi.....	53
9.3. Parçacık boyutunun ürün verimine etkisi	55
9.4. Azot akış hızının ürün verimine etkisi.....	56
9.5. 0,6 cm/s su buharı akış hızında sıcaklığın piroliz ürün verimine etkisi.....	57
9.6. 1,3 cm/s su buharı akış hızında sıcaklığın piroliz ürün verimine etkisi.....	58
9.7. 2,7 cm/s su buharı akış hızında sıcaklığın piroliz ürün verimine etkisi.....	59
9.8. Statik ortamda elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	61
9.9. Statik ortamda elde edilen (a) sıvı ürün ve alt fraksiyonları, (b) alifatik fraksiyon, (c) aromatik fraksiyon (d) ester fraksiyonu, (e) polar fraksiyonu FT-IR spektrumları	63
9.10. Azot ortamında elde edilen (a) sıvı ürün ve alt fraksiyonları, (b) alifatik fraksiyon, (c) aromatik fraksiyon (d) ester fraksiyonu, (e) polar fraksiyonu FT-IR spektrumları	65
9.11. Su buharı ortamında elde edilen (a) sıvı ürün ve alt fraksiyonları, (b) alifatik fraksiyon, (c) aromatik fraksiyon (d) ester fraksiyonu, (e) polar fraksiyonu FT-IR spektrumları	67
9.12. Statik ortamda elde edilen sıvı ürün n-pentan eluatu gaz kromatogramı (a) toplam iyon kromatogramı (b) seçici iyon kromatogramı, m/e=57, (c) seçici iyon kromatogramı, m/e=55.....	70
9.13. Azot ortamında elde edilen sıvı ürün n-pentan eluatu gaz kromatogramı (a) toplam iyon kromatogramı, (b) seçici iyon kromatogramı, m/e=57, (c) seçici iyon kromatogramı, m/e=55.....	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Türkiye birincil enerji üretimi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı)....	7
2.2. Türkiye birincil enerji tüketimi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı)..	8
2.3. Türkiye genel enerji üretiminde kaynakların payları (Önal, 2001)	9
2.4. Türkiye genel enerji tüketiminde kaynakların payları (Önal, 2001)	9
3.1. Bazı ülkelerde biyokütle enerjisinin kullanımı (Karaca, 2001).....	17
4.1. Isıl dönüşüm teknolojileri, birincil ürünler ve uygulama alanları	18
4.2. Isıl dönüşüm işlemleri ve özellikleri (Bridgwater and Grassi 1991).....	19
6.1. Çeltik sapının elementel ve ön analiz sonuçları (Yun ve ark., 2001)	31
6.2. Bazı tarla artıklarından elde edilen enerji miktarları	31
9.1. Çeltik sapının ön analiz sonuçları (% ağırlıkça).....	51
9.2. Çeltik sapının ön analiz sonuçları (% ağırlıkça).....	52
9.3. Çeltik sapının elementel analiz sonuçları ve kalorifik değeri (kuru külsüz bazda).....	52
9.4. Statik ortamda farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları	53
9.5. Statik ortamda farklı parçacık boyutlarındaki piroliz deney sonuçları.....	54
9.6. Farklı azot akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları.....	56
9.7. Su buharı ortamında farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları.....	57
9.8. Su buharı ortamında farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları.....	58
9.9. Su buharı ortamında farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları.....	59
9.10. Statik ortam ve azot ortamı sıvı ürünleri elementel analiz sonuçları.....	60
9.11. Statik ortam sıvı ürün ¹ H-NMR sonuçları	61
9.12. Sütun kromatografisi sonuçları (% ağırlıkça).....	62
9.13. Statik ortam sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları.....	64
9.14. Azot ortamı sıvı ürün alt fraksiyonları FT-IR sonuçları	66
9.15. Su buharı ortamı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları	68
9.16. Farklı sıcaklıklarda katı ürünün ön analiz sonuçları (% ağırlıkça).....	72
9.17. Farklı parçacık boyutlarında katı ürünün ön analiz sonuçları	72
9.18. Farklı azot akış hızlarında katı ürünün ön analiz sonuçları	73
9.19. Su buharı ortamında farklı piroliz sıcaklıklarındaki katı ürünün ön analizi.	73
9.20. Su buharı ortamında farklı piroliz sıcaklıklarındaki katı ürünün ön analizi.	74

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	:	American Society for Testing and Materials
D _p	:	Partikül çapı, mm
FID	:	Alev iyonlaşma dedektörü
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	:	Gaz kromatografisi
GC/MS	:	Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
GJ	:	Giga joule
GW	:	Giga watt
kJ	:	Kilo joule
kW	:	Kilo watt
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
MHz	:	Mega hertz
MJ	:	Mega joule
MW	:	Mega watt
ppm	:	Milyonda bir
TEP	:	Ton eşdeğer petrol
TS	:	Türk standartları
δ_{as}	:	Asimetrik bükülme
ν_{as}	:	Asimetrik gerilme
δ_s	:	Simetrik bükülme
ν_s	:	Simetrik gerilme

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Gün geçtikçe yaşamımızın vazgeçilmez bir parçası ve gelişmişliğin bir ölçütü olan teknoloji enerjiye bağımlıdır. Dünyamızın 1999 yılı toplam enerji tüketimi 1119×10^{11} KWh'tir (http-1). Bu büyük enerji gereksinimini karşılayabilmek üzere, dünyamızın mevcut enerji kaynakları fosil, yenilenebilir ve yeni olarak sınıflandırılabilir. Gerek elektrik enerjisi üretiminde, gerekse ulaşım araçlarında yakıt olarak fosil yakıtların kullanımı oldukça yaygındır. Günümüzde, dünya enerji gereksiniminin %80'ni kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtlarca, geri kalan %20'si de başta hidrolik ve nükleer olmak üzere, hayvan, bitki artıkları, rüzgar, güneş, jeotermal, odun gibi yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmaktadır (Önal, 2001). Ancak, fosil yakıt kullanımı atmosfere önemli miktarda CO₂, SO_x, NO_x gibi gazların salınmasına neden olarak hem sera etkisine, hem de asit yağmurlarına yol açmaktadır. Ayrıca fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması alternatif, yenilenebilir, çevreyle dost enerji kaynaklarının arayışına neden olmaktadır. Biyokütle yenilenebilir enerji kaynakları arasında dikkat çekmektedir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde verimsiz bir şekilde yakılarak ısı eldesinde kullanılan biyokütle, verimi yüksek farklı yöntemler kullanılarak enerjiye dönüştürülebilmektedir. Dönüşüm süreçlerinden piroliz, katı, sıvı, gaz ürün vermesi nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir. Hammaddenin özellikleri, ısıtma hızı, reaktör tipi, piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz, katalizör gibi etkiler piroliz ürün dağılımını belirler. Yüksek kalorifik değere sahip sıvı ürün, kolay taşınabilir ve depolanabilir olması nedeniyle piroliz işlemlerinde çoğunlukla hedeflenen üründür. Bunun yanı sıra, katı ve gaz ürünler de yakıt olarak kullanılabilirler.

Ülkemiz de, fosil yakıt kaynaklarının yeterli miktarda olmaması nedeniyle enerji konusunda dışa bağımlıdır. Gelecek için yapılan tahminlerde, Türkiye'nin genel enerji talebinin 2020 yılında 300 milyon TEP'e yükseleceği ve bunun 227 milyon TEP'inin ithalatla karşılanacağı düşünülmektedir (Önal, 2001). Bu durumda, ülkemizde bulunan diğer kaynaklar araştırılmalı ve yenilenebilir kaynakların daha verimli bir şekilde değerlendirilmesi konusunda çalışmalar hızlandırılmalıdır. Ülkemiz, bir tarım ülkesi olarak büyük bir biyokütle

/potansiyeline sahiptir. Bu biyokütle bilinçsizce hayvan yemi veya yakacak olarak kullanılmakta, ya da atık olarak tarlalarda bırakılmaktadır. Biyokütle ülkemiz için gelecek vadede önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır.

/Bu çalışmada, piroliz yöntemi ile biyokütleden sıvı yakıt üretimi araştırılmıştır. Biyokütle olarak, başka yararlı kullanım alanı olmayan çeltik sapı seçilmiştir. Sabit yataklı reaktörde, piroliz koşullarının ürün verimine olan etkileri incelenmiştir. Piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun, sürükleyici gaz ve su buharı akış hızlarının sıvı ürün verimine etkileri belirlenerek, en yüksek verimin elde edildiği koşullar saptanmıştır/

2. ENERJİ

2.1. Enerjinin Tanımı

Enerji, günlük yaşamda sık sık karşılaşılan ve farklı anlamlar yüklenen bir sözcüktür. Enerjinin ne olduğu hakkında herkesin bir anlayışı olmakla birlikte, tam olarak bir tanımını yapmak zordur. En basit tanımı ile enerji iş yapabilme yeteneğidir. Kimyasal, ısı, mekanik enerji ve elektrik enerjisi en çok bilinen ve kullanılan enerji şekilleridir (Harker ve Backhurst, 1981).

Enerji, genel anlamda yaşam, özelde de insan yaşamı için son derece önemlidir. Dünyadaki çeşitli bölgelere bakıldığında; enerjinin verimli ve fazla tüketildiği yerlerde düzenin, aklın egemenliğindeki bir yaşam tarzının var olduğu görülür. Bu bir rastlantı değildir ve bir toplumun uygar bir çizgi yakalayabilmesi için, gereksinim duyduğu kadar enerjiyi rahatlıkla temin edebilmesi gerekir (Altın, 2002).

2.2. Enerji Kaynakları

Dünyamızın enerji gereksinimini karşılamak üzere mevcut enerji kaynakları, fosil, yenilenebilir ve yeni olarak sınıflandırılabilir. Kömür petrol doğal gaz, fosil kaynaklardır. Su, rüzgar, biyokütle, güneş, jeotermal yenilenebilir enerji kaynaklarını oluşturur. Hidrojen enerjisi gibi yakın zamanda gündeme gelmiş kaynaklar ise yeni kaynaklar olarak adlandırılırlar(Altın, 2002). Kömür, petrol, doğal gaz, biyokütle, dalga, rüzgar gibi enerji kaynakları, temelde güneş enerjisinin farklı biçimlere dönüşmüş şekilleridir. Örneğin, yeşil bitkiler güneş enerjisini kullanarak bünyelerindeki CO₂ ve H₂O'yu karbonhidratlara dönüştürürler. Oluşan karbonhidratlar yakıt olarak kullanılacak odunu meydana getirir. Fosil yakıtların da kaynağının bitkiler olduğu bilinmektedir. Bu durumda enerji eldesinde kullanılan yakıtlar aslında güneş enerjisinin şekil değiştirmiş halidir denebilir (Harker ve Backhurst, 1981).

Enerji kaynaklarını bir diğer sınıflandırma biçimi de birincil, ikincil ayrımına dayanır. Başka enerji kaynaklarından elde edilmemiş olan kaynaklara birincil denir. Birincil kaynaklar fosil yakıtlar, hidro ve nükleere ek olarak diğer

kaynaklardan (jeotermal, rüzgar, güneş ve biyokütle) oluşur (Altın, 2002) . Kok kömürü, kömür gazı, petrol ürünlerinin kraking ve reforming işlemleri sonucu elde edilen ürünler ikincil kaynaklara örnek olarak sayılabilir (Harker ve Backhurst, 1981).

2.2.1 Yakıtlar

Yapılarında barındıkları kimyasal enerjiyi genellikle ısı enerji olmak üzere yararlı şekillere dönüştürebilen maddelere yakıt denir (Harker ve Backhurst, 1981). Daha basit bir tanımla; yakıt, yandığı zaman enerji veren maddelere verilen addır. En çok kullanılan yakıtlar temelde karbon ve hidrojenden oluşur. Bu yakıtlara hidrokarbon yakıtlar adı verilir ve C_nH_m genel formülüyle belirtilir (Çengel ve Boles, 2000).

Endüstride yakıt olarak genellikle fosil yakıtlar kullanılır. Bunlar, jeolojik devirler içinde yer kabuğunda birikmiş olan çeşitli canlı artıklarından oluşmuştur. Fosil yakıtlar katı, sıvı ve gaz yakıtlar olarak sınıflandırılabilir (Yalçın, 1987).

2.2.1.1 Katı yakıtlar

Katı yakıtların en önemlisi kömürdür. Kömürün bileşiminde başlıca karbon, hidrojen ve oksijen bulunur. Kömürün karbon yüzdesi, kömürün oluştuğu jeolojik devreye göre değişir. Yaşlı kömürlerde karbon yüzdesi yüksek, buna karşılık oksijen yüzdesi düşüktür. Karbon yüzdesi linyit kömüründe % 60-70, taş kömüründe % 75-85 ve antrasit kömüründe % 90-95 arasındadır (Yalçın, 1987).

2.2.1.2 Sıvı yakıtlar

Endüstride kullanılan sıvı yakıtların pek çoğunu petrol ürünleri oluşturur. Bunlar aslında hidrokarbon bileşikler olup, ham petrolün arıtılması sırasında kaynama sıcaklıklarına göre ayrılırlar. Bileşimlerinde genellikle % 85-90 karbon ve % 8-14 hidrojen bulunur. Bazı ürünlerde az miktarda kükürde rastlanır.

Petrol ürünleri dışında en önemli sıvı yakıt etil alkoldür. Etil alkol başta melas olmak üzere çeşitli bitkilerin fermantasyonundan elde edilir.

Maden kömürü katranının damıtılmasıyla da bazı sıvı yakıtlar elde edilmektedir. Ancak bu bileşenler, endüstride daha çok kimyasal madde elde etmek üzere kullanılmaktadırlar (Yalçın, 1987).

2.2.1.3 Gaz yakıtlar

Gaz yakıtların bileşiminde başlıca CH₄, H₂, CO ve düşük karbonlu bazı hidrokarbonlar bulunur. Bunların dışında azot ve karbondioksit de bulunabilir.

Doğal gaz dışında diğer bütün gaz yakıtlar yapay yollarla elde edilir. Endüstride kullanılan gaz yakıtların çoğu kömürden elde edilir (Yalçın, 1987).

2.3. Dünyamızın Enerji Kaynakları ve Gelecekteki Durumu

Dünya enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere paralel olarak hızla artmaktadır.

1999 yılından bu yana dünya birincil enerji üretimi 8,58 milyar ton petrol eşdeğeridir. Petrol, doğal gaz ve kömürün bu üretimdeki payları sırasıyla %39,4, %23,0 ve %22,4'tür. Hidro, nükleer ve diğer kaynaklardan üretilen elektrik, birincil enerji üretimi içinde %7,1, %6,6 ve %0,7'lik paylarla dördüncü, beşinci, altıncı sırada yer almaktadır.

Fosil yakıt olarak yılda halen yaklaşık olarak; 5,1 milyar ton kömür, 3,1 milyar ton petrol, 2,4 trilyon metreküp doğal gaz tüketilmektedir. Bu üç fosil yakıt, halen dünya birincil enerji tüketiminin % 85'ini sağlamaktadır. 2020 yılı için hazırlanan senaryolara göre, dünya enerji talebinin % 95'ini karşılamaya devam edecekleri sanılmaktadır. 1960'larda hakim olan 'kaynaklar tükeniyor' endişesi bugün azalmış durumdadır. Çünkü, dünyamızın, ekonomik rezerv olarak şimdiki tüketim hızlarıyla yaklaşık 200 yıl yetecek kadar 1 triyon ton kömürünün, 80 yıl yetecek kadar 250-350 milyar ton petrolünün, 70-80 yıl yetecek kadar 150 trilyon metreküp doğal gazının olduğu tahmin edilmektedir.

Hidro ve diğer yenilenebilir kaynaklardan elde edilen elektrik üretimininse, 2020'lere her yıl % 2 artması, buna karşın bu kaynakların toplam enerji tüketimi içindeki payının şimdiki % 9'dan % 8'e inmesi beklenmektedir (Altın, 2002).

2.4. Ülkemizin Enerji Kaynakları ve Gelecekteki Durumu

Ülkemiz dünya nüfusunda % 1,2'lik, enerji tüketimindeyse % 0,8'lik bir paya sahiptir. Ülkemizde kişi başına düşen enerji tüketimi dünya ortalamasının dörtte üçü kadar (48 GJ) olmaktadır (Altın, 2002).

Türkiye'nin genel enerji durumuna bakıldığında, 1998 verileriyle, birincil enerji tüketiminin % 42,7'si petrole, % 28,2'si kömüre, % 16,1'inin doğal gazla dayalı olduğu görülür. Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de sırasıyla, Türkiye birincil enerji üretimi ve Türkiye birincil enerji tüketimi verilmiştir (http-2).

Çizelgelerden görülebileceği gibi, Türkiye'nin 1999 yılındaki enerji üretimi 28,8 milyon TEP civarındayken, enerji üretimi 78,5 milyon TEP'tir. Tükettiği enerjinin yarısından fazlasını dış alımla karşılayan ülkemizde, 2020 yılı için hazırlanan senaryolarda ithalat payı % 76'ya yükselmektedir (Önal, 2001).

Türkiye'de genel enerji üretim ve tüketiminde çeşitli kaynakların payları, Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4'de yer almaktadır (Önal, 2001).

Çizelgelerden açıkça görüldüğü gibi, Türkiye çeşitli enerji kaynaklarına sahip olduğu halde, tükettiği enerjinin % 60'ını dışalımla karşılamaktadır (Önal, 2001). 30 milyon ton civarındaki yıllık petrol gereksinimimizin ancak % 10-12'si yurdumuzdan sağlanabilmekte, yıllık 14-15 milyar m³'e yükselmiş doğal gaz tüketimimiz de tamamen dışalımı yoluyla temin edilmektedir. 1993 yılı verilerine göre, ülkemiz 9,3 milyar ton linyit rezervine sahiptir. Ancak linyitlerimizin kalitesi genellikle yüksek değildir. Enerjide dışa bağımlılığımız, hızlı sayılabilecek nüfus artışı nedeniyle ve kalkınma sürecimizin sürdürülmesi gereğinden giderek artmaktadır. Bu nedenle, çevre kirliliğine en az zarar verdiklerinden ve en önemlisi öz kaynaklarımız olmalarından, başta hidrolik enerji olmak üzere, yenilenebilir enerji kaynaklarının (rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle, gel-git, dalga gibi) en yüksek düzeylerde kullanılmasına öncelik ve

Çizelge 2.1. Türkiye birincil enerji üretimi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı)

Yıllar	Taş kömürü, bin ton	Linyit, bin ton	Asfaltit, bin ton	Doğal gaz, milyon m ³	Petrol, bin ton	Hidrolik, GWh	Jeotermal		Odun, bin ton	Havyan ve bitki artığı, bin ton	Güneş, binTEP	Rüzgar, GWh	Toplam, bin TEP
							Elektrik, GWh	Isı, bin TEP					
1991	2762	43207	139	203	4451	22683	81	1096	17970	7918	41	0	26232
1993	2789	45685	86	200	3892	33951	78	1200	18171	7377	88	0	27241
1995	2248	52758	67	182	3516	35541	86	1310	18374	6765	143	0	27592
1997	2513	57387	29	253	3457	39816	83	1499	18374	6575	179	0	29177
1999	1990	65019	29	731	2940	34678	81	1676	17642	6529	236	21	28797

Çizelge 2.2. Türkiye birincil enerji tüketimi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı)

Yıllar	Taş kömürü, bin ton	Linyit, bin ton	Asfaltit bin ton	Doğal gaz, milyon m ³	Petrol, bin ton	Hidrolik GWh	Jeotermal		Odun, bin ton	Havyan ve bitki artığı, bin ton	Elektrik ithali, GWh	Elektrik ihracı, GWh	Güneş binTEP	Toplam bin TEP
							Elektrik GWh	Isı, bin TEP						
1991	8824	48851	139	4205	22113	22683	81	1096	17970	7918	759	-506	41	55009
1993	8545	46086	102	5088	27074	33951	78	1200	18171	7377	213	-589	88	59845
1995	8548	52405	66	6937	27918	35541	86	1310	18374	6765	-	-696	143	63215
1997	12537	59474	29	10072	29176	39816	83	1499	18374	6575	2492	-271	179	74747
1999	11362	64049	29	12902	31940	34678	81	1676	17642	6529	2330	-285	236	78511

ağırlık verilmelidir. Enerji santrallerinde, çevreyi en az kirletecek (ekolojik dengeye en az zarar verecek) teknolojilerin seçimine çalışılmalı, daha projelendirme aşamasında gerekli fiziksel önlemler mutlaka alınmalıdır (Tütüncü, 2001).

