

***EUPHORBIA MACROCLADA*'NİN YENİLENEBİLİR
ENERJİ KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ**

Feride KORUYUCU
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos – 2003

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen AÜAF 01.02.76 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Feride Koruyucu'nun *Euphorbia Macroclada*'nın Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak İncelenmesi başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi Ağustos 2003 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd.Doç.Dr. H. Ferdi GERÇEL	
Üye	: Prof.Dr.M.Rıza ALTIOKKA	
Üye	: Doç.Dr. Sevgi ŞENSÖZ	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.08.2003.. tarih ve 26/1.... sayılı kararıyla onaylanmıştır

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Yılmaz ÖZEM
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**EUPHORBIA MACROCLADA'NIN YENİLENEBİLİR
ENERJİ KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ**

FERİDE KORUYUCU

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. H.Ferdi GERÇEL

2003, 133 sayfa

Bu çalışmada biyokütle adayı *Euphorbia macroclada* yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak incelenmiştir. Kıraç arazilerde yetişen ve herhangi bir şekilde değerlendirilemeyen *Euphorbia macroclada*, *Euphorbiaceae* familyasına ait bir bitkidir. Ortalama parçacık boyutundaki hammaddenin piroliz deneyleri, Heinze reaktöründe statik ortam ve sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı gibi piroliz değişkenlerinin piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimi olan % 26,19, 7°C/dk ısıtma hızında, 100cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, 550°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, elde edilen sıvı ürünün yenilenebilir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilmesi görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir Enerji, Biyokütle, Euphorbia Macroclada, Piroliz, Sentetik Yakıt

ABSTRACT**Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF EUPHORBIA MACROCLADA
AS AN RENEWABLE ENERGY SOURCES****FERİDE KORUYUCU****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Chemical Engineering Program****Supervisor: Asst.Prof.Dr. H.Ferdi GERÇEL****2003, 133 pages**

In this thesis, *Euphorbia macroclada* as a biomass candidate was investigated as a new and renewable energy source. *Euphorbia macroclada* is a plant that belongs to the Euphorbiaceae family. It grows up on uncultivated land and is not utilized in any way. Pyrolysis experiments of raw material at average particle size were conducted in Heinze retort under static and sweep gas conditions. Effect of pyrolysis parameters such as pyrolysis temperature, heating rate and sweep gas flow rate on the pyrolysis product yields were investigated. The maximum oil yield of 26.19% was obtained at a heating rate of 7°C/min, sweep gas flow rate of 100cm³/min and pyrolysis temperature of 550°C. The products were characterized by chromatographic and spectroscopic techniques. As a result of these it was found out that the obtained liquid product could be used as a renewable energy source and a chemical raw material source.

Keywords: Renewable Energy, Biomass, Euphorbia Macroclada, Pyrolysis, Synthetic Fuels

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamı sağlayan, değerli zamanını benim için ayıran, önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç.Dr. H.Ferdi GERÇEL'e,

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm Yrd.Doç.Dr. H.Sedat BEİS'e,

Her zaman destek ve yardımlarını gördüğüm iş arkadaşlarım ve Yakup Ali GEREDE'ye,

Çalışmalarım sırasında her türlü fedakarlığı gösteren, anlayış ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim AİLEME, ve eşim M.Atila TUNCEL'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. ENERJİ.....	3
2.1. Dünyadaki Birincil Enerji Kaynakları.....	3
2.2. Türkiye'deki Birincil Enerji Kaynakları	5
2.3. Fosil Yakıt Tüketiminin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	7
2.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	11
2.4.1. Güneş Enerjisi.....	13
2.4.2. Rüzgar Enerjisi.....	14
2.4.3. Jeotermal Enerji	15
2.4.4. Hidrolik Enerji	16
2.4.5. Hidrojen Enerjisi.....	16
2.4.6. Deniz kökenli yenilenebilir Enerjiler	18
2.4.7. Biyokütle Enerjisi.....	19
2. 5. Nükleer Enerji.....	19
3. BİYOKÜTLE.....	21
3.1. Biyokütlenin Tanımı	21
3.2. Biyokütle Kaynakları	23
3.2.1. Ağaç ve odun biyokütlesi	25

3.2.2. Tarımsal atıklar	25
3.2.3. Enerji bitkileri	28
3.2.4. Su bitkileri	30
3.2.5. Hayvansal atıklar.....	31
3.2.6. Endüstriyel atıklar	33
3.2.7. Evsel atıklar	33
3. 3. Biyokütlenin Potansiyeli.....	34
3. 4. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	36
3.4.1. Fiziksel süreçler	36
3.4.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler.....	37
3.4.3. Isıl yöntemler	38
3.4.3.1. Yanma.....	41
3.4.3.2. Gazlaştırma	41
3.4.3.3. Sıvılaştırma	44
3.4.3.4. Piroliz.....	46
4. PİROLİZ.....	47
4.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....	52
4.1.1. Birincil ürünler.....	53
4.1.2. İkincil ürünler.....	60
4.1.3. Birincil ve ikincil ürünlerin karşılaştırılması.....	62
4.2. Piroliz Ürünlerinin Saflaştırılması	62
4.3. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması.....	63
4.4. Biyokütle Kaynağı Euphorbia Macroclada	64
5. BİYOKÜTLE PİROLİZİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	70
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	76
6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	76
6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	76
6.1.2. Nem miktarı tayini	77
6.1.3. Kül miktarı tayini	77

6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini	78
6.1.5. Ham selüloz miktarı tayini	79
6.1.6. Ham protein miktarı tayini	79
6.1.7. Elementel analiz.....	79
6.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi.....	80
6.3. Hammaddenin Pirolizi.....	80
6.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi.....	82
6.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi	82
6.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ısıl değeri.....	83
6.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin fourier transform infrared spektrumları.....	83
6.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin nükleer manyetik rezonans spektrumları... 83	
6.4.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması .. 83	
6.4.5.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri 84	
6.4.5.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları . 84	
6.4.5.3. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi.....	84
6.5. Piroliz Katı Ürünlerinin İncelenmesi	85
6.5.1. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi	85
6.4.2. Piroliz katı ürünlerinin ısıl değeri	85
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	86
7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	86
7.2. Piroliz Deney Sonuçları.....	87
7.2.1. Statik ortamdaki piroliz çalışmaları	88
7.2.2. Sürükleyici gaz ortamındaki piroliz çalışmaları	92
7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi.....	99
7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları	99
7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ısıl değer sonuçları	100
7.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları	101
7.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumları	102
7.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması ...	104

7.3.5.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.....	105
7.3.5.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları	106
7.3.5.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS.....	109
7.3.6. Piroliz Katı Ürünlerinin Elementel Analizi ve Isıl Değeri.....	110
8. SONUÇLARVE DEĞERLENDİRME	111
KAYNAKLAR.....	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları, kullanılabilir/ekonomik potansiyelinin kaynak bazında dağılımı	12
3.1. Hayvansal atıklardan yakıt üretimi için yöntemler ve ürünleri	32
3.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel akışı.....	39
3.3. Hareketli yatak gazlaştırıcısı.....	42
3.4. Sıvılaştırma metodları.....	45
4.1. Pirolizin diğer termokimyasal dönüşüm teknolojileri ile karşılaştırılması	48
4.2. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ürünler ve elde edilmiş yolları.....	48
4.3. Piroliz sıvılarından yakıt ve elektrik üretimi	61
4.4. <i>Euphorbia macroclada</i> ’nın genel görünümü.....	68
4.5. <i>Euphorbia macroclada</i> ’nın çiçeklerinin görünümü	68
6.1. Ögütülmüş <i>Euphorbia macroclada</i>	77
6.2. Heinze deney düzeneği	81
6.3. Reaktör ve sıvı ürün toplama kapları	81
7.1. Düşük ısıtma hızında, statik ortam pirolizinde, sıcaklığın piroliz ürün verimlerine etkisi	89
7.2. Yüksek ısıtma hızında, statik ortam pirolizinde, sıcaklığın piroliz ürün verimlerine etkisi	90
7.3. Farklı ısıtma hızlarında, piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümü ve sıvı ürün verimlerinin değişimi.....	91
7.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 25cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi	94
7.5. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 50cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi	94
7.6. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 100cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi	95
7.7. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 200cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi	95

7.8. 550°C piroliz sıcaklığında, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi	96
7.9. Piroliz dönüşümünün farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi	96
7.10. Katı ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi	97
7.11. Sıvı ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi	97
7.12. Gaz ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi	98
7.13. Farklı piroliz ortamlarında, piroliz sıcaklığının piroliz dönüşüm verimlerine etkisi	98
7.14. Farklı piroliz ortamlarında, piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimlerine etkisi	99
7.15. Piroliz sıvı ürünlerin statik ortamdaki FTIR spektrumları	101
7.16. Piroliz sıvı ürünlerin sürükleyici gaz ortamındaki FTIR spektrumları ..	102
7.17. Piroliz sıvı ürününün statik ortam ¹ H-NMR spektrumu.....	103
7.18. Piroliz sıvı ürününün sürükleyici gaz ortamı ¹ H-NMR spektrumu.....	103
7.19. Statik ortam piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları (a) n-pentan, (b) toluen, (c) metanol.....	107
7.20. Sürükleyici gaz ortamı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları (a) n-pentan, (b) toluen, (c) metanol...	108
7.21. Statik ortam piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi / kütle spektrofotometresi.....	109
7.22. Sürükleyici gaz ortamı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi / kütle spektrofotometresi.....	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Dünya fosil yakıt rezervleri	4
2.2. Dünya fosil yakıt tüketimi	5
2.3. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervleri	7
2.4. Türkiye birincil enerji kaynakları üretimi	8
2.5. Türkiye birincil enerji kaynakları tüketimi.....	8
2.6. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri (1998).....	12
2.7. Uygun yenilenebilir enerji seçeneklerinin başlıca seçim ilkeleri bakımından değerlendirilmesi.....	13
3.1. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri.....	24
3.2. Bazı biyokütle yakıtlarının elementel analizi	24
3.3. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri	26
3.4. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması	32
3.5. Dünyadaki bazı biyokütle atıklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli	35
3.6. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünleri ve kullanım alanları.....	39
3.7. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin karşılaştırılması	40
3.8. Başlıca bağımsız ve bağımlı gazlaştırıcı karakteristikleri	43
4.1. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler	50
4.2. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması-genel veriler	51
4.3. Piroliz teknolojilerine ait bazı örnekler	52
4.4. Birincil ürünler, bileşenleri ve kullanılan ısıl süreçler	53
4.5. Pirolizde yüksek sıvı ürün elde edilmesinde ideal proses özellikleri	54
4.6. Reaktör tipleri ve ısı transferleri	58
4.7. Karbonizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak aktif kömürün özellikleri..	60
4.8. İkincil ürünler ve kaynakları	61
4.9. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları	63
4.10. Bazı yenilenemeyen yakıt kaynakları ve biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri	64
7.1. <i>Euphorbia macroclada</i> 'nın analiz sonuçları.....	86
7.2. <i>Euphorbia macroclada</i> 'nın elementel analiz sonuçları	87

7.3. <i>Euphorbia macroclada</i> 'nın lignoselülozik yapısal kompozisyonu ve ısı değeri	87
7.4. Düşük ısıtma hızında, farklı piroliz sıcaklıklarında, statik ortamdaki piroliz deney sonuçları	88
7.5. Yüksek ısıtma hızında, farklı piroliz sıcaklıklarında, statik ortamdaki piroliz deney sonuçları	90
7.6. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 25cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları.....	92
7.7. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 50cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları.....	92
7.8. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 100cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları.....	93
7.9. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 200cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları.....	93
7.10. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri.....	100
7.11. <i>Euphorbia macroclada</i> 'nın statik ortam pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ısı değeri sonuçları	100
7.12. Piroliz sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	104
7.13. Piroliz sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları	104
7.14. <i>Euphorbia macroclada</i> 'nın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri	105
7.15. <i>Euphorbia macroclada</i> 'nın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen toluen alt fraksiyonlarının elementel analizleri ve molar gösterimleri.....	105
7.16. <i>Euphorbia macroclada</i> 'nın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen metanol alt fraksiyonlarının elementel analizleri ve molar gösterimleri.....	106
7.17. <i>Euphorbia macroclada</i> 'nın pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri	110

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
ATP	: Adenozin-tri-fosfat
b	: Buhar
Btep	: Bin tona eşdeğer petrol
CFC	: Kloroflorakarbon
cp	: Santi poise
E	: Euphorbia
FTIR	: Fourier transform infrared
GC/MS	: Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
GJ	: Giga joule
GW	: Giga watt
Gte-C	: Giga ton eşdeğeri karbon
¹ H-NMR	: Nükleer manyetik rezonans
HZSM-5	: Mobil'in seçici zeolit katalizörü
J	: Joule
kWh	: Kilo watt saat
LHV	: Düşük ağırlıklı hidrokarbon
MHV	: Orta ağırlıklı hidrokarbon
MJ	: Mega joule
MOGD	: Mobil olefinlerinin benzine ve distillatlara dönüştürülmesi
MTA	: Maden Tetkik Arama
Mtep	: Megatona eşdeğer petrol
Mton	: Mega ton
MW	: Mega watt
Nm ³	: Newton metre küp
OECD	: Organization for Economic Cooperation and Development
PAN	: Peroksiasilnitrat
ppm	: Milyonda bir
tep	: Tona eşdeğer petrol
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
TWh	: Tera watt saat
YID	: Yüksek ısı değeri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, ülkelerin gerek teknolojik gerekse ekonomik yönden gelişmesini ve yaşam kalitesinin yükseltilmesi sağlayan en önemli yapı taşlarından biridir. Dünya nüfusunun artışına paralel olarak enerji gereksinimi de giderek artmaktadır. Üretim hızı tüketim hızının yanında yok denecek kadar az olan birincil enerji kaynaklarının hızla tükeniyor olması, insanlığı yeni ve yenilenebilir çevre ile dost kaynaklar bulmaya yöneltmiştir [1]. Fosil kaynaklı yakıtların kullanımı atmosfere karbondioksit yükü yaratmakta ve hava kirliliği, asit yağmurları ve sera etkisi ile tüm dünyada çevresel zararlar vermektedir.

Özellikle petrol ve diğer enerji kaynaklarının fiyatlarındaki dalgalanmalar sonucunda birçok ülke, ithal edilen enerjinin maliyetini azaltmak için yeni politikalar belirlerken, özellikle gelişmekte olan ülkeler ilgilerini, yerli enerji kaynakları üzerine yoğunlaştırmışlar, endüstrileşmiş ülkeler ise enerji tasarrufuna gitmiş ve bir yandan da yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları bulmaya yönelmişlerdir. Gelişmekte olan ülkelerin kırsal kesimlerinde toplam enerji gereksiniminin %90'dan fazlası biyokütle enerjisi ile karşılanmasına rağmen, dünya genelinde kullanımı çok düşüktür.

Biyokütle, uygulanan fiziksel, biyolojik ve ısıl dönüşüm süreçlerine bağlı olarak çok farklı şekillerde enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilebilme yöntemlerinden birisi de organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlere ayrılması işlemi olarak tanımlanan piroliz yöntemidir. Dünya'da yapılan çeşitli çalışmalarda, biyokütleye uygulanan piroliz süreçleri ile sıvı ve gaz yakıt üretilmekte ve bitkisel, hayvansal, yerel ve endüstriyel atıklar enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Piroliz sonucunda oluşan sıvı, katı ve gaz ürünlerin dağılımları pirolizi oluşturan koşullar tarafından denetlenmektedir. Özellikle, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün ham petrol eşdeğeri olması, gerek atmosfere ek karbondioksit yükü yaratmaması nedeniyle çevresel zararlı etkiler oluşturmaması, gerekse yenilenebilir ve tükenmez bir kaynak olması nedeniyle biyokütlenin diğer kullanım alanlarının yanında bir üstünlük sağlayarak, araştırmaların üzerinde giderek yoğunlaştığı bir alan olmuştur.

Kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir özellikleri ile gerek enerji ve gerekse kimyasal hammadde kaynağı olarak giderek önem kazanmaktadır.

Biyokütle kavramı içerisinde yer alan organik maddelerin yapılarının farklı olması ve ısıl bozunmada farklı karakterler göstermeleri nedeniyle, biyokütle pirolizi üzerine laboratuvar düzeyindeki çalışmalar giderek daha da artmaktadır.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları açısından biyokütlenin ülkemiz için özel bir önemi vardır. Türkiye, tarımsal ürün atıkları açısından 9,5 Mtep ile OECD ülkeleri arasında dördüncü sırada, atıklardan geri kazanılabilir enerji potansiyeli açısından ise 5,4 Mtep ile ikinci sırada yer alması nedeni ile bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları açısından zengin bir potansiyele sahiptir [2].

Önümüzdeki yıllarda gelişmekte olan teknolojiler ile yeni yakıtların üretimi, biyokütleden elde edilen yakıtların dönüşümünün geliştirilmesi ve enerji alanında daha etkili bir hale sokulmasıyla biyokütleyle olan bağımlılığın artacağı ve enerji açığının önemli ölçüde biyokütleden karşılanacağı bir gerçektir.

Bu çalışmada, besin ve endüstri bitkilerinin yetiştirilmesine elverişli olmayan, verimsiz, çölümsü, kıraç yada yarı kıraç arazilerde kendiliğinden yetişen, kullanım alanı bulunmayan, lateks içeren *Euphorbia macroclada* [3] biyokütle kaynağı olarak incelenmiş farklı piroliz ortamlarında (statik ve sürükleyici gaz ortamları) pirolizi yapıp, sürükleyici gaz akış hızı, ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelenerek, enerji ve sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Piroliz deneyleri sabit yataklı Heinze reaktörde statik ve sürükleyici gaz (N_2) ortamlarında yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, piroliz ortamı gibi piroliz ürünlerinin dağılımını ve yapısını etkileyen parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri belirlenerek, en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır. Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış, ısıl değerleri belirlenmiş, sıvı ürünler ve sütun kromatografisinden elde edilen alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış ve molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Ayrıca spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları verilerek, sıvı ürünün petrol eşdeğeri ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. ENERJİ

Ülkelerin endüstriyel, sosyal ve ekonomik gelişmenin en önemli girdilerinden birisi enerjidir. Dünyanın geleceği için enerji kaynaklarına çok önemli roller düşmekte. Enerji kaynakları fosil yakıtlar, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer kaynaklar olarak üç ayrı kategoride incelenebilir [4]. Bugün kullandığımız enerjinin pek çoğu milyonlarca yıl öncesinin yaşamış canlılarının yapısındaki toprak altında kalmış organik karbon bileşiklerinin oluşturduğu, fosil yakıt dediğimiz günümüzün enerji kaynakları olan kömür, petrol ve doğal gazdan sağlanmaktadır [5].

Üretim hızı tüketim hızının yanında yok denecek kadar az olan birincil enerji kaynakları, kısa süreçte yenilenemeyen olarak düşünülürler, yani kullandığımızdan daha az bir bölümü yeniden oluşmaktadır. Özellikle de artan nüfus, şehirleşme ve endüstrileşme yıllardır bu yakıtlarla karşılanan enerji gereksiniminin daha da fazlaşmasına neden olmaktadır [1, 6].

Artan bu enerji talebi karşısında, fiyatlarının devamlı artmasına rağmen dünya enerji talebinin halen %77'sini karşılayan kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardaki azalma ve bu yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri sonucunda yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmuş ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmıştır. Bu denli enerjiye bağımlı olarak yaşadığımız dünyada güneş, rüzgar, hidrojen, jeotermal ve biyokütle enerjisi gibi çevreye daha az zarar veren, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı için yeni teknikler geliştirilmesine olan gereksinim artmaktadır. Güneş ve biyokütle dünya yaratıldığından beri var olmuş ve varolmayı sürdürecektir. Daha sağlıklı bir yaşam için biyokütle enerjisinden daha etkin bir şekilde yararlanmamız gereklidir [7, 8].

2.1. Dünyadaki Birincil Enerji Kaynakları

Günümüz dünyasında kullanılan enerjinin çok büyük bir kısmını oluşturan petrol, doğal gaz ve kömür gibi tükenbilir enerji kaynakları birincil kaynaklar olarak adlandırılır. Türkiye'de enerji tüketimimizin %61'i, dünyada

%75'i fosil yakıt kaynaklarından karşılanmaktadır. Dünyada halen kullanılan toplam enerjinin üçte ikisini tüketen gelişmiş ülkelerde bu oran %90'm da üstündedir. Gelecekte ise bu tablo değişme eğilimi göstermekte, nüfusu azalan ve verimlilik kavramlarına uygun çalışan gelişmiş ülkelerde net tüketim azaldığı gibi, bunun sağlandığı doğal kaynaklar da şekil değiştirecektir [5].

Birincil enerji kaynakları içinde en önemli yeri kömür tutmaktadır. Dünya fosil kaynaklı enerji rezervi içinde kömür %75-80 oranında yer almaktadır. Kömürün dışında petrol % 10-15, doğal gaz ise % 8-13 oranında hisseye sahiptir [9]. Birincil enerji kaynaklarından petrol, enerji kaynağı ve petrokimya endüstrisi girdisi olarak, sınırlı rezervlerine karşın 2000'den fazla kullanım alanıyla tüm dünyada büyük bir hızla tüketilmektedir. Petrol açısından Türkiye'nin elindeki ulusal kaynaklar yeterli olmadığından ülkemiz yılda yaklaşık 23 milyon tonun üzerinde ithalat yapmak zorunda kalmakta ve ithal edilen maddeler içerisinde en fazla döviz ödenen kısmı petrol oluşturmaktadır [10].

Dünya fosil yakıt rezervleri Çizelge 2.1'de, dünya fosil yakıt tüketimi ise Çizelge 2.2'de verilmiştir. En fazla rezerv kömürde iken petrolün tüketimi en fazladır.

Çizelge 2.1 Dünya fosil yakıt rezervleri [11]

Bölge	Petrol (milyar ton)	Doğal gaz (trilyon m ³)	Kömür (milyar ton)	
			Taş kömürü	Linyit
Kuzey Amerika	11,5	8,4	116,7	139,8
Orta ve G.Amerika	13,0	6,2	7,8	13,7
Avrupa	2,7	5,2	41,7	80,4
Eski S.S.C.B	9,1	56,7	97,5	132,7
Orta Doğu	91,2	49,5	0,2	—
Afrika	10,1	10,2	61,2	0,2
Asya ve Okyanusya	5,8	10,2	184,4	107,9
Toplam Dünya	143,4	146,4	509,5	474,7

Yapılan araştırmalar, enerji tüketimi her yıl %5 artışla devam ederse, dünya fosil enerji kaynaklarından petrol rezervlerinin 2050 yılında, doğal gaz rezervlerinin 2070 yılında, kömür rezervlerinin ise 2150 yılında tükeneceği tahmin edilmektedir [1].

Çizelge 2.2. Dünya fosil yakıt tüketimi [12]

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

Dünyanın birincil enerji talebinin, 2020 yılında, hızlı gelişme perspektifine göre 15,4 milyar tep'e (tona eşdeğer petrol), orta gelişme koşullarına göre ise 13,6 milyar tep'e ulaşması beklenmektedir. Dünya Enerji Konseyi araştırmasına göre, 2020 yılında ulaşılması beklenen 15,4 milyar tep'lik enerji talebi içinde, petrolün payı 4,7 milyar tep, kömürün payı 4,3 milyar tep ve doğal gazın payı 3,8 milyar tep'e kadar çıkabilecektir. Aynı dönemde, OECD ülkelerinin birincil enerji talebinin hızlı gelişme açısından değerlendirildiğinde, 5,7 milyar tep'e ulaşması beklenmektedir. Orta gelişme koşuluna göre ise 2020 yılının birincil enerji talebinin 13,6 milyar tep olacağı öngörülmektedir. Bu rakam içinde kömürün payının 3,4 milyar tep, petrolün payının 3,8 milyar tep ve doğal gazın payının 3,2 milyar tep olması beklenmektedir. Bugün 3,3 milyar ton olan yıllık dünya petrol arzının da, 2020 yılına kadar 0,8 ile 1,6 milyar ton arasında artış göstermesinin beklendiği bildirilen konsey araştırmasında, şimdilik yılda 2,3 milyar tep olan dünya doğal gaz yıllık üretiminin de 2020 yılına kadar en fazla 1,7 milyar tep artacağını ifade edilmektedir. [13]

2.2. Türkiye'deki Birincil Enerji Kaynakları

Büyük bir enerji darboğazında olan ülkemiz önemli ölçüde dışa bağımlı ülkeler arasında yer almaktadır. Başlıca kullanımı ulaştırma, endüstri ve tarım sektörlerinde olan petrolün 2001 yılında yaklaşık %86'sı ithal edilirken, elektrik enerjisi üretiminde potansiyel bir yakıt olan linyit ise yurtiçi kaynaklardan sağlanmaktadır. Taşkömürü ve doğalgaz ise yine 2001 verilerine göre sırasıyla

%78 ve %98 oranlarında yurt dışından temin edilmektedir [13, 14]. Görüldüğü gibi Türkiye, petrol, doğalgaz ve kömür gibi enerji kaynakları bakımından zengin bir ülke değildir. Petrol ve doğalgaz gereksiniminin büyük bir kısmı ithal edilmektedir. Bu nedenle yerli enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve bu kaynaklar arasında yer alan yenilenebilir enerji kaynaklarının bir an önce kullanılabilir hale getirilmesi öncelik kazanmaktadır.