Çizelge 2.3. Türkiye genel enerji üretiminde kaynakların payları (Önal, 2001)

Kaynaklar	Üretimdeki payı (%)
Kömür	45,4
Odun	20,4
Petrol	13,6
Hidrolik	12,9
Hayvan ve bitki atıkları	6,0
Diğer (doğal gaz, asfaltit, jeotermal, güneş)	1,7
Toplam	100

Çizelge 2.4. Türkiye genel enerji tüketiminde kaynakların payları (Önal, 2001)

Kaynaklar	Tüketimdeki payı (%)
Petrol	46,2
Kömür	26,8
Doğal gaz	10,7
Odun	8,2
Hidrolik	5,2
Hayvan ve bitki atıkları	2,4
Diğer	0,5
Toplam	100,0

2.5. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Enerji tüketiminin ve teknolojinin ilerlemesiyle ortaya çıkan ısı kirliliği, atmosfere atılan CO₂ gazının neden olduğu sera etkisi, ozon tabakasının incelmeye ve delinmesi, ve tüm bu etkilerin bir sonucu olarak ortaya çıkan iklim değişiklikleri artık tüm dünyanın bir sorunu olmuş ve gelecek nesilleri tehdit edecek seviyeye ulaşmıştır. Isı kirliliği ve sera etkisinin baş sorumlusu olarak enerji üretim sektöründe fosil yakıtlı santraller gösterilmektedir. Termik santraller yaydıkları CO₂, SO_x ve NO_x emisyonları ile hem sera etkisine hem de asit yağmurlarına neden olmaktadır. Soğutma elemanı olarak kullanılan suyun nehir, göl ve denizlere bırakılmasıyla ciddi bir ısı kirliliği oluşmaktadır (Güney ve Gökmen, 2001). Geleneksel enerji kaynaklarının çevreye bu olumsuz etkileri, artan enerji gereksinimi ve fosil yakıtlı kaynakların sınırlı olması alternatif, yenilenebilir, temiz enerji kaynaklarının arayışına neden olmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının iki önemli avantajı vardır. Birincisi yenilenebilir, dolayısıyla tükenmez olmaları, ikincisi, doğal süreçlerin parçası olmaları nedeniyle, çevreye zararlı gazları salmamalarıdır. Buna karşılık yenilenebilir enerji kaynaklarının dezavantajları da vardır. Coğrafi olarak her yerde bol bulunmamaları, yoğun enerji formlarında olmamaları nedeniyle geniş alanlardan toplanmaları dezavantajlarındandır. Bu kaynakların daha hızlı gelişmelerinin önündeki en büyük engeller, hidro ve rüzgar dışındakilerin şimdilik pahalı olmaları yanında, mevcut enerji üretim ve tüketim sistemlerinin değişikliklere yavaş yanıt veriyor olmasıdır (Altın, 2002).

Çevre ile dost, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, hidrolik enerji, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi başlıkları altında incelenebilir.

2.5.1. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi dünyamızdaki hayatın temelini oluşturur. Bol ve temiz bir kaynaktır. Atmosferin dışına, m^2 'ye 1,4 kW olmak üzere, yılda toplam 3×10^{21} J kadar güneş enerjisi ulaşır. Yarıdan fazlası yere inen bu miktarın 9×10^{20} J kadar karalarda, kalanı da denizlerde emilir. Bunun çok küçük bir kısmı ($0,15 \times 10^{18}$ J) bitki örtüsünce fotosentezde kullanılır. Bu enerjiden yararlanmak için, binaların ve yerleşim birimlerinin mimarisinin bu amaca yönelik olarak şekillendiren pasif yöntemlere ek olarak, halen uygulamada olan iki aktif yöntem vardır. Bunlardan birincisi, güneş ışınlarının enerjisini ısıya çevirerek kullanmak, ikincisi ise fotovoltaiik hücreler kullanılarak doğrudan elektrik üretmektir (Altın, 2002).

2.5.2. Hidrolik enerji

Hidroelektrik santraller, gel-git ve dalga enerjileri sudan enerji eldesinde kullanılan üç ana alandır.

Hidroelektrik santrallerde türbin, yüksekten düşürülen suyun kanatlara çarpması sonucu döndürülür ve türbine bağlı bir jeneratörden elektrik üretilir. Elektrik 20. yüzyılda kullanılmaya başlandığında sadece bu kaynaktan üretildiği için, gelişmiş ülkeler hidroelektrik potansiyellerini geliştirip devreye sokmuşlardır. Hidroelektrik halen dünya birincil enerji üretiminde % 7,1 payla 4. sıradadır ve ürettiği yaklaşık 2566 TWh ile, dünya elektrik enerjisi gereksiniminin % 18,77'sini sağlamaktadır.

Gel-git enerjisi, okyanus sularının çekilmesi ve bırakılması sırasında suyun kinetik enerjisinden yararlanılarak elde edilen bir enerjidir. Gel-git enerjisine uygun kıyı bölgelerde kurulacak olan tesislerle 3×10^6 MW'lık bir potansiyele ulaşılması mümkündür (Harker ve Backhurst, 1981).

Dalga enerjisi denizlerde dalgaların hızından elektrik enerjisi üretimine dayanır. Üzerinde en az çalışılmış enerji kaynağıdır.

2.5.3. Rüzgar enerjisi

Rüzgar aslında güneş enerjisinin bir başka formudur. Atmosferdeki ısınma farklılıklarının yol açtığı hava hareketlerindeki kinetik enerji, bir rüzgar türbini aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülür. Türbin; rüzgarla birlikte dönen motor, bir jeneratör ve dönme hızını kontrol eden bir sistemden oluşmaktadır. Ortalama bir rüzgar ünitesi, zamanın % 25-30'unda güç ürettiğinden şebekeye bağlı evler, çiftlik ya da işyerlerine takviyede bulunmak üzere kullanılabilir.

Rüzgar enerjisi halen, biraz da çok düşük bir düzeyden başladığı için, en hızlı gelişen elektrik üretim aracıdır. Çeşitli ülkelerde kurulu binlerce türbinden oluşan 20000 MW'lık kurulu kapasite vardır. Ülkemizdeki kurulu güç 19 MW'tır ve bu kapasite 1000 MW'a çıkarılmaya çalışılmaktadır (Altın, 2002).

2.5.4. Jeotermal enerji

Yer kabuğunun ince olduğu yerlerden çıkan sıcak sulara ve gayzerlere dayalı bir enerji türüdür. Kaynağını 1500-10000 m derinliklere yaklaşan magmanın derin yeraltı sularını ısıtmasından alır. Elektrik enerjisi üretimi için gerekli sıcaklıklara nadir yerlerde rastlanmakla beraber, ısıtma gereksinimine yönelik olarak kullanılabilir. Güvenli bir kaynak olup zamanın ortalama % 97'sinde kullanıma hazırdır. Dünyada halen 6000 MWe kurulu kapasite mevcuttur (Altın, 2002). Jeotermal enerji ülkemizde önemli ölçüde kullanılmaktadır. Türkiye bu enerjinin doğrudan kullanımını açısından dünyada ilk beşe girmektedir (Akkuş ve ark., 2001).

2.5.5. Biyokütle enerjisi

Enerjiye dönüştürülebilen organik maddelere biyokütle adı verilir. Biyokütle, odun, hayvan atıkları, bitki artıkları ya da enerji amaçlı yetiştirilmiş bitkilerden oluşabilir. Tarihin en eski çağlarından beri kullanımda olan bu enerji türü, CO₂ emisyonlarını sınırlamada rol oynayabilecek bir alternatif olarak sunulmaktadır. Enerji ormanlarının yetiştirilerek, doğrudan odun olarak yakılması,

ısal yöntemler kullanılarak farklı ürünlere dönüştürülmesi ya da bu bitkilerden elde edilen metanol ve etanol gibi yakıtların enerji gereksinimini karşılamada kullanımı biyokütle enerjisinden yararlanma biçimleridir. Bir bitki ya da ağaç yakıldığında, büyüme süreci sırasında atmosferden CO₂ olarak alıp bünyesinde sabitlemiş olduğu karbonu, CO₂ olarak geri verdiği için sera gazı emisyonlarına net bir katkısı yoktur (Altın, 2002).

Enerji gereksinimini karşılamada dışa bağımlı olan Türkiye, fosil enerji kaynaklarını yanı sıra önemli bir potansiyel oluşturan alternatif enerji kaynaklarını da kullanmak zorundadır.

3. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK BİYOKÜTLE

Biyokütle terimi yeryüzünde yetişen bitkileri ifade eder ve bilinen en eski yenilenebilir enerji kaynağıdır. İnsanoğlu var olduğu sürece biyokütle de var olacaktır. Yüksek enerjiye sahip olan biyokütle, pek çok nedenden dolayı tercih edilen bir enerji kaynağıdır.

Canlı bitkiler güneşten gelen enerjiyi fotosentez yöntemi ile karbonhidrat moleküllerine dönüştürür. Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisinin yaklaşık % 0,02'si bitkiler tarafından fotosentez yoluyla karbonhidrat üretiminde kullanılır. Bunun sonucu, dünyada yıllık yaklaşık 100 milyar ton biyokütle üretimine karşılık gelmektedir. Bu miktarda biyokütleden sağlanacak enerji dünya enerji tüketiminin beş katı kadardır. Organik maddelerin temelini karbon oluşturur. Biyokütlerde, monosakkarit (glukoz), disakkarit (sukroz), polisakkarit (nişasta veya selüloz) veya lignin biçiminde bulunur. Monosakkarit, disakkarit, polisakkarit ve lignin sırasıyla %40, %42, %44, %63 oranlarında karbon içerir ve bunların enerji içerikleri sırasıyla 15,5, 16,5, 17,5 ve 26,4 kJ/g'dır. Pek çok tohumda bulunan lipidler, 40 kJ/g enerji içerirler. Odun ve çeşitli sapsar için yapılan hesaplamalarla, ortalama enerji değerleri sırasıyla 19 kJ/g ve 17 KJ/g olarak bulunmuştur (http-3). Kompleks bir yapıya sahip olan biyokütle farklı yöntemler kullanılarak değişik ürünlere dönüştürülebilir. Şekil 3.1'de biyokütleye uygulanan dönüşüm işlemleri ve bunların sonucunda elde edilen ürünler verilmiştir (Chum ve Overend, 2001).

Biyokütleden enerji elde etmek amacıyla uygulanan işlemlerden en yaygın olanı, doğrudan yakmadır. Bu şekilde ısı, buhar veya elektrik elde edilebilir. İkincisi ise, karbon ve/veya hidrojen içeriği yüksek, oksijen, azot içeriği az yüksek enerjili yakıtları elde etmeyi amaçlayan işlemlerdir (Cheremisinoff ve ark., 1980).

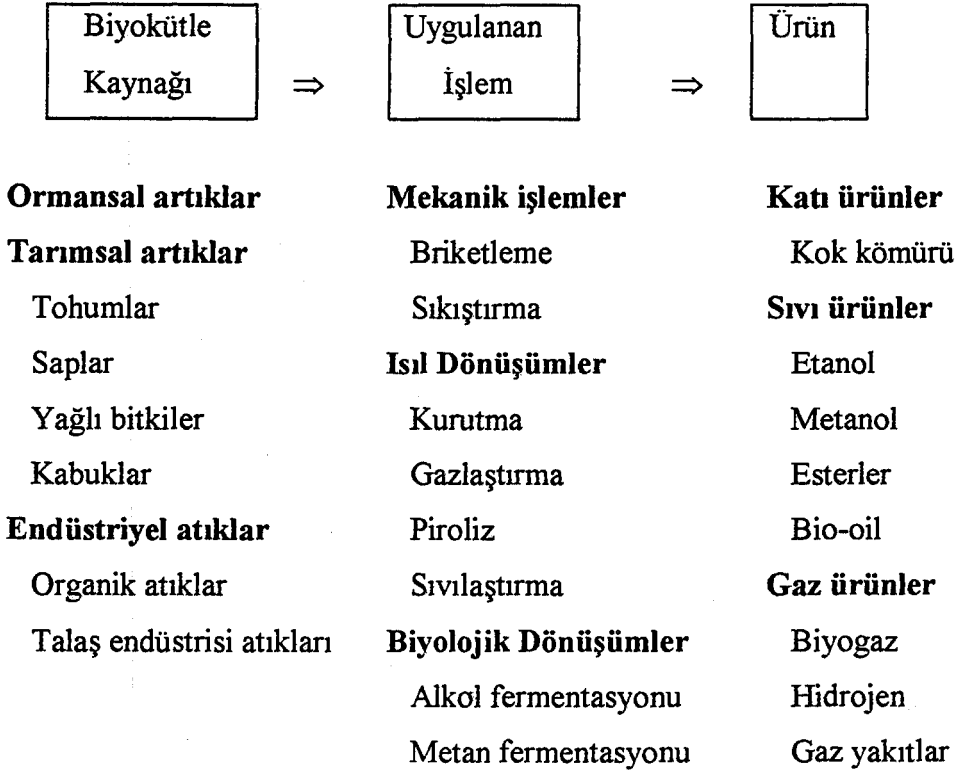
Biyokütlenin yakıt olarak kullanılmasının getireceği avantajlar şöyle sıralanabilir:

- a. Biyokütle, ihmal edilebilir oranda kükürt içerir, bu nedenle hava kirliliğine neden olmaz.
- b. Kül miktarı azdır.
- c. Yenilenebilir bir kaynaktır.

d. Basit teknolojiler kullanılarak enerji elde edilebilir.

e. Yeryüzünün hemen hemen her bölgesinde biyokütle kaynağına rastlanabilir.

Bunca avantajına rağmen, 19. yüzyılın sonlarına doğru fosil yakıtların ortaya çıkması ile birlikte biyokütle, enerji ile uğraşanların bir kenara terk ettikleri bir kaynak halini almıştır. Biyokütle yalnızca yakıt üretmek amacıyla kullanılmaz. İnşaat, gıda, hayvan yemi ve kağıt gibi birçok uygulamalar biyokütleden sağlanır. Dolayısıyla insanlar ellerindeki biyokütleden enerji kadar bu tip uygulamalar için de yararlanmak durumundadır. Tartışmaya açık konulardan birisi de biyokütle enerjisinin gelecekte nasıl kullanılabileceğidir. Katı yakıtların konutlara ve işletmelere taşınması yöntemi oldukça güçtür. Bu nedenle, biyokütlenin öncelikle sıvı veya gaz halinde bir yakıt veya doğrudan elektrik enerjisi haline dönüştürülmesi gerekir (Karaca, 2001).



Şekil 3.1. Biyokütleyle uygulanan işlemler ve ürünleri

Biyokütle enerjisi kuramsal bir potansiyele sahipse de, uygulamada ne kadar başarılı sonuçlar vereceği belirsizdir. Bazı uzmanlar, dünya üzerindeki tarımsal ve ormanlar sayesinde biyokütlenin 21. Yüzyılın enerji ekonomisinin temelini oluşturacağını ileri sürmektedir (Karaca, 2001). Dünya enerji Konseyi'nin gelecek için öngördükleri senaryoya göre, 2050 yılında dünyanın birincil enerji kaynaklarının % 15'i biyoenerji tarafından karşılanabileceği tahmin edilmektedir (Fischer ve Schrattenholzer, 2001). Bazı kuramsal çalışmalara göre, biyokütle 2050 yılına kadar dünyanın katı ve sıvı yakıt gereksiniminin % 38'ini ve elektriğin %18'ini sağlayabileceğe benzetilmektedir. Yalnız bunun gerçekleşebilmesi için yüz milyonlarca hektar alana gereksinim vardır (Karaca, 2001).

Birleşmiş Milletler kaynakları biyokütlenin dünyada üretilmekte olan enerjinin ancak % 5'ini sağladığını göstermekteyse de, bağımsız uzmanların daha titizlikle yaptıkları incelemeler, 1992 yılında dünya enerjisinin % 13'ünün bu kaynaktan sağlanmış olduğunu ortaya koymuştur. Gelişmekte olan ülkelerin tüketmekte oldukları enerjinin % 36'sı biyokütleden sağlanmakta ve bugün kırsal alanlarda yaşamakta olan 2,5 milyar insan -dünya nüfusunun yaklaşık % 45'i- hemen hemen tüm enerji gereksinimlerini bu kaynaktan elde etmektedir. Danimarka ve Finlandiya gibi endüstrileşmiş bazı ülkelerde bile biyokütle tüketilen toplam enerjinin % 10'unu oluşturmaktadır.

Çizelge 3.1'de bazı ülkelerin biyokütle enerjisi kullanımlarının toplam enerjilerindeki payı verilmiştir.

Geniş tarım alanlarına sahip Danimarka'da çok az orman vardır. Bu ülke tarımdan sağladığı samanı önemli bir enerji kaynağı haline dönüştürmüştür. Mevcut saman stokları ülkenin enerji gereksiniminin % 7'sini karşılayabilmektedir (Karaca, 2001).

100'den fazla ülkede şeker kamışından geri kalan artıklar bir çok bölgedeki enerji açığının kapanmasına yardımcı olabilir.

Tarım ülkesi olan Türkiye'de ise biyokütle verimli bir şekilde kullanılmamaktadır. Tarla artıkları, kırsal bölgelerde yakılarak ısı elde etmek amacıyla veya hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Türkiye orman alanı % 27 oranı ile toplam alanın 20,7 milyon hektarını kapsamaktadır. Orman Genel

Müdürlüğü tarafından 1978 yılında başlatılan enerji ormancılığı projeleri ile 2001 yılına kadar 535000 hektar enerji ormanı tahsis edilmiştir (Saraçoğlu, 2001). Ancak ormansal artıkların verimli bir şekilde değerlendirilmesi henüz ülkemizde çalışılmamaktadır.

Biyokütleden enerji eldesinde biyokimyasal parçalanma, fermantasyonla alkol eldesi, biyofotoliz, kimyasal dönüşümler ve ısıl dönüşümler gibi yöntemler kullanılabilir. Isıl dönüşüm süreçleri en yaygın kullanılanıdır.

Çizelge 3.1. Bazı ülkelerde biyokütle enerjisinin kullanımı (Karaca, 2001)

Ülke	Toplam enerji içindeki yeri (%)
İngiltere	<1
ABD	4
Danimarka	9
Tayland	20
Brezilya	25
Çin	28
Zimbabve	40
Hindistan	56
Endonezya	65
Tanzanya	97

4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN ISIL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütleden enerji eldesinde kullanılan ısıl yöntemler piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma ve yanmadır. Bu yöntemlerin her biri farklı ürün verir. Çizelge 4.1’de biyokütleyle uygulanan ısıl yöntemler ve bunların sonucunda oluşan ürünler gösterilmiştir.

Çizelge 4.2’de ise yöntemlerin karakteristik özellikleri verilmiştir.

Isıl dönüşüm ile üretilen birincil ürünler genellikle hammaddeden daha değerlidirler ve daha çok kullanım alanına sahiptirler. Bu birincil ürünlerden daha sonra hidrokarbon yakıtlar, güç, kimyasal maddeler gibi ikincil ürünler elde edilebilir.