Türkiye’de petrol üretimi 1990-2001 yılları arasında %31 oranında azalmıştır. Ham petrolün büyük bir bölümü Güney Doğu Anadolu Bölgesi’nde üretilmekte olup, bir miktar üretim, Trakya bölgesinden sağlanmaktadır. Üretimin aksine, 1990-2001 yılları arasında petrol tüketiminde %30’luk bir artış gerçekleşmiş olup, tüketim 22,7 milyon ton seviyesinden, 29,6 milyon ton seviyesine yükselmiştir [13].

Ülkemizde doğalgaz üretimine 1976 yılında başlanmış olup; ve Hamitabat, Umurca, Karacaoğlan, Değirmenköy, Karaçalı, Kuzey Marmara, Silivri, Çamurlu, Hayrabolu, Gelindere ile Tekirdağ olmak üzere 11 sahadan çıkartılmaktadır. Bu sahalardan 8 adedi TPAO’na aittir. 2001 yılındaki üretimimiz 312 milyon m³tür [11, 14].

Ülkemizdeki en zengin taşkömürü kaynakları Zonguldak ve çevresinde, Ereğli’den Amasra’ya kadar uzanan bir sahil şeridini kaplamakta olup, ayrıca Toroslar ve Diyarbakır dolaylarında da rezerv bulunduğu tahmin edilmektedir. 2001 yılı verilerine göre toplam taşkömürü rezervlerimiz 1,1 milyar ton civarındadır [11, 14].

Yerli kaynaklarımız içerisinde önemli bir yere sahip olan linyit yataklarına ülkemizin hemen-hemen bütün bölgelerinde rastlanmaktadır. Bilinen linyit varlığının en önemlilerini Afşin-Elbistan, Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Konya, Beypazarı ve Sivas havzaları oluşturmaktadır. Linyit rezervlerimiz 2001 yılı verilerine göre 8 milyar ton civarındadır [15].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının 2001 yılı sonu itibari ile verdiği rakamlara göre ülkemizin birincil enerji kaynak potansiyeli Çizelge 2.3’de görülmektedir [15].

Çizelge 2.3. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervleri [15]

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taş kömürü (milyon ton)	428	456	245	1126
Linyit (milyon ton)				
Elbistan	3357			3357
Diğer	3982	626	110	4718
Toplam	7339	626	110	8075
Asfaltit (milyon ton)	45	29	8	82
Bitümlüler (milyon ton)	555	1086		1641
Hidrolik (MW/yıl)	34729			34729
Ham petrol (milyon ton)	41,8			41,8
Doğal gaz (milyar m ³)	8,7			8,7
Nükleer kaynaklar (ton)				
Tabii Uranyum	9129			9129
Toryum	380000			380000
Jeotermal (MW/yıl)				
Elektrik	200		4300	4500
Termal	2250		28850	31100
Güneş (milyon tep/yıl)				
Elektrik				8,8
Isı				26,4

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının 1990-2001 yılları verileri ile oluşturduğu Çizelge 2.4 ve 2.5'e göre Türkiye, enerji gereksiniminin ancak %34'ünü üretmekte, geri kalanını ise ithal etmektedir [13, 14].

2.3. Fosil Yakıt Tüketiminin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Son 160000 yıl öncesine kadar atmosferin karbondioksit geçmişi ile ilgili bilgilere göre, son 15000 yıla kadar karbondioksit konsantrasyonununun 190 ppm (milyonda bir)'den 290 ppm'e doğru artmış, son 15000 yıldır ise 290 ± 5 ppm değerinde sabit kalmış durumda idi. 1800'lü yılların ortalarına gelince ise endüstri devriminin başlamasıyla, milyonlarca yıldır yeraltına gizlenen gizli fosil yakıt stokları keşfedilmesi, yoğun bir biçimde oldukça kaba bir teknoloji ile yakmak suretiyle kömürün toplu sanayi üretimine uygulanmasıyla birlikte, atmosferin

Çizelge 2.4. Türkiye birincil enerji kaynakları üretimi [13]

Yıllar	Taşkömürü (bin ton)	Linyit (bin ton)	Asfaltit (bin ton)	Doğalgaz (milyon m ³)	Petrol (bin ton)	Hidrolik (GWh)	Rüzgar-Jeotermal		Odun (bin ton)	Hayvan ve bitki artıkları (bin ton)	Güneş (bin tep)	Toplam (bin tep)
							Elektrik (Gwh)	Isı (Bin tep)				
1990	2745	44407	276	212	3717	23148	80	364	17870	8030	28	25478
1991	2762	43207	139	203	4451	22683	81	365	17970	7918	41	25501
1992	2830	48388	213	198	4281	26568	70	388	18070	7772	60	26794
1993	2789	45685	86	200	3892	33951	78	400	18171	7377	88	26441
1994	2839	51553	0	200	3687	30586	79	415	18272	7074	129	26511
1995	2248	52758	67	182	3516	35541	86	437	18374	6765	143	26719
1996	2441	53888	34	206	3500	40475	84	471	18374	6666	159	27386
1997	2513	57387	29	253	3457	39816	83	531	18374	6575	179	28209
1998	2156	65204	23	565	3224	42229	91	582	18374	6396	210	29324
1999	1990	65019	29	731	2940	34678	102	618	17642	6184	236	27659
2000	2259	60854	22	639	2749	30879	109	618	13938	5981	262	26825
2001	2357	63445	31	312	2551	24010	152	618	16263	5790	287	26266

Çizelge 2.5. Türkiye birincil enerji kaynakları tüketimi [14]

Yıllar	T.kömürü (bin ton)	Linyit (bin ton)	Asfaltit (bin ton)	Doğalgaz (milyon m ³)	Petrol (bin ton)	Hidrolik (GWh)	Rüzgar-Jeotermal		Oduh (bin ton)	Hayvan ve bitki artıkları (bin ton)	Güneş (bin tep)	Toplam (bin tep)
							Elektrik (GWh)	Isı (Bin tep)				
1990	8191	45891	287	3418	22700	23148	80	364	17870	8030	28	52987
1991	8824	48851	139	4205	22113	22683	81	365	17970	7918	41	54278
1992	8841	50659	197	4612	23660	26568	70	388	18070	7772	60	56684
1993	8844	46086	102	5088	27074	33951	78	400	18171	7377	88	60265
1994	8192	51178	0	5408	25859	30586	79	415	18272	7074	129	59127
1995	8548	52405	66	6937	27918	35541	86	437	18374	6765	143	63679
1996	10892	54961	34	8114	29604	40475	84	471	18374	6666	159	69862
1997	12537	59474	29	10072	29176	39816	83	531	18374	6575	179	73779
1998	13146	64504	23	10648	29022	42229	91	582	18374	6396	210	74709
1999	11362	64049	29	12902	28862	34678	102	618	17642	6184	236	74275
2000	15393	64394	22	15086	31072	30879	109	618	16938	5981	262	81221
2001	11039	64883	31	16339	29661	24010	152	618	16263	5790	287	77044

karbon dioksit dengesi etkilenmeye başladı. Bu süre boyunca bitkiler aleminin yeterince büyüyerek fazladan karbon dioksiti tüketmesine ve böylece dinamik dengenin yeniden kurulmasına da izin verilmedi. Aşırı kalabalık yerleşimler, tarım, sanayi, savaşlar vb. faaliyetler için orman açılması sonucunda halen atmosferimizde 290 ppm değil, 360 ppm civarında karbon dioksit bulunmaktadır [5].

Yerkürenin karbon bilançosunda binlerce yıl öncesindeki gibi günümüzde de toplam 46000 Gte-C depolanmış haldedir. Bunun halen sadece 750 Gte-C kısmı 360 ppm karbondioksit karşılığı olup atmosferde bulunmaktadır. 4000 Gte-C kısmı ise yeraltında (3600'lük ekseriyeti kömürde) fosil yakıt rezervi halindedir. Bu miktarın tümünü önümüzdeki yüzyılda yaktığımızı düşünürsek atmosferdeki karbon dioksite bağlı karbonun 750 Gte-C'dan 4750 Gte-C'a, karbon dioksit konsantrasyonunun ise 360 ppm'den 1800 ppm'e çıkacağı kolayca hesaplanmaktadır [5].

Dünyanın önündeki en önemli çevre sorunu, atmosferdeki sera gazlarının (CO_2 , CO, CH_4 , HC'lar, NO_x , CFC'lar) ısı tuzağı oluşturmalarından ve sera etkisinin giderek artmasından kaynaklanmaktadır. Bu koşulda kısa dalgalı güneş radyasyonu yeryüzüne ulaşmakta, ama yer yüzünden yayılan uzun dalgalı radyasyonun atmosfer dışına salınması engellenmektedir. Çünkü, sera gazları uzun dalgalı radyasyonu absorbe edebilmektedirler. Karbon dioksiti üreten kaynakların çoğalması fakat ormanlar ve okyanuslar gibi tüketebilen canlıların yoğunluğunun azalması nedeniyle atmosferdeki CO_2 'in dengeye kavuşturulamayacağı anlaşıldığından, insanlığın önünde önemli bir çevre sorunu vardır [1, 16, 17].

Sera gazlarının yaklaşık %57'si enerji kaynaklı olup bunların en önemlisi karbondioksittir. Kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtlara dayalı enerji üretim ve tüketiminden kaynaklanan aşırı CO_2 'in atmosferde yol açtığı sera etkisi küresel ısınma, iklim değişiklikleri ve rejimlerinin değişmesi, buzulların erimesi, kıyı ovalarının sular altında kalması, kurak ve yarı kurak alanların oluşması, orman ve bitki çeşitliliğinin azalması, kirli sis, asit yağmurları, ve sağlık problemleri gibi önemli sorunlara yol açmaktadır [7].

Önümüzdeki yüzyıl, eğer ülkelerin (özellikle Türkiye, Çin, Endonezya

gibi gelişmekte olan ülkelerin) enerji kullanım eğilimleri değişmezse, artarak tketicilecek fosil yakıt kullanımı yüzünden yerkürenin çok ince dengelerle korunan sabit sıcaklığı olan 15° değişecek, 2,5-4,5°C seviyesinde sıcaklık artışları görülebilecektir [5].

Fosil yakıtların yanması sonucunda karbondioksit (CO₂), karbon monoksit (CO), kükürtdioksit (SO₂), azotdioksit (NO₂), kkrtrioksit (SO₃), azotoksitler (NO_x), uçucu organik bileşikler, radyoaktif maddelerle, partiküler maddeler açığa çıkar. Yakıt olarak kömür kullanıldığında bilinen kirlilik elementlerinin yanısıra kadmiyum, civa, kurşun ve arsenik gibi ağır metalleri içerdiğinden yüksek oranda kirletici etkiye sahip kl de açığa çıkar. Petrol rnlerinin yakılması sonucunda ise hidrokarbonlar ve kurşun açığa çıkar [7].

Karbonlu yakıtların yapısında değişen oranlarda bulunan azotun yanması sırasında hava ortamında bulunan oksijen ile birleşerek oluşturduğu NO_x gazları solunduğunda, akciğerlerde aside dönüşerek tahriş yapar, bronşları doldurur, akciğerlerin havadan oksijen alma yeteneğini yitirmesine ve böylece kana daha az oksijen geçmesine yol açar. Hasta, sonu genellikle ölüm olan, kronik nefes darlığı ve emfizema gibi hastalıklara yakalanabilir. Atmosferdeki azot oksit miktarının artması bitkilerinde dirençlerini yitirmesine de yol açar [18].

Petrol ve kömür yakıldığında hemen kükürt açığa çıkarmakta ve kükürtdioksit (SO₂) formunda yayılmaktadır. Bu da solunum organlarına zarar verir. Kükürtdioksit zamanla atmosferde birikerek, oksitlenerek SO₃'i oluşturur ve yağmur suyu ile birleşerek sülfürik asidi (H₂SO₄) meydana getirmektedir. Yaprakları yakan, topraktaki mineralleri çözen bu asit bitkilere zarar verdiğinden bitkiler zararlı mineralleri filtre edemez hale gelir, toprak bol miktar ve çeşitte ürün yetiştirilemeyecek kadar asitleşir. Asit yağmurları göllerdeki hayatı da yok eder ve ayrıca inşaat yapılarına da zarar verir [18].

Benzinin yanmasıyla oluşan bir diğer zararlı madde de, solunum yolları ve gözleri tahriş eden fazla solunduğunda teneffüsü zorlaştıran bir yanma hissi veren peroksiasilnitratdır (PAN). Fosil yakıtların yanmasıyla ortaya çıkan bir diğer zararlı gaz ise karbonmonoksittir. Karbonmonoksit, karbondioksitten çok farklı olup zehirlidir, baş ağrısı, baş dönmesi ve sersemliğe yol açar. Ekzoz gazları arasında çıkan bir başka kirletici, özellikle çocuklarda satrnizm

hastalığına yol açan kurşundur. Diğer bir kirletici olan kirli sis, gözlerde yorgunluğa ve gerginliğe yol açar. Zaman zaman görüşü engelleyecek ölçüde kalınlaşan kirli sis, yukarıdaki kirleticilerin hepsini içerdiğinden ve büyük şehirler bundan uzak kalamadığından nüfusun önemli bir bölümü bundan etkilenir. Bu kirleticiler yapraklardaki küçük gözenekleri tıkayarak fotosentez ve solunumu durdurmakta, bitkilerin ölümüne yol açmaktadır [19].

2.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan birincil enerji kaynaklarının tükenme tehlikesi, çevreye olan etkileri, önümüzdeki yıllarda beklenen enerji dar boğazı ve en önemlisi enerji açısından dışa bağımlılık gibi başlıca sebeplerle birincil enerji kaynaklarının yerini alabilecek yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmaktadır. Başlıca alternatif enerji kaynakları, özellikleri ve kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.

Dünyadaki enerji tüketiminin %90'ı fosil, %7'si nükleer, %3'ü ise hidrolik ve diğer kaynaklardan oluşmaktadır. Kullanılan elektrik enerjisinin %20'si yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidroenerji %19'luk bir paya sahipken; güneş, rüzgar, biyokütle ve jeotermal kaynaklardan elde edilen enerjinin toplam payı ise %1'den azdır. 1998 yılında yenilenebilir enerji kaynakları üretim ve tüketimi 11 Mtep ve toplam birincil enerji kaynakları arzının %15'i olarak gerçekleşmiştir [19]

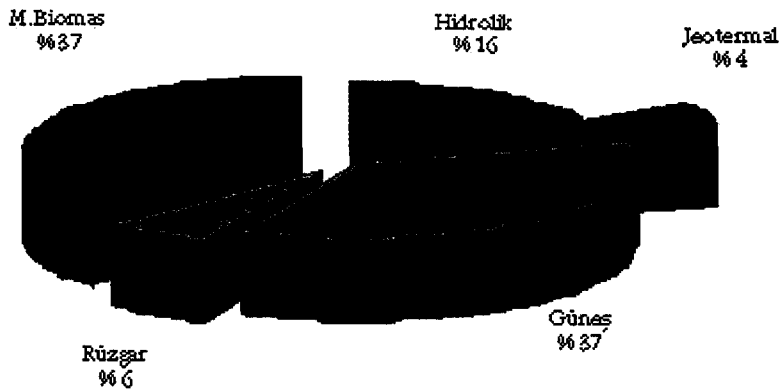
Türkiye'nin yenilenebilir karakterli başlıca enerji kaynaklarının potansiyelleri topluca Çizelge 2.6'da gösterilmiştir. Çizelgede yer alan ekonomik potansiyel, kullanılabilir potansiyele eşdeğerdir [20].

Türkiye'de bugün yenilenebilir kaynaklardan en çok klasik biyokütle enerjisi ve hidrolik enerji kullanılmaktadır. Jeotermal enerji üçüncü sırada yer almakla birlikte, kullanımı sınırlıdır. Güneş enerjisinin kullanımı sembolik düzeyde iken, rüzgar enerjisinin kullanımı yeni başlamakta, deniz dalga enerjisi üzerinde hiç durulmamaktadır. Modern biyokütle enerjinin önemli potansiyeline karşılık, enerji bitkileri tarımı yeterince tanınmamakta ve gündeme sokulmamakta, enerji ormancılığı da sınırlı bir kapsamla ele alınmaktadır. Modern

biyokütlenin gelişmesi ile ekonomik olmayan klasik biyokütle ortadan kalkacaktır. Sıralanan yenilenebilir kaynakların toplam ekonomik ve/veya kullanılabilir potansiyelleri 68 000 Btep/yıl düzeyinde olup, bu toplamdaki kaynak payları Şekil 2.1'de gösterilmiştir [20].

Çizelge 2.6. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri (1998) [20]

KAYNAKLAR	Brüt	Teknik	Ekonomik (kullanılabilir)
Hidrolik Enerji (MW) (milyar kWh/yıl)	107 500 430	53 750 215	34 862 124.5
Jeotermal Enerji Isı (MW) (Mtep/yıl) Elektrik (MW) (milyar kWh/yıl)	31 500 - 4 500 -	7 500 5.4 500 -	2 843 1.8 350 1.4
Güneş Enerjisi Isı + Elektrik (MW) (milyar kWh/yıl) (Mtep/yıl)	111 500 x 103 977 000 80 000	1 400 000 6 105 500	116 000 305 25
Rüzgar Enerjisi (karasal) Elektrik (MW) (milyar kWh/yıl)	220 000 400	55 000 110	20 000 50
Rüzgar Enerjisi (denizsel) Elektrik (MW) (milyar kWh/yıl)	- -	60 000 180	- -
Deniz Dalga Enerjisi Elektrik (MW) (milyar kWh/yıl)	75 000 150	9 000 18	- -
Klasik Biyokütle Enerjisi Yakıt (Mtep/yıl)	30	10	7
Modern Biyokütle Yakıt (Mtep/yıl)	90	40	25



Şekil 2.1. Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları, kullanılabilir/ekonomik potansiyelinin kaynak bazında dağılımı [20]

Çizelge 2.7’de başlıca yenilenebilir enerji kaynakları ve teknolojileri, uygulama alanları ve büyüklüklerine göre sınıflandırılmıştır. Buradaki uygulamalar çok büyük bir hızla gelişmekte, birim fiyatlar ise aynı şekilde yüksek hızla düşmektedir [5].

Çizelge 2.7. Uygun yenilenebilir enerji seçeneklerinin başlıca seçim ilkeleri bakımından değerlendirilmesi [5]

	Güneş (Isıl)	Güneş (fotovoltaik)	Hidro	Rüzgar	Jeotermal	Biyokütle
İlk yatırım	Büyük	Büyük	Dev boyutta	Orta	Az	Az
İşletme giderleri	Orta	Az	Kömürlü santrallerin %25-30'u	Az	Önemsiz	Az
Verim	%15	%5 - %10	%80	%42	%100	%0 - %25
Yenileme	Evet	Evet	Evet	Düzensiz	Hayır	Açık değil
Depo edilebilirlik	Gereksiz	Açık değil	Su kütleğinde	Şart	Gereksiz	Gereksiz
Kirlenme	Yok	Atık ısı	Yok	Görsel	Buhar hüzmesi	Duman ve partiküller
Fiyatlar	0.25 \$/kWsaaat	0.16 \$/kWsaaat	0.04 \$/kWsaaat	0.045 \$/kWsaaat	Az	Belirsiz
Çevre etkisi	Orta	Fazla	Dev boyutta	Az	Az	Orta
Büyük ölçekteki uygulanabilirlik	Çok pahallı	Mümkün ama pahallı	Kanıtlanmış	Çok mümkün	Bağımsız yerel uygulamalar	Mümkün ama pahallı.
Küçük ölçekte uygulanabilirlik	Çatıda su ısıtıcılar	Zor	Düşü az ise evet	Çok mümkün	Yok	Çok mümkün
Birim kapasiteler	1000 MW	Alan ile ilgili	2000 - 6000 MW	Çok değişken	1000 MW	Birkaç MW

2.4.1. Güneş enerjisi

Yeryüzü, sürekli olarak güneşten $1,73 \times 10^{14}$ kW’lık bir enerji girdisi almaktadır. Bunun anlamı yılda $1,5 \times 10^{18}$ kWh’tır ve 1986 yılı itibarı ile dünyanın yıllık enerji tüketiminin 20 bin katıdır. Güneş saniyede 4 milyon ton hidrojeni helyuma dönüştüren çok büyük bir füzyon reaktörüdür. Yaklaşık 6000°C yüzey sıcaklığının sayesinde dünyaya doğru enerji yayar. Güneş ışınımının tamamı yeryüzeyine ulaşmaz, %30 kadarı dünya atmosferi tarafından geriye yansıtılır. Güneş ışınımının %50’si atmosferi geçerek dünya yüzeyine ulaşır. Bu enerji ile dünyanın sıcaklığı yükselir ve yeryüzünde yaşam mümkün olur. Rüzgar hareketlerine ve okyanus dalgalanmalarına da bu ısınma neden olur. Güneşten

gelen ışınının %20'si atmosfer ve bulutlarda tutulur. Yeryüzeyine gelen güneş ışınının %1'den azı bitkiler tarafından fotosentez olayında kullanılır. Bitkiler, fotosentez sırasında güneş ışığıyla birlikte karbondioksit ve su kullanarak, oksijen ve şeker üretirler. Fotosentez, yeryüzünde bitkisel yaşamın kaynağıdır [21, 22].

Güneş enerjisinden yararlanma konusundaki çalışmalar özellikle 1970'lerden sonra hız kazanmış, güneş enerjisi sistemleri teknolojik olarak ilerleme ve maliyet bakımından düşme göstermiş, çevresel olarak temiz bir enerji kaynağı olarak kendini kabul ettirmiştir [23]. Güneş enerjisinin kullanımı konusunda bilinen ve yeni geliştirilen teknolojiler çok genel olarak; sanayi, ziraat ve konutlar için güneş ısıtma-soğutma, pasif güneş ısıtma-soğutma, bitkilerin kurutulması, elektrik enerjisi ve sanayi proses ısısı üretimi için güneş ısı dönüşüm, fotovoltaik elektrik üretimi olarak gruplandırılabilir [24]. Güneş enerjisi ile çalışan sistemler, kolayca taşınıp kurulabilen gerektiğinde enerji ihtiyacına bağlı olarak basitçe değiştirilebilen sistemlerdir [6].

Türkiye coğrafi konumu itibarıyla güneş kuşağı içerisinde yer almakta olup, güneş enerjisinden yararlanma potansiyeli, Doğu Karadeniz Bölgesi dışında tüm bölgelerimiz için önemle ele alınması gereken bir büyüklüktedir. Yıllık toplam güneşlenme süresi 3016-1966 h/yıl arasında değişirken, enerji yoğunluğu 1460-1120 kWh/m².yıl sınırlarındadır. Türkiye'de şimdilik kurulu 3 milyon m² güneşli su ısıtıcı kollektörlerle kullanılan güneş enerjisi 120 Btep/yıl düzeyinde olup, ekonomik potansiyelin % 0.5'ine, kurulu kollektör alanı ile en az 500MW'lık ısı güce karşılık gelmektedir [20, 25].

2.4.2. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi, tükenmeyen, yakıt gereksinimi olmayan, çevresel etkileri en az olan, emniyetli bir enerji kaynağıdır. Dünyaya ulaşan güneş enerjisinin bir kısmı, atmosferde kinetik rüzgar enerjisine dönüşür. Havadaki bu kinetik enerji rüzgar türbinleri ile mekanik enerjiye çevrilir. Rüzgar enerjisi, uygarlığın başlangıcından bu yana, deniz ulaşımında, su pompalamada ve tarımsal amaçlar için kullanılmış ve günümüzde de halen kullanılmaktadır. Su pompalamada ve küçük yerleşim ünitelerinin elektrik enerjisini elde etmede rüzgardan faydalanılmaktadır. [26]

Dünya rüzgar enerjisi potansiyelinin 26.000 TWh/yıl olduğu sanılmaktadır. Bugün tüm dünyada kurulmuş olan rüzgar türbinlerinin gücü sadece 4 GW'tır. Bunun %70'i ABD'de ve yaklaşık 1000 MW'lık kısmı Batı Avrupa Ülkelerinde yer almaktadır. Bu değer 2000 yılında 5000 MW, 2020 yılında ise 20 GW'ın üzerinde olması doğrultusunda planlamalar tamamlanmıştır [26]. Türkiye'nin rüzgar enerjisi toplam potansiyeli, 400 milyar kWh/yıl olup, kullanılan bölümü ise 124 milyar kWh/yıl dır [27]. Uydu ile uzaktan algılama verilerine dayalı biçimde yapılmış hesaplamalar, çoğunluğu batıda olmak üzere Türkiye kıyı alanlarında kullanılabilir 8 200 MW'lık bir potansiyelin varlığını göstermektedir. Bugün Türkiye'de ölçümlerle kanıtlanmış güvenilir 12.4 milyar kWh/yıl rüzgar potansiyeli, yaklaşık 5 000 MW kurulu güçle değerlendirilmeyi beklemektedir. Rüzgar enerjisi zenginliği sırasıyla Marmara, Ege, Akdeniz ve Karadeniz kıyı alanlarında bulunmaktadır. Bunun yanısıra, Güneydoğu Anadolu, İç Anadolu ve Doğu Anadolu'da rüzgarca zengin yörelerin var olduğu bilinmektedir. Söz konusu karasal potansiyellerin dışında Türkiye deniz alanlarında rüzgar teknik potansiyelinin 60 000 MW (150 milyar kWh/yıl) düzeyini aşkın olduğu kestirilmektedir. Ancak, bunun teknik ve ekonomik bölüntüsü ile ilgili hiçbir etüd bulunmamaktadır. Türkiye'nin bugün kurulu rüzgar gücü 1.8 MW olup, 7.2 MW'lık ilk santralin inşasına başlanmıştır. Rüzgar santrali kurulması amacıyla toplam gücü 700 MW olacak 30 kadar başvuru vardır. 2000 yılında Türkiye'nin kurulu rüzgar gücünün 500 MW düzeyinde olması beklenmektedir [20].

2.4.3. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş basınç altındaki sıcak su, buhar, gaz veya sıcak kuru kayaçların içindeki ısı enerjisidir. Ucuz ve temiz enerji kaynağı olan jeotermal enerjiden, elektrik üretiminde, konut ve seraların ısıtılmasında, yiyeceklerin kurutulmasında, kerestecilik ve ağaç kaplama sanayinde, kağıt, dokuma ve boyacılıkta, derilerin kurutulması ve işlenmesinde, bira ve benzeri endüstrilerde mayalamada, soğutma tesislerinde,

soğutularak içme suyu olarak kullanılması ve çeşitli endüstriyel üretimlerde faydalanılır [9, 28].

Türkiye, jeotermal kaynaklar bakımından dünyada 7. zengin ülkedir. Tüm dünyadaki Jeotermal enerji potansiyelinin %8'inin Türkiye'de bulunduğu belirlenmiştir. Ülkemizde 1960 yılından bu yana Maden Tetkik Arama (MTA) tarafından yapılan araştırmalarda 140 adet jeotermal sahada, 100 °C'ye ulaşan 600'ün üzerinde sıcak su kaynak grubu belirlenmiştir. Ancak 1994 yılı itibariyle Türkiye'de açılan kuyu sayısı 150 civarındadır. MTA'nın verilerine göre, Türkiye'nin jeotermal ısı potansiyeli 31500 MWh'dir. Bu potansiyel 5 milyon evin ısıtılmasına eşdeğerdir. Bu ısıtmanın maliyeti elektrikten 100 kat, fuel-oilden 50 kat, doğal gazdan 40 kat ve kömürden 32 kat daha düşük olmaktadır. Ayrıca jeotermal enerjiyi kullanan sistemler güvenilir, emniyetli ve esneklerdir. Bu sistemler %97 oranında verime ulaşabilmekte ve yıl boyunca sürekli çalışabilmektedirler. Bir diğer üstünlükleri de diğer sistemler ile karşılaştırıldığında inşaat süresinin çok kısa olmasıdır [28].

2.4.4. Hidrolik enerji

Hidrolik enerji, akarsu kaynaklarının bir türbin aracılığıyla enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ile elde edilen ve dünya elektriğin üretiminin %21'inin karşılayan bir enerji kaynağıdır. Günümüzde en yaygın kullanılan ve ticari anlamda en az maliyetle değerlendirilme olanaklarına sahip olan hidrolik enerji dünya potansiyeli, teorik olarak 34693 TWh/yıl olarak belirlenmiştir. Bu potansiyelin teknik olarak değerlendirilebilecek bölümü 13974 TWh/yıl'dır. Kullanım değeri dünya enerji tüketiminin yaklaşık %2.5'ine eşdeğerdir [29]. Ortalama yağış koşullarında Türkiye'nin toplam hidrolik potansiyeli 125 TWh/yıl'dır. 2001 yılı hidrolik enerji üretimi 24010 GWh/yıl'dır [13, 15].

2.4.5. Hidrojen enerjisi

Hidrojen dünya yüzeyindeki üçüncü bol elementtir, suda ve organik bileşiklerde temel olarak bulunur. Genellikle sudan yada hidrokarbonlardan elde

edilir ve yandığı zaman yakıt veya elektrik enerjisine dönüşebilir; oksijen ile birleşerek tekrar su oluşturur [30]. Enerji kaynağı olarak hidrojen kullanıldığında NO_x kirliliği çok az olur, CO_2 emisyonu ise oluşmaz ve artık madde olarak sadece su bırakır. Dolayısıyla hava kirliliği ve asit yağmuru gibi sorunlar da olmayacaktır [31].

Hidrojen bir birinci enerji kaynağı olmayıp, diğer birincil enerji kaynaklarından veya ikincil enerjilerden yararlanılarak, değişik hammaddelerden üretilen bir teknolojik yakıt olup, enerji taşıyıcısı olarak da adlandırılmaktadır. Hidrojen üretiminde kullanılan maddeler; su, fosil yakıtlar, katı atıklar ve biyokütle materyali biçiminde sıralanabilir. Bugün dünyada teknolojik gereksinimlerle yılda $500-600 \times 10^9 m^3$ hidrojen fosil yakıtlardan üretilmektedir. Ancak, hidrojen çağının yakıt hidrojeninin sudan üretimi temeldir [17].

Şimdiki durumda endüstriyel hidrojenin büyük bir kısmı metandan üretilmektedir. Fakat toplam hidrojenin %95'den fazlası amonyak, metanol gibi hidrojenli ürünlerin imalinde, kimyasal bir ara maddesi olarak kullanılmaktadır. Halihazırda uygulanan üretim metotları arasında; kimyasal hidrojen üretiminden başka, sudan elektro kimyasal hidrojen üretimi, kimyasal nükleer hidrojen üretimi, güneş enerjisi kullanarak suyun ayrışması ile hidrojen üretimi ve gene güneş enerjisi kullanarak termokimyasal su-çözüm metotları kullanılmaktadır [31].

Türkiye'de hidrojen üreten firmalar Habaş Sınai ve Tıbbi Gazlar İhtisal Endüstrisi A.Ş. (1,15 milyon m^3 /yıl) ve Ereğli Demir ve Çelik Fab. T.A.Ş. (0,2 milyon m^3 /yıl)'dir. Hidrojen gazı üretimi için suyun elektrolizi veya hidrokarbonların parçalanması yolu kullanılmaktadır. Taşıma maliyetlerinin toplam maliyetlerde önemli yer tutması ve depolamadan kaynaklanan sorunlar nedeniyle ihracat-ithalat sınırlıdır [32].

Türkiye'de hidrojen üretimi için doğal bir rezerv olarak Karadeniz bulunmaktadır. Ayrıca, güneş - hidrojen enerji sistemi (GHES) ile suyun elektrolizine dayalı biçimde hidrojen üretimi Türkiye açısından önemlidir. Çünkü, Türkiye güneş enerjisince zengin bir ülkedir. Karadeniz'in derinliklerinde kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunmaktadır. Türkiye'nin 2065 yılında Karadeniz'in dibindeki hidrojen sülfürden, güneş ve rüzgar enerjisinden yararlanarak 290 milyon TEP hidrojen üretebileceği hesaplanmıştır [17]. Hidrojen

sülfürden hidrojen elde etmek için kullanılan enerji, sudan hidrojen elde etmek için kullanılan enerjinin beşte biri kadar olduğundan, hidrojen sülfürden hidrojen üretimi daha ekonomiktir [33].

2.4.6. Deniz kökenli yenilenebilir enerjiler

Deniz dalga enerjisi, deniz sıcaklık gradyent enerjisi, deniz akıntıları enerjisi (boğazlarda) ve gel-git (med-cezir) enerjisi deniz kökenli yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Ülkemiz için söz konusu enerji grubu içerisinde deniz dalga enerjisi ve boğazlarda deniz akıntıları enerjisi bulunmakta, ancak gel-git enerji kaynağı bulunmamaktadır [34].

Okyanus termal enerji dönüşüm sistemleri, okyanusların çeşitli derinliklerindeki sıcaklık değişikliklerinden faydalanır. Güneş enerjisi ile ısınmış okyanus yüzey suları, kapalı bir devredeki, düşük sıcaklıkta buharlaşabilen bir akışkanı (amonyak) buharlaştırır. Elde edilen buhar bir türbini çalıştırarak elektrik elde edilir. Buharlaşan akışkan okyanusun çeşitli derinliklerindeki daha soğuk su ile tekrar yoğunlaştırılır. Yoğunlaşan akışkan buharlaştırılmaya hazırdır. Okyanuslardaki termal enerji miktarı çok fazladır. Fakat bu enerjiden faydalanma verimliliğin yükseltilmesine ve korozif şartlarda çalışacak sabit ve ucuz ısı dönüştürücülerine ihtiyaç gösterir. okyanuslardaki dalga hareketlerinin de kullanılabilir enerji türlerine dönüştürülebilmesi mümkündür [35].

Üç tarafı denizlerle çevrili Türkiye'de deniz dalga konvertörleri ile bu enerjiden yararlanılması düşünülmektedir. Deniz dalga enerjisinin kökeninde rüzgar enerjisi yatmaktadır. Türkiye'nin Marmara denizi dışında açık deniz kıyıları 8210 km'yi bulmaktadır. Türkiye'de dalga rasatları ve bunlara ilişkin ölçüm verileri bulunmamaktadır. Ancak, küçük dalga enerji sistemleri için birim dalga cephesi başına güç 10-20 kW/m olurken, geliştirilmiş sistemlerde 40 kW/m düzeyine çıkmaktadır. Tüm kıyılarda bu tür tesislerin kurulması deniz trafiği, turizm, balıkçılık, kıyı tesisleri vb nedenlerle olanaklı değildir. Türkiye kıyılarının beşte birinden yararlanılarak sağlanabilecek dalga enerjisi teknik potansiyeli 9000 M W güç ve 18 TWh/yıl enerji düzeyindedir. Bu kaynağın değerlendirilmesi için dalga rasatlarından başlanarak, teknik ve ekonomik incelemeler yapılmalıdır [34].

2.4.7. Biyokütle enerjisi

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

Günümüzde biyokütle, uygulanan fiziksel, biyolojik ve ısıl dönüşüm süreçlerine bağlı olarak çok farklı şekillerde enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Biyokütle ve biyokütleden türetilen ürünler yakıt ve organik kimyasal madde kaynağı olarak araştırılmaktadır. Biyokütle kullanımının en önemli avantajları ihmal edilebilir düzeyde bir kükürt içeriğine sahip olmasıdır [36].

Biyokütle kaynakları içerisinde yer alan odun, hayvan ve bitki artıkları ülkemizde uzun yıllardan beri özellikle kırsal kesimlerdeki konutlarda, alan ısıtma ve yemek pişirme amaçlı olarak tüketilmektedir. Bu kaynaklar toplam olarak halen ülkemizin birincil enerji tüketiminin %10'unu ve konutlardaki enerji tüketiminin %35'ini oluşturmaktadır. Isıl dönüşüm süreçleri arasında yer alan ve biyokütlenin şekline, cinsine ve yapısına bağlı olmaksızın yüksek verimde sıvı üretilmesine olanak sağlayan piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonucunda ısıl değeri yüksek, kolay depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir özellikleriyle petrol türevi sıvı yakıtlar için bir alternatif oluşturmaktadır. Biyokütle pirolizi üzerine yapılan çalışmalar günümüzde giderek artmakta ve umut verici sonuçlar elde edilmektedir [37].

2.5. Nükleer Enerji

Nükleer enerjinin, yer kabuğunda bulunan uranyum gibi bazı ağır elementlerin izotoplarına bölünmesi temeline dayanır. Bu tip bir atom çekirdeğinin bölünmesi ile daha hafif parçacıklar oluşur, kütle fark ise enerjiye dönüşür. Bölünen atom bu anda nötron ve ağır atom altı parçacıkları yayar. Uygun koşullar altında bu parçacıklar diğer bölünebilir atomlara çarparak bunlarında bölünmelerine neden olur, böylece zincirleme bir çekirdek tepkimesi

ortaya çıkar. Isı şeklinde ortaya çıkan enerji, elektrik üreten jeneratörleri çalıştıran türbinler için su buharının elde edilmesinde kullanılır. Bilimsel teorisinin basit olmasına karşın nükleer enerjinin güvenilir bir şekilde üretilmesi son derece karmaşık bir mühendislik uygulamasını gerektirir [34].

Ancak radyoaktif atıkların nasıl bertaraf edileceğinin hala çözümsüz olması, normal işletme anında bile çevreye sızan ve işletmede çalışanlara da zarar veren radyasyon yayılımı, sıkça yaşanan ve milyonlarca kişiyi etkileyen nükleer kazalar, uranyum yakıtı işletmeciliğinin sorunları ve nükleer silahlanmayı ve uluslararası tehditleri arttırması gibi nedenlerden ötürü günümüzde nükleer enerji geçmiş yıllardaki ilgisini kaybetmiştir. Ayrıca ilk yatırım ve normal işletim maliyetleri çok yüksek olan nükleer santraller, 30-35 yıllık ekonomik ömürleri boyunca sıkça karşılaşılan kazalar, devre dışı kalmalar, bakımlar ve onarımlar nedeniyle çok pahalıya enerji üretirler. Tüm bu nedenlerden dolayı tüm dünyada nükleer santraller yerine yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına, enerji verimliliğine, enerjinin etkin ve doğru kullanımına, tasarrufuna, az enerji kullanan yeni üretim teknolojilerine bir yönelme vardır [34].

Bugün dünya nükleer enerji üretiminin toplam elektrik enerjisi üretimindeki payı %17 civarındadır. Bu oran Fransa'da %74, Belçika'da %60, İsveç'de %46, Güney Kore'de %49, Tayvan'da %38, Macaristan'da %48, Japonya'da %26 ve ABD'de %20 dir [7].

3. BİYOKÜTLE

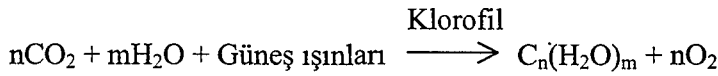
Gelişen endüstrileşme ve dünya nüfusundaki artış ile enerji tüketiminin sürekli artması, petrol fiyatlarının büyük değişimler göstermesi, doğal gaz kaynaklarına yenileri eklenmesine karşın sınırlı olması, kömürün ise enerji sistemlerinde beklenenden az kullanılmasına rağmen çevresel etki yaratması ve bu kaynakların kısa ya da orta vadede tükenmesi gerçeği ile birlikte sıvı hidrokarbonların yerini alabilecek ve yenilenebilecek alternatif kaynaklar bulmak için araştırmalar hızlandırılmıştır. Bu yeni oluşumlar, pek çok petrol bağımlısı ülkenin ekonomilerini olumsuz yönde etkilemiştir. Ayrıca ülkelerin ekonomisinde tarımın önemli bir yer tutması biyokütlenin enerji kaynağı olarak mevcut fosil yakıtların yerine yaygın olarak kullanımını giderek arttırmaktadır [38]. Gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan, enerji kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle enerji gereksinimini büyük ölçüde dış kaynaklardan sağlayan ülkemizde de, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve bu alanda geliştirilecek teknolojilerden elde edilen sonuçların kullanılabilirliği önem taşımaktadır.

3.1. Biyokütlenin Tanımı

Biyokütle, Yunanca yaşam anlamına gelen *bios*'dan türetilen, bio ve kütle anlamına gelen *mass* sözcüklerinden oluşan bir terimdir. Karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, gübre, gıda endüstrileri ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, 100 yıllık periyottan daha kısa zamanda yenilenebilen tüm organik maddeler biyokütle olarak tanımlanmıştır. Petrol, kömür, kerojen, katranlı kumlar, bitümenler gibi geleneksel enerji kaynaklarının çoğu oluşma hızları nedeniyle bitkilerden oluşmuş olmasına rağmen, yenilenebilir enerji kaynakları sınıfından değildir [39].

Fotosentez yapan her canlı bir enerji kaynağı aynı zamanda bir biyokütledir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır [2].

Bitki, güneş enerjisini kullanarak atmosferdeki karbondioksiti fotosentez sırasında glikoza çevirmekte ve biyokütle yandığında ise glikozun karbondioksite geri dönmesi ile enerji açığa çıkarmaktadır. Fotosentez ile kimyasal enerjiye çevrilen ışık enerjisi, karbonhidrat sentezine ve oksijenin serbest kalmasına yol açmaktadır. Kimyasal yönden fotosentez, enerji isteyen bir reaksiyonla suyun hidrojeni alınarak oksijeninin serbest bırakılması şeklinde özetlenebilir [39]. Biyokütlenin esas bileşeni olan karbonhidratlar $(CH_2O)_n$ aşağıdaki tepkime uyarınca, güneş enerjisinin fotosentez yardımıyla yeşil bitkilerde depolanması sonucu oluşmaktadır [40].



Burada, $C_n(H_2O)_m$ yapısı selüloz ($C_6H_{10}O_5$)'da dahil olmak üzere pek çok organik bileşikler göstermede kullanılır. Fotosentez sonucu meydana gelen karbonhidratların, bir kısmı bitki tarafından solunumda kullanılırken, geri kalan kısmı da birtakım değişikliklere uğratarak ikincil ürünlere çevrilir ve depolanabilir. Bu ikincil ürünler arasında nişasta, selüloz, şekerler, proteinler, yağlar vb. sayılabilir [41].

Kara bitkileri fotosentez için gerekli CO_2 'i havadan sağlarken, su bitkileri suda erimiş halde bulunan CO_2 'i kullanırlar. CO_2 miktarı ve ışık şiddeti arttıkça belli bir sınıra kadar fotosentez hızı da ona bağlı olarak artmakta ancak belli bir değerden sonra bu artışın bir etkisi olmamaktadır. Fotosentez hızını etkileyen bir diğer faktör ise fotosentezin karanlıkta gerçekleştirdiği reaksiyonlarda kullanılan enzimlerin aktivitesini etkileyen ortam sıcaklığıdır. Ortamda bulunmayışları klorofil eksikliğine ve ışık reaksiyonunun kısılmasına yol açan mineral tuzları (Fe, Mg, Mn); adenozin-tri-fosfat (ATP) oluşumunda rolü olan elementlerin yeter derecede bulunup bulunmaması; yaprağın yapısı, kalınlığı, kloroplast sayısı, hücreler arası boşlukların hacmi ve stoma sayısı da fotosentez hızına etki eden parametrelerdir. Tüm uygun şartlar bir araya gelse de farklı bitkilerde fotosentez hızı, her bitkinin kendine ait kalıtsal yeteneğine bağlı olarak farklılık gösterir [41].

Doğada bütün biyokütleler bozunmaya uğrarlar ve bu sırada ısı açığa çıkar. Biyokütlenin yakılmasından elde edilen enerji, biyokütlenin doğal olarak

bozunması ile elde edilen enerjiye benzer. Biyokütlenin doğrudan veya çeşitli dönüşüm teknikleri ile sıvı, gaz ve katı yakıtlara dönüştürülerek dolaylı olarak yanması ile, ısı ve bitkilerin büyümesi sırasında absorbladıkları karbondioksit açığa çıkmakta ve bu açığa çıkan karbondioksit biyokütlenin oluşumu sırasında tekrar fotosentez için kullanılmaktadır. Böylece elde edilen biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve fosil yakıtların kullanılması durumunda atmosferde karbondioksit miktarında artış olmasına karşın, biyokütle enerjisinin kullanılması ile atmosferde karbondioksit artışı olmamaktadır. Tüm yenilenebilir enerji kaynakları arasında yalnızca biyokütle enerjisi güneş enerjisini etkili bir biçimde depolamaktadır. Bununla birlikte karbon için yalnızca biyokütle yenilenebilir enerji kaynağıdır ve etkin bir şekilde katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilir [42].

Az miktarda kükürt içerdiği ve çok az SO₂ emisyonuna neden olduğu için çevre kirliliğine neden olmaması, bol miktarda bulunması, elde edilen enerjinin az masrafla üretilmesi, atmosferdeki CO₂'in kullanılması ile oluşan sürekli yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğal dengeyi bozmaması, depolama ve kullanımındaki uygunluğu gibi sebepler nedeniyle, son yıllarda yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütlenin önemi artmıştır. Bunun yanı sıra; yüksek nem içermesi, düşük yoğunlukta olması ve homojen olmaması gibi olumsuzluklara sahiptir [43, 44].

Biyokütle doğrudan yakıt olarak kullanıldığı (ısınma ve yemek pişirmek için odunun yakılması, vb.) gibi, dolaylı olarak da katı, sıvı ve gaz yakıtlara (şeker kamışından alkol veya hayvansal atıklardan biyogaz eldesi gibi) dönüştürülerek de kullanılabilir. Biyokütleden elde edilen net enerji; kömürün yakılması ile elde edilen 27 MJ/kg enerji göz önüne alınırsa, yeşil odunların yakılması ile 8 MJ/kg, kuru bitkilerin yakılması ile 20 MJ/kg enerji arasında değişmekte iken, metanın yakılması ile 55 MJ/kg enerji elde edilmektedir [45].

3.2. Biyokütle Kaynakları

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından olan ve organik kimyasallar üretmek amacıyla kullanılacak biyokütle kaynakları; bitkisel, hayvansal,

endüstriyel ve kentsel atık ve artıklarıdır. Bunların yanında alkol üretimi için şeker pancarı, metanol üretimi için *Eichornia crassipes*, yağ üretimi için yağlı tohumlar ve sorghum bitkisi gibi bazı yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olabilecek enerji bitkileri de yetiştirilmektedir [46].

Başlıca bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri ve ısıl değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [47]. Biyokütle enerjisi içinde odun ve odun atıklarının oranı yaklaşık %64, şehirsal katı atıklarının %24, tarımsal atıkların %5'dir [4].

Çizelge 3.1. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri [47]

	Odun	Tahıl	Şehirsal katı atıklar	Hayvansal atıklar (gübre)
Karbon(%)	50,0-53,0	45,0	47,6	35,1
Hidrojen(%)	5,8-7,0	5,8	6,0	5,3
Azot(%)	0-0,3	2,4	1,2	2,5
Kükürt(%)	0-0,1	0,0-0,1	0,3	0,4
Oksijen(%)	38,0-44,0	42,5	32,9	38,7
Uçucu madde(%)	77,0-87,0	80,0	77,0	76,5
Sabit karbon(%)	13,0-21,0	0,0-0,1	11,0	0,0-0,1
Kül(%)	0,1-2,0	4,0	12,0	23,5
Nem(%)	25,0-60,0	16,0	20,0	7,0-35,0
H/C oranı	1,4-1,6	1,5	1,5	1,8
Isıl değer(MJ/kg)*	19,8-21,0	16,8	19,0	13,4

* Kuru temelde

Bazı biyokütle yakıtlarının elementel analizi Çizelge 3.2'de verilmiştir [39]. Çizelgeden de görüldüğü gibi tipik bir yakıtın bileşiminin %50 karbon, %43 oksijen ve %6 hidrojen şeklinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2. Bazı biyokütle yakıtlarının elementel analizi [39]

	Karbon (%)	Hidrojen (%)	Azot ve kükürt (%)	Oksijen (farktan) (%)
Saman	49,4	6,0	0,4	44,2
Küspe	48,0	6,0	-	46,0
Hindistan cevizi kabuğu	53,0	5,8	0,2	41,0
Odun				
Meşe	49,4	6,3	-	44,5
Çam	49,9	6,3	-	43,8
Turba	60,0	6,0	2,0	32,0

3.2.1. Ağaç ve odun biyokütlesi

Orman kaynaklı biyokütle enerjisinin temel kaynakları; doğal ormanlar, ekilmiş ağaçlar, bitki atıkları, yakacak odun, dallar, kökler, ağaç kabuğu, kütük gibi odunsu bitkilerden türetilen tüm atıklar, ayrıca odun işleme endüstrilerinin, kereste ve kağıt fabrikalarının atıklarıdır [48]. Ormanlar, dünya biyokütle potansiyelinin yaklaşık % 70'ini oluştururlar. Bu nedenle ağaç ve türevleri biyoyakıt endüstrisinde önemli bir potansiyeldir [49]. Genellikle kurutmadan başka bir temizleme veya saflaştırma işlemi uygulanmadan, yakılarak direkt enerji olarak kullanılmaktadır [50].

Özellikle odun olmak üzere ağaç biyokütlesi, tarih öncesinden beri yakıt olarak kullanılmaktadır. Odun 8500 Btu/lb'luk ısı içeriği ile, petrol 21.000 Btu/lb ve kömür yaklaşık 13.500 Btu/lb'luk ısı içerikleriyle karşılaştırıldığında önemli bir yakıttır [50].

Biyokütle kaynağı odunun bileşiminde yaklaşık %50 selüloz, %20 hemiselüloz ve %30 lignin bulunmaktadır [43]. Yapıları hemiselüloz ve ligninden oluşmuş, odun ve odunsu bitkiler, bileşimlerinde %50 karbon, %40 oksijen ve %5 dolaylarında hidrojen bulunan lignoselülozik bileşiklerdir [51].

Kuru temelde, ortalama 18-21 MJ/kg ısıl değere sahip olan orman atıklarının kül içerikleri genelde %1 'den az olup, kabuklu atıklarda ise %2-10 arasında değişmektedir. Nem içerikleri ise %40-60 arasındadır [51].

3.2.2. Tarımsal atıklar

Günümüzde fosil yakıt kullanımı ile ortaya çıkan çevre sorunları ve bu kaynakların azalması ile birlikte, ülkelerin ekonomisinde nüfus artışına bağlı olarak daha fazla gıda üretimine ihtiyaç duyulması ile önemi artan tarım göz önüne alındığında, biyokütlenin enerji kaynağı olarak mevcut fosil yakıtların yerine yaygın olarak kullanılması kaçınılmaz görülmektedir. Tarım artıklarının kullanılmasıyla yalnızca enerji yada endüstriyel hammaddeler üretilmeyecek, aynı zamanda kırsal sosyal yaşama yardımcı olunacak ve çevresel kazanç sağlanacaktır [38].