Piroliz, katı, sıvı, gaz ürün vermesi nedeniyle biyokütleyle uygulanan ısıl işlemlerden en çok tercih edilenidir (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Çizelge 4.1. Isıl dönüşüm teknolojileri, birincil ürünler ve uygulama alanları(Bridgwater ve Grassi, 1991)

Isıl işlem	Birincil ürünler	Örnek
Piroliz	Gaz	Gaz yakıt
	Sıvı	Sıvı yakıt
	Katı	Katı yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Gaz yakıt
Yanma	Isı	Isıtma

Çizelge 4.2. Isıl dönüşüm işlemleri ve özellikleri (Bridgwater and Grassi 1991)

Hammadde Özellikleri	Piroliz		Sıvılaştırma	Gazlaştırma
	Yavaş	Hızlı		
Parçacık boyutu	-	Küçük	Çok küçük	Büyük
Nem içeriği	Düşük	Çok düşük	Çok düşük	Maksimum %50
Isıl yöntem parametreleri				
Sıcaklık, °C	400-600	450-900	250-400	1000-1500
Basınç, bar	0.01-1	1	100-200	20'ye kadar
Ürünler (kuru bazda)				
Gaz ürün verimi, %Ağırlıkça	En fazla 40	En fazla 70	20	100-200
HHV*, MJ/Nm ³	5-10	10-20	2-6	5-15
Sıvı ürün verimi, %Ağırlıkça	En fazla 30	En fazla 70	En fazla 50	En fazla 3
HHV*, MJ/kg	23	23	30	23
Katı ürün verimi, %Ağırlıkça	30	En fazla 15	En fazla 25	kül
HHV*, MJ/kg	30	30	30	-

*HHV : Üst ısıl değer

4.1. Piroliz

4.1.1. Pirolizin tanımı

Piroliz havasız (oksijensiz) ortamda maddelerin yüksek sıcaklıklara ısı bozundurulması işlemidir. Piroliz sözcüğü pyro- yüksek sıcaklık ve -lysis atomlar arasındaki bağların kırılması kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur/

Biyokütleden ve atıklardan sıvı ürün eldesinde değişik süreçler ve yöntemler uygulanabilir. Piroliz bu yöntemler içinde en çok tercih edilenidir. Çünkü, toplanması, saklanması zor ve pahalı olan biyokütle ve atıklar taşınması, depolanması ve yakılması daha kolay olan sıvı ürünlere piroliz yoluyla dönüştürülebilirler.

Piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Ancak bu konuda en çok kabul gören kurama göre öncelikle birincil buharlar oluşur. Bu buharların özellikleri ısıtma hızına göre değişim gösterir. Daha sonra bu birincil buharlar yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonların oluşması için yeterli sürede bekletilirse katrana ve gaz ürünlere dönüşürler. Katran ve gaz ürünlerin özellikleri sıcaklığın ve zamanın fonksiyonudur. Örneğin, biyokütle veya diğer atıklara 500°C'de piroliz işlemi uygulandığında, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşerek gelişigüzel yerleşirler. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda üç farklı fazda toplanabilirler.

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

Piroliz yüzyıllardan beri kok kömürü elde etmek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Kok kömürü verimini yükseltmek için düşük sıcaklıklarda, yavaş reaksiyonların gerçekleşmesi gerekir. Ancak son yıllarda piroliz ile gaz, sıvı, katı ürünler elde etmek üzere piroliz mekanizmaları araştırılmaktadır. Isıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek ürün dağılımı istenilen şekilde ayarlanabilir (Bridgwater and Grassi 1991).

Geçtiğimiz yüzyıla kadar biyokütlenin pirolizi metanol ve asetik asit üretiminde kullanılan tek yöntem olarak ilgi çekmiştir. Günümüzde ise Brezilya'da olduğu gibi biyokütleden piroliz yoluyla elde edilen kok kömürü/

/demir endüstrisinde kullanılmaktadır. 1970'lerde ortaya çıkan petrol krizinden sonra piroliz ve pirolizden elde edilen sıvı ürün tüm dünyanın ilgisini çeker hale gelmiştir. Gazlaştırma veya yanmayla karşılaştırıldığında piroliz, kolay taşınabilir ve depolanabilir ürün veren tek ısıl dönüşüm yöntemidir. 1990'lardan sonra piroliz konusunda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Literatürde bu alanda yapılan çeşitli çalışmalara rastlamak mümkündür./

4.1.2. Piroliz teknolojileri

'En basit piroliz sistemi karbonizasyon ocaklarıdır. Bu ocaklarda kok kömürü elde edilir. Toplam verim oldukça düşüktür.

Genelde herhangi bir piroliz sisteminde amaç hammaddeyi ısıl bozunmanın meydana geldiği sıcaklıklara kadar ısıtmaktır. Buna bağlı olarak ısı piroliz ortamına iki temel yolla aktarılır.

- a) Doğrudan ısıtma: Hammadde yüksek sıcaklıktaki gazlarla doğrudan temas ettirilerek ısıtılır.
- b) Dolaylı ısıtma: Hammaddeyi çevreleyen bir katıdan, kondüksiyonla ısı iletilerek, istenilen sıcaklığa ulaşılır.

Gaz, sıvı ve katı ürünlerin verimleri uygulanan piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Uzun süre boyunca yavaş ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi maksimum düzeydedir. Yüksek miktarda sıvı ürün elde edilmek istendiğinde ise, yüksek ısıtma hızında çalışılmalıdır. Bu bağlamda, piroliz işlemleri iki başlıkta toplanabilir:

- a) yavaş piroliz
- b) hızlı, ani piroliz

Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır.

Yüksek ısıtma hızlarında uygulanan pirolize hızlı, ani piroliz denir. Hızlı pirolizde sıvı ürün verimi oldukça yüksektir. Sıvı ürün, piroliz yağı, biyo-yağ ve katran gibi isimlerle adlandırılır. Yanıcı olduğu için yağ, yenilenebilir olduğu için biyo adı verilir. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda hızlı piroliz yöntemi ile % 70'lere varan sıvı ürün verimi elde edilebilir. Bu proses 650°C'den düşük piroliz/

sıcaklıklarında yüksek ısıtma hızıyla uygulanır. Hızlı pirolizde 650°C piroliz sıcaklığına 1000°C/s veya 10000°C/s gibi yüksek ısıtma hızlarıyla ulaşılır. Çok kısa reaksiyon süresince oluşan ürünler aniden soğutulduğunda elde edilen sıvı verimi oldukça yüksektir. Örneğin ormansal atık olan oduna 500°C piroliz sıcaklığında hızlı piroliz uygulanıp, oluşan ürünler yoğunlaştırıldığında yüksek miktarda sıvı ürün elde edilir. Bu yöntemle 1000 kg odundan 680 kg sıvı ürün (bio-oil) elde etmek mümkündür .

Hızlı pirolizle gaz veya sıvı ürün eldesi amaçlanırken, yavaş pirolizde katı ürün eldesi hedeflenir (Bridgwater and Grassi 1991)./

4.1.3. Piroliz kinetiği

Uygun piroliz sistemlerinin tasarımının yapılabilmesi için piroliz reaksiyon kinetiği hakkında bilgi sahibi olunması gerekir. Piroliz reaksiyonları oldukça karmaşık reaksiyonlardır ve bugüne kadar tam anlamıyla açıklanamamışlardır (Avenell ve ark., 1996). Piroliz işlemi süresince çok sayıda paralel ve ardışık reaksiyonlar meydana gelir. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak, farklı hız sabitine sahip farklı reaksiyonlar oluşur.

Lignoselülozik bir madde olan biyokütle lignin, selüloz ve hemiselülozdan oluşur. Lignin, selüloz ve hemiselüloz farklı sıcaklıklarda, farklı bağların kırılması nedeniyle birbirlerinden bağımsız olarak reaksiyona girerler (Balcı ve ark., 1993). Biyokütlenin ısıl davranışı kimyasal bileşime ve yapısına bağlıdır. Bunun dışında, ısıtma hızı, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı gibi deneysel faktörler de biyokütlenin ısıl bozunmasında etkilidir. Partikül içi ve partiküller arasında olan ısı ve kütle transferleri de bozunma reaksiyonlarını etkileyen faktörlerdendir. Biyokütlenin pirolizinde birincil reaksiyonların 200-400°C arasında gerçekleştiği kabul edilir. Sıcaklık 400°C üzerine çıkarıldığında ürünler yavaş yavaş değişmeye devam ederler. Katı ürün de kimyasal ve fiziksel değişimlere uğrar. Bu oluşumlar (ikincil reaksiyonlar) birincil piroliz reaksiyonlarından daha yavaş ilerler (Fisher ve ark., 2002).

Reaksiyonlar sırasında gerçekleşen karmaşık kimyasal ve fiziksel süreçler nedeniyle piroliz reaksiyonunun toplam entalpisi hakkında çelişkiler

bulunmaktadır. Doğal olarak, piroliz bir endotermik prosestir (Avenell ve ark., 1996). Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, tüm reaksiyonun ekzo ve endotermik olduğuna dair kesin bulgular elde edilememiştir. Ancak, işareti ne olursa olsun toplam entalpi değişimi küçüktür (Zaror ve Pyle, 1982).

Balcı ve ark. (1993) tarafından fındık ve badem kabuklarının piroliz kinetiği 300-850 °C arasında değişen piroliz sıcaklıklarında termogravimetrik analiz uygulanarak araştırılmıştır. Deneyler sonucunda piroliz reaksiyonlarının yaklaşık % 90'ının 450°C civarında tamamlandığı görülmüştür. Fındık kabukları için aktivasyon enerjisi 22 kcal/mol olarak bulunmuştur.

4.1.4. Piroliz ürünleri

Piroliz ile katı, sıvı, gaz ürünler elde edilebilir. Ayrıca bazı kimyasallar ve su da biyokütlenin pirolizinde oluşan ürünler arasındadır. Sıvı ürün kolaylıkla taşınabilir olduğu için pirolizde genellikle hedeflenen üründür. Katı ürün ise, hem doğrudan briket şeklinde hem de sıvı ürün veya suyla karıştırılarak karışım halinde yakıt olarak kullanılabilir. Gaz ürün hidrokarbonlardan oluşur ve yüksek ısıl değere sahiptir. Sıvı ve katı ürünlerin de yığın yoğunlukları ve ısıl değerleri yüksektir (Karaosmanoğlu ve ark., 2000).

Piroliz ürünleri;

- a) Güç santrallerinde yapay yakıt olarak,
- b) Rafinerilerde yapay yakıt olarak,
- c) Gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak,
- d) Güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı sıvı karışımı halinde yakıt olarak,
- e) Demir-çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler (Bridgwater ve Grassi, 1991).

4.1.4.1. Katı ürün

Piroliz yöntemi ile kok kömürü üretimi amaçlandığında ağırlıkça % 30'lara varan verimlere ulaşılmaktadır. Saatler ve günler süren reaksiyon süresince yavaş piroliz uygulandığında, bu yüksek verimler elde edilebilir. Hızlı pirolizde ise, katı ürün verimi oldukça düşüktür, hatta çoğu zaman sıfıra yakındır. Katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabildiği gibi sıvı ürün ve/veya su ile karıştırılarak da kullanılabilir (Bridgwater ve Grassi, 1991).

4.1.4.2. Sıvı ürün

Biyo yağ olarak da bilinen sıvı ürün, kolay kullanımı nedeniyle piroliz ürünleri arasında tercih edilenidir. Depolama ve taşınma maliyeti düşüktür.

Hızlı pirolizden elde edilen sıvı ürün yağ veya biyo-yag olarak adlandırılırken, yavaş pirolizden elde edilen sıvı ürüne katran adı verilmektedir. Hızlı pirolizden elde edilen koyu kahverenkli sıvı ürün düşük viskozitelidir ve % 20 civarında su içerir. Yavaş pirolizden elde edilen siyah renkli katranımsı sıvı ürün ise % 15 civarında su içerir. Sıvı ürünün ısıl değeri 20-25 MJ/kg civarlarında olup, biyokütlenin ısıl değerinden yüksektir.

Sıvı ürün elementel bileşim olarak biyokütleyle benzerlik gösterir ve polisiklik hidrokarbonlar, fenoller, yağ asitleri, karbonik bileşikler gibi karmaşık yapıda organik kimyasallar içerir. Karmaşık yapının nedeni biyokütledeki ligninin kontrolsüz bir şekilde bozunmasından kaynaklanan fenolik bileşiklerdir.

Oksijen miktarının yüksek olması (% 40 civarında) ve hammaddenin neminden gelen ve reaksiyonlar sonucunda oluşan bir miktar su içermesi piroliz sıvı ürününün geleneksel yakıtlar gibi kullanılmasını engellemektedir. Oksijen organik asit, alkol, aldehit, keton ve fenol biçimlerinde bulunur. Geleneksel yakıtlara benzer sıvı ürünler elde edebilmek için oksijenin yükseltilmesi, suyun uzaklaştırılması gerekir. Sıvı ürün içerisinde hidrojen miktarı azaldıkça aromatik bileşenlerin miktarı artar. Petrol türevi yakıtlarla karşılaştırıldığında, biyokütleden elde edilen piroliz sıvı ürününü düşük oranda kükürt içermesi ve vanadyum ve nikel içermemesi nedeniyle çevreyle dost bir yakıttır.

Sıvı ürünlerin pH değerleri düşüktür. Bunun nedeni bileşimlerinde organik asit (formik asit ve asetik asit) bulunmasıdır. Örneğin odundan elde edilen sıvı ürünlerin pH değeri 3 civarındadır.

Sıvı ürün içersinde katı parçacıklar da bulunabilir. Bu katıların sıvıdan ayrılması konusu henüz araştırılmamıştır.

Biyokütlenin neminden kaynaklanan ve piroliz reaksiyonları sonucu oluşan su da piroliz ürünlerindedir. Su oldukça fazla miktarda organik madde içerir. Bu nedenle proses tasarımlarında göz önünde bulundurulması gereken önemli bir unsurdur.

Sıvı ürünün içersindeki su, sıvı ısı değerini ve viskozitesini düşürür, asitlik oranını etkiler. Sıvı ürün içinde bulunan suyun buharlaştırılması veya damıtma ile ayrılması, ölçülmesi olanaksızdır. Çünkü suyun buharlaşma sıcaklığı 100°C civarındadır ve bu sıcaklıklarda sıvı ürünlerde fiziksel ve kimyasal değişimler görülür (Bridgwater and Grassi 1991).

4.1.4.3. Gaz ürün

Piroliz sonucunda elde edilen gaz ürün genellikle 15-22MJ/Nm³ üst ısı değere sahiptir. Bileşiminde CO, CO₂ hidrokarbonlar (metan, etan, etilen, asetilen, propan, izobuten, buten), hidrojen içerir. Genellikle biyokütle kükürt içermediğinden SO_x gibi çevreye zararlı ürünler piroliz sonunda oluşmaz.

Gaz ürün, hammaddenin kurutulmasında, prosesin ısıtılmasında, güç santrallerinde kullanılabilir (Bridgwater ve Grassi, 1991).

4.1.5. Piroliz ürün verimini etkileyen faktörler

Hammaddenin doğal yapısı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon hızı, basınç, hammaddenin parçacık boyutu ve nem oranı, reaksiyonun meydana geldiği ortam ve katalizörlerin etkisi piroliz ürün dağılımına etki eden en önemli faktörlerdir.

4.1.5.1. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının etkisi

0,01-2°C/s gibi düşük ısıtma hızlarında ve 500°C'den düşük piroliz sıcaklıklarında katı, sıvı ve gaz ürünler hemen hemen eşit miktarda elde edilirler. Hızlı pirolizde, yüksek ısıtma hızlarında çalışıldığında 600°C'ye kadar piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veya 700°C'den yüksek piroliz sıcaklıklarında maksimum değerde gaz ürün elde edilir (Bridgwater ve Grassi, 1991, Zaror ve Pyle, 1982).

4.1.5.2. Hammaddenin etkisi

Orman ve tarla artıkları piroliz işlemlerinde en sık kullanılan hammaddelerdir. Doğal ürünler oldukları için heterojendirler. Hammaddenin parçacık boyutunun piroliz ürün verimine etkisi oldukça önemlidir. Parçacık boyutu büyüdükçe katı ürün verimi artmaktadır.

Hammaddenin nem içeriği, hammaddenin piroliz sıcaklığına getirilmesi için gereken toplam enerji miktarını etkileyeceğinden ürün veriminde etkili bir parametredir. Düşük ısıtma hızlarında ve küçük parçacık boyutlarında piroliz reaksiyonları başlamadan önce hammaddenin nemi giderilir ve bu sayede ürün verimi hammaddenin nem içeriğinden etkilenmez. Pratikte hammadde yalnızca bileşiminde değil, fiziksel yapısında ve boyutlarında da oldukça heterojendir. Partikül büyüklüğü ve nem içeriği piroliz işleminden önce iyileştirilebilecek parametrelerdir. Öğütme, eleme gibi yöntemlerle parçacık boyutu istenilen şekle getirilebilir. Nem içeriği ise hammaddenin kurutulmasıyla düşürülebilir. Ancak, endüstride yüksek maliyetli bu işlemler çoğunlukla uygulanmaz (Zaror ve Pyle, 1982).

5. PİROLİZ KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALARA ÖRNEKLER

Biyokütleden, atıklardan veya ısı değeri düşük fosil yakıtlardan piroliz yöntemi ile katı, sıvı, gaz ürün elde edilmesini amaçlayan çok sayıda çalışma vardır. Bugüne kadar yapılan çalışmaların çoğunda, hammadde özelliklerinin ve piroliz koşullarının ürün verimine etkileri araştırılmıştır. Bu bölümde bu çalışmalara bir kaç örnek verilmiştir.

Calahorro ve ark. (1987) odunun pirolizinde katı ürün veriminin parçacık boyutuna, ısıtma hızına ve piroliz sıcaklığına bağlı olduğunu göstermişlerdir. Parçacık boyutu sabit tutularak, düşük ısıtma hızlarında, farklı piroliz sıcaklıklarında çalışıldığında katı ürün veriminin arttığı görülmüştür. buna ek olarak, parçacık boyutundan bağımsız olmak üzere, kütle kaybının hemen hemen tamamının 500°C'den düşük sıcaklıklarda olduğu saptanmıştır. Piroliz reaksiyonlarının 250°C'den yüksek sıcaklıklarda başladığı belirlenmiştir.

Yorgun ve ark. (2001) tarafından ay çiçeği pres küspesi piroliz deneyleri sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının, piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun ve piroliz atmosferinin piroliz ürün verimi ve bileşimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi (%23) azot atmosferinde 550°C piroliz sıcaklığında ve 7°C/dk ısıtma hızıyla elde edilmiştir. Parçacık boyutunun sıvı ürün verimine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Nazzal (2002) tarafından yapılan çalışmada, Ürdün civarından alınmış bitümlü şist örnekleri ile sabit yataklı reaktörde piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı 2-30°C/dk arasında değiştirilerek, 520°C piroliz sıcaklığına kadar azot ve azot-su buharı atmosferlerinde piroliz ürün verimleri incelenmiştir. Isıtma hızının ürün verimine etkileri araştırılmıştır. Isıtma hızının 2°C/dk'dan 10°C/dk'ya yükseltilmesiyle sıvı ürün veriminin arttığı da gözlenmiştir. Isıtma hızını 30°C/dk'ya yükseltmek ise, sıvı ürün veriminde önemsiz bir azalışa neden olmuştur. Gaz ürün incelendiğinde, CO, CO₂, H₂, CH₄ gazlarının yanı sıra az miktarda alkan ve alken gazlarının da bulunduğu gözlenmiştir. Isıtma hızının 2°C/dk'dan 30°C/dk'ya çıkarılmasıyla, gaz ürün içerisinde hidrokarbon oranının arttığı saptanmıştır.

Zabaniotou ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada, biyokütle olarak seçtikleri zeytin artıklarının piroliz ürün verimlerini incelemişlerdir. 200°C/dk ısıtma hızıyla, 300-600°C piroliz sıcaklıklarında, sürükleyici gaz (helyum) kullanılarak, deneyler yürütülmüştür. Piroliz sıcaklığı yükseltildikçe, katı ürün verimi azalırken sıvı ve gaz ürünlerin verimlerinin arttığı gözlenmiştir. 450-550°C piroliz sıcaklıklarında, sıvı ürün verimi % 30 civarında maksimum değerine ulaşmıştır. CO ve CO₂'nin gaz ürün içinde en yüksek oranda bulunan gazlar olduğu belirlenmiştir.

Özbay ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, pamuk çiğidi küspesinin normal ve su buharı ortamlarında, düşük ısıtma hızında pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu incelenmiştir. Sütun kromatografisi ile sıvı ürün pentan, toluen, eter ve metanol alt fraksiyonlarına ayrılmıştır. Alifatik fraksiyonun gaz kromatogramı, yapı analizi için sıvı ürün ve fraksiyonlarının FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları alınmıştır. Piroliz deneyleri sonucunda, su buharı ortamında sıvı ürün veriminin statik ortama göre daha fazla olduğu görülmüştür. Her iki ortamda elde edilen sıvı ürün pentan alt fraksiyonun gaz kromatogramı alındığında alkan ve alken karışımından oluştuğu görülmüştür.

Özbay ve ark. (2001) çalışmalarında sabit yataklı iki farklı reaktör (Heinze ve borsal) kullanarak pamuk çiğidi pres küspesinin pirolizi ile yakıt eldesini amaçlamışlardır. Piroliz ortamının ve piroliz sıcaklığının ürün verimine ve bileşimine etkileri incelenmiştir. Borsal reaktör kullanıldığında daha yüksek sıvı ürün verimine ulaşıldığı görülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimi borsal reaktörde, azot gazı ortamında, 7°C/dk ısıtma hızıyla 550°C piroliz sıcaklığında % 29,68 olarak elde edilmiştir. Sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumu alındığında aromatikliğinin az olduğu görülmüştür.

Pütün ve ark. (2001) üç farklı biyokütleye borsal reaktörde uyguladıkları piroliz işlemlerinde piroliz sıcaklığı ve sürükleyici gaz etkisini araştırmışlardır. En yüksek sıvı ürün verimi azot ortamında, 7 K/dk ısıtma hızında, 823K piroliz sıcaklığında % 45, 7 ile ay çiçeği küspesiyle elde edilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen piroliz ürünlerinin karakterizasyonu elementel analiz, H-NMR ve HPSEC ile yapılmıştır. Pentan eluatların gaz kromatogramı alınmıştır. Üç biyokütleden elde edilen sıvı ürünün petrole eşdeğer olduğu görülmüştür.

6./ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ÇELTİK SAPLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

✓Pamuk, buğday, arpa, mısır, sorgum ve çeltik gibi tarla bitkilerinin sapsarı, birçok ülkede enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Fakat, birim alandan elde edilen ürün artışının, çeltikte daha fazla olması ve çeltik sapsarının diğer ürün artışlarının aksine, başka önemli bir şekilde değerlendirilemez oluşu nedeniyle Avrupa, Amerika, Uzakdoğu ve Güney Asya'da, bugün, özellikle çeltik sapsarının enerji üretiminde kullanılması yaygındır (Pınar ve Erkmen, 1986) ✓

6.1. Dünyada Çeltik, Çeltik Sapsarı Üretimi

1997-98 yılı verilerine göre, dünyada yıllık pirinç (*oryzae sativa*) üretimi 577 milyon metrik tondur. Yıllık üretimleri 100 000 tonun üzerinde olan 50'den fazla ülke bu üretime katılmaktadır. Asya kıtası, toplam üretimin % 92'sini karşılamaktadır. Dünyada pirinç üretimine en büyük katkısı olan ülkeler, toplam üretimin % 57'lik payıyla, Çin, Tayvan ve Hindistan'dır. Amerika Birleşik Devletleri 1997-98 yılı pirinç üretimi 8,1 milyon metrik tondur, bu da dünya üretiminin %1,4'ne karşılık gelir (Kadam ve ark., 2000)

Kuru çeltik bitkisinin ağırlığının yaklaşık %50'sini sapsarı oluşturur. Hasat edilen her bir ton pirinç başına yaklaşık 1,35 ton çeltik sapsarı tarlada kalır. Tarlada kalan miktar hektar başına oldukça fazladır. Ortalama olarak hektar başına 5,6-6,7 ton sapsarı tarlada kalır, ki bu oldukça yüksek bir değerdir. Bu nedenle çeltik sapsarı lignoselülozik bir biyokütle kaynağı olarak yüksek bir potansiyele sahiptir (Kadam ve ark., 2000).

6.2. Türkiye'de Çeltik, Çeltik Sapsarı Üretimi

Türkiye'de çeltik en çok Marmara, Karadeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde yetiştirilmektedir. Çeltiğin en çok yetiştirildiği Edirne, Kastamonu, Çorum, Amasya, Samsun, Manisa, Diyarbakır, Adana ve Kahramanmaraş illerinde yapılan incelemelerde, çeltik sapsarının büyük kısmının

değerlendirilmeden, yakılarak yok edildiği saptanmıştır. Bu yolla çeltik sapları ziyan edildiği gibi, aynı zamanda hava ve toprak kirliliği de oluşmaktadır.

Oysa dünyanın birçok ülkesinde en iyi şekilde değerlendirilen bu tarla artıklarının, ülkemizde de değerlendirilmelidir. Türkiye’de çeltik saplarının ortalama yüksekliği 90 cm, anız yüksekliği elle hasatta 50 cm, biçerdöverle hasatta ise 36 cm’dir. Saplar değerlendirilmediğinde oldukça yüksekte hasat edilmektedir. Sapların değerlendirileceği bir hasatta, anız yüksekliği 10 cm’ye kadar inebilir.

Bu hususlar dikkate alınarak yapılan hesaplamada, çeltik-sap oranı, %0 nem düzeyi esasına göre yaklaşık olarak 2,4/1,7 oranında saptanmıştır. Ülkemizde üretilen yıllık toplam çeltik miktarı yaklaşık 280.000 tondur. Bu durumda yılda elde edilebilecek tarla ürün artığı çeltik saplarının toplamı yaklaşık olarak 200.000 ton olacaktır. Bu kadar sapın enerji eşdeğeri 534.318 varil petrole eşdeğer olmaktadır. Yani Türkiye’de çeltik sapları enerji üretiminde kullanılırsa, ülkemiz yılda yaklaşık olarak 64 milyon litre petrol eşdeğerinde enerji üretebilecektir.

Ülkemizde hem enerji sorununa bölgesel bir çözüm getirmesi amacıyla, hem de çeltik saplarının yakılmasıyla oluşan hava ve toprak kirliliğini önlenmesi amacıyla, tarla artığı çeltik sapları, alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmelidir (Pınar ve Erkmen, 1986).

6.3. Çeltik Sapının Özellikleri /

Çeltik saplarının özellikleri, diğer bitki saplarına benzemez. Buğday, arpa ve mısır gibi ürünlerin saplarından saman elde edilebilmesine karşın, çeltik saplarından bu şekilde yararlanma olasılığı yoktur. Hayvanlar, çeltik saplarını veya samanını hemen hemen hiç yemezler. Ayrıca çeltik sapları, başka önemli bir şekilde de değerlendirilemez. Ancak, çok az miktarı altlık, hasır veya dam örtüsü yapımında kullanılmaktadır. Bu nedenle, çeltik saplarının ek enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi yararlı olacaktır (Pınar ve Erkmen, 1986).

Yun ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, çeltik sapı için elementel ve ön analiz sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Çeltik sapının elementel ve ön analiz sonuçları (Yun ve ark., 2001) /

Elementel Analiz (%)		Ön Analiz (%)	
C	39,8	Ekstraktifler	9,8
H	5,5	Holoselüloz	61,6
O	53,8	Selüloz	34,1
N	0,9	Lignin	14,8
-	-	Kül	15,0

Birim alandan kuru ağırlık olarak elde edilen sap miktarı, çeltikte diğer ürünlere göre daha fazladır. Örneğin, yılda acre başına (0,404 dekar) başına, 2,9 ton ve toplam olarak da 7,2 milyon ton tarla atığından 19,2 milyon varil petrol eşdeğerinde enerji üretilmiş olup, bunda en büyük pay 4,2 milyon varil ile çeltiğe aittir (Çizelge 6.2).

Çizelge 6.2 Bazı tarla artıklarından elde edilen enerji miktarları (Jenkins ve ark., 1981)

Tarla ürün artığı	Miktarı (%0 nemde) 1000 ton	Enerji üretimi (Milyon varil petrol eşdeğeri)
Çeltik sapı	1584	4,2
Buğday sapı	1456	3,9
Arpa sapı	1315	3,5
Mısır sapı	1101	2,9
Sorgum sapı	397	1,1
Pamuk sapı	1365	3,6
Toplam	7218	19,2

6.4. Çeltik Saplarının Kullanım Alanları

Çeltik sapının yararlı bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla bugüne kadar çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu teknolojik olarak uygulanabilir durumda olmasına rağmen, ekonomik bakımdan uygun olmadığı için günümüzde ticari boyutta uygulanmamaktadır (http-4).

6.4.1. Yiyecek olarak kullanılması

Gıda alanında, çeltik sapı buğday ve arpa sapsarı gibi kullanılabilir bir bitkidir. Sodyum hidroksit veya amonyum hidroksitle işleme sokulduğunda sindirimi kolay olan bir yiyecek haline gelir. Ancak yine de dünyada üretilen çeltik sapsarının yiyecek olarak kullanımı yaygın değildir (Kadam ve ark., 2001).

6.4.2. Lif, iplik olarak kullanılması

Yüzyıllardır çeltik sapsarıdan kağıt üretilmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde lifli yapısı nedeniyle çeltik sapı düşük kaliteli kağıt, gazete kağıdı, yapımında kullanılmaktadır (Kadam ve ark., 2001).

6.4.3. Enerji kaynağı olarak kullanımı /

6.4.3.1. Doğrudan yakma

Çeltik sapsarının yakılarak değerlendirilmesi farklı biyokütle güç santrallerinde denenmiştir. Sınırlı sürelerde yapılan çalışmalarda, çeltik sapsarının yanma ünitelerinde kullanılmasının çok da uygun olmadığı saptanmıştır. Çeltik sapsarının sahip olduğu bazı özellikler, onun yanma ünitelerinde kullanımını güçleştirmektedir. Bunlar:

- Çeltik sapı alkali özelliğe sahip olduğu için buhar kazanlarında curuf oluşumuna neden olması,

- Külünde yüksek oranda silika bulunması,
- Çeltik sapının yakıt olarak kullanılmasında ortaya çıkan ekonomik problemler,
- Tarladan toplanması, saklanması ve depolanmasının zorluğu,
- Düşük ısı değere sahip olması olarak sayılabilir (http-4).

6.4.3.2. Piroliz /

Çeltik sapsarından enerji üretmek için, termokimyasal yöntemlerden en yaygın kullanılanı piroliz yöntemidir. Çeltik sapının 200-700°C reaksiyon sıcaklığında uygulanan piroliz işleminden 1 ton artık başına 185 m³ gaz ürünü, 42L sıvı yakıt ve 363 kg katı yakıt elde edilebilir ve bu da inek gübresi ve çam kabuğundan elde edilen yakıt miktarlarına yakındır.

Çeltik sapsarından elde edilen katı, sıvı ya da gaz yakıtlar çok çeşitli amaçlarla, örneğin, pompayla sulamada veya alan elektrifikasyonu için kurulan tesislerde kullanılabilir. Ancak çeltik sapsarından enerji üreten tesislerin çiftlik düzeyinde kurulmaları ekonomik olmamaktadır (Pınar ve Erkmen, 1986).

6.4.3.3. Gazlaştırma /

Gazlaştırma, biyokütlenin gaz yakıtıa dönüştürüldüğü bir işlemdir. Gazlaştırma, piriç kabukları ile Oklahoma Prime Energy tesislerinde çalışılmaktadır. Ancak, çeltik sapı ile ilgili böyle bir uygulama yoktur. Çeltik sapının da gazlaştırılması ekonomik ve çevresel faktörler göz önünde bulundurularak incelenmelidir (http-4).

6.4.3.4. Etanol üretimi /

Çeltik sapının etanol üretiminde kullanılması oldukça yaygındır. Örneğin ABD'nin Kaliforniya Eyaleti'nde kurulmuş olan sistemlerde çeltik sapsarından üretilen etanol ile elektrik enerjisi üretilmektedir. Etanol, ayrıca benzinde oktan sayısını yükseltici olarak da kullanılır. Ancak çeltik sapı diğer lignoselulozik

biyokütlelere göre kül miktarının fazla olması nedeniyle etanol üretiminde de çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. (http-4)

6.4.3.5. Biyogaz Üretimi'

Çeltik sapından biyogaz üretimi U.C: Davis'de kurulan bir pilot tesiste ekonomik bakımdan incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, 1 ton çeltik sapı için 32\$'lık bir sermaye ile 250-500 kW'lık elektrik enerjisi üretmek mümkündür (http-4).

6.4.3.6. Metan üretimi'

Anaerobic digestion yöntemi ile biyokütle metana dönüştürülebilir. Metan elektrik enerjisi ve ısı üretmek amacıyla yakıt olarak kullanılabilir. Ancak bu konuda da ekonomik ve çevresel faktörler tam olarak incelenmemiştir (http-4).

7. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER

Piroliz ürünlerinin, incelenmesinde kullanılan analitiksel yöntemler; sütun kromatografisi, gaz kromatografisi, gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi, infrared spektroskopisi, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopileri ve elementel analizdir.

7.1. Sütun Kromatografisi

Kromatografi, çeşitli maddelerin, hareketli bir faz yardımıyla, sabit bir faz üzerinde değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır. Kromatografi yardımıyla başka yöntemlerle birbirlerinden ayrılmaları çok zor ve hatta olanaksız olan maddeleri saf olarak ayırmak mümkündür.

Adsorpsiyon kromatografisi maddelerin değişik oran ve kuvvette adsorbe olmaları esasına dayanır. Çeşitli maddelerin adsorbe edilme sıralarını asitler > alkoller > karboniller > esterler > hidrokarbonlar şeklinde göstermek olasıdır. Ama bu sıra adsorbe edenin özelliğiyle az veya çok değişir.

Bu yöntemle olan çalışmalarda sabit faz olarak ince ezilmiş kalsiyum karbonat , alüminyum oksit, talk, silikajel gibi maddeler, hareketli faz olarak da, su, alkol, aseton, kloroform, nitrobenzen, toluen, benzen gibi çözücüler kullanılır. Gerek hareketli, gerekse sabit fazların seçimi oldukça ampriktir. Hangi hareketli fazla, hangi sabit fazın iyi sonuç verdiği denenerek bulunur (Gündüz, 1997).

7.2. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi, bir karışımda bulunan maddeleri ayırmaya yarar. Bu yöntemde de iki faz vardır ve bunlar:

- a) yarıçapı küçük, uzun bir boru içine yerleştirilmiş geniş yüzeyli bir maddeden meydana getirilen sabit faz (kolon),

- b) bu sabit faz içindeki gözenekli dolgu maddesi arasından geçen hareketli faz. Gaz kromatografisinde hareketli faz gazdır ve adını da bundan alır (Gündüz, 1997).

7.3. Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometresi (GC/MS)

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile, bir gaz kromatografiden elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve yapay karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur.

GC-MS özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü yüksektir. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir (Erdik, 1993).

7.4. Infrared Spektroskopisi

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

Infrared (titreşim) spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını adsorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplarlar ve infrared spektrumu verirler.

Infrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır.

Infrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Infrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500-25000 nm; $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ arasında olan ışınlardan yararlanır (Gündüz, 1997).

7.5. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküldeki atomların çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek elektromagnetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır (Erdik,1993).

^1H -NMR, moleküldeki hidrojen atomlarının yerlerini ve birbirlerine olan komşuluk durumlarını, ^{13}C -NMR ise moleküldeki karbon iskeletinin durumunu ve şeklinin bulunmasına yarar (Gupta, ve ark., 1986; Warld ve Burnham, 1984).

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada çeltik sapından piroliz yöntemi kullanılarak sıvı yakıt eldesi araştırılmıştır. Bu amaçla: öncelikle çeltik sapının içerdiği nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, selüloz, lignin, protein, toplam azot ve yağ miktarları belirlenmiş, elementel analizi yapılarak örneğin elementel bileşimi hesaplanmıştır. Daha sonra, örneğe sabit yataklı Heinze reaktöründe farklı koşullarda piroliz işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri belirlenmiş ve en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR ve ¹H-NMR spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmış ve ısıl değerleri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alifatik, aromatik, ester ve polar alt fraksiyonlarına ayrılmışlar, bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR spektrumları alınmıştır. Ayrıca alifatik alt fraksiyonlara gaz kromatografisi de uygulanmıştır/

8.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan çeltik sapı; Bursa ilinin Orhangazi ilçesi civarındaki çeltik tarlalarından alınmıştır. Laboratuarda kuru ve gölge ortamda kurumaya bırakılan hammadde daha sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır.

8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Değirmende öğütülen hammadde, Retsh-Vibra elek setinde altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Deneylerde kullanılan çeltik sapının parçacık boyutları; ortalama $0,425 < D_p < 1,250$ mm olarak belirlenmiştir.

8.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulur.

Örnek ve kap tartılır. Yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM E 873-82).

$$\text{Yığın yoğunluğu} = [(g_2 - g_1) / V] \dots\dots\dots(8.1)$$

Burada;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Numune ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

8.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103±2°C a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_2] \times 100 \dots\dots\dots(8.2)$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

8.1.4. Kül miktar tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C deki fırına konulur, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddeden, ~ 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105°C ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg

oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze+kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Fırın sıcaklığı, 580°C-600°C arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = (g_1/g_2) \times 100 \dots\dots\dots (8.3)$$

Bu eşitlikte;

$$g_1 = \text{Kül ağırlığı, (g)}$$

$$g_2 = \text{Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)}$$

8.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C±20°C deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] - M \times 100 \dots\dots\dots (8.4)$$

Burada;

$$g_1 = \text{Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)}$$

$$g_2 = \text{Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)}$$

$$M = \text{Kullanılan örneğin nem yüzdesi}$$

8.1.6. Hammaddenin termogravimetrik analizi

Hammaddenin termogravimetrik analizi Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'nde Linseis Thermowaage L 81 termogravimetrik analiz cihazında yapılmıştır. Termogravimetrik analiz ile, hammaddenin içerdiği nem, kül ve uçucu madde miktarları belirlenmiştir.

8.1.7. Selüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılır. 200 ml 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül 103±2°C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra, 550±15°C de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (TS 324).

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_0] \times 100 \dots\dots\dots(8.5)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

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

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

8.1.8. Protein miktar tayini

Protein miktar tayini, Bilecik Meslek Yüksek Okulu Gıda Mühendisliği Laboratuvarında, Labconco Rapid Still-2 yarı otomatik protein tayin cihazında Kjeldahl yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

8.1.9. Yağ miktar tayini

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

$$\text{Yağ miktarı}=(m_1 \times 100)/m_0 \dots\dots\dots (8.6)$$

Eşitlikte;

m_1 = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı

m_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

8.1.10. Lignin tayini

Nem oranı belirlenmiş olan örnekten 1 g alınır ve önce 4 saat %95'lik etil alkolle, sonra 6-8 saat alkol-benzen karışımı (1 hacim etil alkol + 2 hacim benzen) ile özütlenir. Özütlemekten sonra 50 ml alkolle yıkanır. Örnek bir behere aktarılır. Üzerine 400 ml sıcak su eklenir ve 100°C sıcaklıktaki su banyosunda 3 saat bekletilir. Süzülür, 100 ml sıcak suyla ardından 50 ml alkolle yıkanır. Örnek havada kurumaya bırakılır. Havada kuruyan örnek, küçük bir behere alınır, 15 ml soğuk %72'lik H₂SO₄ çözelti eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılır. Örnek 1 litrelik balona alınır, üzerine 560 ml saf su eklenir, ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek 500 ml sıcak suyla yıkanır. Örnek, daha önceden sabit tartıma getirilmiş bir kroze alınır, sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Kroze içinde kalan lignin miktarı olarak tartılır.