Ekinin işlenmesi veya ekilmesi sırasında oluşan tüm atıklar ile paketleme işlemlerinden üretilen kalıntılar ve işleme prosesinden atılan maddeler tarım kaynaklı atıklardır. Tarımsal ürün artıklarının büyük çoğunluğunu, her yıl üretilen kalıntıların %85'den fazlasını oluşturan mısır koçanı ve sapları, buğday samanı ve soya fasulyesi tarla atıkları ile pirinç samanı, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları, pamuk atıkları, arpa, buğday, yulaf, çeltik sapları, küspe gibi atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklar içinde en yaygın olanı pirincin %25'ini oluşturan pirinç kabuklarıdır [48]. Hayvan yemi olarak kullanılan baklagil kabukları ve ot biyokütlesi, doğrudan yakma, gazlaştırma veya alkole dönüşümü için küçük topaklar haline kullanılmaktadır. Bazı tarımsal kalıntıların bileşimleri ve ısı değerleri, Çizelge 3.3'de verilmiştir [52].

Çizelge 3.3. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri [52]

Tarımsal atık	Kuru madde (%)	Organik madde (%)	Ham protein (%)	Ham yağ (%)	Ham elyaf (%)	Azot içermeyen özütler(%)	Kül (%)	Isıl değer (MJ/kg)
Buğday sapı	82-88	94,0	3,2	1,6	45,5	43,7	6,0	12,9-14,9
Arpa sapı	82-88	77,9	4,0	1,8	43,5	44,6	6,1	12,9-14,9
Mısır sapı	70-86	91,0	9,4	1,6	30,9	49,2	9,0	3,3-7,2
Pirinç sapı	82-88	83,0	5,1	1,6	38,9	36,9	17,4	10,9-12,6
Buğday kabuğu	84-90	86,9	5,5	1,9	34,4	45,0	13,1	12,3-13,7
Arpa kabuğu	84-90	80,9	4,5	1,8	26,9	47,8	19,1	10,8-13,5

Lignoselülozik bileşime sahip olan tarımsal atıklar genellikle homojen bir bileşime sahiptirler ve parçacık boyutu, nem içeriği ve yığın yoğunluğu en önemli karakteristik özellikleridir. Pirinç haricinde tahıl ürün kalıntıları genellikle kuru olarak bulunurlar ve nem içerikleri %15 civarındadır. Ürün kalıntılarının büyük bölümünün enerji içeriği 11,5-18,6 MJ/kg arasında değişmektedir. Düşük nem içeriklerinden dolayı bu tür atıklar nem giderme gibi ön ısıtma işlemi gerek olmadan yanabilir ve yakıt olarak kullanılabilir. Yeşil bitki atıkları ise %78-84 gibi yüksek nem içeriğine sahiptirler, bu nedenle güneş veya havada kurutulmuş anaerobik bozunma ile gaz üretimine hazır duruma getirilirler [53].

Ekin atıklarının yakıt için kullanılmasında bazı önemli sınırlamalar vardır. Atıklar genelde çok yer kaplarlar, bu sebepten üretim alanlarından uzağa taşınması zordur. Tarımsal alanlardan biyokütlenin büyük miktarının

uzaklaştırılması tarımsal üretkenlikte azalmaya ve toprağın besin kaybına neden olmaktadır. Yakıt için tarımsal atıkların kullanımındaki bir diğer sorun da sezonluk olmasıdır. Atıklar yıl boyunca belli zamanlarda sağlanabilir ve diğer zamanlarda kullanılmak istendiğinde büyük ölçekli depolar gerektirir.

Bu atıkların çoğu hasat yapıldıktan sonra tarlada kalmasına rağmen, sap atıkları kazanlarda doğrudan yakma ile ısıya dönüştürülebilmektedir [54]. Danimarka'da samanın gazlaştırılmasıyla 50 kWh'lik ısı üreten pilot tesis %90 verimle çalıştırılmıştır. Sap atıkları ayrıca etanole dönüştürülmektedir. Bunların tamamen dönüştürülmesi ile elde edilecek net enerji 1,2-3,3 milyon Btu/ton olarak hesaplanmıştır[55].

Tarımsal atıklardan farklı şekillerde yararlanmada belirli kimyasal elementlerin (C, H, N, O) analizleri, yanma özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Farklı kimyasal atıkların elementel bileşimlerinde, ortalama karbon içeriği % 40- 50, hidrojen içeriği % 5-6 ve oksijen içeriği % 40'ın altındadır. Azot içeriği ise ham proteinin azot değeri olan 6,25 ile bölünerek bulunur ve genellikle % 1'in altındadır. Kükürt içeriğinin çoğu tarımsal atıkta yok denecek kadar az olması, günümüzde tarımsal atıkların enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde de avantaj sağlamaktadır [39, 52].

Bütün tahıl atıkları toplanamaz ve bazıları erozyonu önlemesi için tarlada bırakılır. Toplam atıklar ile toplanabilir ve değerli atıklar arasındaki ayırım önemlidir. ABD'de tarımsal atıkların potansiyeli farklı araştırmacılar tarafından $(355-809) \times 10^6$ ton/yıl ve potansiyelin toplanabilir kısmı da $(52-400) \times 10^6$ ton/yıl olarak tahmin edilmektedir [47].

Son yıllarda sıvı yakıt üretiminde, yenilenebilir kaynaklara aday olarak kıraç arazilerde yetişen bazı bitkiler üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlara hızla büyüyen ve selülozik yapıya sahip, kağıt üretiminde kullanılan kenaf (*Hibiscus Cannabinus*), etil alkol üretiminde kullanılan sorghum, hidrokarbon (dizel yakıtı olarak) ve protein kaynağı olarak kullanılan [56] ayçiçeği, aspir, kolza, *Euphorbia* birkaç örnektir. Yüksek verime sahip olan kenaf, ayçiçeği bitkileri yıllık olarak yetiştirilmekte ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak önerilmektedir. Kenaf 5-6 ay gibi kısa zaman süresi içerisinde sulama yapılmaksızın 4-5 metre yüksekliğe ulaşmaktadır. Ayrıca 45 ton/hm²yıl gibi

yüksek hasat verimine sahip olması enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir [57].

Mısır, sorghum (süpürge sapı) ve buğday gibi kaynakların taneleri, nişastalı sapsarı ve şekerli bitkileri fermentasyon yoluyla yakıt üretimi için alkol elde etmek amacıyla kullanılmaktadırlar [56]. Mısır, Amerika'da yakıt üretimi için kullanılan en önemli kaynaktır ve selülozun etil alkole dönüşümü için ticari prosesler geliştirilmektedir. Şeker kamışı ve pancarı alkol üretimi için en iyi kaynaklardır [58].

Şeker kamışı, besin ve yakıt hammaddesi olup, endüstriyel ve biyokütle kaynağı olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu bitki hızlı bir şekilde büyümekte, şeker kamışı özütlenmesinden geriye kalan selülozlu atık, yakıt olarak değerlendirilmekte ve elde edilen etil alkol, benzin ile birlikte kullanılmaktadır. Şeker kamışının içerdiği organik maddenin yarısını şeker, kalanını ise selülozik yapı oluşturmaktadır. Kuru halde kamış verimi 80-85 ton/h² yıldır. Şeker kamışının artıkları, şeker pancarı atıkları ve yağ üretimi için kullanılan sapsarın suları ve yağları alındıktan sonra geri kalan kısımları olarak tanımlanabilen küspe, geleneksel olarak işletme şartlarına bağlı olarak ek bir yakıtı gerek kalmadan kazan yakıtı olarak kullanılabilir [59].

3.2.3. Enerji bitkileri

Odunun yakıt olarak tüketilmesi çevresel bozulmaların yanı sıra önemli bir sanayi maddesinin yakılarak tüketilmesine de neden olmaktadır. Son yıllarda kısa sürede yenilenebilen, özel olarak biyokütle kaynağı olarak yetiştirilen enerji ormanları üzerinde durulmaktadır [60].

Enerji bitkileri yenilenebilir olmaları, kullanımları ile kükürt oksitli ve azot oksitli bileşikleri atmosfere yaymadıkları için hava kalitesini arttırmaları ve yeni doğal yaşam alanlarının geliştirilmesini sağlamaları, güneş enerjisi kullanım etkinliğinin yüksek olması, bitkinin çok yüksek büyüme hızına ve yüksek enerji değerine sahip olması, gübreleme, sulama ve hasat işlemlerinde fazla miktarda enerji kullanılmaksızın bitki veriminin yüksek olması ve dolayısıyla tarımının maliyetinin düşük olması, karada tarımı yapılabilen bir bitki olması, besin olarak

yada endüstriyel alanda kullanılması, bitkinin insanlara ve hayvanlara zarar verebilecek zehirli maddeler içermemesi, enerji ormanlarının geliştirilmesinde en önemli etkiler olup, bu kriterler enerji sorununun çözümünde enerji bitkilerinin daha çok rol almalarına yol açmaktadır [61].

Klasik doğal ormanlardaki ağaç türlerinde yılda en çok 7 ton/h odun üretilmekte iken, enerji ormanlarından yılda 15-35 ton/h odun üretilmektedir. Kısa sürede yetişen orman ürünlerine örnek olarak pek çok türü bulunan okaliptüs (*Eucalyptus*, sıtma ağacı), pamuk odunu (cotton wood), kızıl ağaç ve kavak türleri verilebilir. Kısa sürede yetişebilen orman ürünleri 2-8 yılda, 3-6 m yüksekliğe ulaşarak hasat edilebilirken, normal ormanların hasat süreleri 30-60 yıldır [48, 62, 63].

Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisinin %0,1 kadarı fotosentezle biyokütle üretimine harcanmaktadır. Bazı bitkiler ve ağaçlar kendi yüzeylerine gelen güneş enerjisini %0,4-0,7 verimle bitkisel materyale çevirebilirken, tropikal koşullarda bu verim %1,8-2,4 olabilmektedir. Bazı bitkiler ise verimli bir fotosentetik sisteme sahip olan ve yüzeylerine gelen güneş enerjisinin %2-3'ünü kullanabilen bitkilerdir ve bu bitkiler "C₄" bitkileri olarak adlandırılmaktadır. Bu bitkiler, yüksek oranda güneş ışığı alan bölgelerde yetişebilir, suyu çok daha verimli olarak kullanabilir, düşük karbondioksit konsantrasyonlarında dahi fotosentez yapabilir, ışığı kullanma yetenekleri yüksektir ve diğer bitki türlerine göre mevsimsel kuraklığa daha dayanıklıdırlar. Tatlı sorghum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler tipik C₄ bitkileridir. Tatlı sorghumdan elde edilen enerji türleri arasında etanol, pirolitik yağ, kalitesi artırılmış yağlar, mangal kömürü, sentetik gaz ve bitkinin su ve şekeri alınmış posa kısmından elde edilen selülozik maddeler sayılabilir. Tatlı sorghum, tahıllardan ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarından daha yüksek verimle, daha düşük kalitedeki topraklarda, daha az gübre ve daha az su kullanılarak yetiştirilebilir ve toplam biyoetanol verimi 5m³/ha.yıl'a ulaşabilir. Günümüzde C₄ bitkilerinden ısı ve enerji üretimini ve kullanımını arttırmada ekonomik ve teknik gelişmeler sağlanmıştır [64, 65, 66].

Çok sayıda bitki enerji üretimi için aday olarak önerilmiştir [67, 68]. Bunların içinde yaklaşık 2000 türü bulunan, yabani ot olarak yetişen, besin ve endüstriyel açıdan değerlendirilemeyen *Euphorbia*, petrol üretimi için

hidrokarbonca zengin lateks içermektedir [69 - 74]. *Euphorbia* türlerinden özütlenen sıvı hidrokarbonlar benzin gibi değerli yakıtlara dönüştürülebilirler [75]. Bu bitkinin pek çok türü deneysel olarak çalışılmaktadır [76, 77]. Optimum şartlarda bu bitki her yıl, her 0,404 dönümden 10 varil petrole eşdeğer hammadde üretilebilir [78].

Capaifera langdarfi, *Simondria chinensis*, *Parthenum argentatum*, ayçiçeği, *Asclepias speciosa* [79] ve aspir dizel motorlarında kullanılabilecek petrol üretimi için uygun bitki türlerindedir. Birçok bitki türünün de enerji üretimine uygunluğu araştırılmaktadır [80].

3.2.4. Su bitkileri

Su bitkilerinden enerji kaynağı olarak yararlanılmak üzere sıklıkla tek ve çok hücreli su yosunları kullanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarından olan *Chlorella* ve *Scenedesmus*, fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilebilirler. *Chlorella* bitkisinin yıllık üretim miktarı, 401 ton/hm² yıl'dır. Su yosunlarının üretiminde gerekli besin maddeleri, atıksulardan sağlanabilmektedir. Tek hücreli su yosunlarının çoğu temiz sularda da yetiştirilebilmekte ve bunlardan çiftliklerde kısıtlı da olsa enerji uygulamalarında yararlanılmaktadır [57].

Çok hücreli su yosunlarından *Macrocystis pyrifera*, *Rhodophyta* (kırmızı su yosunu) ve *Sargassum*, sentetik yakıt ve kimyasal maddelerin üretiminde yararlanılmaktadır. Çok yüksek su içeriğinden dolayı su yosunlarına sentetik yakıt üretimi için ısıl dönüşüm süreçleri yerine, biyolojik dönüşüm süreçleri uygulanır. Çok hücreli su yosunlarının biyolojik dönüşümünden elde edilen, polisakkarit gibi yan ürünlerden de ısıl süreçlerle sentetik yakıt üretilmektedir [81].

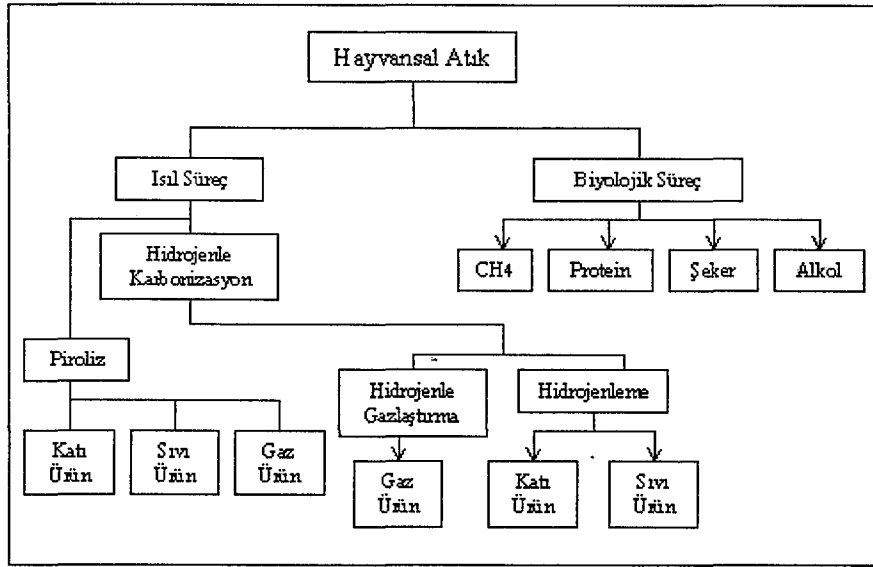
Basit hücre yapıları ile algler gıda ve protein için bir kaynaktır. Hücreler fermantasyon ile %50-70 dönüşümle metan elde edebilir. Alglerin enerji kaynağı olarak kullanılması düşünüldüğünde, üretim için çok geniş alanlara ve büyük miktarlarda su ve özellikle azot ve fosfor içeren besleyicilere ihtiyaç duyulur [19].

Gıda ürünlerinin yetiştirilmesine uygun olmayan şehirsel ve tarımsal alanlarda büyük miktarlarda üretilen, çok hızlı büyüyen su sümbülleri (*Eichhornia crassipes*) ABD güneybatısında yetiştirilmektedir. Enerji hammaddesi olarak kullanılacak olan, her bir kilogram su sümbülünden %60 metan içeren yaklaşık 400 litre biyogaz üretilebilir. Bu bitkiler eğer enerji kaynağı kullanılacaklarsa içerdikleri azot ve kül içeriklerinin göz önünde bulundurulması gerekir. Genelde %5 oranında kül içerirler, ancak bazı türlerde kül oranı %25-50'lere kadar çıkmaktadır. Birçok bitki organik maddesinin yaklaşık %46-48'i kadar karbon içerir, bazı bitkilerin yağ oranı yüksektir ve bunların enerji içerikleri de buna bağlı olarak daha fazladır [19].

3.2.5. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıklar ve hayvan gübreleri özellikle az gelişmiş bölgelerde ısınma amaçlı, halen katı yakıt olarak doğrudan enerji eldesinde kullanılmaktadır. Üretimi sınırlı olan bu kaynakların en uygun kullanımı, küçük çaplı işlemler halinde üretildikleri yerde kullanımlarıdır. Özellikle köylerde hayvan gübresinin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle katı yakıt olarak kullanılan tezek çok yaygındır [47]. Ülkemizde bütün hayvan gübresinin %25-30'u toprağa verilmekte, %20-25'i tezek olarak yakılmakta, geri kalanı ise kaybolmaktadır. Hayvan gübresi kurutulduğunda enerji içeriği, odunun enerji içeriğine benzer ve ortalama ısıl değeri kuru temelde 17,5 MJ/kg'dır. Nem içeriği ise %60-85 arasındadır [82].

Hayvan atıklarının enerji amaçlı kullanımında nispeten yüksek nem içeriğine sahip olması nedeniyle en verimli ve uygun yöntem, biyogaz üretimi ve biyokimyasal hidrolizi içeren biyolojik süreçlerdir. Biyogaz; çeşitli hayvan ve insan dışkıları ile tarımsal atıkların biyokimyasal olarak mikroorganizmalarla parçalanması ve çürümesi yani anaerobik bozunma sonucu elde edilen, özellikle metan ve karbondioksit (CO₂) karışımından oluşan yanıcı gazdır [47, 82]. Biyokimyasal işlemlerden esas olarak protein, şeker, alkol ve metan üretilir. Hayvansal atıklardan değişik kimyasal ve biyolojik işlemlerle yakıt ve kimyasal maddeler elde edilmesi, Şekil 3.1'de verilmiştir [83].



Şekil 3.1. Hayvansal atıklardan yakıt üretimi için yöntemler ve ürünleri [83]

Çizelge 3.4'de bazı enerji kaynakları biyogaz ile karşılaştırılmıştır [84]. Biyogazın ısı değeri bileşimindeki metan oranına göre değişmekle birlikte genellikle 19,7-25,2 MJ/m³'tür. Bir ton ahır gübresinden ortalama 40 m³ biyogaz elde edilebilmektedir [85, 86]. Biyogazın daha ekonomik üretimi üzerine çalışmalar yürütülmektedir [82].

Çizelge 3.4. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması [84]

Yakıt Türü	Birim enerji değeri (MJ)	Yanma verimi (%)	Kullanılabilir enerji (M J)	Biyogaz enerji eşdeğeri
Biyogaz(m ³)	20	60	11,8	1m ³
Elektrik(kwh)	3,6	70	2,5	4,7 kwh
Gazyağı(L)	38	50	19	0,62 L
Bütan(kg)	46	60	27,3	0,43 kg

Isıl değeri yüksek bir enerji kaynağı olan biyogaz tesisinin en çok olduğu ülke, yaklaşık 4,5 milyon dolayındaki tesisle Çin'dir. Bir çok Afrika ve Asya ülkesinde biyogaz yakıt olarak kullanılmaktadır. Biyogazın enerji üretiminde kullanılmasının yanında, tarımsal üretimde fermente olmuş değerli organik gübre elde edilmesinde de önemli bir kullanım alanı bulunmaktadır [86].

3.2.6. Endüstriyel atıklar

Hızlı sanayileşme süreciyle, işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucu oluşan atıklar endüstriyel atıkları oluşturur. Bunlar; seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton, plastik, tekstil gibi sektörlerden oluşmaktadır. Uygulanan yöntem, işlenen maddenin miktarı ve çeşidi çok fazla çeşitlilik gösterdiğinden sanayi atıklarının bileşimleri birbirinden tamamıyla farklı olabilmektedir. Yıllık üretilen endüstriyel atık miktarı 150 milyon ton olup, organik madde içerikleri minimum % 40'dır [87]. Yiyecek endüstrisi atıkları, küspe ve kağıt, odun, plastik, organik madde atıkları, petrokimyasal atıklar gibi organik madde üreten endüstri atıkları toplam atıkların %76'sını oluşturmaktadırlar. Isı ve buhar elde etmek amacıyla bu atıkların kullanılması çevresel problemlerin bir kısmını ortadan kaldıracaktır [88].

3.2.7. Evsel atıklar

Hızla artan nüfusa paralel olarak şehirlerde kişi başına günlük çöp üretiminin artması ve bunların yarattığı kirliliğin ortadan kaldırılması amacıyla, biyokütleden yakıt ve kimyasal madde eldesinde şehirsal katı atıkları ve endüstriyel atıklar üzerine çalışmalara başlanmıştır. Şehirsal katı atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek ve diğer kullanım maddelerinden oluşmaktadır. Her yıl ABD'de yaklaşık 250 Mton şehirsal katı atık oluşmaktadır. Şehirsal katı atıklar yaklaşık 19 MJ/kg ısı değere sahiptir [48]. Şehirsal katı atıkların %80'i yanabilen bileşiklerden oluşmaktadır ve bu yanabilen bileşiklerin %82'si kağıt, çöp ve bahçe atıkları gibi biyolojik kökenlidir [89].

Çoğu yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı yakıt içeren kent çöpleri, kuru temel üzerinden % 80'e varan oranlarda organik madde içermektedir. Bu çöpler, daha yüksek oranlarda oksijen ve nem içermelerinin dışında, bileşimce yenilenemeyen yakıtlara benzerler, çoğu kömürden daha düşük miktarda kükürt ve kül içermektedir. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt ve kağıt ürünleri, tekstil ve odun atıkları oluşturmaktadır [90].

Günümüzde birçok şehir katı atığı toprak altında bozundurulmakta ve toprak altındaki bu atıkların doğal olarak uğradıkları anaerobik (oksijensiz ortamda) bozunma ile bakteriler tarafından ayrıştırılarak metanca zengin çöplük gazı elde edilmektedir. Gazların toplanabilmesi için çöplükte istifleme sırasında yatay ve çöplük toprak ile kapatıldıktan sonra ise dikey gaz toplama kuyuları öngörülmektedir. Farklı yatay ve dikey kuyulara ait gazların karışmasından dolayı homojen bir gaz karışımı elde edilmektedir. Elde edilen gazın sıcaklığı yaklaşık 20-45°C olup bileşimi %40-50 CH₄, %35-40 CO₂ ve %5-10 N₂'tan oluşmaktadır [61].

Doğanın korunması için çöplük gazlarının değerlendirilmesi zorunludur. Bu bir gaz yakma bacasında, kazanda yakılabilir, bir gaz motorunda elektrik üretimi için kullanılabilir veya bu üçünün kombinasyonundan oluşan bir sistemde değerlendirilebilir. Elektrik hem ısıdan daha değerli bir enerjidir, hem de kolayca uzak mesafelere taşınabildiğinden biyokütlenin taşınma sorunu ortadan kalkar. Biyokütle kömürle karşılaştırıldığında temiz bir yakıttır ve kül atığı kömürden daha azdır. Biyokütlenin külü bir gübre gibi kullanılabilir [86, 91, 92].

Şehirselsel atıkların önemli bir kısmını kanalizasyon atıkları oluşturmaktadır. %50-70 organik madde, %20-40 azotlu bileşikler ve %4 P₂O₅, %0,5 K₂O ve kadmiyum, kurşun, bakır, çinko gibi elementleri içeren kanalizasyon atıkları filtre edilerek suyu uzaklaştırıldıktan sonra biyokütle enerjisi kaynağı olarak kullanılabilir. Ham kanalizasyon atıklarının kuru temelde enerji içeriği yaklaşık 16,3 MJ/kg'dır [87, 93].

3.3. Biyokütlenin Potansiyeli

Güneş enerjisinin yeryüzüne ulaşan miktarı yaklaşık 100 watt/m²'dir. Bunun %5,5'den daha az bir kısmı biyokütleyle dönüşebilmektedir [94].

Dünya enerji tüketiminin %14'ü biyokütleden sağlanmakta olup, bu oran gelişmiş ülkelerde %50'ye kadar çıkabilmektedir [39]. Özellikle toplam enerji tüketiminin ABD'de %4'ü, İsveçte yaklaşık %14'ü biyokütleden sağlanmaktadır. Dünyada fotosentez ile yılda üretilen biyokütle enerjisi, toplam tüketilen enerjinin 1/8'i kadardır [95]. Gelişmekte olan ülkelerde biyokütle enerjisinin, enerji

kaynakları arasındaki kullanım payı daha büyüktür. Nepal’de %95, Kenya’da %75, Hindistan’da %50, Çin’de %33, Brezilya’da %25, Mısır ve Fas’ta %20 oranında enerji biyokütleden elde edilmektedir. Brezilya, Filipinler, Kenya, ABD ve Zimbabve gibi ülkelerde biyokütleden elde edilen alkol ulaşım sektöründe kullanılmaktadır [86].

Dünya üzerinde bitkilerin fotosentez yolu ile oluşturdukları karbon miktarının yıllık 2×10^{11} ton dolayında olduğu varsayılmaktadır. Teorik olarak, bu enerji kaynağı dünya nüfusunun enerji gereksiniminin 10 ve besin gereksiniminin ise 100 katını karşılayabilecek değerdedir [48, 50].

Dünyada bazı biyokütle kaynaklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli Çizelge 3.5’te verilmiştir [52].

Çizelge 3.5.Dünyadaki bazı biyokütle atıklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli [52]

Biyokütle Potansiyeli	Net ($J \times 10^{15}$)
Orman atıkları	8670,00
Tarımsal atıklar	4548,00
Hayvansal atıklar	141,14
Toplam	13359,14

Tarım ve hayvancılığın önemli geçim kaynağı olduğu ülkemiz, hayvan atıkları yönünden de zengin bir potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların %25-30’u gübre, %25’i tezek üretiminde kullanılmakta, geri kalanı ise değerlendirilememektedir [96].