8.1.11. Hammaddenin elementel analizi

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

8.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi

Hammaddenin ısıl değerleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında ölçülmüştür.

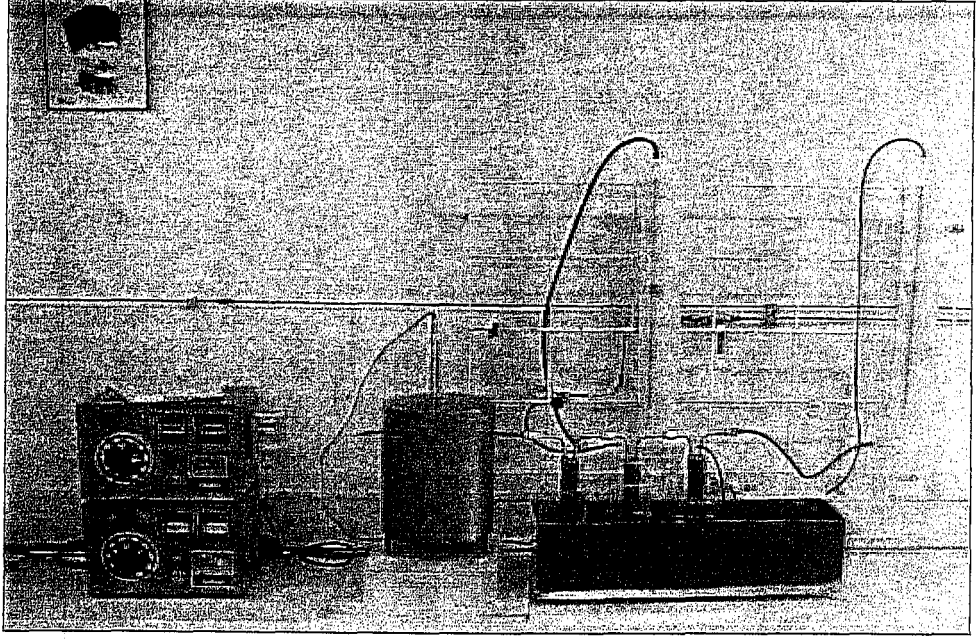
8.3. Hammaddenin Pirolizi

Hammaddenin pirolizi modifiye edilmiş Heinze reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemleri, 316 paslanmaz çelikten yapılmış 350 cm³ hacmindeki reaktör ve bu reaktörü çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırında gerçekleştirilmiştir.

Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi amacıyla, fırının üst tarafından sisteme ısıl–çift (thermocouple) yerleştirilmiştir. Isıl çiftten alınan sıcaklık ölçüm değerleri denetleme panelinde bulunan sayısal gösterge ile izlenmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantılı elemanlardır (Şekil 8.1).

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün (katran)–su karışımı, diklorometan ile yıkanarak alınmış ve su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün (katran) ise, Na₂SO₄ dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi saptanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün (char), doğrudan tartılarak verimi bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Deneyler süresince sistemi terk eden gaz ürün akış hızı ve retort sıcaklığı sürekli ölçülmüştür.



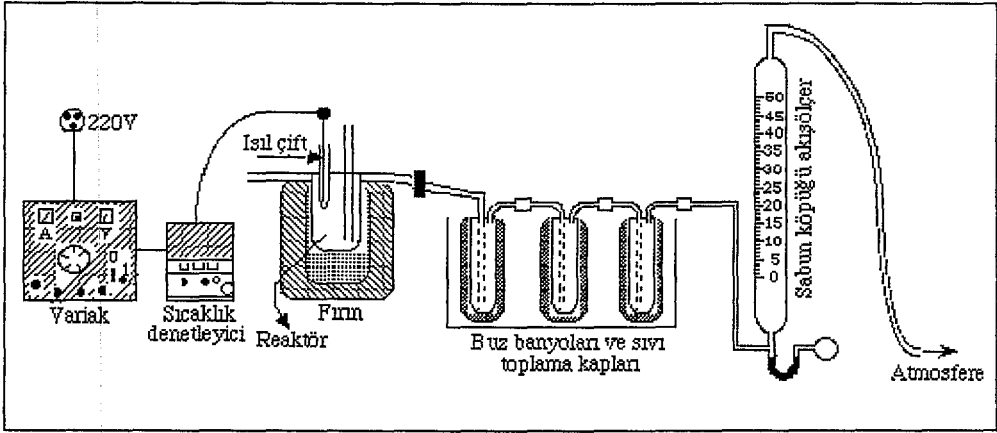
Şekil 8.1. Piroliz işlemlerinde kullanılan sabit yataklı reaktör

Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için yarım saat daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir.

Çeltik sapının pirolizi, piroliz koşullarının sıvı ürün verimine olan etkilerini incelemek üzere değişik piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Piroliz çalışmaları dört aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamadaki deneyler, statik (normal) piroliz ortamında yapılmıştır. Ortalama ($0,425 < D_p < 1,250$ mm) parçacık boyutundaki örnekten 10 g tartılarak, sabit yataklı reaktöre yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılmıştır. Statik (normal) ortam piroliz deney düzeneği Şekil 8.2'de gösterilmiştir.

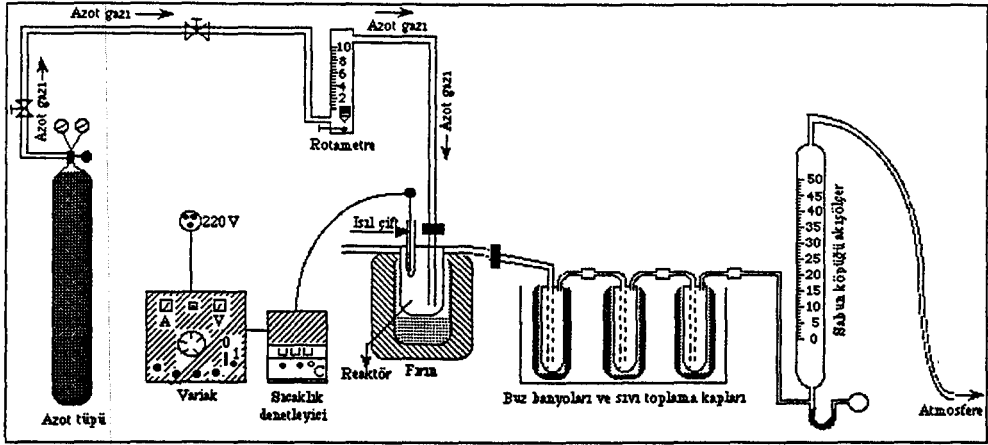
Piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimine etkisinin belirlenmesi için, deneyler öncelikle düşük ısıtma hızında ($5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$), 400, 500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında yapılmıştır.



Şekil 8.2. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği

İkinci aşamadaki çalışmalarda ise, parçacık boyutunun sıvı ürün verimine olan etkileri araştırılmıştır. Statik ortam verilerine dayanarak, en uygun seçilen piroliz sıcaklığında (550°C) ve düşük ısıtma hızında ($5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) altı farklı parçacık boyutunda, $D_p > 1,800$, $1,800 > D_p > 1,250$, $1,250 > D_p > 0,850$, $0,850 > D_p > 0,425$, $0,425 > D_p > 0,224$, $D_p < 0,224$ mm, çeltik sapı örnekleri sabit yataklı reaktörde piroliz işlemine tabi tutulmuştur.

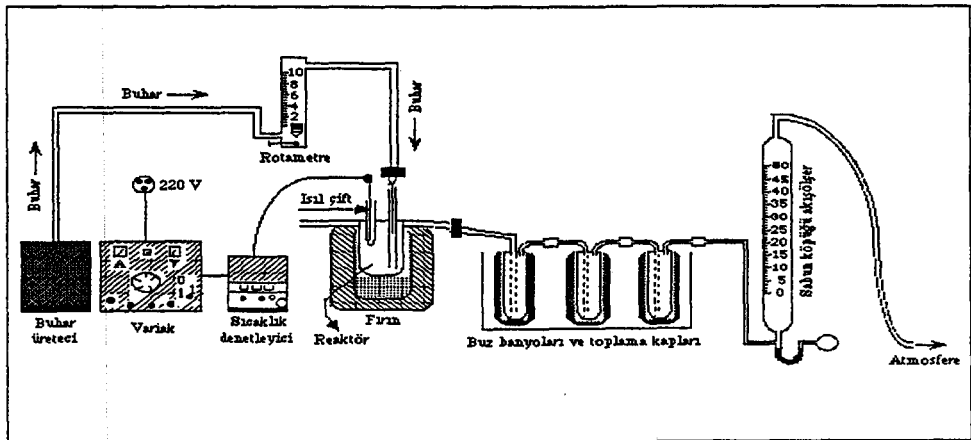
Sürükleyici gaz akış hızının sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi amacıyla $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla en uygun sıcaklık (550°C) ve parçacık boyutunda ($0,850 > D_p > 0,425$ mm), piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sürükleyici gaz olarak azot kullanılmış ve reaktöre üst kısmından 50, 100, 200, 400 cm^3/dk akış hızlarında gönderilmiştir. Sürükleyici gaz ortamı piroliz deney düzeneği Şekil 8.3'de gösterilmiştir. Sürükleyici gaz ortamı deneylerinde, örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı, sabun köpüğü akış ölçeri ile ayarlanmıştır. Deneyler süresince sistemden geçen sürükleyici gaz ve her iki ortamdan (normal ve sürükleyici gaz) elde edilen gaz ürün akış hızları belli aralıklarla sabun köpüğü akış ölçeri yardımıyla ölçülmüştür.



Şekil 8.3. Sürükleyici gaz (N_2) ortamı piroliz deney düzeneği

Çalışmaların son aşamasında su buharı hızının ve piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimine olan etkisinin incelenmesi amacıyla, yine $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla, en uygun parçacık boyutunda ($0,85 > D_p > 0,425 \text{ mm}$), $0,6$; $1,3$; $2,7 \text{ cm/s}$ akış hızlarındaki su buharı ortamlarında 400 , 500 , 550 , 700°C piroliz sıcaklıklarında piroliz deneyleri yapılmıştır. Su buharı ortamındaki piroliz deney düzeneği Şekil 8.4'de gösterilmiştir.

Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, ayrıca elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm deneylerde katı, sıvı, gaz ürün ve oluşan su verimleri hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (daf) üzerinden yapılmıştır.



Şekil 8.4. Su buharı ortamı piroliz deney düzeneği

8.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

8.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

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

8.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları

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

8.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H – NMR spektrumları

Piroliz sıvı ürünün yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları, Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'nda, Bruker DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spektrometre cihazında, alınmıştır.

8.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Piroliz sıvı ürününün içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 70–230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Kromatografi için, 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm içi çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun ¾ ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen yaklaşık 1 g tartılmış ve 50 ml n-pentanda 24 saat bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulup, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uçurulan kısım hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş ve bu amaçla 200'er ml pentan, toluen, eter ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar, eterler, esterler, halkalı heterosiklik aromatikler ve en son da polar bileşikler alınmıştır.

8.4.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, Osmangazi Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Laboratuvarında, Mattson 1000 Model Infrared Spectrometer cihazı ile alınmıştır.

8.4.4.2. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarına gaz kromatografisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik–Mimarlık Fakültesi laboratuvarında uygulanmıştır.

Deneyler, bir Hewlett – Packard 6890 model gaz kromatografisi cihazı, sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 mm* 0,25 mm iç çapı; 0,25 mm film kalınlığında) HP-SMS adında kapiler bir sütun (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılarak uygulanmıştır.

8.5 Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla oluşan katı ürünün nem, uçucu madde, kül ve aktif karbon değerleri belirlenmiştir (ASTM D 1762).

8.5.1 Nem tayini

Boş bir kapaklı porselen kroze alınır, 750°C'ye ısıtılmış fırında 10 dakika bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra, 1 saat desikatörde soğutulur ve hassas terazide boş kroze ve kapağının tartımı alınır. Krozeye 0.1 mg hatayla 1 g örnek koyulur. 105°C'de etüvde 2 saat bekletilir, desikatörde bir saat soğutulur ve tartılır. Katı üründe nem yüzdesi aşağıdaki formülden hesaplanır;

$$\%Nem = [(A - B) / A] \times 100 \dots \dots \dots (8.7)$$

Burada;

A = örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

B = Kurutulmuş örneğin ağırlığı, (g)

8.5.2 Uçucu madde tayini

Nemi giderilmiş örnek ile uçucu madde tayinine devam edilir. Krozenin kapağı kapatılarak 950°C'ye ısıtılmış fırında üç aşamada ısıtılır. Öncelikle fırın kapağının en ucunda (300°C) 2 dakika, sonra fırın ağzında (500°C) 3 dakika ve en son fırın içinde fırın kapağı kapatılarak 6 dakika ısıtılır. Numunenin alev almamasına dikkat edilir. Desikatörde 1 saat soğutulur ve tartımı alınır. Uçucu madde miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır;

$$\% Uçucu Madde = [(B - C) / B] \times 100 \dots \dots \dots (8.8)$$

Burada;

C = 950°C'de kurutulmuş örneğin ağırlığı, (g)

8.5.3 Kül tayini

Uçucu madde tayininde kullanılmış olan kroze kapaksız bir şekilde içinde numune ile 750°C'ye getirilmiş fırında 6 saat bekletilir. 1 saat desikatörde soğutulduktan sonra tartımı alınır. Son iki tartım arasındaki fark 0.0005 g oluncaya kadar 1'er saat ısıtılıp, soğutulup, tartılmaya devam edilir. Numunedeki kül miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır;

$$\% \text{ Kül} = (D / B) \times 100 \dots\dots\dots (8.9)$$

Burada;

D = cüruf ağırlığı, (g)

8.5.4. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi

Piroliz katı ürünün C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Anadolu Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada biyokütle olarak çeltik sapı seçilmiş; sabit yataklı reaktörde, düşük ısıtma hızında, farklı koşulların piroliz ürün verimlerine ve sıvı ürün bileşimine etkileri incelenmiştir.

9.1. Hammaddenin Analizi

Piroliz işlemi uygulanacak çeltik sapı havada kurutulmuş, öğütülmüş, altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Ortalama parçacık boyutunda ($0,425 < D_p < 1,250$ mm) çeltik sapı alınarak ön ve elementel analizler uygulanmıştır.

Çizelge 9.1'de hammaddenin nem ve kül, değerleri ASTM yöntemlerine ve termogravimetrik analiz sonuçlarına göre verilmiştir. Termogravimetrik analiz eğrisi Şekil 9.1'de görülmektedir. Her iki yöntemle bulunan değerler birbirine oldukça yakındır. Küçük farklılıklar deneysel hatalardan kaynaklanmaktadır.

Çeltik sapının selüloz, lignin, yağ ve protein içerikleri Çizelge 9.2'de, kuru, külsüz bazda elementel analiz sonuçları Çizelge 9.3'de verilmiştir. H/C oranı 1,36 olarak hesaplanmıştır. Odunsu bitkiler için H/C oranının 1,4 civarında olması beklenen bir sonuçtur (Tillman ve ark., 1981).

Çizelge 9.1. Çeltik sapının ön analiz sonuçları (% ağırlıkça)

Analiz	ASTM	TGA
Nem	7,16	7,68
Kül	15,43	17,8
Uçucu Madde	62,43	-
Aktif Karbon	14,98	-

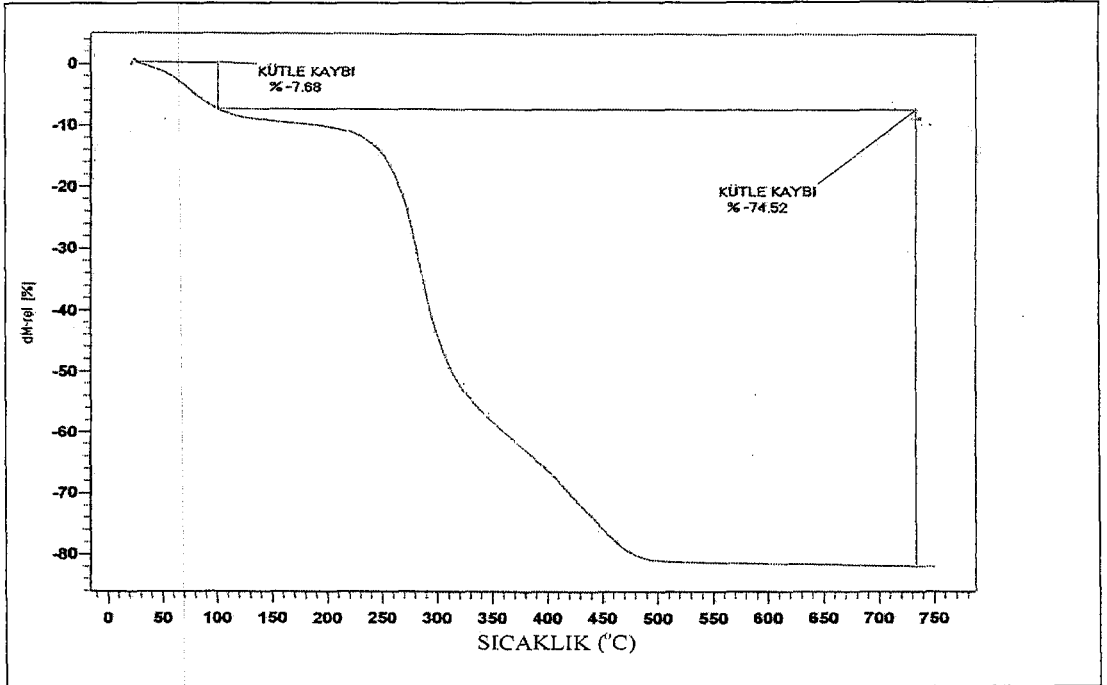
Çizelge 9.2. Çeltik sapının ön analiz sonuçları (% ağırlıkça)

Analiz	ASTM
Selüloz	60,27
Lignin	14,07
Yağ	1,9
Protein	3,4
Yığın yoğunluğu (g/cm ³)	0,06385

Çizelge 9.3 Çeltik sapının elementel analiz sonuçları ve kalorifik değeri (kuru külsüz bazda)

Element	%
C	44,82
H	5,08
N	0,92
O*	49,18
H/C	1,36
Kalorifik değeri (MJ/kg)	13,62

* Farktan hesaplanmıştır



Şekil 9.1. Çeltik sapının TG eğrisi

9.2. Piroliz İşlemleri

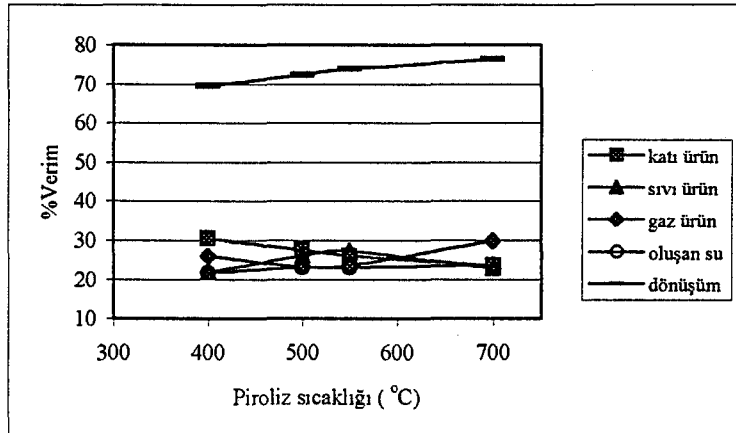
İlk aşamada, ortalama parçacık boyutunda ($0,425 < D_p < 1,250$ mm) 10 g örnek ile $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla farklı piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 550, 700°C) piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığının artmasıyla dönüşümün ve gaz ürün veriminin arttığı görülmektedir (Çizelge 9.4 ve Şekil 9.2). 400°C 'de % 21,83 olarak elde edilen sıvı ürün verimi, piroliz sıcaklığı 550°C 'ye çıkarıldığında % 27,26'ya yükselmiş, sıcaklık 700°C 'ye yükseltildiğinde ise % 22,86'ya düşmüştür. Bu durumda, en yüksek sıvı veriminin elde edildiği 550°C piroliz sıcaklığı seçilerek piroliz ürün verimine etki eden diğer faktörler incelenmiştir.