Odon, hayvan ve bitki atıkları toplam olarak ülkemiz birincil enerji tüketiminin %10’unu ve konutlardaki enerji tüketiminin %40’ını oluşturmaktadır [60]. Türkiye’de biyokütle nitelikli kaynak olarak hala direkt yakılmak sureti ile odun ve tezek kullanılmaktadır.

Türkiye tahıl üretiminde dünyadaki tahıl üreticisi ülkeler arasında dokuzuncu sırada yer almaktadır. Tahıl saplarının ısı değeri iyi kalitede kömürün yaklaşık yarısına eşdeğerdir. Üretilen her kilogram buğdaya karşılık elde edilen buğday sapının verimi 1,5-4 kg arasında değişmektedir. Buğday saplarının enerji eşdeğeri $9,2 \times 10^{10}$ kWh/yıl’a eşdeğerdir. Bu enerji değeri Türkiye’nin yılda tükettiği toplam enerjini üç katıdır ki bu bize enerji açısından dışa bağımlı olan

ülkemiz için lignoselülozik kaynakların değerlendirilmesinin önemini göstermektedir [97]. Ülkemizde selüloz ve lignince zengin, hayvan yemi olarak kullanılmayan tarımsal atıklarla, tarımsal atıkları işleme tesislerinde oluşan atıkların değerlendirilmesi için çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Ülkemizdeki mevcut pamuk üretiminin atığı olan 324 milyon ton/yıl pamuk sapının enerji eşdeğeri $5,93 \times 10^{12}$ MW/yıl dolaylarındadır. Bu da yılda iki milyon ton taş kömürüne eşdeğerdir [97].

Ülkemizde biyogaz potansiyelinin tespiti konusunda yapılan çeşitli çalışmalarda, yanmış hayvansal atıklardan elde edilebilecek biyogaz potansiyelinin 3 milyar m^3 /yıl ile 5 milyar m^3 /yıl arasında olduğu belirlenmiştir. Bu miktarlar 1993 yılı toplam enerji tüketiminin %4,5-8,5'ini teşkil etmektedir [98]. Öte yandan Türkiye'de bulunan 2000'in üzerindeki çöplükte kendiliğinden oluşan metan gazı miktarı 650 milyon m^3 olarak kabul edilmektedir. Bu miktarda yaklaşık 650 000 tep'e veya 8 milyar kWh elektrik enerjisine eşdeğerdir [85].

3.4. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanılmasında, genellikle homojen olmayan bir yapısı, yüksek su ve oksijen içermesi, düşük yoğunlukta ve düşük ısı değerli olması nedeniyle doğurduğu olumsuz sonuçlar, çeşitli dönüşüm prosesleri ile ortadan kaldırılabilmekte ve fosil yakıtların yerine kullanılacak daha kullanışlı ve değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlar ve endüstriyel kullanım alanı bulabilen ürünler elde edilebilmektedir [99].

Biyokütleden elde edilen ürünlerin çeşitliliği, uygulanan dönüşüm prosesleri ve kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [100]. Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütleyle uygulanabilecek dönüşüm prosesleri, fiziksel, biyolojik-biyokimyasal, ısı süreçler olmak üzere üç grup altında toplanabilir.

3.4.1. Fiziksel süreçler

Kurutma, boyut küçültme işlemi (kıрма ve öğütme), özütleme, damıtma,

filtrasyon ve kristalizasyon gibi işlemleri içeren ayırma, süzme, yoğunlaştırma (deriştirme) ve fraksiyonlama gibi, genel olarak bir bitkinin işlenmesinde gerekli temel işlemlerdir [101].

Bitkilere uygulanan özütleme işleminde polar olmayan çözücülerle reçineler, kimyasal ve sıvı yakıtlar, polar çözücülerle ise fenolik maddeler elde edilebilir. Özütleme işlemi atığı bitki küspesinden, doğrudan yakmayla enerji elde edilebileceği gibi biyolojik ve ısıl dönüşümlerle alkol, kimyasal maddeler, yapay gaz gibi ürünler de elde edilebilir veya hayvan yemi olarak değerlendirilebilir [102].

3.4.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler

Biyolojik süreçler aerobik ve anaerobik parçalanma olarak iki grupta incelenebilir. Aerobik bozunma, hayvansal atıklar ve orman atıkları gibi maddelerden geleneksel olarak gübre üretimi ve kirliliği azaltmada kullanılabilir. Ancak bu tip bozunma ile düşük enerji elde edilir. Anaerobik bozunma ile biyokütle hammaddesi olarak kullanılan bitkisel ve hayvansal atıklardan, kalitesi ve verimi kullanılan hammaddenin tipine, bozunma sıcaklığına ve kalış süresine bağlı olan metan ve karbondioksit karışımından oluşan biyogaz üretilmektedir. Elde edilen biyogaz, gaz motorlarının çalıştırılmasında kullanılmaktadır. Bazı hammaddelerden elde edilen biyogaz, %50'ye kadar CO₂ ve yakıt olarak kullanımdan önce uzaklaştırılması gereken H₂S gibi gazları içerir. İnsan ve hayvan atıklarını hammadde olarak kullanan Hindistan ve Çin'de çok sayıda basit biyogaz tesisleri kurulmuştur [100].

Fermantasyonla alkol ve buna bağlı olarak da yakıt eldesi biyokütlenin en yaygın kullanıldığı alanlardan birisidir. Geleneksel fermantasyonda yüksek şeker kamışı, tatlı sorghum, şeker pancarı ve ananas gibi şeker içerikli olan veya mısır, buğday, patates gibi nişastaları kolay hidroliz olan karbonhidratları içeren hammaddeler kullanılır. Orman atıkları gibi selülozik ve lignoselülozik hammaddelerin ise ön işlemlere girmeleri gerekir. Uygun bakteri kullanarak selülozu doğrudan etanol ve asetik asite dönüştürmek mümkündür [100, 103].

Fermantasyonla elde edilen alkolün önemli bir kullanım şekli de, petrokimya endüstrisinin önemli bir hammaddesi olan etilene dönüştürülmesidir. Etanol dehidratasyonu olarak bilinen yöntemde alkol alüminyum oksit üzerinden geçirilerek etilen elde edilir. Yani petrolün parçalanması ile elde edilen etilen biyokütleden hareketle de elde edilebilir.

Bitkilerden yakıt üretimi konusundaki bir diğer gelişme de ayçiçek, soya, kolza (kanola) gibi bitkisel yağların esterleşme yöntemi ile dizel yakıtın alternatifi olarak kullanılmasıdır. Bu yöntemde, genellikle trigliserit olan ve yakıt olarak doğrudan kullanılamayan bitkisel yağlar, asit katalizörü eşliğinde bir monohidrik alkolle (metanol, etanol vb.) gliserin ve yağ asidi esteri oluşturur. Birbirinden kolaylıkla ayrılabilen bu iki maddeden ester, yakıt olarak kullanılabilir [104].

Fotosentez yapan yeşil bitkiler ve su yosunlarında görünür ışık yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene parçalanmasına biyofotoliz denir. Hidrojen eldesi için laboratuvar ölçekli çalışmalar dışında pratik uygulama gerçekleştirilememiştir [105].

3.4.3. Isıl yöntemler

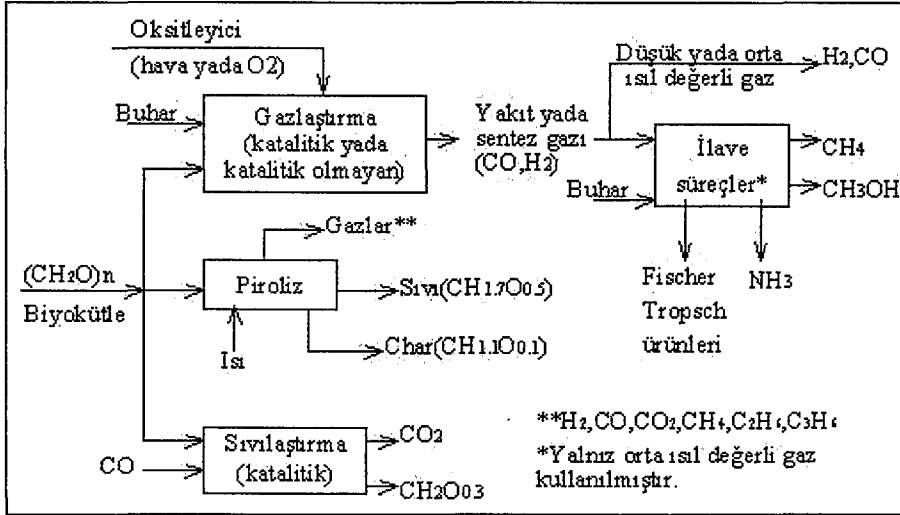
Yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere uygulanan ısıl yöntemler yardımıyla biyokütleden enerji içeriği yüksek; katı, sıvı ve gaz yakıtlarla bazı önemli kimyasallar üretilmektedir. Isıl süreçlerin hepsinde farklı koşullarda çalışılan, farklı reaktörler kullanılmakta ve özellikleri, kullanım alanları farklı ürünler elde edilmektedir [39, 106]. Dönüşüm yöntemine bağlı olarak elde edilen ürünler ve bunların kullanım alanları Çizelge 3.6'da [106], biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel akışı ise Şekil 3.2'de [107] verilmiştir.

Uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçlerinden elde edilen birincil ürünler, dönüşüm sürecine bağlı olarak gaz, sıvı veya katı olabilir. Bunlar doğrudan kullanılabilir ya da daha yüksek kalite ve değerde yakıt veya kimyasal ürünler elde etmek üzere kimyasal işlemlere tabi tutulabilir. Böylece, hidrokarbon

taşıt yakıtları, yükseltgenmiş taşıt yakıtları, hidrojen ve amonyak içeren kimyasallar ve spesifik kimyasallar üretilebilir [108, 109].

Çizelge 3.6. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünleri ve kullanım alanları [106]

Teknoloji	Birincil ürün	Kullanım alanları
Piröliz	Gaz	Gaz yakıt
	Sıvı (tar)	Petrol yada sıvı petrol ürünleri
	Katı (char)	Katı yakıt yada bulamaç yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Petrol yada sıvı petrol ürünleri
Gazlaştırma	Gaz	Gaz yakıt
Yanma	Isı	Isıtma
Karbonizasyon	Aktif kömür	Adsorpsiyon
Biyolojik süreçler		
Anaerobik bozunma	Biyogaz	Yakıt gazı
Hidroliz	Etanol ve metanol	Kimyasal madde



Şekil 3.2. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel akışı [107]

Isıl süreçlerde taşıma ve depolama maliyetlerinin düşük olması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeni ile sıvı ürünler daha büyük ilgi çekmiştir. Sıvı ürün genellikle oil, bio-oil, ya da tar olarak adlandırılırlar. Doğru olarak depolandığında oldukça kararlı bir yapıya sahip olan sıvı ürün (bio-oil) iyileştirme işlemleri sonucunda hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir [109].

Termokimyasal dönüşüm teknolojilerden gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizin karşılaştırılması Çizelge 3.7'de verilmiştir [110].

Çizelge 3.7. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin karşılaştırılması [110]

	Gazlaştırma	Piroliz		Sıvılaştırma
		Yavaş	Flash	
HAMMADDE				
Besleme büyüklüğü	Karışık-büyük	Her türlü	Küçük	Küçük
Nem içeriği	maks. %50	Düşük	Çok düşük	Çok düşük
PARAMETRELER				
Sıcaklık, °C	1000-1500	500-700	500-900	250-350
Basınç, bar	maks. 20	0,1-1	1	100-200
Maksimum yükleme, t/sa	20	5	0,05	0,1
ÜRÜNLER				
Gaz verimi, ağırlıkça (%) kuru besleme	100-250	maks. 40	maks. 70	20
Isıl değer, MJ/Nm ³	5-15	5-10	10-20	2-6
Sıvı verimi, ağırlıkça (%) kuru besleme	maks. 5	maks. 30	maks. 70	maks. 50
Isıl değer, MJ/Nm ³	20	20	20	25
Katı verimi, ağırlıkça (%) kuru besleme	Eser miktarda	30	maks. 20	maks. 25
Isıl değer, MJ/Nm ³	-	30	30	30

Biyokütle, yüksek miktarda nem içerdiğinden yanma sürecinde engel teşkil eder ve önemli miktarda enerji kaybına neden olur. Biyokütle, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha düşük ısı içeriğine sahiptir. Genellikle düşük yığın yoğunluğa sahip olduklarından, depolamada ve yakma işlemlerinde daha büyük hacimde malzemelere gereksinim duyulur. Fiziksel halleri homojen değildir. Bu nedenle taşınması, ölçülmesi, depolanması ve pompalanması işlemlerinde sorunlar ortaya çıkmaktadır. Dönüşüm süreci sonucunda yüksek miktarda katı ürün oluşur ve bunlar düşük sıcaklıklarda su buharı ile hızlı bir şekilde gazlaştırılabilir. Biyokütle, düşük miktarda kükürt ve kül içerir. Örneğin, yiyecek hammaddeleri % 0,2'den daha düşük kükürt içermektedirler. Odun ve diğer önemli biyokütle kaynakları ise % 3'den daha az kül içeriğine sahiptirler. Oluşan külün bileşimi genelde SiO₂, Fe₂O₃, P₂O₅'ten oluşmakta ve bazı reaksiyonlarda katalitik rol oynar [39, 111, 112].

3.4.3.1. Yanma

Biyokütlenin kendisinin, yakıt olarak kullanıldığı doğrudan yanma ile elde edilen enerji, enerjinin geleneksel şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlasına enerji sağlar [113]. Doğrudan yanma sistemlerinin verimliliği, hammaddenin nem içeriğine, yanmanın tam yanma olup olmadığına, ısı transfer şekline ve hammaddenin ısıl değerine bağlıdır.

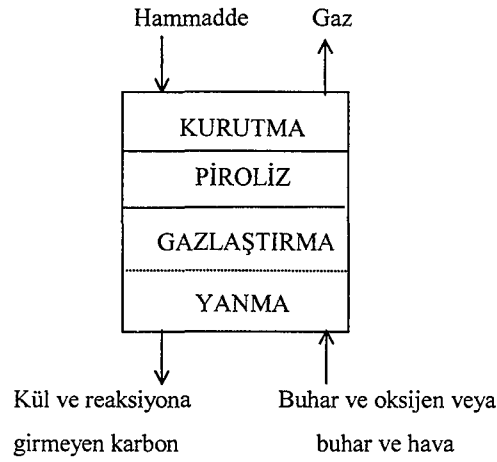
Biyokütlenin parçacık boyutunun/şeklinin etkisi, yanan kısmın tüm yüzey alanı büyüdükçe yanma işlemini hızlandıracak ve dışarı verilen gücü arttıracak yöndedir. Örneğin, küçük odun yongaları aynı odunun daha büyük parçalarından daha hızlı yanar. Saman, pirinç kabukları gibi biyoküteller biriktelenerek daha kullanışlı hale getirilebilir. Böylece tüm yüzey alanı küçülmemekte, yanma yavaşlamakta ve daha kolay işlenebilmektedir. Biyokütlenin gözenek boyutuna ve büyüklüğüne bağlı olarak yoğunluğu değişir. Katı maddenin gözenek çapı arttıkça, gözenekler hava ve nemi tutacağından, yoğunluk düşer. Bu da uçucu gazların uzaklaşmasını engeller. Yakıt olarak kullanılan odunda bitki yapısındaki lifler genellikle paraleldir. Bu gibi yakıtlarda yanma, daha iyi iletilir ve uçucular daha kolay uzaklaşabilmektedir. Nemli hammaddelerde enerjinin bir kısmı biyokütlerdeki nemi buharlaştırmada kullanılacağından yanma verimi düşer [103].

Yakma cihazlarının büyük bölümü açık fırın ve sobalardan oluşmaktaysa da büyük ölçekli akışkan yataklı fırınlara, sıcaklığı 1600°C'lere varan yanma proseslerine kadar uygulama alanı bulmaktadır. Elde edilen sıcak su ısınmada kullanıldığı gibi elde edilen buhar, buhar motoru, gaz motoru ve buhar türbinlerinde kullanılarak ısı ve elektrik enerjisi elde edilmektedir [114].

3.4.3.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma katı veya sıvının gaza dönüştürülmesidir. Gazlaştırma, ilk piroliz ve takip eden gazların kalitesinin artırıldığı basamakları içeren, maddenin ürün gazına dönüştürüldüğü bütün işlemleri tanımlar [47].

Önemli gazlaştırıcı tipleri sabit yatak gazlaştırıcılar, hareketli yatak gazlaştırıcılar, akışkan yataklı gazlaştırıcılar, zıt akımlı basınçlı gazlaştırıcılar ve siklonik gazlaştırıcılardır [108]. Gazlaştırıcılar yaygın olarak 800-1500 K'de işletilir. Şekil 3.3'de hareketli yatak gazlaştırıcısının basitçe gösterimindeki gibi, gazlaştırıcıya giren hammadde ilk önce yükselen sıcak gaz ile ısıtılır, kurutulur. Daha fazla ısıtma piroliz reaksiyonlarına neden olur ve katı, sıvı, gaz ürünler elde edilir. Daha sonra katı üründen, hava veya oksijen gazlaştırıcısı ile ısı elde edilir. Sıvı ürün ve metan ise, ikincil tepkimelerle, düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüşürler. Gazlaştırıcıya beslenen madde direkt olarak reaksiyona girmez. Gazlaştırma reaksiyonuna giren, piroliz ürünü karbonlu char'dır [47, 115].



Şekil 3.3. Hareketli yatak gazlaştırıcısı [47]

Gazlaştırmada, karbon CO'e, pirolignoz ürünlere ve sıvılara ısıl parçalanma ve kısmi oksidasyon yardımıyla oksitlenir [116]. Gazlaştırma sonucunda elde edilecek en önemli bileşik; yüksek kalorifik değerli, doğal gaz yerine geçebilir gazdır. Ayrıca orta ısıl değerli CO ve H₂ karışımı olan sentez gazı da gazlaştırma sonucu üretilen önemli bir bileşiktir. Sentez gazı kimyasal prosesler için, doğrudan sıvılaştırma için gereken H₂ üretiminde ve piroliz sıvılarının iyileştirilmesinde kullanılır. Gazlaştırma sonucu üretilen düşük ısıl değerli gaz ise, elektrik üretimi için gerekli buhar ve kimyasal proseslerde proses ısısı için kullanılır. Ayrıca sıvı ürün, karbonca zengin katı ürün ve kül elde edilir.

Sıvı ürün, ikincil tepkimelerle, metan gibi düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüşebilir [39,47,115,117,118].

Değişik sistemlerin özelliklerini bağımlı ve bağımsız olarak belirleyerek birbirinden ayırmak mümkündür. Gazlaştırıcıların bağımlı ve bağımsız özellikleri Çizelge 3.8'de verilmiştir [47].

Çizelge 3.8. Başlıca bağımsız ve bağımlı gazlaştırıcı karakteristikleri [47]

Bağımsız özellikler	Bağımlı özellikler
1. Isı temin metodu Doğrudan (Direkt) Dolaylı (İndirekt)	1. Reaksiyon sıcaklığı Yüksek Orta Düşük
2. Gazlaştırma ortamı ve miktarı Buhar ile hava yada oksijen Hava Hidrojen buharla yada buharsız Buhar ile katalizör	2. İşlenmemiş gaz özellikleri Bileşim H ₂ /CO oranı Katran ve petrol içeriği Isıl değer
3. Reaktör tipi Hareketli dolgulu yatak Akışkan yatak Sürüklemeli akış Eritilmiş ortam	3. Katı atık Kül Curuf Dönüşmemiş karbon

Gazlaştırma işlemi için gazlaştırma ortamı (buhar, hava, buhar+O₂, buhar+seyreltilmiş gazı geri döngüleri, N₂, H₂, CO₂), kullanılan hammaddenin türü, yapısı, nemi, parçacık boyutu, gazlaştırma prosesinin basınç ve sıcaklık değerleri, ısıtma hızı, katalizör kullanılıp kullanılmadığı, ürün dağılımı ve verimini etkileyen parametrelerdir [118].

Biyokütlenin gazlaştırılması, oksijen ortamında ekzotermik reaksiyonla gaz haline dönüşmesidir. Oksijen, saf oksijen, hava veya oksijenle zenginleştirilmiş hava ile verilebilir. Oksijenle gazlaştırmada, reaksiyon sıcaklığını düşürmek ve iyi bir sıcaklık kontrolü sağlamak için buhar verilmektedir. Gazlaştırma işlemi; düşük enerji gazların üretimi için hava gazlaştırması, sentetik gaz üretimi için oksijen gazlaştırması ve sentetik doğal gaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olmak üzere üç ana grupta toplanabilen ısıl dönüşüm süreçlerini içerir [94, 100].

Daha nemli maddeler içinde prosesler geliştirilmiş olmasına rağmen doğrudan yanmada olduğu gibi genellikle hammaddenin kuru olması gerekir. Biyokütle gazlaştırması için kullanılan hammaddeler, genellikle odun ve selüloz içerikli tahıl atıklarıdır. Nemli hammaddelerin varlığında, sentez gazlarının verimi arttığından, oksijen gazlaştırmasında, diğer ısı süreçlerinden daha nemli hammaddeler kullanılabilir [100,103]. Hava gazlaştırma işleminden elde edilen (800-1000°C) düşük enerjili gazlar genellikle ısı ve elektrik üretimi için kullanılır [119]. Yüksek basınçlara gereksinim duyan (1000-1400°C) oksijen gazlaştırma prosesi metanol üretimi için kullanılır [108].

Biyokütlenin gazlaştırılması ile güç üretimi pahalı olmasına rağmen alternatif olarak yapılmış ve daha sonra da ticari hale getirmek için birçok ülkede bu yöndeki araştırmalara devam edilmiştir [100, 118, 120].

3.4.3.3. Sıvılaştırma

Biyokütlenin sıvılaştırılması düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör varlığında gerçekleştirilen, maksimum sıvı ürün ve kimyasal maddelerin üretimi için uygulanan bir ısı sürecidir. Sıvılaştırma ile biyokütleden, basınç, yüksek sıcaklık, sulu ortam ve katalizörün en uygun olduğu koşullarda %2-10 gaz, %50-80 sıvı ürün ve %5-10 katı ürün elde edilebileceği literatürde belirtilmektedir [108]. Dört tip temel sıvılaştırma metodu ve elde edilen ürünler Şekil 3.4'de verilmiştir [114].

Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürünlerinden daha karardır ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Yöntemin bir diğer olumlu yönü de, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu ve deoksijenasyonu artırıcı rol oynamasıdır. Sıvılaştırma, genellikle istenmeyen ürünler olan char ve gazın sınırlandırılması için yüksek kısmi basınçta, hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminde elde edilen üründen daha düşük oksijen içeren ürün vermektedir. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütlenin besleme işleminin zorluğu, ayrıca kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin en olumsuz yönleridir [121].

3.4.3.4. Piroliz

Gelecekteki uygulamaları bakımından oldukça ümit verici bir teknoloji olan piroliz; organik maddelerin oksijensiz ortamda, yüksek sıcaklıkta, ısı ile bozunması işlemidir. Piroliz ürünleri katı (char, charcoal), sıvı (pyrolysis oil) ve yanabilir gazlardan oluşan gaz karışımıdır. Pirolizde amaç sıvı ve gaz hidrokarbonların sentetik olarak üretimidir. Ürünlerin özellik ve miktarları, piroliz yöntemlerine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Piroliz çalışmaları 19.yy başlarından itibaren yer almaktadır [47, 106, 125, 126, 127].

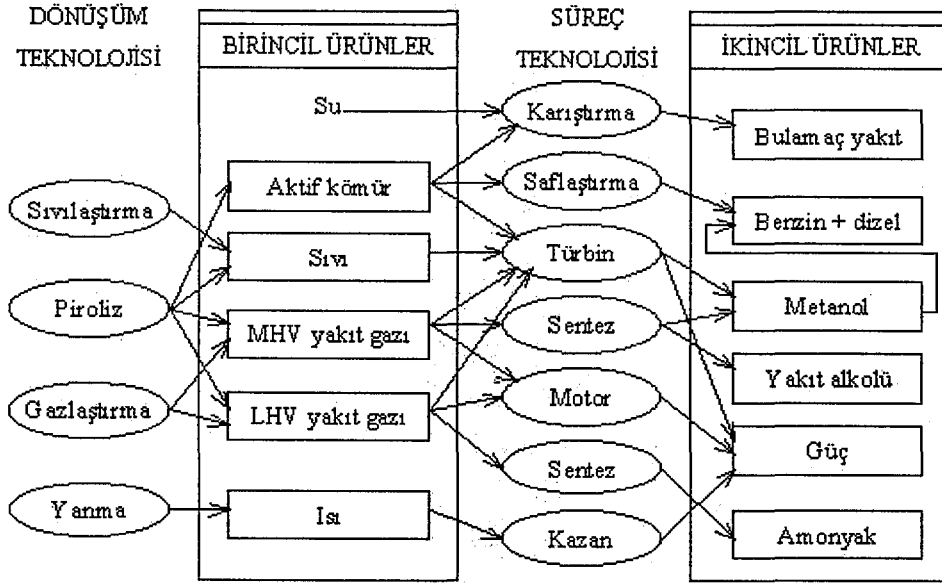
Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçlerinden piroliz, bölüm 4'de ayrıntılı olarak ayrıca incelenmiştir.

4. PİROLİZ

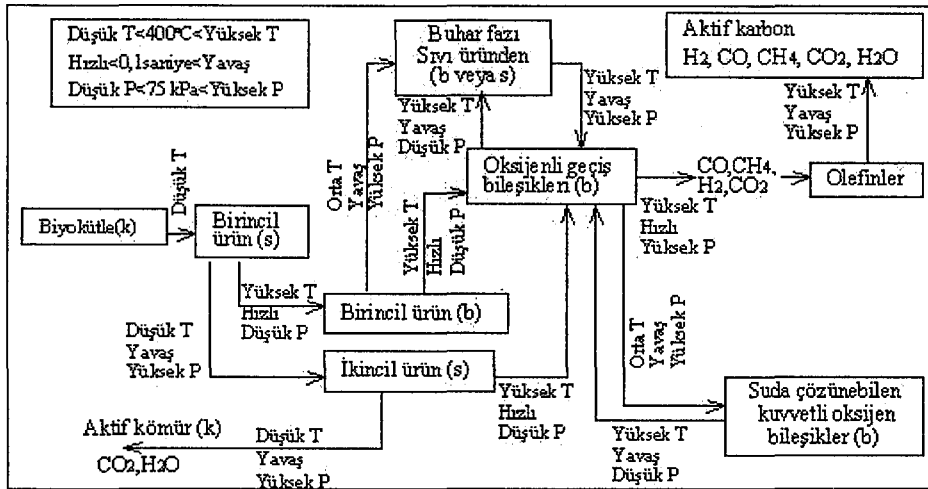
Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılması (bozundurulması)'dır. Ortamda hiçbir oksitleyicinin bulunmadığı bir ısıl bozunma işlemidir. Bu nedenle önemli miktarda gazlaştırma oluşmamakla birlikte, kısmi gazlaştırma olarak da tanımlanabilir [125,126]. Üretilen maddenin miktarı, uygulanan piroliz teknolojileri ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır [128]. Piroliz işleminde, teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Isı çeşitli şekillerde dolaylı olarak verilebilir [125, 129].

Piroliz, değerlendirilmesi zor biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde doğrudan yanma süreçlerine göre bazı üstünlükleri nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. Elde edilen ürünlerin taşınma, depolama ve yakılmalarının kolay olması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip, pek çok sentezde kullanılabilir katı, sıvı ve gaz ürünlerin üretilmesi, pirolizin önemini arttırmaktadır [108,110]. Pirolizin diğer termokimyasal dönüşüm teknolojileri ile karşılaştırılması Şekil 4.1'de, biyokütle pirolizinden elde edilen ürünler ve elde edilme yolları üç değişik parametreye bağlı olarak Şekil 4.2'de verilmiştir [129].

Gaz ve katı ürünler direkt yakıt olarak kullanılabilirler ve sıvı ürünlerin hidrojen ile işlenmesi sonucunda temiz sıvı yakıtlar veya kimyasallar elde edilebilir. Sabit yada hareketli yataklı reaktörde düşük sıcaklıkta piroliz kullanılan en eski yöntemdir ve temel ürün düşük uçuculu, dumansız yakıtlardır [47]. Pirolizde, kinetik çalışmalar önemli rol oynamakta, ısı ve kütle aktarımı teknolojileri kullanarak, piroliz ürünlerinin dağılımında istenilen hedeflere uygun teknolojiler geliştirilmektedir. Dünyada piroliz işlemlerinin çoğu, yüksek enerji yoğunluğu ve sıvı yakıt yerine kullanılabilmesinde potansiyel oluştuğundan dolayı sıvı ürün üzerine yoğunlaşmıştır [108, 130]. Bu proseslerde yüksek ısıtma hızı, yüksek hidrojen, buhar yada karbon dioksit ilavesi uygulanır. Bununla beraber char, dumansız yakıt yada aktive karbon gibi ekonomik uygulanabilirlik için, yüksek kalorifik değeri ile iyileştirilmesi gereken temel bir üründür [47].



Şekil 4.1. Piroлизin diğer termokimyasal dönüşüm teknolojileri ile karşılaştırılması [125].



Şekil 4.2. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ürünler ve elde edilış yolları [129].

Sentetik yakıt üretiminde önemli olan; bilinen bir hammadde ve belirli piroliz şartları için uçucu maddenin veriminin ve ürün dağılımının ne olacağını belirlemektir. En önemli piroliz parametreleri piroliz sıcaklığı, ısıtma süresi ve hızı, parçacık boyutu, soğutma süresi ve basıncıdır. Pirolizde üretilen uçucu ürünlerin bileşimleri ham organik maddenin bileşimiyle ve partikül boyutu ile

yakından ilgilidir [47]. Yüksek sıcaklıklarda ve uzun alıkonma sürelerinde gaz ürün oluşurken, daha düşük sıcaklık ve alıkonma sürelerinde sıvı ürün oluşur. Selülozik hammaddeler için sıvı fraksiyonlar genellikle asit, alkol, aldehit, keton, ester, heterosiklik maddeler ve fenolik bileşenler içerir [131].

Yüksek basınç ürün verimini arttırırken, düşük basınç azaltır. Bununla beraber yüksek basınç kreaking reaksiyonlarını arttırır ve böylece uçucu HC gazlarının artmasına neden olur. Düşük basınçlarda katran ve hafif yağların verimleri daha fazladır. Basıncın etkisi, basınçlamanın yapılacağı gazın karakteristiğine de bağlıdır. İner gaz basıncının arttırılması uçucuların partikülleri içinde alıkonma süresini arttıracığı için uçucu verimini azaltır [47].

Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına hidropiroliz denir ve bu işlem uçucu madde miktarını arttırır, düşük molar kütleli hidrokarbonların verimine paralel olarak artar. Char'ın hidrojenle gazlaştırılması demek değildir. Hidrojen primer uçucularla ve bozunan organik maddeyle daha sonra da char ile hızla reaksiyona girer. Kömür pirolizinde 800°C civarında hidrojenin en yüksek reaktiviteye ulaştığında birkaç saniyelik bir reaksiyon süresi gözlenir. Uçucu madde veriminin artması serbest radikal parçacıklarının hidrojenasyonu ile kararlı hale gelerek yeniden polimerize olarak char oluşturmamalarına bağlanabilir [47].

Yüksek basınçlı hidrojen, süpürücü gaz kütleli akış hızı sabit tutulduğunda gazın yüzeysel hızı azalacağından katran verimini azaltır. Basınç arttırılarak gaz hızının azaltılması ve kömür yatağında uçucuların alıkonma süresinin daha uzun olmasının neticesi; kömür yatağı boyunca uçucuların transferi sırasında ikincil reaksiyonların şiddetinin artmasıdır. Sabit süpürücü gaz akış hızı için, hidrojen basıncı arttırıldığında katran verimi artar [47].

Geleneksel piroliz, 600°C'den daha düşük sıcaklıklarda ve uygun ısıtma hızlarında yapılmakta ve yaklaşık olarak eşit miktarlarda gaz, sıvı ve katı ürünler oluşmaktadır. Gaz ürün için 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir [132]. Atıklar ve biyokütle için, piroliz 300 ile 375 °C'de başlar. Char, organik sıvılar, gazlar meydana gelir. Biyokütlenin tam yanması için gerekli oksijenin stokiometrik miktardan daha az oksijenle yürüyen çeşitli ısıl dönüşüm süreçleri, kısmi yükseltgenme süreci olarak tanımlanır. Bu süreçlerde, düşük ısıl değerli gazlar, piroliz gazlarına benzer

şekilde, yüksek H₂ ve CO içerecek hale getirilir. Bu gaz karışımları sentez gazı olarak adlandırılır ve kimyasal maddelere ve yapay yakıtlara dönüştürülebilir [47].

Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler Çizelge 4.1'de verilmiştir [108].

Çizelge 4.1. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler [108,110]

Yöntem	Alıkonma süresi	Isıtma hızı	Maksimum sıcaklık (°C)	Ana ürün
Karbonizasyon	Saatler-günler	Çok düşük	400	Aktif kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, aktif kömür ve gaz
Hızlı	0,5-5s	Hafif yüksek	650	Biyoyakıt
Flash				
Sıvı	<1s	Yüksek	<650	Biyoyakıt kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Gaz	<1s	Yüksek	<650	
Ultra	< 0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	<500	Biyoyakıt ve kimyasal maddeler
Metanla piroliz	< 10 s	Yüksek	>700	Kimyasal maddeler

Piroliz işleminde yüksek ısıtma hızlarında (1000°C/s'den daha fazla), maksimum sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda oluşan buharların hızlı bir şekilde soğutulması ile yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin kırılarak gaz ürünlere dönüşmesi önlenir ve bu şekilde hızla yoğuşması sağlanır. Bu şekilde uygulanan yüksek reaksiyon hızlarında minimum katı ürün oluşur ve hatta bazı şartlar altında katı ürün oluşmaz. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça gaz ürün verimi artar ve ana ürünü oluşturur. Bu sıcaklıklardaki piroliz işlemi alıkonma zamanı ve ısıtma hızına göre hızlı, flash veya ultra piroliz olarak adlandırılır [47,133].

Tüm flash piroliz süreçleri, yüksek sıcaklıklarda, kısa etkileşim zamanına sahiptirler ve genellikle atmosferik basınçta gerçekleşmektedir. Piroliz işleminde ortamda oksijen ve diğer reaktif gazlar bulunmamaktadır. 400°C'nin altındaki flash piroliz işlemlerinde, reaksiyon yavaş olmakta ve gaz ile katı ana ürünü oluşturmaktadır. 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda ise, yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşmakta ve daha sonra düşüş göstermektedir. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde artış görülmekte ve 650°C'den sonra gaz, ana ürün olmaktadır. 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, yüksek ısıtma

hızlarında, kısa alıkonma zamanlarında maksimum verimde gaz ürünler (ağırlıkça % 80'e kadar) elde edilmekte ve bu sıcaklıklarda moleküler parçalanma çok hızlı olmaktadır. Flash piroliz işlemleri istenilen ürüne bağlı olarak, 400-1200°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir [108].

Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasında bir ara basamak, hızlı piroliz olarak bilinmektedir. Hızlı veya flash piroliz uygulanan sıcaklığa bağlı olarak maksimum sıvı yada gaz ürün elde etmek için uygulanır. Çok az miktarlarda katı ürün elde edilmesi, çok yüksek verimde sıvı ürün elde edilmesine neden olmaktadır [108].

Vakum pirolizinde, biyokütle, bir çoklu fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir. Fırından çıkan buharların yoğunlaştırılmasına, birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin vermektedir [134].

Sıvı ürünlerin bazı özellikleri, uygulanan süreçler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2'de verilmektedir [135].

Çizelge 4.2. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması-genel veriler [135]

	Klasik piroliz (Alten)	Hızlı piroliz (GİT)	Flash piroliz (Waterloo)
	Sıcaklık (°C)		
	500	480	510
Ürünler, külsüz kuru besleme temelinde			
Gaz (% ağırlıkça)	32		10
Sıvı (kuru) (% ağırlıkça)	21	51	66
Su (% ağırlıkça)	26	29	10
Katı ürün (% ağırlıkça)	21	20	14
Sıvı Karakteristikleri			
Oksijen (ham ürün) (% ağırlıkça)		53	
Oksijen (kuru ürün) (% ağırlıkça)	15	42	39
Su (% ağırlıkça)	14,6	17	18
Viskozite (cp, 40°C)	300	220	40
Akma Noktası (°C)	27	-23	
Yoğunluk (g/cm ³)	1,195	1,26	1,19
PH	2		2,4
Ham ürün YID (MJ/kg)	26,3	18,3	16,3
Kuru ürün YID (MJ/kg)		22,1	
Elementel analiz, kuru ürün			
C (% ağırlıkça)	61,9	52,2	54,7
H (% ağırlıkça)	6,0	6,3	6,4
O (% ağırlıkça)	14,9	41,5	38,9
H/C oranı	1,16	1,45	1,4
O/C oranı	0,18	0,6	0,53
%Ağırlıkça katı içeriği	9,2		

Son yıllarda piroliz yöntemi kullanılarak bio-oil ve kimyasallar üretmek amacıyla pek çok proses araştırılmış ve geliştirilmiştir. Çalışmalarda reaktif ortama bağlı olarak ürünlerin yapısında değişiklikler olduğu ortaya çıkarılmıştır. Uygulanan başlıca teknolojiler ve kullanılan reaktörlerle ilgili örnekler Çizelge 4.3'de verilmiştir [130].

Çizelge 4.3. Piroliz teknolojilerine ait bazı örnekler [130]

Reaktör, Piroliz teknolojisi	Ana ürün	Organizasyon, Ülke
Karıştırmalı yatak, klasik	Sıvı	Alten (KT+ Itallenergia), italya
Siklonik	Sıvı, gaz	Ensyn Engineering, Kanada
Sürüklenmeli akış	Sıvı	Georgia Inst. Tech., ABD
Yukarı akış, vakum	Sıvı, kimyasallar	Laval University, Kanada
Çok kamaralı, ablativ	Sıvı, kimyasallar	Solar Energy Research Inst., ABD
Vortex, düşük sıcaklık	Sıvı, aktif karbon	Tübingen Univ., Batı Almanya
Akışkan yatak, hızlı	Sıvı	Waterloo Univ., Kanada
Düşey akış, klasik	Aktif karbon, sıvı	Bio-Alternative SA, İsviçre
Sürüklemeli akış, metan pirolizi	Gaz, kimyasallar	Brookhaven National Lab., ABD
Otoklav, hidrojen pirolizi	Gaz, hidrokarbonlar	Toronto Univ., Kanada
Çift akışkan yatak, hızlı	Gaz, sıvı	TNEE, Fransa
Akışkan yatak	Gaz, sıvı	Univ.of Zaragosa, İspanya

Karbonizasyon, maksimum aktif karbon (katı ürün, aktif kömür, char) üretimi için düşük reaksiyon hızlarında yapılan piroliz işlemidir. Burada aktif kömürün yanında oluşan gaz ve sıvı ürünler enerji üretim süreçleri için kullanılabilen yan ürünlerdir [132]. Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık, ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün çıkışı 300°C dolayında başlamakta ve 550-600°C'ye kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise, 900-1000°C'ye kadar devam etmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı, 600°C ye kadar olan işlemlere düşük sıcaklık, 900°C ye kadar olanlara orta sıcaklık, 900°C den yüksek olanlara ise yüksek sıcaklık karbonizasyonu denir [129].

4.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Biyokütleyle uygulanan piroliz işleminden elde edilen ürünler, birincil ve ikincil ürünler başlıkları altında incelenecektir.

4.1.1. Birincil ürünler

Termokimyasal dönüşümle elde edilen birincil ürünler, gaz, sıvı ve/veya katı ürün şeklinde olabilir ve uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak miktarları değişir. Bu birincil ürünler doğrudan kullanılabilen gibi daha ileri bir kimyasal işlemle daha yüksek değerli ve kalitede yakıt veya kimyasal ürünlere dönüştürülebilirler [136, 137]. Birincil ürünler, bileşenleri ve kullanılan ısı dönüşüm süreçleri Çizelge 4.4'te verilmiştir [136].

Çizelge 4.4. Birincil ürünler, bileşenleri ve kullanılan ısı süreçler [136]

Ürün	Tanımlama	Bileşenleri	Isıl süreç
Yakıt gazı	LHV	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , N ₂	Piroliz, hava ile gazlaştırma
	MHV	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ ve daha yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar	Piroliz, O ₂ ile gazlaştırma
Sıvı	Piroliz sıvısı, birincil	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, flash
	Piroliz sıvısı, ikincil	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, yavaş
	Piroliz sıvısı	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Sıvılaştırma
	Katı ürün –katran bulamacı	Aktif karbon, katran	Piroliz, flash
	Katı ürün -su bulamacı	Aktif karbon, su, düzenleyici	Piroliz
Sulu	Atıksu	Suda çözünebilir oksijenli bileşikler, asetik asit gibi.	Piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma
Katı	Aktif karbon		Piroliz
Isı	Sıcak gaz		Yanma

a) Sıvı ürün

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, katran (yağ) olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün elementel bileşimi biyokütleye benzer ve oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, biyo-yakıt, yağ, biyo-yağ veya tar olarak adlandırılmaktadır. Bu ürünler, flash piroliz işleminden elde edilen bio-yakıt (bio-oil, birincil sıvılar) ve yavaş piroliz ya da geleneksel piroliz işleminden elde edilen sıvı ürün (ikincil sıvılar veya tar)'dür. Birincil sıvılar daha düşük

viskoziteye sahip, oda koşullarında daha kararlı ve daha homojendirler, su ile daha az karışırlar. Biyokütle kaynağının yapısındaki ligninin bozunması ve fenolik bileşiklerin oluşması ile bu komplekslik daha da artar [108, 110, 132, 138, 139].

Sıvı ürünün bozunması, fiziksel özelliklerine (viskozite, faz ayırımı), polimerizasyona ve yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak 100°C dolaylarında veya daha yüksek sıcaklarda gerçekleşmektedir. Ortamda hava bulunması da bozunmaya neden olur, ancak bozunma sıcaklık artışından daha yavaştır. Bu tür istenmeyen etkilerin önlenmesi için ürünün üzeri sıkıca kapatılmalı, basınçtan kaçınılmalı ve ortamda oksijen bulundurulmamalıdır. Ayrıca asetik asit ve formik asit gibi organik asitlerin korozyonunu önlemek için polipropilen ve paslanmaz çelik kaplar kullanılmalıdır [99, 132].

Sıvı ürün verimi amaçlanarak ideal piroliz proseslerinin özellikleri, Çizelge 4.5'de verilmiştir [130]. Çizelgede görüleceği gibi bu parametrelerin hepsinin aynı anda sağlanması mümkün olmamaktadır ve bazıları da birbirleriyle çelişki yaratmaktadır. Piroliz prensiplerindeki varsayımlardan sonra laboratuvar ölçeğinde yapılan deney sonuçlarından, endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere bir temel oluşturulabilir.

Çizelge 4.5. Pirolizde yüksek sıvı ürün elde edilmesinde ideal proses özellikleri [130]

<i>Proses</i>			
Hammadde uygun bileşimde olmalı ve hammaddenin özellikleri zamanla değişmemeli			
Hammaddenin ön işlemleri ve hazırlanması kolay olmalı			
Isı kayıpları minimum olmalı			
Reaktöre gerekli minimum ısı girdisi sağlamalı			
Gerekli minimum piroliz sıcaklığı sağlanmalı			
Katran ve su fazlarının iyi ayrılması sağlanmalı			
Ürünün ayrılması kolay olmalı			
Ürün kararsızlığı ve/veya iyileştirme minimum olmalı			
Endüstriye uygulanabilmeli			
<i>Katran</i>	<i>Katı</i>	<i>Gaz</i>	<i>Su</i>
Maksimum katran verimi	Minimum katı içeriği	Minimum gaz enerjisi	Minimum verim
Minimum katı içeriği	Minimum uçuculuk	Mümkün olduğunca temiz	Nötral pH
Minimum oksijen içeriği			
Minimum su içeriği			
Nötral pH			
Kolay iyileştirilebilme			
Düşük viskozite			
Tek faz			
Yüksek stabilizasyon			

Su içeriği, ürünler üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle, ürünlerin ısısal değerinin ve viskozitesinin düşmesinde, pH ında, fiziksel ve kimyasal kararlılığında ve saflaştırma işlemlerinde önemli olmaktadır. Ortamdaki suyu buharlaştırarak veya 100°C dolayında normal distilasyon ile uzaklaştırmak oldukça zor olup, bu işlem sıvının fiziksel ve kimyasal yapısını etkileyebilir. Daha düşük sıcaklıkta kurutma organik bileşik ve suyun arasındaki ilişkinin doğasına bağlı olarak başarılammıştır. Çünkü burada su kimyasal olarak birleşmiştir [132]. Su, biyokütle beslemesindeki nemden ve özellikle pirolizden bir reaksiyon ürünü olarak üretilir. Biyokütlerdeki yüksek oksijen derişimi sonucu oluşur ve önemli derecede hidrojen tüketir. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler, suda çözünen düşük molekül ağırlıklı bileşikler ya da yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Sıvı ürünün kompleks yapısı biyokütlerde lignin indirgenmesinden, yapıdaki bileşiklerin karşılıklı etkileşmelerinden ve fenolik bileşiklerin denetlenemeyen indirgenmesinden kaynaklanır [140].

Sıvı üründeki parçacık miktarı katı üründen yüksek olabilir ve kül taşır. Sıvılardan katıların ayrılması çok az araştırılmıştır. Piroliz sıvılarının oksijen içeriği çok yüksektir ve bazen ağırlıkça %40'a kadar çıkabilmektedir. Bu da piroliz sıvısının enerji içeriğinin düşmesine neden olmaktadır. Kuru veya düşük nem içeriğine sahip bir biyokütleden elde edilen sıvı ürünün ısısal değeri 20-25 MJ/kg arasında değişmektedir [108,141].

100°C'nin üzerindeki sıcaklıklar ve hava ile temas etmesi sıvının polimerleşmesi veya bozunmasına neden olur. Hava bitümeneye benzer maddelerin birikmesiyle oluşan faz ayrışması gibi fiziksel özellikleri etkiler, bu nedenle hava ile temas etmesi sıvının bozunmasına neden olur. Sıvı ısıtılırsa viskozitesi düşer. Açık havada tutulması bozunmasına neden olur, fakat sıcaklığın yükselmesi ile oluşan bozunmadan daha düşük hızda olur [99, 108, 110].

Piroliz sıvılarının yoğunluğu daima l'den yüksektir. Piroliz sıvıları genelde düşük yoğunluktaki ürünlere dönüştürülür, bu işlem sırasında piroliz sıvısının su içeriği çok önemlidir. Su içeriği %15'den %0'a düştüğünde sıvının viskozitesi 60°C'de 60 cp'den 450 cp'ye yükselir [141].

Genel olarak flash piroliz işleminden elde edilen bio-yakıt, geleneksel piroliz süreçleri ile elde edilen ağır katran fraksiyonundan daha farklı bir yapıya sahiptir. Bio-yakıtın gerek görünüşü gerekse kimyasal davranışı oldukça farklıdır. Bio-yakıt oda sıcaklığında pompalanabilir ve püskürtülebilir özelliktedir ve katrandan daha düşük viskozitelidir. Bio-yakıtın içindeki su (yaklaşık %20) yakıt ile karışır, yakıt sürekli tek faz halindedir. Polar yapıda olan bio-yakıt, alkol, aseton, keton gibi polar çözücülerde çözünür. %23-26 arasında olan pirolitik lignin bio-yakıtın ana bileşenidir [142].

Hızlı pirolizin gerçekleştirilmesinde kullanılan, sıvı ürün verim artışını sağlayacak piroliz reaktörlerinin özetlenmesinde üç ana metot belirtilebilir [140].

Ablative pirolizde biyokütle ısıtılmış yüzeye karşı bastırılır ve ısıtılmış yüzeyde eriyen hammadde hızlıca hareket eder ve buharlaştıktan sonra bir yağ tabakası olarak ayrılır. Bu proses genellikle büyük partiküldeki hammaddeler (özellikle odun) için kullanılır ve reaktöre sağlanan ısının hızıyla belirgin bir şekilde sınırlandırılır. Bu tip prosesler, taşıyıcı gaza gerek duymayan fakat yüksek sıcaklıkta yüzey alanı kontrol sistemi ve hareketli parçaları olan, yoğun ve özel reaktörler ile netice verir [140].

Akışkan yatak ve sirkilasyonlu akışkan yatak pirolizi ısıyı, ulaşım ve iletim karışımı ile ısı kaynağından biyokütleyle transfer eder. Isı transfer sınırlamaları parçacık boyutundan kaynaklanır. Bu nedenle, iyi sıvı ürün verimi sağlamak için 3 mm'den büyük olmayan oldukça küçük partikül boyutu bu reaktör için gereklidir [140].

Vakum pirolizi düşük ısıtma hızında gerçekleşir, fakat piroliz ürünlerini hızlı pirolize benzer şekilde, olabildiğince hızlı ortamdan uzaklaştırılır. Bu piroliz türünde büyük partiküllerin kullanılması gerekir. Vakum pirolizi büyük ekipmanlara ihtiyaç duyar ve maliyeti oldukça yüksektir. Toplam ağırlıkça %60-65 kadar olan sıvı verimi önceki iki metottaki %75-80 sıvı ürün verimi ile kıyaslandığında belirgin bir şekilde düşüktür [140].

Bir piroliz reaktöründe ısı transferi, reaktörden ısı transferinin ortamına (ablative reaktörde katı reaktör duvarları, akışkan ve taşınım (transport) yatak reaktörde gaz ve katı, sürüklenmeli akışkan reaktörde gaz) ve ısı transfer ortamında pirolizlenen biyokütleyle olmak üzere iki yönde olur [140].

Hızlı pirolizde biyokütle partiküllerini ısıtmanın iki ana yolundan birincisi; ulaşım ile pirolizlenen biyokütle parçacıklarına bir sürüklenmeli akım reaktöründeki sıcak gazdan ısının transfer edildiği gibi, gaz-katı ısı transferi ve ablative pirolizde olduğu gibi ısı transferinin çoğunlukla iletim olduğu katı-katı ısı transferidir. Akışkan yatak pirolizinde biyokütle için gerekli ısının yaklaşık %90'ı katı-katı ulaşım ile ısı transferinden (bunu sağlamak için çok iyi katı karışımı kullanılır), yaklaşık %10 kadarı da akışkan gazdan gelen gaz-katı ulaşım ile ısı transferinden sağlanır. Sirkülasyonlu akışkan yatak ve taşımali (transport) reaktörler, hem akışkan gaz nedeni ile gaz-katı ulaşım ısı transferine, hem de sıcak akışkan katı sebebi ile katı-katı ısı transferine dayanırlar. Bütün reaktör tiplerinde az da olsa radyasyon ile ısı transferi meydana gelir [140].