Çizelge 9.4. Statik ortamda farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Dönüşüm (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)
400	69,55	30,45	21,83	25,97	21,75
500	72,40	27,60	26,11	23,24	23,05
550	73,94	26,06	27,26	23,63	23,05
700	76,40	23,60	22,86	29,85	23,69

Isıtma Hızı: $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$

Parçacık Boyutu: $0,425 < D_p < 1,250$ mm



Şekil 9.2. Piroliz sıcaklığının ürün verimine etkisi

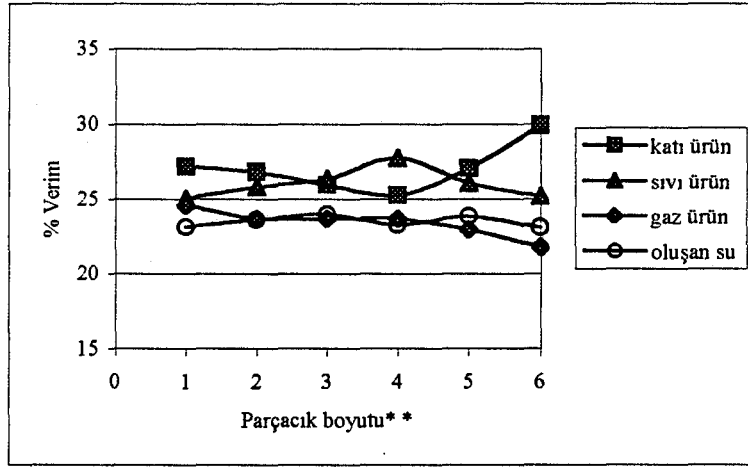
Deneylerin ikinci aşamasında, parçacık boyutunun piroliz ürün verimine etkisi araştırılmıştır. $D_p > 1,800$ mm, $1,800 > D_p > 1,250$ mm, $1,250 > D_p > 0,850$ mm, $0,850 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,224$ mm, $D_p < 0,224$ mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutu denenmiştir. Parçacık büyüklüğü piroliz hızında önemli bir etkiye neden olabilir. Kuramsal olarak parçacık boyutunun büyümesiyle sıvı ve gaz ürünlerin verimlerinin azalması beklenir. Ancak, bu çalışmada piroliz ürün verimlerinde parçacık boyutunun büyümesiyle birlikte önemli bir değişim görülmemiştir. Piroliz dönüşüm oranı ortalama parçacık boyutu ($0,425 < D_p < 1,250$ mm) civarında en yüksek değerine ulaşırken, sıvı ürün verimi $0,850 > D_p > 0,425$ mm parçacık boyutunda % 27,77 ile maksimum değerine ulaşmıştır. Beklenen sıvı ürün artışının deneysel çalışmalarda görülmemesinin nedeni, 2 mm'den küçük parçacık boyutlarında çalışılmış olmasıdır. 5 mm'den küçük parçacık boyutlarında farklı biyokütlelerle yapılan çalışmalarda piroliz ürün verimlerinde önemli bir değişim görülmemiştir (Encinar ve ark., 2000).

Çizelge 9.5. Statik ortamda farklı parçacık boyutlarındaki piroliz deney sonuçları*

Parçacık Boyutu (mm)	Dönüşüm (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)
$D_p > 1,8$	72,79	27,21	25,06	24,59	23,14
$1,8 > D_p > 1,25$	73,17	26,83	25,84	23,70	23,63
$1,25 > D_p > 0,85$	74,04	25,96	26,39	23,67	23,98
$0,85 > D_p > 0,425$	74,72	25,28	27,77	23,67	23,28
$0,425 > D_p > 0,224$	72,91	27,09	26,10	22,96	23,85
$D_p < 0,224$	70,07	29,93	25,19	21,78	23,10

Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Piroliz Sıcaklığı: 550°C



Şekil 9.3. Parçacık boyutunun ürün verimine etkisi

** 1 : $D_p > 1,800$ mm

2 : $1,800 > D_p > 1,250$ mm

3 : $1,250 > D_p > 0,850$ mm

4 : $0,850 > D_p > 0,425$ mm

5 : $0,425 > D_p > 0,224$ mm

6 : $D_p < 0,224$ mm

Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisinin araştırılması amacıyla, daha önceki aşamalarda yapılan deneylerin sonuçlarına dayanarak, sabit yataklı reaktörde, $0,850 > D_p > 0,425$ mm parçacık boyutunda çeltik sapına, $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla, 550°C piroliz sıcaklığında ve 50, 100, 200, 400 cm^3/dk azot akış hızlarında piroliz işlemi uygulanmıştır.

Sürükleyici gaz, piroliz sırasında oluşan gazları sürükleyerek reaktörden uzaklaştırmaktadır. Dolayısıyla, ikincil reaksiyonları azaltarak sıvı ürün veriminin artmasına neden olmaktadır.

Çizelge 9.6 ve Şekil 9.4'de farklı azot akış hızlarındaki deney sonuçları verilmiştir. Azot akış hızı $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$ olduğunda, sıvı ürün verimi % 28,29 iken, akış hızı $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'ya çıkarıldığında sıvı ürün verimi de % 30,23'e yükselmiştir. Aynı parçacık boyutunda statik ortamda yapılan deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, sürükleyici gaz kullanıldığında, sıvı ürün veriminde % 8,86'lık bir artış görülmektedir.

Çizelge 9.6. Farklı azot akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları

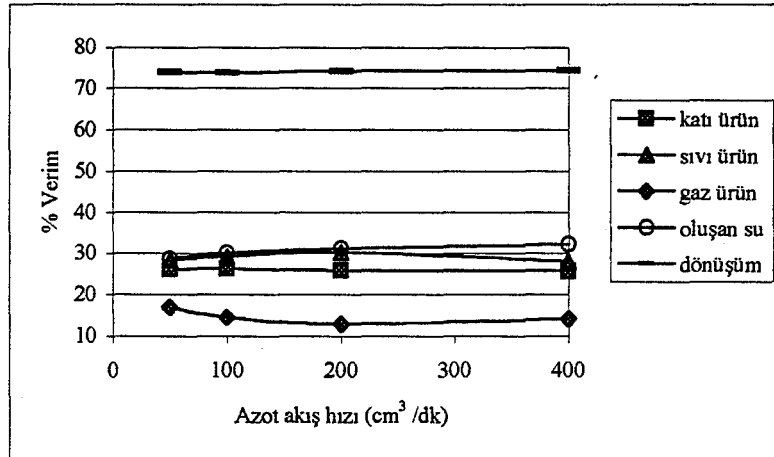
Azot Akış Hızı (cm ³ /dak)	Dönüşüm (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi(%)
50	73,94	26,06	28,29	16,30	28,72
100	73,81	26,18	29,19	14,48	30,15
200	74,20	25,80	30,23	12,85	31,12
400	74,33	25,67	28,03	14,09	32,21

Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Parçacık Boyutu: 0,425<D_p>0,850 mm

Piroliz Sıcaklığı: 550°C

Farklı azot akış hızlarındaki piroliz dönüşümleri incelendiğinde, azot akış hızı değişmesine rağmen piroliz dönüşümünde kayda değer bir değişim görülmemektedir.



Şekil 9.4. Azot akış hızının ürün verimine etkisi

Çizelge 9.7. Su buharı ortamında farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	Dönüşüm %	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz + Su Oluşan Ürün Verimi (%)
400	79,37	20,63	31,74	47,63
500	82,34	17,66	32,49	49,85
550	82,95	17,05	33,41	49,54
700	85,99	14,04	30,66	55,30

Isıtma Hızı: 5°C/dakika

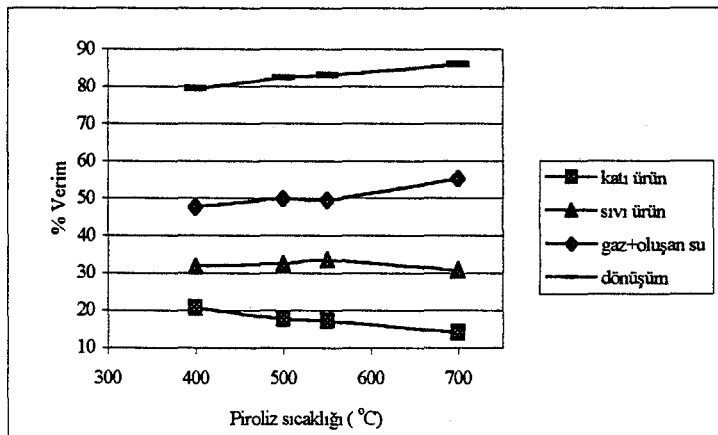
Parçacık Boyutu: $0,425 < D_p < 0,850$ mm

Su buharı hızı : 0,6 cm/s

0,6 cm/s akış hızındaki su buharı ortamında yapılan piroliz deneylerinde elde edilen ürün verimleri Çizelge 9.7 ve Şekil 9.5'te görülmektedir.

Su buharı piroliz işlemlerinde ürün verimini etkileyen önemli bir etkidir. Su buharı ortamında, sıvı ürün verimi farkedilir bir artış gösterirken, katı ve gaz ürünlerde azalış görülür. Su buharı, yalnızca sürüklenme etkisi yapan bir akışkan değil, aynı zamanda piroliz ürünleriyle reaksiyona giren bir reaktiftir (Minkova ve ark., 2001).

0,6 cm/s su buharı akış hızında piroliz dönüşümü 400°C'de % 79,37 değerinden 700°C'de % 85,99'a yükselmiştir. Sıvı ürün verimi ise, 550°C'de % 33,41 olarak elde edilmiştir. İnert atmosfer (azot atmosferi) yerine su buharı kullanıldığında sıvı ürün veriminde % 10,52'lik bir artış olduğu görülmektedir.



Şekil 9.5. 0,6 cm/s su buharı akış hızında sıcaklığın piroliz ürün verimine etkisi

Çizelge 9.8. Su buharı ortamında farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları *

Piroliz Sıcaklığı (°C)	Dönüşüm (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz +Oluşan Su Verimi (%)
400	80,40	19,6	32,79	47,61
500	82,34	17,66	33,97	48,37
550	83,63	16,37	34,49	49,14
700	88,93	11,07	31,98	56,95

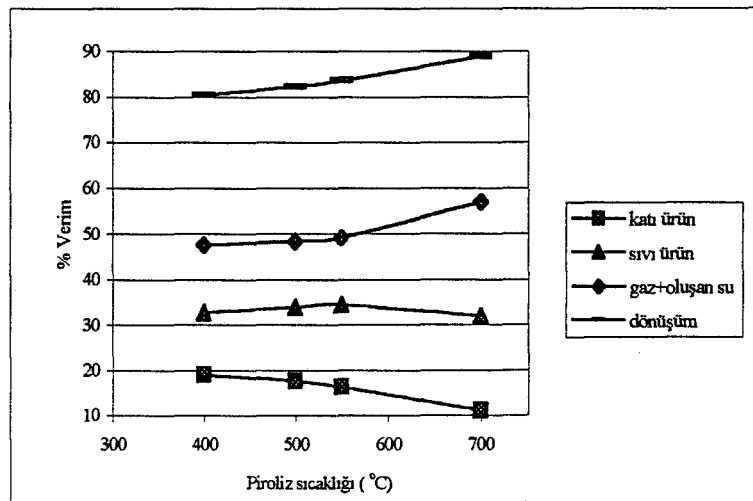
Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Parçacık Boyutu: $0,425 < D_p < 0,850$ mm

Su buharı hızı : 1,3 cm/s

1,3 cm/s akış hızında su buharı ortamında piroliz sıcaklığı 400°C'den 700°C'ye yükseltildiğinde, piroliz dönüşümünün % 80,40'tan % 88,93'e arttığı Çizelge 9.8'de görülmektedir. Sıvı ürün ise yine 550°C'de % 34,49 ile en yüksek değerine ulaşmıştır (Şekil 9.6).

Su buharı hızı 0,6'dan 1,3 cm/s'ye çıkarıldığında piroliz dönüşümü ve sıvı ürün verimi sırasıyla % 0,84 ve % 3,23 oranında artmıştır. Statik ortam ile su buharı ortamı karşılaştırıldığında, sıvı ürün veriminin 1,3 cm/s su buharı akış hızında statik ortama göre % 26,52 oranında arttığı görülmektedir.



Şekil 9.6. 1,3 cm/s su buharı akış hızında sıcaklığın piroliz ürün verimine etkisi

Çizelge 9.9. Su buharı ortamında farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları *

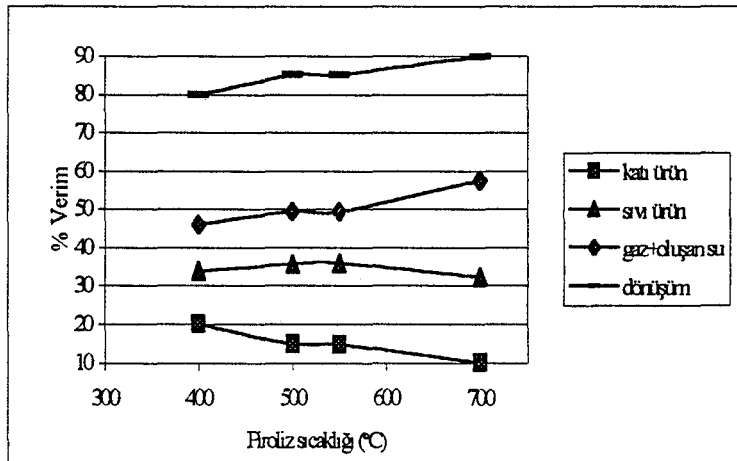
Piroliz Sıcaklığı (°C)	Dönüşüm %	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz + Su Oluşan Ürün Verimi (%)
400	79,89	20,11	33,85	46,04
500	85,05	14,95	35,65	49,40
550	85,18	14,82	35,86	49,32
700	89,83	10,17	32,34	57,49

Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Parçacık Boyutu: $0,425 < D_p < 0,850$ mm

Su buharı hızı : 2,7 cm/s

Su buharı hızı 2,7 cm/s olduğunda farklı piroliz sıcaklıklarında ürün verimleri Çizelge 9.9 ve Şekil 9.7’de verilmiştir. Sıcaklığın 400°C’den 550°C’ye artırılmasıyla sıvı ürün verimi % 33,85’den % 35,86’ya yükselmiştir. Sıcaklık 700°C’ye çıkarıldığında gazlaşma artmış, sıvı ürün verimi % 32,34’e düşmüştür. 550°C piroliz sıcaklığında ve optimum parçacık boyutunda su buharı ortamında sıvı ürün verimi statik ortama göre % 29,13 artarak en yüksek değerine ulaşmıştır. Farklı su buharı hızları karşılaştırıldığında, teorik olarak beklenen sonuca deneysel çalışmalarla da ulaşılmıştır. Su buharı hızı arttıkça, piroliz dönüşümü ve sıvı ürün verimi artmış, katı ürün verimi azalmıştır.



Şekil 9.7. 2,7 cm/s su buharı akış hızında sıcaklığın piroliz ürün verimine etkisi

9.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

9.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

Statik ve sürükleyici gaz ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri Çizelge 9.10'da verilmiştir. Statik ve azot ortamı sıvı ürünleri molekül formülleri sırasıyla $CH_{1,396}N_{0,0155}O_{0,295}$ ve $CH_{1,3896}N_{0,0141}O_{0,2923}$ olarak hesaplanmıştır. Her iki sıvı ürünün de H/C oranı ve ısıl değerleri hemen hemen aynıdır ve bu değerler petrol ve petrol ürünlerinin değerlerine yakındır. Sıvı ürünlerin ısıl değerleri hammaddenin ısıl değerinden oldukça yüksektir.

9.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin 1H – NMR spektrumu

Statik ortamda elde edilen sıvı ürünün 1H -NMR spektrumu Şekil 9.8'de, spektrumdaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.11'de verilmiştir.

Çizelge 9.10. Statik ortam ve azot ortamı sıvı ürünleri elementel analiz sonuçları (%)

Element	Statik ortam ^a	Azot ortamı ^b
C	65,45	65,68
H	7,67	7,66
N	1,18	1,08
O	25,70	25,58
H/C	1,41	1,40
Isıl değer (Mj/kg)	28,527	28,614

Farktan

^a Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Piroliz Sıcaklığı: 550°C

Parçacık boyutu : 0,425<D_p>0,850 mm

^b Isıtma Hızı: 5°C/dakika

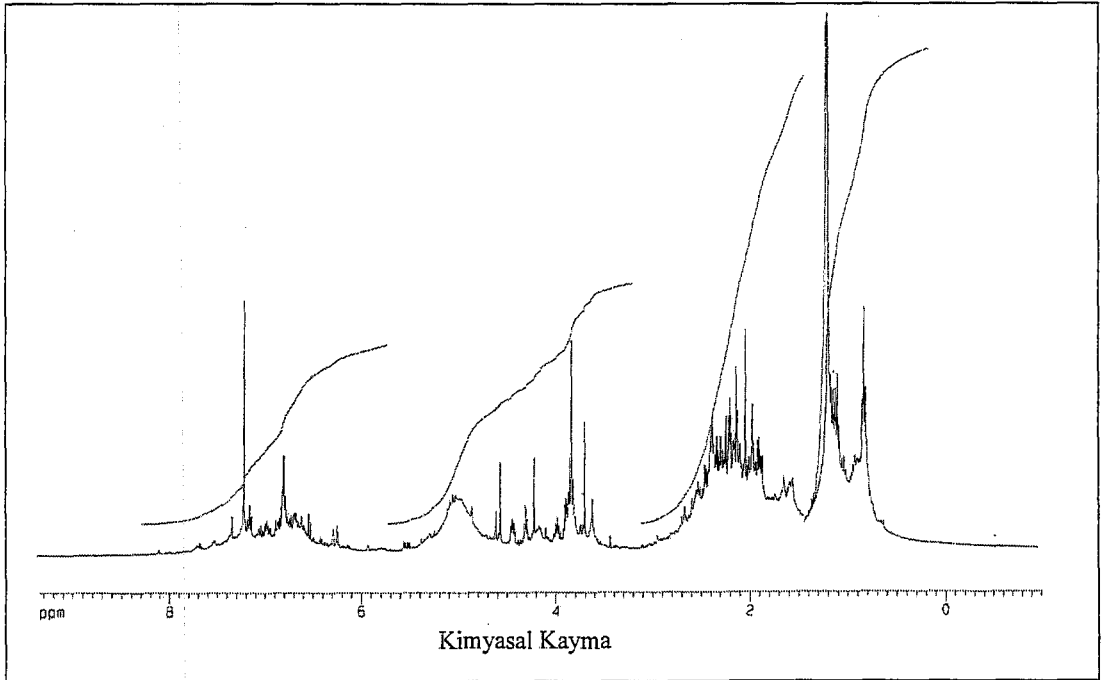
Piroliz Sıcaklığı: 550°C

Parçacık boyutu : 0,425<D_p>0,850 mm

Azot akış hızı : 200 cm³/dakika

Çizelge 9.11. Statik ortam sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ sonuçları

Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Sıvı ürün (%)
Aromatikler ve konjuge olefinler	6,0 – 9,0	9,21
Fenoller ve konjuge olmayan olefinler	4,0 – 6,0	4,56
Hidroksiller, halka birleştiren metilen, metin veya metoksi grupları	3,0 – 4,0	6,81
Aromatik halkaya α konumunda CH_3 , CH_2 , CH	2,0 – 3,0	31,91
Naftene bağlı CH_2 , CH	1,5 – 2,0	10,62
Aromatik halkaya β konumunda CH_3 , CH_2 , CH	1,0 – 1,5	24,95
Aromatik halkaya γ konumunda CH_3 ve parafinik CH_3	0,5 – 1,0	11,94
Toplam alifatikler	0,5 – 3,0	79,42



Şekil 9.8. Statik ortamda elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

¹H-NMR spektrumundan statik ortam sıvı ürünün aromatikliğinin fazla olduğu görülmektedir. Yüksek değerlerde (% 24,95) β -CH₃ protonları yapıda aromatik halkaya bağlı alkil gruplarının bulunduğunu göstermektedir. Aromatik halkaya α konumunda CH₃, CH₂, CH protonları % 31,91 ile yapıda en fazla bulunan proton tipidir.

9.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Çeltik sapının üç farklı ortamda, optimum koşullarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin pentanda çözünen kısımlarına uygulanan sütun kromatografisinden elde edilen pentan, toluen, eter ve metanol alt fraksiyonlarının verimleri Çizelge 9.12'de verilmiştir.

Statik ve azot ortamları sütun kromatografisi sonuçlarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Su buharı ortamında ise pentanda çözünenler ve alifatik fraksiyonda bir artış olurken, polar fraksiyonda azalma söz konusu olmuştur.

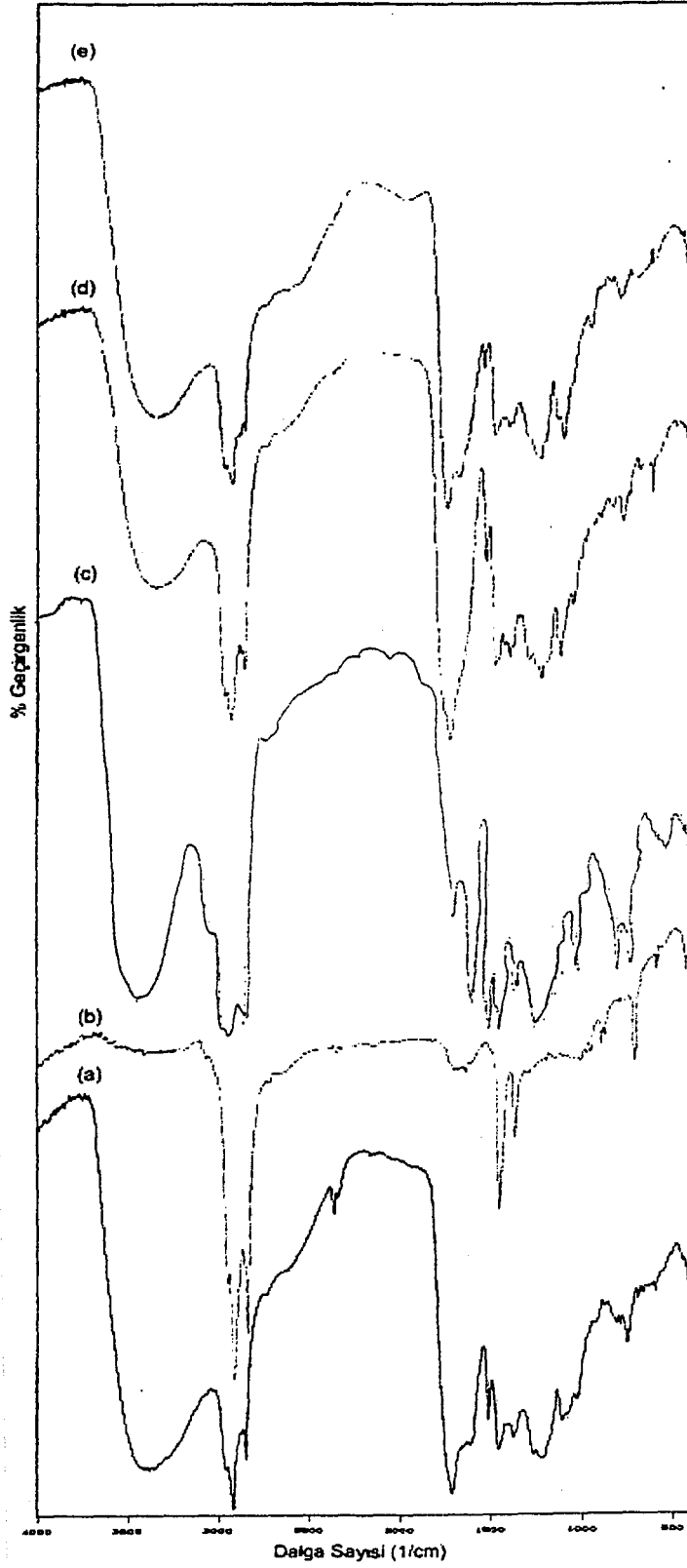
9.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin ve sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları

Statik, azot ve su buharı ortamlarında en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği koşullarda sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 9.9, Şekil 9.10, ve Şekil 9.11'de verilmiştir. Çizelge 9.13, Çizelge 9.14, Çizelge 9.15'de yine sıvı ürünler ve alt fraksiyonları için fonksiyonel gruplar verilmiştir.

Çizelge 9.12. Sütun kromatografisi sonuçları (% Ağırlıkça)

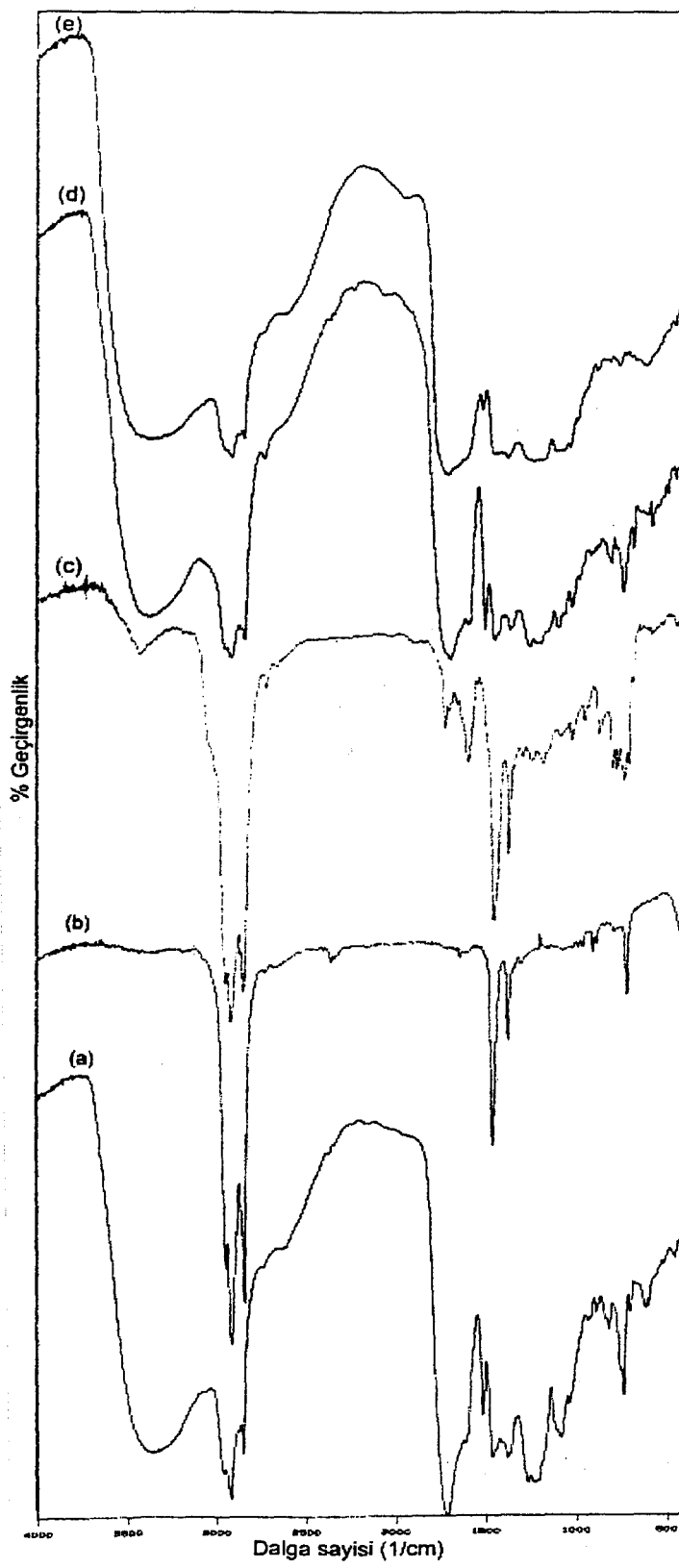
Sıvı Ürün	Pentanda Çözünenler	Alifatik fraksiyon	Aromatik fraksiyon	Ester fraksiyonu	Polar fraksiyonu
Statik ortam	59,16	26,94	10,36	30,16	32,54
Azot ortamı	59,55	27,48	11,46	31,28	29,78
Su buharı ortamı	61,95	34,29	15,05	28,81	21,85



Şekil 9 .9. Statik ortamda elde edilen (a) sıvı ürün ve alt fraksiyonları, (b) alifatik fraksiyon, (c)aromatik fraksiyon (d) ester fraksiyonu, (e) polar fraksiyonu FT-IR spektrumları

Çizelge 9.13. Statik ortam sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

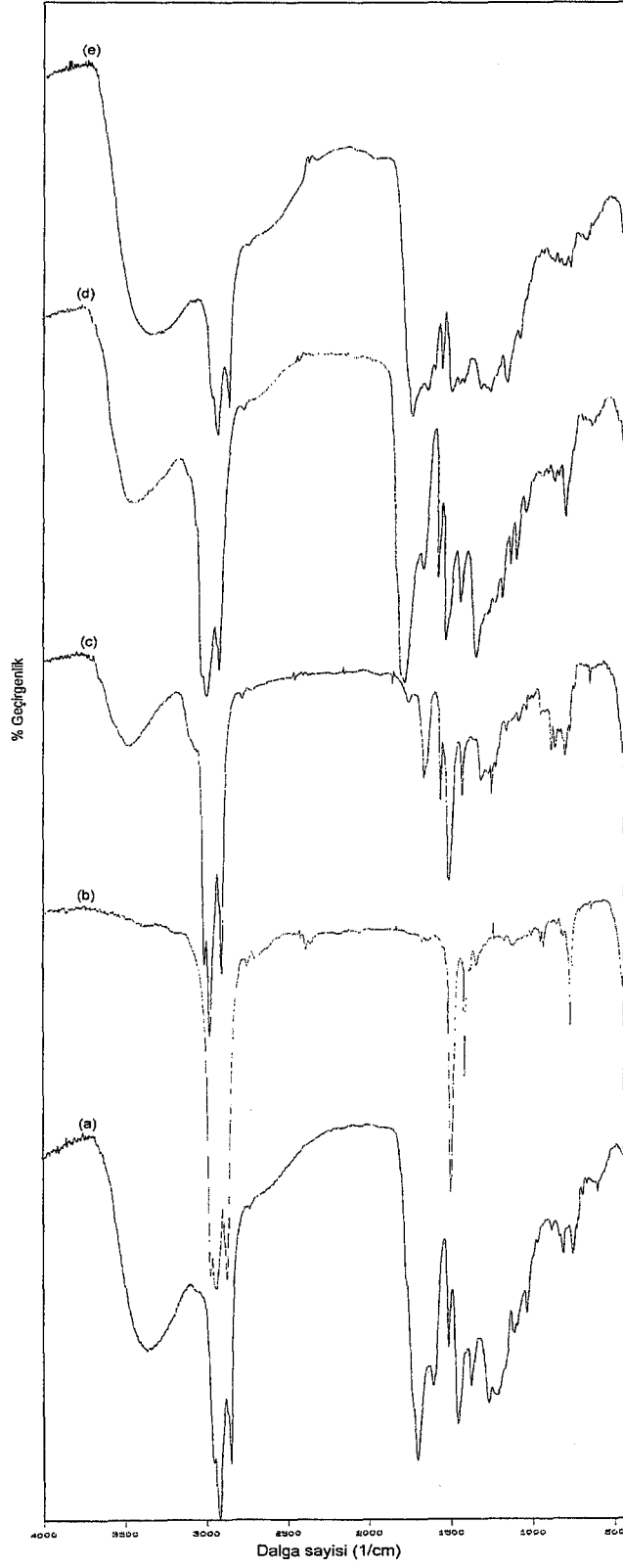
Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Sıvı Ürün	Pentan Eluatı	Toluen Eluatı	Eter Eluatı	Metanol Eluatı
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3390	-	3430	3350	3385
Aromatik C-H titreşimleri	3095-3016	3050	-	3015	-	-
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (ν _{as})	2955-2885	2950,2930	2960,2930	2960,2920	2965,2920	2970,2925
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (ν _s)	2885-2845	2870,2850	2850	2860,2850	2885, 2860	2885,2865
Alken gerilim titreşim bandı ν(C=C)	1700-1400	1600	1630	1600	1700	1650
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715-1680	1700	-	1700	1710	1700
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	1470	1470	1470	1470	1470
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme (δ _s) titreşim bandı	1389-1374	1390	1385	1390	1395	1390
Eter C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	1250	-	1232	1250	1230
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1100	-	1150	1110	1100



Şekil 9.10. Azot ortamında elde edilen (a) sıvı ürün ve alt fraksiyonları, (b) alifatik fraksiyon, (c) aromatik fraksiyon (d) ester fraksiyonu, (e) polar fraksiyonu FT-IR spektrumları

Çizelge 9.14. Azot ortamı sıvı ürün alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Sıvı Ürün	Pentan Eluati	Toluen Eluati	Eter Eluati	Metanol Eluati
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3380	-	3430	3390	3390
Aromatik C-H titreşimleri	3095-3016	3015	-	3050	-	-
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetric C-H titreşimleri (ν _{as})	2955-2885	2975,2940	2965,2925	2970,2930	2960,2925	2960,2925
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetric C-H titreşimleri (ν _s)	2885-2845	2880,2865	2870,2850	2880,2850	2885,2860	2885,2860
Alken gerilim titreşim bandı ν(C=C)	1700-1400	1605	1650	1605	1700	1650
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715-1680	1700	-	1740	1710	1700
Alifatic CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	1470	1475	1470	1470	1465
Alifatic CH ₃ gruplarının simetric C-H bükülme (δ _s) titreşim bandı	1389-1374	1400	1395	1370	1390	1385
Eter C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	1260	-	1265	1260	1240
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1100	-	1095	1130	1080



Şekil 9.11. Su buharı ortamında elde edilen (a) sıvı ürün ve alt fraksiyonları, (b) alifatik fraksiyon, (c) aromatik fraksiyon (d) ester fraksiyonu, (e) polar fraksiyonu FT-IR spektrumları

Çizelge 9.15. Su buharı ortamı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Sıvı Ürün	Pentan Eluatı	Toluen Eluatı	Eter Eluatı	Metanol Eluatı
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3380	-	3435	3400	3330
Aromatik C-H titreşimleri	3095-3016	3050	-	3030	3015	3045
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (ν _{as})	2955-2885	2950,2925	2960,2930	2965,2930	2965,2930	2950,2920
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (ν _s)	2885-2845	2880,2870	2890,2875	2890,2875	2890,2870	2880,2860
Alken gerilim titreşim bandı ν(C=C)	1700-1400	1600	1630	1610	1600	1600
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715-1680	1700	-	1715	1700	1700
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	1470	1470	1470	1460	1470
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme (δ _s) titreşim bandı	1389-1374	1390	1385	1370	1365	1370
Eter C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	1245	-	1245	1260	1265
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1120	-	1100	1105	1115

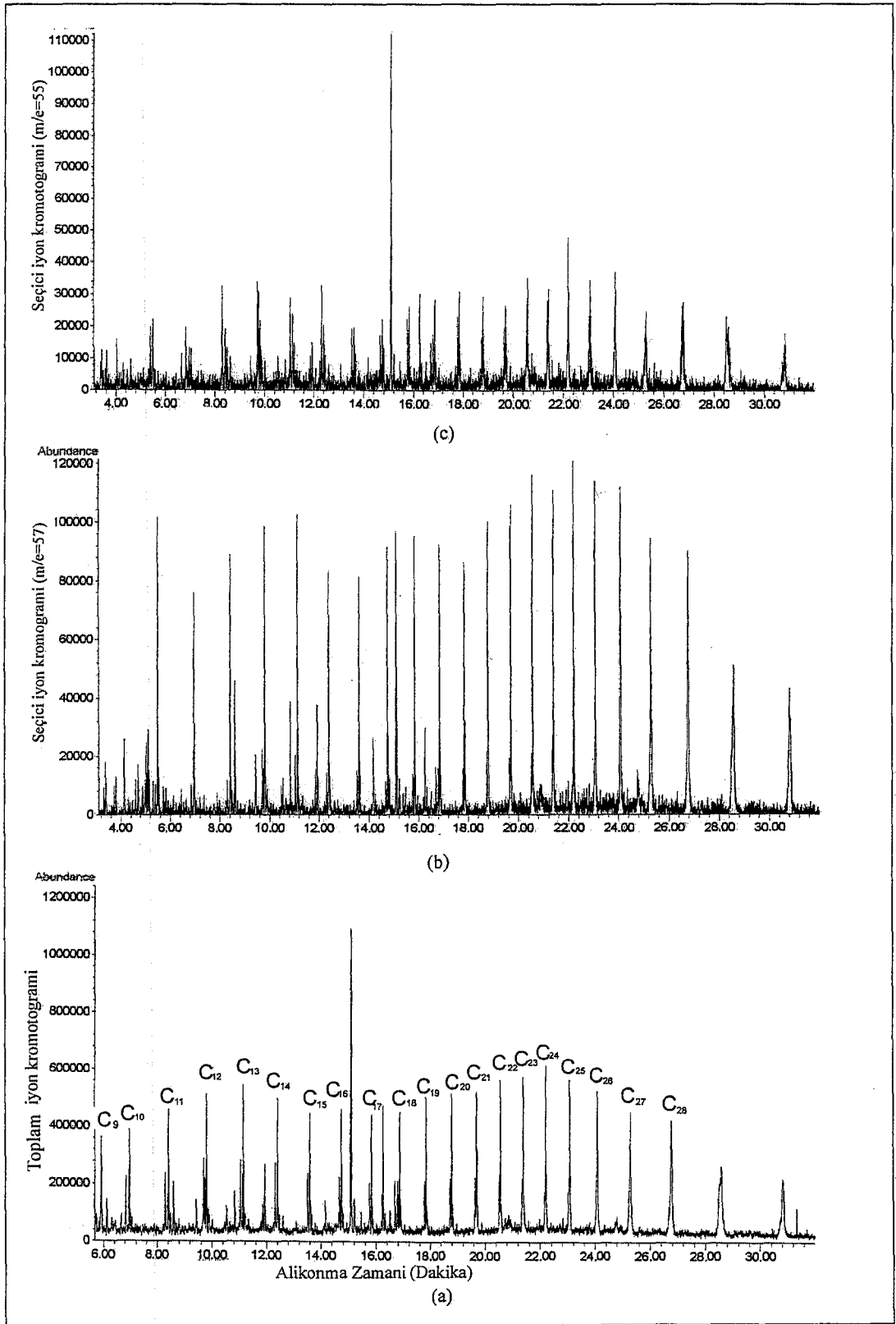
FT-IR spektrumları incelendiğinde, sıvı ürünlerin ve pentan eluatı hariç diğer fraksiyonların 3400 cm^{-1} civarında merkezlenen yayvan $\nu(\text{O-H})$ gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının varlığını gösterir. Statik ve azot ortamlarında eter ve metanol eluatlarında $3095\text{-}3016\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında, aromatik C-H titreşimlerine rastlanmazken, su buharı ortamında bu titreşimler görülmüştür. Pentan eluatının yok denecek kadar az oksijen içermesi nedeniyle, her üç ortamda da pentan eluatında O-H gerilim titreşimleri, karbonil titreşim bandı, C-O titreşim bandı ve karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı görülmemektedir.