Ablative ısı transferinde, biyokütle sıcak katılar ile temas halindedir. Bu durum bazı ablative reaktördeki partikül büyüklüğü sınırlamalarını uzaklaştırır, fakat buhar fazı uzaklaştırmak zor olduğu için microcarbon üretimi pahalıdır. Pirolizlenen partiküllerden katı ürünün aşınımı akışkan ve sirküle akışkan yatakların her ikisinde de, katı karışımının bulunduğu katı yataklardaki kütlelerin biyokütle ile temasına bağlı olarak da oluşur. Akışkan yatak reaktörlerde, katı lün aşınımı daha düşüktür ve katı ürün partiküllerinin orijinal şekillerde ığı fakat katı ürün tabakasındaki aşınma ve büzülmeyle partikülde oldukça az 'İsa bir azalmanın olduğu gözlenmiştir [140].

Yavaş piroliz reaksiyonlarından kaçınmak için özellikle büyük partiküllerde (>2 mm), katı ürünün (char) uzaklaştırılması gereklidir. Biyokütlenin düşük ısıl iletkenliği, büyük partiküllere düşük ısıtma hızı sağlar ve bu da katalitik olarak aktif olduğu bilinen char oluşumunun artmasında neden olur. Sıcak char, birincil buhar oluşumu sırasında ve reaktördeki gaz ortamında, organik buharları ikincil char, su ve gaza dönüştürür. Bundan dolayı, sıcak katı ürün, sıcak reaktör ortamından hızlı bir şekilde uzaklaştırılmalı ve piroliz buhar ürünleri ile minimum teması sağlanmalıdır [140].

Biyokütlenin ısıl iletkenliği çok zayıf (0,05-0,1 W/mK) olduğundan, hızlı ısıtmanın gerektiği, beslemedeki biyokütle partiküllerinin çok küçük olması gerekir ve böylece etkin bir gaz-katı ısı transferinin sağlanarak yüksek sıvı ürün

verimi elde edilir. Partikül boyutu arttığında, partikül büyüklüğü ile azalan sıvı ürün verimi ile ikincil reaksiyonlar belirgin bir şekilde artmaya başlar [140].

Isı transferinin her türü reaktör işletiminde belirgin sınırlamalar getirir ve karmaşıklığı artırabilir. Hızlı piroliz teknolojilerinde ısı transferinin iki belirgin türü, iletim ve ulaşımdır. Her biri maksimuma ulaştırılabilir veya reaktör şekline bağlı olarak dağılımı değiştirilebilir. Çizelge 4.6'da reaktör tipleri ve ısı transferlerinin nasıl sağlandığı özetlenmiştir [140].

Çizelge 4.6. Reaktör tipleri ve ısı transferi [140]

Reaktör tipi	Önerilen ısı transfer tipleri	Avantajları / dezavantajları / özellikleri
Ablative	%95 Kondüksiyon %4 Konveksiyon %1 Radyasyon	Büyük partiküldeki hammaddeler için uygundur Oldukça yüksek miktarda katı ürün sağlar Tasarım bütünlüğü sağlar Isı transferinde gaz gerekli değildir Partikül taşınma gazı her zaman gerekli değildir
Sirkilasyonlu akışkan yatak	%80 Kondüksiyon %19 Konveksiyon %1 Radyasyon	Yüksek ısı transfer hızları sağlar Yüksek miktarda katı ürün sağlar Katıların sisteme geri beslenmesi gereklidir fakat sistemin karmaşıklığını artırır Maksimum partikül büyüklüğü 6mm'ye kadardır Sıvılar sıcak katılar tarafından parçalanır Katalik aktiviteler sıcak katılardan kaynaklanır Daha büyük reaktörler tercih edilir
Akışkan yatak	%90 Konveksiyon %9 Konveksiyon %1 Radyasyon	Yüksek ısı transfer hızları sağlar Akışkanlaştırma gazına ve yatağa doğrudan ısı sağlanır Katı ürün oluşumu sınırlıdır Katı karışımı çok iyidir Partikül büyüklüğü 2mm'den küçük olmalıdır Basit reaktör tasarımı sağlar
Sürüklenmeli Akış	%95 Konveksiyon %4 Kondüksiyon %1 Radyasyon	Düşük ısı transfer hızlarına sahiptir Partikül büyüklüğü 2mm'den küçük olmalıdır Gaz katı karışımı sınırlaması getirir

Piroliz sıvılarının yol açması muhtemel sağlık sorunları çok az bilinmektedir. Birincil biyo yakıtlara yapılan bazı zehirlilik ve sağlık testleri eşdeğer bir fosil yakıt sıvısından daha az tehlikeli olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan piroliz sonucunda elde edilen piroliz sıvılarının çok fazla miktarda polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerdiği belirlendiğinden, piroliz

sıvılarının kanserojenliği pirolizin yapıldığı reaksiyon koşullarına bağlıdır [108,141].

b) Gaz ürün

Pirolizden elde edilen gaz ürünün bileşiminde H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O ile doymuş (metan gibi) ve doymamış hidrokarbon bileşiklerinin buharları bulunmaktadır. Piroliz gaz ürünü besleme ve süreç parametrelerine bağlı olarak kısmi gazlaştırma ile $15-22 \text{ MJ/Nm}^3$ orta ısı değerli yakıt gazı veya $4-8 \text{ MJ/Nm}^3$ düşük ısı değerli yakıt gazı elde edilir. Gaz ürün, orta ısı değerli bir yakıt gazı olup; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir ya da gaz ürün metanol ve benzin gibi daha yüksek değerli ürünlere fiziksel ve kimyasal olarak yükseltgenebilir [108, 110, 138]. Ürünün soğuması, sıvı ürünlerin çökmesine ve yoğunlaşmaya sebep olacağından bundan kaçınılmalıdır. Soğumaya alternatif olarak gaz, sıcak olarak yakılabilir. Gazları sıcak olarak yakılması sıvı ürünlerin yanmasından daha etkindir [109].

c) Katı ürün

Piroliz işleminde esas amaç aktif karbon üretimi olduğunda, kuru besleme temeline göre ağırlıkça %30-40'a kadar yüksek verim elde edilebilir. Ürünün ısı değeri $22-28 \text{ MJ/kg}$, kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak %2-20 arasında değişmektedir. Katı ürün, yavaş piroliz yoluyla günler ya da saatler süren reaksiyonlarla elde edilmektedir. Sıcaklığın artması ile katı ürün veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Ürün yüksek miktarlarda uçucular içerdiğinde kısmi karbonizasyonla daha yüksek verim elde edilir. Çok yüksek ısıtma hızları hızlı, flash veya ultra piroliz olarak adlandırılır ve çok düşük katı ürün verimi ile sonuçlanır. Hatta bazı süreç şartları altında sifıra yakın değerler elde edilmiştir [108,143]. Çizelge 4.7'de karbonizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak aktif kömürün özellikleri görülmektedir [125].

Katının çok düşük miktarlarda kükürt içermesi SO_2 emisyonunu minimuma indirmekte, yüksek poroziteye, yüksek yüzey alanına sahip olması dolayısıyla ekolojik bir üstünlük sağlamaktadır [138]. Aktif kömürün yüzey alanı çeşitli kimyasallar ve su buharı ile artırılabilir. Katı ürüne uygulanan çeşitli

iyileştirme işlemleri sonunda yakıt olarak kullanımının yanında, yaygın olarak metalürjide, kimya ve mobilya endüstrisinde kullanım alanı bulmaktadır. Kararlı olması ve yapısal olarak bozunmaması nedeni ile metalürji endüstrisinde dökme demir, çelik, bakır, pirinç, alüminyum üretiminde kullanılmaktadır [137]. Ayrıca, pirolizden elde edilen katı ürün olan aktif karbondan kirliliği önlemek amacıyla da yararlanılmaktadır [138, 139].

Çizelge 4.7. Karbonizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak aktif kömürün özellikleri [125]

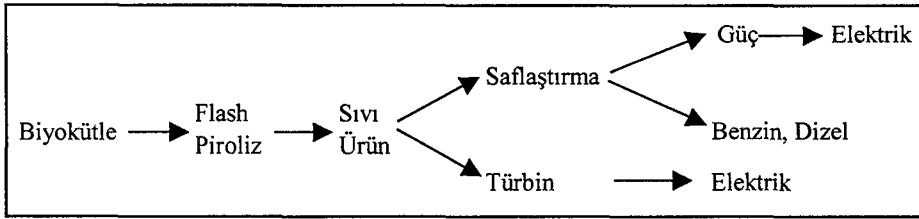
Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla artan özellikler	Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla azalan özellikler	Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla maksimuma ulaşan özellikler
Karbon içeriği	Hidrojen içeriği	Mikrogözenek hacmi (800-850°C)
Kül içeriği	Oksijen içeriği	Orta gözenek hacmi (500-550°C)
Gerçek yoğunluk	Görünür yoğunluk	Absorplama (450-650°C)
Uçucu olmayanların içeriği	Uçucuların içeriği	
Çekme payı, fire	Aktif kömür verimi	
Tutuşma sıcaklığı	Su tutmama	
Oksidasyon ürünlerinde CO	Oksidasyon ürünlerinde CO + H ₂ O	
	Elektriksel iletkenlik	

Pirolizden elde edilen katı ürün, biyoyakıt ile, su ile veya biyoyakıt ve su karışımı ile bulamaç halinde olabilir [141, 137, 144]. Katı ürünün çok az miktarı, katı ürün derişiminin ağırlıkça % 25'den yüksek olduğu durumlarda yüksek viskozite nedeniyle piroliz sıvısı içerisine girebilir. Su içerisinde katı ürünün derişimi maksimum % 60 olmalıdır. Kömür-su bulamaçları büyük kazanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu bulamaçların yerini kısmen veya tamamen katı ürün-su bulamaçları alabilir [108, 145].

4.1.2. İkincil ürünler

Hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi bir çok değerli kimyasal maddeleri içine alan ikincil ürünler, yukarıda özetlenen birincil ürünlerden üretilmektedir. Bu süreçlerin bazıları ticari olarak işletilmektedir. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil sıvı ürünler yüksek

kalitede yakıt ve kimyasal bileşiklerdir. İkincil ürünlerden yakıt ve enerji üretimi Şekil 4.3 de; ikincil ürünler ve kaynakları ise Çizelge 4.8'de verilmiştir [108].



Şekil 4.3. Piroliz sıvılarından yakıt ve elektrik üretimi [108]

Çizelge 4.8. İkincil ürünler ve kaynakları [108]

İkincil ürün	Isıl süreç	Safılaştırma teknolojileri
Hidrokarbon yakıtları		
Benzin	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + arıtma Hidrojenle zenginleştirme + arıtma
Dizel	Metanol ile gazlaştırma Piroliz Piroliz Sıvılaştırma	Mobil yöntemi ile benzine dönüşüm Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + MOGD Hidrojenle zenginleştirme + arıtma
Fuel-oil	Metanol ile gazlaştırma Piroliz Sıvılaştırma	MOGD (Mobil olefinlerinin benzine ve distillatlara dönüştürülmesi) Kararlı hale getirme Kararlı hale getirme
Oksijenli yakıtlar		
Metanol	Gazlaştırma	Sentez
Yakıt alkolü	Gazlaştırma	Senlez
Güç	Piroliz Gazlaştırma Yanma	Türbin Motor, türbin veya Rankine çevrimi Rankine çevrimi
Kimyasal maddeler		
Hidrojen	Gazlaştırma	Dönüşüm
Amonyak	Gazlaştırma	Sentez
Özel kimyasallar	Piroliz Sıvılaştırma	Özütleme veya dönüşüm Özütleme veya dönüşüm

4.1.3. Birincil ve ikincil ürünlerin karşılaştırılması

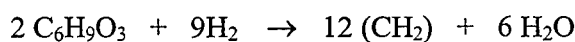
Birincil piroliz ürünleri ile ikincil ürünler arasındaki en önemli farklardan birisi faz ayırımıdır. Birincil sıvı ürünler faz ayırımı oluşmadan önce, ağırlıkça %50 veya daha fazla su soğurabiliyorken iken; ikincil sıvı ürünler ise kullanılan yöntemle bağlı olarak ağırlıkça yaklaşık %20 su soğurabilir. Yavaş piroliz işleminde suyun ayrılması mümkün iken, flash pirolizde suyun ayrılması çok zor olmaktadır. Diğer bir fark ise, birincil ürünlerin viskozitesinin daha düşük olmasıdır. Toksikite testinde ise birincil ürünler, ikincil ürünlerden çok daha az zararlıdır [132].

4.2. Piroliz Ürünlerinin Saflaştırılması

Kimyasal yapısı karmaşık olan biyokütleden pirolizle elde edilen biyoyakıtlar (birincil ürünler), çok miktarda oksijenli bileşik içerirler. Oksijen miktarı yüksek olan bu ürünlerin ısı değerleri düşük, yapıları kararsız ve korozif özelliğe sahip olduklarından ortamdan uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Saflaştırma teknolojisi, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojisi ve direkt olarak aromatik veya yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları üretmek için zeolit teknolojisinden oluşmaktadır [141, 146, 147].

a) Hidrojenle zenginleştirme

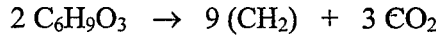
Hidrojen ile arıtma teknolojisi petrol endüstrisinde çok sık olarak kullanılmaktadır. Bu süreç piroliz sıvılarına da kolayca adapte edilebilir. Buradan elde edilecek benzin düşük kaliteli benzin olup, daha değerli ürünlerle karıştırılarak kullanılabilir [108]. Yapıdaki oksijen kısmen de olsa, su olarak ortamdan uzaklaştırılmaktadır. En iyi bilinen katalizörler kobalt-molibdenyum ve nikel-molibdenyum olup reaksiyon sıcaklık aralığı 180-420°C arasındadır [141, 146, 148].



Biyoyakıt Hidrojen Benzin vd. Su

b) Zeolit katalizörü kullanımı;

Saflaştırma yöntemlerinden zeolit katalizörü kullanılarak doğrudan doğruya düşük molekül ağırlıklı benzine eşdeğer hidrokarbonlar mekanizması basit olmasa da üretilebilmektedir. Bu yöntem, pirolitik sıvıların dönüşümü için daha uygun olmaktadır. Gerçekten de, çok büyük miktarlarda oksijen içeren bileşikler HZSM-5 kullanılarak, sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedirler. Elde edilen bütün hidrokarbonlar benzine eşdeğerdir [132, 146].



Biyoyakıt Benzin, v.d. Karbondioksit

4.3. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıtlar ile Karşılaştırılması

Biyolojik ham petrol olarak adlandırılan, biyokütlenin pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürününün, yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, öncelikle bunların H/C oranlarının ticari yakıtlarla karşılaştırılması, sonra da ısıl değerlerinin incelenmesi gerekmektedir. Farklı yakıt kaynaklarının elementel analizleri sonucu elde edilen H/C oranları ve molar gösterimleri, Çizelge 4.9'da verilmiştir. H/C oranı arttıkça yakıt, sıvı yakıt özelliği kazanmaktadır [43, 47].

Çizelge 4.9. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları [43, 47]

Yakıt kaynağı	H/C	Molar gösterim
Kömür	0,8	CH _{0,8}
Benzen	1,0	CH _{1,0}
Ham Petrol	1,33	CH _{1,33}
Benzin	2,0	CH _{2,0}
Metan	4,0	CH _{4,0}
Biyokütle	1,5-2,0	CH _{1,5} -CH _{2,0}

Biyokütlenin külsüz kuru bazda ısı içeriği, yaklaşık 20 GJ/t'dur ve yüksek nem içeriği bu değer düşük olmasında etkili olmaktadır. Kuru

biyokütlenin düşük ısısal değere sahip olmasının temel nedeni, yapının oksijen içeriği ve bu oksijenin, C ve H ile birleşerek oksitlenmesi ya da yanmasıdır. Bunun yanında biyokütleyle uygulanan ısısal dönüşüm süreçleriyle veya biyokimyasal işlemlerle ısısal değer artırılabilir [149].

Biyokütleden biyolojik ham petrol elde etmek amacıyla yapılan çalışmalarda değişik bitki özütlerinin elementel analizleri gerçekleştirilerek ısısal değerleri belirlenmiştir. *Euphorbia lathyris* ile gerçekleştirilen bir çalışmada, heptanla özütlenen biyolojik ham petrolün molar gösterimi $CH_{1,77}O_{0,66}$ ısısal değeri de 41,3 MJ/kg olarak bulunmuştur [73]. Bu veriler bilinen ticari yakıt kaynaklarına ait verilerle karşılaştırıldığında, elde edilen özütün, ham petrol-benzin aralığında bir H/C oranına sahip olduğu ve benzine daha yakın bir değerde olduğu görülmüştür. Bazı yenilenemeyen yakıt kaynaklarının ve değişik biyokütle bileşenlerinin ısısal değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir [43].

Çizelge 4.10. Bazı yenilenemeyen yakıt kaynakları ve biyokütle bileşenlerinin ısısal değerleri [43]

Madde	Isıl değer (MJ/kg)
Biyokütle bileşenleri	
Selüloz	18,8
Nişasta	18,8
Yağlar	38,9
Protein	23,4
Lignin	25,5
Biyokütle türü	
Çim	18,5
Saman	17,6
Fıstık, kolza tohumu	29,5
Odun	17,6
Et	24,3
Yenilenemeyen yakıtlar	
Yağ	44,0
Kömür	33,5
Antrasit	36,4

4.3. Biyokütle Kaynağı *Euphorbia Macroclada*

İki çenekliler sınıfından, 7 familyayı, 315 cinsi ve 8000'den fazla türü bulunan *Euphorbiales* takımı, bitkiler aleminin en kalabalık familyalarından biri

olan *Euphorbiaceae* (sütlegengiller) familyasını içine alır. *Euphorbia macroclada*'yı da kapsayan *Euphorbiaceae* familyası, yaklaşık 280 cinsi ve 1600'ü aşkın bir yada çok yıllık otsu ve odunsu bitki türünü içerir. *Euphorbiaceae* familyasında çiçekler tek eşeylidir; erkek ve dişi çiçekler genellikle aynı bitkide bulunur. Türlerden çoğunun taç yaprakları yoktur. Yaygın olarak sütlegen adıyla bilinen, çiçekleri çanak biçiminde kümeler oluşturan, tek, iki yada çok yıllık, çoğu süte benzer lateksli (süt benzeri özsu) otlar yada çalılardan oluşan *Euphorbia* cinsi, familyanın en geniş cinsidir [175, 176]. Birçok türü görünüşte kaktüse benzese de, sütlü lateksinden dolayı bunlardan farklıdır. Özellikle tropikal bölgelerde yaklaşık 300 türü rapor edilmiştir. Diğer akrabaları *Asclepiadaceae* ve *Convolvulaceae*'dir [177]. Pek çok yararlı bitki türünü ve ülkemizde Atatürk çiçeği olarak bilinen *Euphorbia pulcherrima* ile *Euphorbia milli* (çöl minesi), *Codiaeum*, *Hura*, *Acalypha*, *Phyllanthus*, *Pedilanthus* ve *Jatropha* cinsleri gibi sevilen süs bitkilerini içerir. Alp tipi bölgeler ve kutup bölgeleri dışında dünyanın her yerine dağılmış olsa da, türlerinin çoğu ılıman ve tropik iklimlerde olan bu bitkilerin bazı çeşitlerinin bir çok ülke ekonomisinde önemli payı vardır. Tropik kuşaktaki düzlük bölgelerde yaygın olarak yetişen manyok (*Manihot esculenta*) bitkisinin köklerinden tapyoka denilen nişastalı bir ürün, *Sapium sebiferum* türünden katı yağ, *Hevea* cinsinin üyelerinden kauçuk sütü, *Bischofia* türlerinden kereste, tong ağacından (*Aleurites fordii*) tong yağı, *Ricinus communis*'ten hintyağı elde edilir. Bu familyada *Euphorbia*, *Codiaeum* ve *Acalypha* cinslerinden bitkiler bulunur [175, 176]. *Euphorbia* türlerinin sütü tahriş edici ve kuvvetli bir müshil etkiye sahiptir. Tohumlarında bulunan yağ da müshil özelliğindedir. Çok eski yıllardan beri bu özelliği nedeniyle kullanılmasına rağmen, çok tahriş edici olduklarından dahilen kullanılışı terk edilmiştir. Haricen sütü siğillere karşı kullanılmaktadır [178]. Çoğu besin olarak tüketilen bu bitkilerinin türlerinden bazılarının meyveleri, yaprakları yada öz suları zehirlidir. Bazıları da rengarenk bürgüleri (çiçek kümeleri altındaki yaprak benzeri yapılar) ya da alışılmamış biçimleri ile dikkat çeker. Tek bir dişi çiçek gibi görünen bu kümelerden her birinde ortada bir dişi organ ve onun çevresini saran tek erkek organlı birkaç erkek çiçek bulunur. Her çiçek kümesi, taç yapraklardan oluşmuş bir çembere benzeyen renkli bürgülerle çevrilidir [176, 175].

Euphorbia'nın farklı türleri besin ve endüstri bitkilerinin yetiştirilmesine elverişli olmayan verimsiz, çölümsü, kıraç yada yarı kıraç arazilerde yetişmektedir. En çok görüldüğü yerler; Kuzey Afrika, Batı Amerika, İtalya, Yunanistan, Kıbrıs, Suriye, Kuzey Irak, Kuzey-Batı İran, Ermenistan, Türkiye ve Japonya'dır [3, 175].

Tohumlarında koruyucu bir yağ, sütünde reçine, euphorbon, kauçuk, zamk, nişasta, tanen, fermentler ve anorganik tuzlar bulunmaktadır [179, 180]. *Euphorbia* hidrokarbonca zengin lateks içerdiğinden sıvı yakıt üretimi için uygun bir potansiyel oluşturmaktadır. *Euphorbia*'dan özütlenen sıvı hidrokarbonlar, benzin ve benzer yakıtlara dönüştürülebildiği gibi, belirli kimyasal işlemlerde sonrada petrokimya ve ilaç endüstrisinde de kullanılabilir [69, 181].

Dünya üzerinde coğrafi olarak çok değişik bölgelerde yetişmekte olan *Euphorbia* türlerinden, Calvin ve arkadaşlarının tarımı konusundaki çalışmalar yaptığı *Euphorbia tricalli*, tropik çöl arazilerinde suya gereksinim olmadan kendiliğinden yetişmekte; *Euphorbia lathris* ise Kuzey Amerika'da yaygın olarak yetiştirilmektedir [67, 182]. *Euphorbia lathris* CO₂ ve hidrokarbonlara doğrudan dönüşebilmektedir [72]. Bu bitkinin özütünün çeşitli tetra ve penta-siklik tri-terpenler, alkoller, ketonlar ve %11 oksijen içeren yağ asit esterleri içerdiği anlaşılmıştır [183].

Afrika ve Hindistanın kurak kesimlerinde yetişen ve kaktüslere benzeyen bazı türleri öbürleri gibi süt içermez. Kaktüs tipi sütleğenler arasında yer alan *Euphorbia candelabrum* ve *Euphorbia nyikae* Afrika kökenli, yaklaşık 15 m yüksekliğinde, etli yapraklı ve dikenli ağaçlardır. Ortalama 6 m'ye kadar uzayabilen dikenli ve çalmsı yapıdaki *Euphorbia grandicornis* ve *Euphorbia lactea*'nın anayurdu Doğu Hint adalarıdır; ılıman yerlerde çit bitkisi olarak yetiştirilirler [176].

Etli ama dikensiz ve sık dallı türler arasında ise başlıca Hindistan kökenli, yaklaşık 6m boyunda *Euphorbia tirucalli* sayılabilir. Meksikada yetişen *Euphorbia antisyphilia* buna çok benzer bir türdür ama dallanmamış, grimsi yeşil renkte, genellikle boğumlu ve 1m yüksekliğinde bir gövdeye sahiptir. Gövdenin yüzeyinde toplanan mumsu katmandan cila, şamdan mumu, yağlayıcı ve su geçirmez kağıt yapımında kullanılan bir mum çıkarılır [176].

Fıçıotu ve burçalak gibi adlarla anılan *E. apios* ile sarı sütleşen yada seherotu (*E. helioscopia*) Türkiye’de yaygın otsu türlerdir. Bunlardan ikincisinin sütü halen Anadolu’nun bazı yörelerinde müshil olarak kullanılır. *E. biglandulosa*’nın çiçeklerinden ise yünleri sarıya boyamakta yararlanılır [176].

Euphorbia rigida, bir yada iki yıllık, belirgin mavimsi-yeşil renkli bir bitkidir. Odunsu depolu, kalın ve etli meyveli, tohumları açık gri ve beyaz renklidir. Çiçeklenme zamanı Mart-Ağustos ayları arasında olup, deniz seviyesi ile 2000m yükseklikler arasında yetişmektedir [3, 175]. Türkiye’nin kuzey batısında, güney doğusunda, Orta Anadolu’da, Tekirdağ, Çanakkale, İstanbul, Amasya, Tokat, Manisa, Aydın, Muğla, Antalya’nın güney batısında, Bursa Mudanya’da, Kastamonu Taşköprü’de, Kayseri ve Niğde’de, Mersin Toroslar’da ve Aladağ’da yetişir [184].