9.3.5.Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi

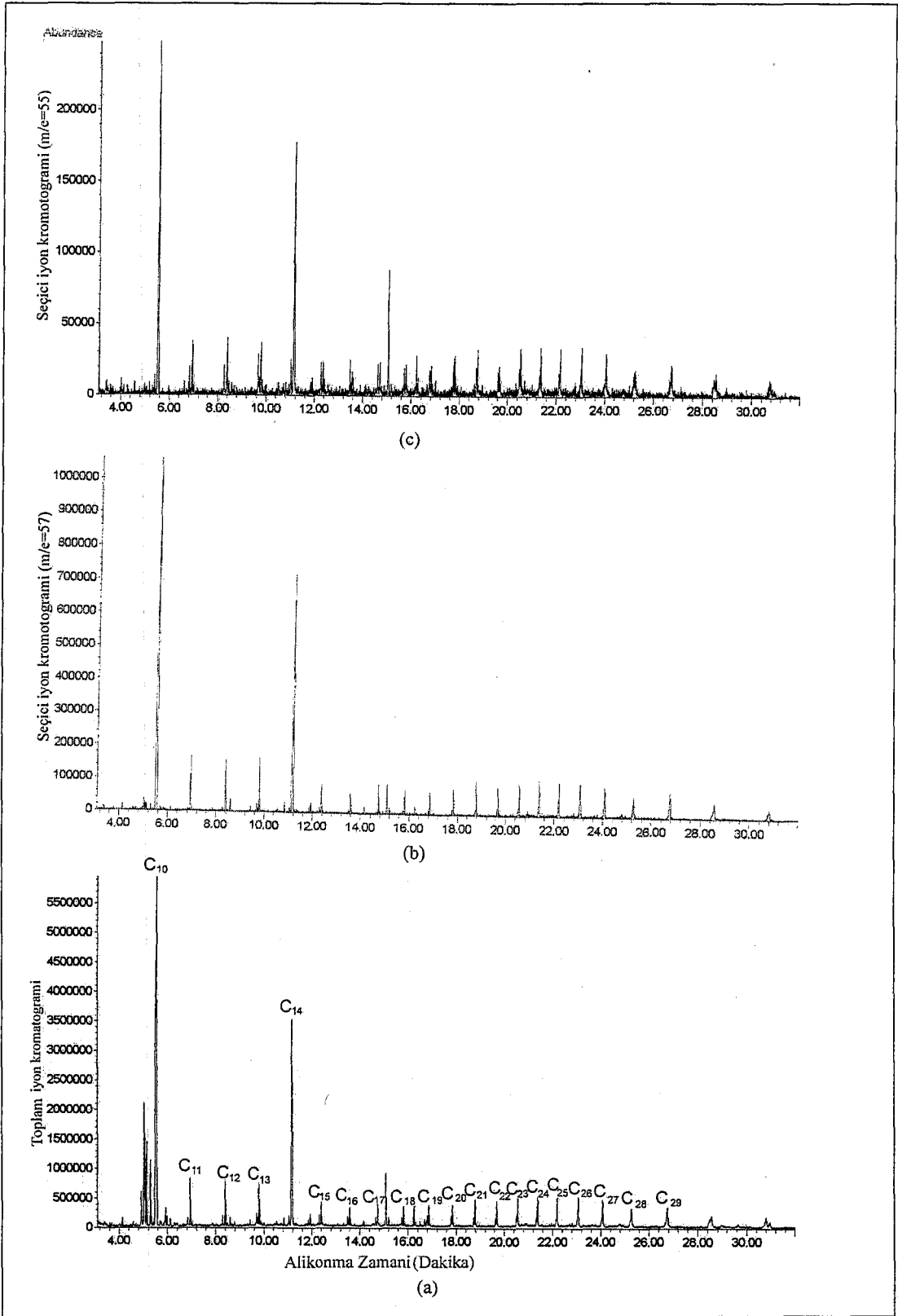
Statik ortam ve azot ortamında en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan eluatlarının gaz kromatogramları alınmıştır. Şekil 9.12 ve Şekil 9.13'de toplam iyon kromatogramları ve iyon seçici ($m/e=57$ ve $m/e=55$) kromatogramları verilmiştir.

Düz zincirli alkan ve alkenlerin statik ortamda $\text{C}_{10}\text{-C}_{28}$ arasında, azot ortamında ise $\text{C}_9\text{-C}_{29}$ arasında dizildikleri toplam iyon kromatogramından ve seçici iyon kromatogramlarından görülmektedir. Azot ortamında $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ arasında düz zincirli alkanların dağılımı maksimum düzeydedir.

Her iki ortamın kromatogramında görülen düz zincirli alkan ve alken dizilimi standart dizelin alkan ve alken dağılımına benzerdir.



Şekil 9.12. Statik ortamda elde edilen sıvı ürün n-pentan eluati gaz kromatogramı (a) toplam iyon kromatogramı, (b) seçici iyon kromatogramı, $m/e=57$, (c) seçici iyon kromatogramı, $m/e=55$



Şekil 9.13. Azot ortamında elde edilen sıvı ürün n-pentan eluatu gaz kromatogramı (a) toplam iyon kromatogramı, (b) seçici iyon kromatogramı, $m/e=57$, (c) seçici iyon kromatogramı, $m/e=55$

9.4. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

9.4.1. Piroliz katı ürünlerinin ön analizleri

Çeltik sapının farklı koşullardaki pirolizinden elde edilen katı ürünlerin ön analizleri yapılmıştır. Statik ortam, azot oramı ve su buharı ortamları katı ürünü için nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri Çizelge 9.16, Çizelge 9.17, Çizelge 9.18, Çizelge 9.19, Çizelge 9.20, Çizelge 9.21’de verilmiştir.

Farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan deneylerde, piroliz sıcaklığı 400°C’den 700°C’ye yükseltildiğinde katı ürün verimi % 30,45’den % 23,60’a düşmektedir (Çizelge 9.4). Çizelge 9.16’dan piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber katı ürünün kül miktarının arttığı, uçucu madde miktarının azaldığı, sabit karbonun arttığı görülmektedir.

Çizelge 9.16. Farklı sıcaklıklarda katı ürünün ön analiz sonuçları (% ağırlıkça)*

Piroliz sıcaklığı (°C)	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
400	33,16	19,07	47,77
500	36,30	15,06	48,64
550	37,02	14,75	48,13
700	38,63	9,85	50,62

Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Parçacık Boyutu: $0,425 < D_p < 1,250$ mm

Çizelge 9.17. Farklı parçacık boyutlarında katı ürünün ön analiz sonuçları (% ağırlıkça)*

Parçacık Boyutu (mm)	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
$D_p > 1,8$	30,3	11,30	58,4
$1,8 > D_p > 1,25$	32,62	11,40	55,98
$1,25 > D_p > 0,85$	33,82	11,11	54,96
$0,85 > D_p > 0,425$	40,35	11,22	48,43
$0,425 > D_p > 0,224$	42,12	10,86	47,02
$D_p < 0,224$	47,94	9,28	42,78

Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Piroliz Sıcaklığı: 550°C

Farklı parçacık boyutlarında çeltik sapının 5°C/dk ısıtma hızıyla 550°C piroliz sıcaklığına ısıtılmasıyla elde edilen katı ürünün ön analiz sonuçları Çizelge 9.17’de verilmiştir.

Sürükleyici gaz akış hızının katı ürünün ön analizi sonuçlarında önemli bir değişime neden olmadığı Çizelge 9.18’de görülmektedir.

0,6 cm/s su buharı akış hızında en yüksek sıvı ürün verimini veren parçacık boyutunda çeltik sapı ile yapılan deneylerde elde edilen katı ürünün ön analiz sonuçları Çizelge 9.19’da verilmiştir. Piroliz sıcaklığının yükselmesiyle kül miktarının artmaktadır, buna bağlı olarak sabit karbon azalmaktadır.

Su buharı akış hızı 1,3 cm/s’ye çıkarıldığında katı ürünün sabit karbon miktarı 0,6 cm/s’ye göre azalmaktadır (Çizelge 9.20).

Çizelge 9.17. Farklı azot akış hızlarında katı ürünün ön analiz sonuçları (% ağırlıkça)*

Azot Akış Hızı (cm ³ /dakika)	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
50	38,39	11,56	50,46
100	38,27	12,07	49,66
200	38,87	11,74	49,96
400	38,81	11,82	49,37

* Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Parçacık Boyutu: 0,425<D_p>0,850 mm

Piroliz Sıcaklığı: 550°C

Çizelge 9.18. Su buharı ortamında farklı piroliz sıcaklıklarındaki katı ürünün ön analizi (% ağırlıkça)*

Piroliz sıcaklığı (°C)	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
400	43,85	19,79	36,36
500	49,17	11,71	39,12
550	54,28	10,04	35,68
700	56,32	7,92	35,76

* Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Parçacık Boyutu: 0,425<D_p>0,850 mm

Su buharı hızı : 0,6 cm/s

Çizelge 9.21’de 2,7 cm/s su buharı akış hızında farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün ön analiz sonuçları verilmiştir.

Su buharı ortamında elde edilen katı ürünün kül miktarının statik ve azot ortamına göre daha yüksek, aktif karbon miktarının ise daha düşük olduğu görülmektedir. Piroliz sırasında su buharı sürüklenme etkisinin yanı sıra bir reaktif olarak pirolize katıldığından, katı ürün veriminde ve sabit karbon miktarında bir azalmaya neden olmaktadır. Bu nedenle su buharı ortamı, katı ürün etkisi amaçlandığında elverişli değildir.

Çizelge 9.20. Su buharı ortamında farklı piroliz sıcaklıklarındaki katı ürünün ön analizi (% ağırlıkça)*

Piroliz sıcaklığı (°C)	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
400	48,26	17,47	34,27
500	53,64	10,85	35,24
550	54,5	9,29	35,71
700	66,8	7,5	25,15

Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Parçacık Boyutu: $0,425 < D_p < 0,850$ mm

Su buharı hızı : 1,3 cm/s

Çizelge 9.21. Su buharı ortamında farklı piroliz sıcaklıklarındaki katı ürünün ön analizi (% ağırlıkça)*

Piroliz sıcaklığı (°C)	Kül	Uçucu Madde	Aktif Karbon
400	40,29	17,07	42,64
500	42,07	11,82	46,11
550	43,04	8,90	48,06
700	51,97	5,07	42,96

Isıtma Hızı: 5°C/dakika

Parçacık Boyutu: $0,425 < D_p < 0,850$ mm

Su buharı hızı : 2,7 cm/s

9.4.2. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi

Ortalama parçacık boyutundaki çeltik sapına statik ortamda, farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz işlemi uygulandığında elde edilen katı ürünün elementel analiz sonuçları külsüz bazda Çizelge 9.22’de verilmiştir. H/C oranı artan piroliz sıcaklığıyla birlikte azalmıştır. Bunun nedeni piroliz sıcaklığının yükselmesiyle artan sabit karbon miktarıdır.

Çizelge 9.22. Farklı sıcaklıklarda katı ürünün elementel analiz sonuçları

Element (külsüz bazda)	Piroliz Sıcaklığı (°C)			
	400	500	550	700
C	67,88	73,66	73,56	74,16
H	3,53	2,57	2,27	1,32
N	0,89	0,66	0,81	0,64
O	27,70	23,11	23,36	23,88
H/C	0,62	0,42	0,37	0,21

9.5 Genel Sonuçlar

- Statik ortamda en yüksek sıvı ürün verimine % 27,77 ile, 5°C/dk ısıtma hızıyla, 550°C piroliz sıcaklığında, 0,425<Dp<0,850 mm parçacık boyutunda eltik sapı kullanılarak ulaşılmıştır.
- Sürükleyici gaz ortamında ise statik ortamda en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği koşullarda piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Azot akış hızı 200 cm³/dk olduğunda, sıvı ürün verimi statik ortama göre % 8,86'lik bir artışla % 30,23'e yükselmiştir.
- Su buharı ortamında ise, su buharı akış hızı 0,6 cm/s'den 2,7 cm/s'ye arttırıldığında, 550°C piroliz sıcaklığında, sıvı ürün veriminde % 7,33'lk bir artış olduğu görülmektedir. 2.7 cm/s akış hızında % 35,86 ile sıvı ürün verimi maksimum değerine ulaşmıştır.
- Sıvı ürünün karakterizasyonu sonucunda, uygun koşullarda çalışıldığında, eltik sapının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün petrole eşdeğer özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

AKKUŞ, İ., AYDOĞDU, Ö., KAHRAMAN, S. ve SARP, S., *Konut ısıtmacılığında Türkiye'nin jeotermal enerji potansiyeli*, 2. Çevre ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ŞAHİN, H.), TMMOB Makine Mühendisler Odası Yayınları, İstanbul, Türkiye No: E/2001/289, 295-302 (2001).

ALTIN, V., *Yeni ufuklara enerji*, Bilim ve Teknik Dergisi, Tübitak Yayınları, Ankara, Türkiye (2002).

AVENELL, C.S., SAINZ-DIAZ, C.I. ve GRIFFITHS, A.J., *Solid waste pyrolysis in a pilot scale batch pyrolyser*, Fuel, **75**, 1167-1174 (1996).

BALCI, S., DOĞU, T. ve YÜCEL, H., *Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials*, Ind. Eng. Chem. Res., **32**, 2573-2579 (1993).

BRIDGEWATER, A.V. ve GRASSI, G., *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, England (1991).

CALAHORRO, C.V., GARCIA, A.B., SERRANO, V.B. ve GARCIA, M.J.B., *Influence of Particle Size and Pyrolysis Conditions on Yield, Density and Some Textural Parameters of Chars Prepared From Holm-Oak Wood*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **12**, 61-70 (1987).

CHEREMISINOFF, N.P., CHEREMISINOFF, P.N. ve ELLERBUSCH, F., *Biomass applications, technologies and production*, Marcel Dekker, USA (1980).

CHUM, H.L. ve OVEREND, R.P., *Biomass and renewable fuels*, Fuel Processing Technology, **71**, 187-195 (2001)

ÇENGEL, Y.A. ve BOLES, M.A., *Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik*, Literatür Yayınevi, İstanbul, Türkiye (2000).

ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F. ve GONZALEZ, J., *Fixed-bed pyrolysis of Cynara cardunculus L. product yields and compositions*, Fuel Processing Technology, **68**, 209-222 (2000).

http-1: Energy Information Administration, EIA., <http://www.eia.doe.gov>

http-2: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Türkiye Genel Enerji Durumu, <http://www.enerji.gov.tr/enerji/genel.htm>

http-3: National Renewable Energy Laboratories: Agricultural Residue Harvest and Collection: Biomass as an Energy Source http://rredc.nrel.gov/biomass/doe/rbep/we_agres/agresbio.html

http-4: Potential End Uses of Rice Straw, End uses identified: <http://www.westbioenergy.org/ricestraw/six.html>

ERDİK, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye (1993).

FISHER, T., HAJALIGOL, M., WAYMACK, B. ve KELLOGG, D., *Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **62**, 331-349 (2002).

GUPTA, P.L., DOGRA, P.V., KUCHHAL, R.K. ve KUMAR, P., *Estimation of average structural parameters of petroleum crudes and coal-derived liquids by ^{13}C and ^1H -NMR*, Fuel, **65**, 515-519 (1986).

GÜNDÜZ, T., *Instrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, Türkiye (1997).

GÜNEY, İ. ve GÖKMEN, G., *Elektrik enerjisi üretim teknolojileri ve iklim değişikliğine etkisi*, 2. Çevre ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı

(Ed: ŞAHİN, H.), TMMOB Makine Mühendisler Odası Yayınları, İstanbul, Türkiye No: E/2001/289, 53-59 (2001).

HARKER, J.H. ve BACKHURST, J.R., *Fuel and Energy*, Academic Press, London, Great Britain (1981).

JENKINS, B.M., HORAFIELD, B.C., DOBIE, J.B. ve MILLER, G., *Agricultural residues: Renewable energy for utility power companies*, Transactions of the ASAE, **24**, 197-207 (1981)

KADAM, K.L., FORREST, L.H. ve JACOBSON, W.A., *Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation, and environmental aspects*, Biomass and Bioenergy, **18**, 369-389 (2000).

KARACA, H., *Biyokütle enerjisi*, 2. Çevre ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ŞAHİN, H.), TMMOB Makine Mühendisler Odası Yayınları, İstanbul, Türkiye No: E/2001/289, 135-141 (2001).

KARAOSMANOĞLU, F., TETİK, E. ve GÖLLÜ, E., *Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant*, Fuel Processing Technology, **59**, 1-12 (1999).

MANSARAY, K.G. ve GHALY, A.E., *Physical and thermochemical properties of rice husk*, Energy Sources, **19**, 989-1004 (1997).

MINKOVA, V., RAZVIGOROVA, M., BJORNBOM, E., ZANZI, R., BUDINOVA, T. ve PETROV, N., *Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass*, fuel processing technology, **70**, 53-61 (2001).

NAZZAL, J.M., *Influence of heating rate on the pyrolysis of Jordan oil shale*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **62**, 225-238 (2002).

ÖNAL, G., *Dünya ve Türkiye'de 21. Yüzyılda Kömürün Enerjideki ve Önemi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, Türkiye (1998).

ÖZBAY, N., PÜTÜN, E.A. ve PÜTÜN, E., *Structural analysis of bio-oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **60**, 89-101 (2001).

ÖZBAY, N., PÜTÜN, E.A., UZUN, B.B. ve PÜTÜN, E., *Biocrude from biomass: pyrolysis of cottonseed cake*, Renewable Energy, **24**, 615-625 (2001).

PINAR, Y. ve ERKMEN Y., *İlave Enerji Kaynağı Olarak Çeltik Saplarının Değerlendirilmesi*, Türkiye 4. Enerji Kongresi Özel Oturum Tebliğleri Kitabı, İzmir, 107-115 (1986).

PÜTÜN, A.E., ÖZCAN, A., GERÇEL, H.F. ve PÜTÜN, E., *Production of biocrudes from biomass in fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions*, Fuel, **80**, 1371-78 (2001).

SARAÇOĞLU, N., *Enerji ormancılığının yenilenebilir enerji kaynakları içerisindeki yeri ve önemi*, 2. Çevre ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ŞAHİN, H.), TMMOB Makine Mühendisler Odası Yayınları, İstanbul, Türkiye No: E/2001/289, 325-327 (2001).

SUN, R.C., TOMKINSON, J., MA, P.L. ve LIANG, S.F., *Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments*, Carbohydrate Polymers, **42**, 111-122 (2000).

TILLMAN, A.D., ROSSI, A.J. ve KITTO, W. D., *Wood Combustion: principles, processes, and economics*, Academic Press, New York, USA (1981).

TÜTÜNCÜ, M., *Ulusal enerji politikasının oluşturulması*, 2. Çevre ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ŞAHİN, H.), TMMOB Makine Mühendisler Odası Yayınları, İstanbul, Türkiye No: E/2001/289, 325-327 (2001).

YALÇIN, H., *Sınai Stokiyometri*, Gazi Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 110, Ankara, Türkiye (1987).

YORGUN, S., ŞENSÖZ, S. ve KOÇKAR, Ö.M., *Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse*, Biomass and Bioenergy, **20**, 141-148 (2001).

YUN, C.H., PARK, Y.H. ve PARK, C.R., *Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw*, Carbon, **39**, 559-567 (2001).

ZABANIOTOU, A.A., KALOGIANNIS, G., KAPPAS, E. ve KARABELAS, A.J., *Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics*, Biomass and Bioenergy, **18**, 411-420 (2000).

ZAROR, C.A. ve PYLE, D.L., *The pyrolysis of biomass: a general review*, Proc. Indian Acad. Sci., **5**, 269-285 (1982).