Euphorbia macroclada, kabarcığa benzeyen ince tozumsu bir salgı ile kaplı, kökten süren dalların 70 cm’ye kadar uzadığı birkaç basit gövde kısmı ile sarımsı yeşil renkli çok yıllık bir bitkidir (Şekil 4.4, ve 4.5). Gövde üzerinde büyüyen yaprakları oval, mızrak biçiminde (2-)3-8,5x0,5-1,8 cm, sivrice, tek parçalı (kenarları dişli olmayan) genellikle göze çarpacak biçimde palmye yaprağı şeklindeki yaprak damarları vardır. Çiçeğin dış petal yaprakları ovaldir. Raylet yaprakları eşkenar dörtgen-oval, geniş-oval yada böbrek şeklindedir. 0,7-2x1-2,5 cm geniş, yuvarlaklaştırılmış, tepesi kesik gibi yada yürek şeklinde ve sarımsı renktedir. Koltukaltı yaprakları 1-11, çiçeğin dış petalleri 5-9’dan 3 veya 4 kat daha çatallıdır. Guddeleri (gland, torba) genellikle 2 boynuzludur. Boynuzların çoğu kez yuvarlak, kenarları sarkık kısımları vardır. Tüylü lopları ortadan ikiye ayrılmıştır. Meyveleri oval, yuvarlaklaştırılmış üç kısımlı, 4-5 mm çaplı tozumsu salgı ile kaplı, kabarcıklı ve tedbir olarak da zayıfça tüylüdür. Tohumlar yumurta şeklinde, 3 mm, pürüzsüz, kül rengi, tohum göbeği tomurcuğu koniktir [175, 185].

Euphorbia türlerinin hepsi terpenlerin suda yaklaşık %30’luk emisyonu olan ve petrol gibi parçalanarak yüksek oktanlı benzine dönüşebilen C₃₀ triterpenlerinden oluşan lateks içerir [71]. Bu türlerin her birinin lateks bileşenlerinde yapılan analizler lateks ağırlığının yaklaşık olarak %25-30’unu oluşturan düşük molekül ağırlığına sahip kısmının önemli derecede enerji

içerdiğini göstermiştir. Bunların %95'den fazlasını sterodial triterpenoidler oluşturmakta olup, ısıl değerleri 9800 kcal/kg'dır. Lateks taşıyan bitkilerin içinde bulunan gliseritler ve sterodial triterpenoidler, kuru temelde tüm bitki ağırlığının %15'ine kadar ulaşabilmektedir [186].



Şekil 4.4. *Euphorbia macroclada*'nın genel görünümü



Şekil 4.5. *Euphorbia macroclada*'nın çiçeklerinin görünümü

Ertuğ'un Aksaray'ın Kızılkaya köyünde yaptığı etnobotanik çalışmada, *Euphorbia Macroclada Boiss*'in halk dilindeki adıyla sütleğenin yapraklarının hayvan yemi, insanlar ve hayvanlar için ilaç (müşil) olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Yörede insanlar için kullanılan bir diğer tedavi yöntemi de sıtma tedavisinde gövde suyunun çavdar unu ile karıştırılmasıdır [187].

Çam ormanları, bozkırlar, kayalık bayırlar, kurumuş göl kıyıları, üzüm bağları, çorak araziler, yol kıyıları gibi deniz seviyesinden 250–2500 m yükseklikte yetişmektedir. Yurdumuzda genellikle İç ve Güney Anadolu'da, Ankara (Beypazarı, 700 m), Çorum (Sungurlu, 900 m), Gümüşhane (Bayburt, 1860 m), Erzurum (1750 m), Afyon (Bolvadin, 1100m), Kayseri, Yozgat (1500m), Erzincan (1800m), Bitlis (Tatvan, 1900m), Kars (Doğubeyazıt, 2450 m), Antalya (Elmalı, 1860 m), Burdur, Konya (Değirmenköy), Niğde (1400 m), Antalya (Elmalıda 1860 m), Adana, Maraş, Urfa (Akçakale, 500 m), Mardin, Hakkari gibi bölgelerde yetişmektedir. [175, 185].

5. BİYOKÜTLE PİROLİZİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Demirbaş biyokütle kaynak olanakları ve yakıt ve kimyasallar için biyokütle dönüşüm prosesleri üzerine yaptığı çalışmada biyokütlenin önemi, kaynakları, enerjisi ve dönüşüm proseslerini incelemiştir [4].

Kaygusuz ve Türker Türkiye'deki biyokütle enerji potansiyelini incelediği çalışmasında genel enerji durumu, biyokütle enerjisinin rolü ve potansiyeli, orman kaynakları, biyokütlenin çevresel açıdan önemi karbon hareketlerinde biyokütlenin yeri gibi konuları değerlendirmiştir [150].

Berruoco ve arkadaşları yüksek yoğunluklu polietilen ile akışkan yataklı reaktörde piroliz sıcaklığının sıvı ve katı ürün dağılımları üzerine etkisini araştırmışlardır. Önemli derecede olefinik ve altıdan fazla karbon atomlu, yüksek molekül ağırlıklı alkenlerden oluşan katı ürün, olefinler ve aromatik bileşiklerin karışımından oluşan sıvı ürün, 750-780°C piroliz sıcaklığında 35900kJ/Nm³ ısı değere sahip ve elektrik üretiminde kullanılacak gaz ürün elde etmişlerdir. Sıcaklığın artışı ile gaz ürün verimi arttığı, ürünlerin molekül ağırlığı azalırken, aromatik bileşik içeriğinin arttığı sonucuna varmışlardır [151].

Shibai ve arkadaşları sabit yataklı reaktörde PVC'nin düşük sıcaklıkta pirolizini çalışmışlar ve sıcaklık, zaman ve ısıtma hızı gibi değişkenlerin etkisini araştırmışlardır [152].

Ferdous ve arkadaşları iki farklı türde ligninin pirolizinin deneysel ve kinetik çalışmasını, 300'den 1073 K'e kadar piroliz sıcaklıkları ve 5-15K/dk ısıtma hızlarında, sabit yataklı reaktörde ve termogravimetrik analizörde gerçekleştirmişlerdir [153].

Zabaniotou ve arkadaşları helyum ortamında atmosferik basınçta, zeytin artıklarının hızlı piroliz ürün verimleri ve kinetiği çalışmasında; ısıtma hızı (200°C/s) ve piroliz sıcaklığının (300-600°C) gaz, pirolitik sıvı ve katı ürün verimlerine etkilerini araştırmış, toplam kayıplar ve CO gazı verimi için birinci dereceden kinetik modelleme yapmışlardır [154].

Yorgun ve arkadaşları ayçiçeği pres küspesinin yavaş pirolizinde elde edilen piroliz sıvısının karakterizasyonunu, ürün verimlerine ve kimyasal kompozisyonlarına ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve piroliz

atmosferinin etkilerini sabit yataklı reaktörde araştırmışlar, maksimum sıvı ürün verimini azot gazı atmosferinde, 550°C piroliz sıcaklığı, 7°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirdikleri deneylerde %23 olarak elde etmişlerdir [155].

Williams ve Nugranad pirinç kabuğunun pirolizini 400, 450, 500, 550, 600°C piroliz sıcaklığında ve 400, 500, 550, 600°C'deki zeolit (ZSM-5) katalizörü kullanarak 550°C piroliz sıcaklığında akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıvıları bir seri yoğunlaştırıcıda toplanmış ve proses koşullarına bağlı olarak verimleri ve özellikleri belirlenmiştir. Katalizör öncesi sıvı ürün homojen, düşük viskoziteli ve oldukça oksijenli bileşikler içermektedir. Katalizör ortamında sıvı ürün veriminde azalma görülmüş ve sıvı ürünün oksijen içeriği katalizör üzerinde kok oluşması ile azalmıştır [156].

Beis ve arkadaşları sabit yataklı reaktörde aspir tohumlarına uyguladıkları yavaş piroliz deneylerini, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri ve kimyasal kompozisyonlarına etkisinin belirlenmesi için yürütmüşlerdir. Maksimum %44 katran verimi; 500 °C piroliz sıcaklığı, +0,425-1,25mm parçacık boyutu, 5 °C/dk ısıtma hızı ve 100cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir reaktörde elde edilmiştir. Yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar, elde edilen katranın, yenilenebilir yakıt olarak ve 41MJ/kg ısı değeri ile kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini ve deneysel formülünün CH_{1,92}O_{0,11}N_{0,02} olduğunu göstermiştir [157].

Yorgun ve arkadaşları ayçiçeği pres küspesinin hızlı piroliz deneylerinde atmosferik basınçta, piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının ürün verimlerine etkisini araştırmışlar, 300 cm³ dk⁻¹ azot gaz akış hızı, 0,425-0,850 mm parçacık boyutu, ve 550°C piroliz sıcaklığında en yüksek sıvı ürün verimi olan %45'i elde etmişlerdir. Kromatik ve spektroskopik yöntemlerle sıvı ürünün kimyasal kompozisyonu araştırılmıştır [158].

Encinar ve arkadaşları, *Cynara cardunculus L.* bitkisinin pirolizini gerçekleştirmişler ve elde ettikleri katı ürünün başlıca özellikleri ve üretilen gazın miktarını belirlemişlerdir. Çalışmaları 300-800°C sıcaklık aralığında, 0,4-2 mm aralığındaki parçacık boyutu, 100-300 cm³/dk azot akış hızları aralığında ve 2,5-10g aralığındaki hammadde kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta, parçacık

boyutu, azot akış hızı ve kullanılan hammadde miktarının pirolizde katı ürün verimine büyük bir etkisi olmadığını, piroliz sıcaklığının ise belirgin bir etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Piroliz sıcaklığı arttıkça sabit karbon içeriği ve üretilen gazda artış, uçucu madde miktarı ve katı ürün veriminde ise azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen gaz ve katı ürünün ısı değerini belirlemişlerdir [159].

Katı atıkların pirolizinde Li ve arkadaşları, katı atıkların değişik şekil, büyüklük ve ısı değere sahip olması, kesikli veya sürekli olarak beslenebilmeleri nedeni ile diğer piroliz teknolojilerine göre daha avantajlı olan, döner-fırın tipi reaktör seçmişler ve piroliz reaksiyonlarının en önemli parametresi olan piroliz sıcaklığını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada laboratuvar ölçekli, dıştan ısıtılmalı döner fırın piroliz reaktörü tasarlanmış ve bu reaktörde odun, plastik ve otomobil lastiği atıkları gibi katı atıkların farklı sıcaklıklarda pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Artan piroliz sıcaklığı ile gaz ürün veriminde artış olduğu ve katı ürün (yarı-kok) veriminin azaldığı gözlenmiştir. Katrandaki hidrokarbonların alifatik içeriğinin başlangıçta artıyorken, daha sonra artan piroliz sıcaklığı ile azaldığını, aromatik halkaların içeriğinin ise buna bağlı olarak değiştiğini ve piroliz sıcaklığı ile katı ürünün elementel analizinde değişim olduğunu belirlemişlerdir [160].

Yağlı hurma ağacı kabuklarının pirolizi, 5 cm iç çaplı dıştan ısıtılmalı 30 cm yüksekliğinde, akışkanlaştırıcı gaz olarak azot ve yatak maddesi olarak silisyum kumu kullanılan bir akışkan yatakta gerçekleştirilmiştir. Çalışmada akışkan yatak reaktör sıcaklığı, parçacık büyüklüğü ve akışkanlaştırma gazının hızı gibi proses koşullarının piroliz ürün verimlerine olan etkisi araştırılmış ve piroliz ürün verimlerinin proses koşulları ile değişim gösterdiği belirlenmiştir. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün yapısı belirlenmiştir. Sıvı ürün FTIR'da ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisinde (GC/MS) analiz edilmiştir. Ayrıca sıvı ürünün fiziksel özellikleri belirlenmiştir [161].

Biyokütlenin kömür ile birlikte gazlaştırılması ve pirolizinden elde edilen sıvı ürün ile uçucuların verimi, sabit yatak reaktör ve akışkan yatak reaktörde (850°C ve 1000°C, 25 bar) belirlenmiştir [162].

Biyokütlenin katalitik pirolizi Garcia ve arkadaşları tarafından, Waterloo hızlı piroliz prosesinde gerçekleştirilmiştir. Biyokütlenin termokimyasal bozunmasının gerçekleştirildiği reaktörün içine Ni/Al katalizörü konulmuş ve düşük sıcaklıklar (650 ve 700°C) uygulanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının (750-850°C) ve katalizörün aktivasyon şartlarının (hidrojen akış hızı) etkisi araştırılmış ve kalsinasyon sıcaklığının katalizörün performansı ve özelliklerine belirgin şekilde etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [163].

Vitolo ve arkadaşları ENEL'deki hızlı piroliz tesisinde (İtalya), odunun pirolizinden elde edilen sıvının iyileştirilmesinde HZSM-5 zeolitinin davranışlarını araştırmışlardır. Çalışmada en yüksek sıvı ürün verimi 450°C'de HZSM-5/50 katalizörü kullanıldığında elde edilmiş ve sıvının önemli miktarda oksijeni giderilmiş aromatik bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir [164].

Gerçel yaptığı çalışmada, alternatif enerji kaynağı olarak *Euphorbia rigida*, özütlenmiş *Euphorbia rigida* ve ayçiçek küspesini incelemiştir. Çalışmanın ilk aşamasında hammaddelerin pirolizlerini gerçekleştirmiş ve piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı, parçacık boyutu gibi piroliz değişkenlerinin, piroliz ürün verimlerine etkisini araştırmıştır. İkinci aşamada ise, hidropiroliz deneylerini gerçekleştirmiş ve piroliz değişkenleri olarak hidropiroliz basıncı, hidropiroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akım hızlarını incelemiştir. Böylece *Euphorbia rigida*, özütlenmiş *Euphorbia rigida* ve ayçiçek küspesi'nin pirolizi ve hidropirolizinde en yüksek sıvı ürünün elde edilmesine uygun koşulları araştırmıştır [165].

Minkova ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sabit yatak reaktörde biyokütlenin su buharı ortamında yavaş pirolizi gerçekleştirilmiştir. Farklı orman ve tarımsal atıkları (kayın ağacı odunları, zeytin çekirdeği, küspe, saman ve miscantus) hammadde olarak seçilmiş ve 700-800°C piroliz sıcaklığı aralığında 1-2 saat alıkonma süresinde pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan biyokütle kaynaklarının yapısı ve su buharı ortamında pirolizi ile elde edilen ürünlerin verimi ve kalitesi araştırılmıştır. Su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün büyük bölümünün uçucuların yoğunlaşmasından elde edilen suda çözünen polar bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir [166].

Demirbaş ve arkadaşları tarafından, maksimum verimde yakıt elde etmek için zeytin kabuğu atıklarına katalitik ve katalitik olmayan termokimyasal dönüşüm prosesleri uygulanmıştır. Katalitik sıvılaştırma deneylerinde NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₂ ve Na₂C₂O₄ gibi alkali katalizörler kullanılmıştır. Piroliz deneyleri 600-850K sıcaklık aralığında, sıvılaştırma deneyleri ise 425-625K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimi pirolizde %40,4 ve KOH'in ağırlıkça bire bir oranda kullanıldığı katalitik sıvılaştırmada %85 olarak elde edilmiştir [167].

Oasmaa ve arkadaşlarının orman atıklarının hızlı pirolizi üzerine yaptıkları çalışmada piroliz sıvılarının faz ayırma ekstraktivlerinin etkisini araştırmışlardır. Kabuksuz beyaz odun beslemesinden tek fazlı ürünün yüksek sıvı verimiyle elde edilmesine rağmen, yaygın olarak bulunan orman atıklarının da bulunduğu kabuk içeren besleme ile düşük verim ve iki fazlı ürün elde edilmiştir. Böylece sıvı verimi ağırlıkça %70-75 seviyesinden %60-65 seviyesine düşmüştür. Orman atığı ürünleri toplam ürünün %10'u ile %20'si arasında değişen çekilebilir zengin üst fazdan ve normal kabuksuz odun ürününe oldukça benzeyen alt fazdan oluşur. Sıcaklığın ve/veya alıkonma zamanının artması ile faz ayırmanın arttığı bulunmuştur [168]. Ayrıca ikinci bir çalışmalarında, orman atıkları piroliz sıvısının fizikokimyasal özellikleri ve bu sıvıların davranışlarını tanımlamışlardır. Elde edilen fuel oil eşdeğeri sıvı ürünün kimyasal kompozisyonlarının tanımlanması, sıvıların doğru kullanım ve depolama koşullarının seçilmesini sağlamıştır [169].

Gerçel ve arkadaşları yaptıkları deneylerde, sürükleyici gaz ortamındaki sabit yataklı reaktörde 150 bar ile, yaklaşık %41'lik *Euphorbia rigida* sıvı ürün verimine ulaşmışlar ve piroliz sıvısının hidrokarbon içeriğinin hammaddeye oranla daha büyük olduğunu saptamışlardır [170].

Beşler ve arkadaşları *Euphorbia rigida* ve *Euphorbia macroclada* için su gideriminin ürün ve kalorifik değer üzerine etkisini araştırmışlardır. Oda sıcaklığında, etüvde 50°C ve 105°C'de kalorifik değerler; *Euphorbia rigida* için 4006-4226 kcal/kg ve *Euphorbia macroclada* için 4035-4445 kcal/kg arasında değişen miktarlarda gözlenirken, aynı sıcaklarda gerçekleştirilen su giderimi

sıvıların kalorifik değerlerini *Euphorbia rigida* için 8952-9142'ye *Euphorbia macroclada* için 9022-9178 kcal/kg'a çıkarttığını gözlemişlerdir [171]

Pütün ve arkadaşları *Euphorbia rigida*'nın sabit yataklı reaktörde pirolizi ve hidropirolizinde, ürün verimleri ve karakteristikleri üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve basınç değişiminin etkilerini araştırmışlardır. Sıvı ürün verimi açısından 2 kat fazla verim artışı sağlanmıştır. Yüksek basınç kullanılmasıyla bu meydana gelen artış katranın azalan oksijen içeriğine bağlanmış ve karbon dönüşümü de yine aynı statik ortama göre %25 artmıştır [172].

Statik retortta Ege ve arkadaşlarının *Euphorbia rigida*'nın 0,55 mm ortalama parçacık boyutunda, 400; 450; 500; 550; 700°C'de yürüttükleri deneylerde, düşük ısıtma hızında (7°C/dk) en yüksek sıvı ürün verimine 500-550°C'de %21,2-22 ile ulaşırken; yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) en yüksek sıvı verimin %17,4-18'de kaldığını belirtmişlerdir [173].

Aspir tohumunun sabit yataklı reaktördeki piroliz işleminde, piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun etkisi incelenmiş, elde edilen sıvı ürünün yapısı belirlenmiştir. Sıvı ürünün yüksek ısıl değeri ve kimyasal içeriği ile enerji kaynağı ve petrokimya endüstrisi için kaynak olabileceği görülmüştür [174].

6. DENEYSEL YÖNTEMLER

Yapılan bu çalışmada; *Euphorbia macroclada*'nın yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. *Euphorbia macroclada*'nın içerdiği nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz, protein miktarı belirlenmiş, elementel analizi yapılarak örneğin elementel bileşimi saptanmıştır. Daha sonra, örneğe sabit yataklı Heinze reaktörde statik ve sürükleyici gaz (N₂) ortamlarında, piroliz işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri belirlenerek, en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

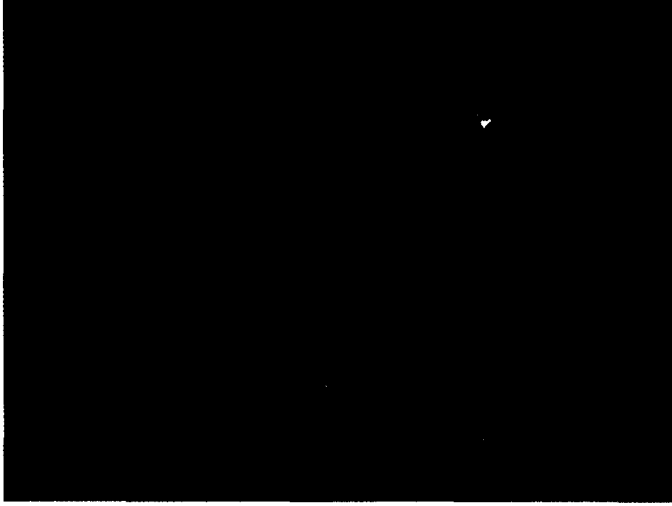
Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış, ısıl değerleri belirlenmiş, Fourier Transform Infrared (FTIR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) spektrumları alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmışlar, bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek, molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Ayrıca n-pentan ve toluen eluatlarının Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrofotometreleri (GC/MS) alınmıştır.

6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan *Euphorbia macroclada*, kıraç arazilerde yetişen, besin ve endüstriyel değeri olmayan bir bitkidir. Konya-Silifke karayolu üzerinde 8-10 Temmuz 1994 tarihinde Toroslar yöresinden toplanmıştır. Kuru ve gölge ortamlı laboratuvarında kurumaya bırakılan hammaddeler, daha sonra öğütülerek saklanmıştır.

6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammaddeler Retsch marka SK-1 type değirmende öğütülerek, Retsch-Vibra AS200 basic ASTM elek setinde elenmiştir. Çalışmalarda kullanılan öğütülmüş ve elenmiş *Euphorbia macroclada* Şekil 6.1'da görülmektedir.



Şekil 6.1. Öğütülmüş *Euphorbia macroclada*

6.1.2. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, sabit tartıma getirilmiş saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar, 2 saat arayla numune desikatörde soğutulur ve tartılır. Örneğin ağırlık yüzdesi olarak nem miktarı, aşağıdaki eşitlikten hesaplanır. [188]

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100 \dots \dots \dots (6.1)$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

6.1.3. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C 'deki fırına konulur. Fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0,1mg olacak şekilde sabit tartıma gelinceye kadar bu işlem tekrarlanır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddelerden, ~ 2g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri örtülerek tartılır. Örnek, daha sonra sıcaklığı $100-105^\circ\text{C}$ 'a ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılır krozenin kapağı

kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1mg oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından, kroze-kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Fırın sıcaklığı, 580°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 0,2mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [189].

$$\text{Kül (\%)} = (g_1 / g_2) \times 100 \dots \dots \dots (6.2)$$

Bu eşitlikte;

$$g_1 = \text{Kül ağırlığı, (g)}$$

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

6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1mg duyarlılıkta yaklaşık 1g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20°C'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [190].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] - M \times 100 \dots \dots \dots (6.3)$$

Formülde;

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

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

$$M = \text{Örneğin nemi, (\%)}$$

6.1.5. Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001g duyarlılıkta 3g tartılır. 200ml 0,255N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek, kaynatma kabında 200ml 0,313N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25ml 0,255N 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 0,001g 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 [191].

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_0] \times 100 \dots\dots\dots(6.4)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

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

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

6.1.6. Ham protein miktarı tayini

Hammadde protein tayini, yarı mikro Kjeldahl protein tayini yöntemine göre Labrance yarı mikro protein tayin cihazı ile Bilecik Meslek Yüksek Okulu Gıda Teknolojisi Programı laboratuvarlarında yapılmıştır.

6.1.7. Elementel analiz

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

6.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi

Hammaddenin ısı değerleri, aşağıda verilen Dulong formülü ile hesaplanmıştır [192].

$$\text{Isıl değer (Btu/lb)} = 14,544 C + 62,028 (H - O/8) + 4050 S \dots\dots\dots(6.5)$$

Eşitlikte;

C = Karbon ağırlık kesri

S = Net kükürtün ağırlık kesri

H = Hidrojenin ağırlık kesri

O = Oksijenin ağırlık kesri

6.3. Hammaddenin Pirolizi

Hammaddenin pirolizi modifiye edilmiş Heinze reaktöründe gerçekleştirilmiştir. 250 cm³ hacmindeki 316 paslanmaz çelikten yapılmış retort ve bu retortu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izolasyonu yapılmış fırın kullanılmıştır. Konik ağızlı reaktör çıkış borusu sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 watt'lık ısıtıcı ile çevrelenmiştir.

Değirmende öğütülen ortalama parçacık boyutundaki *Euphorbia macroclada*'nın 30 gramının tartılarak içine konulduğu retort, fırına yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile bağlantılar konik sızdırmaz bağlantılı elemanları ile yapılmış ayrıca teflon bant kullanılmıştır. Sıvı ürün toplama kapları yaklaşık 0°C'de bulunan buz banyosuna yerleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi, fırının üst tarafından sisteme yerleştirilen ısı-çift (thermocouple) ile sağlanmıştır. Sıcaklık ölçüm değerleri, denetleme panelindeki (Elimko 200 Controller) sayısal göstergeden izlenerek istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için yarım saat daha bu sıcakta bekletilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir. Kullanılan Heinze deney düzeneği Şekil 6.2.'de, reaktör ve sıvı ürün toplama kapları ise Şekil 6.3'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Heintze deney düzeneği



Şekil 6.3. Reaktör ve sıvı ürün toplama kapları

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün (katran)-su karışımı diklorometan (metilen klorit) ile yıkanarak alınmış ve pirolitik sıvı fazı ayrılarak miktarı belirlenmiştir. İçinde kalan eser miktarda ayrılmayan suyu uzaklaştırmak için sıvı ürün, susuz sodyum sülfat kullanılarak süzülüş ve sıvı ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak elde edilen tar (katran) tartılarak, sıvı ürün verimi belirlenmiştir. Reaktörde kalan katı ürün (char) tartılarak, katı ürün verimi bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Sürükleyici gaz ortamı deneylerinde, örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı, iğne vana kullanılarak sabun köpüğü akış ölçeri ile ayarlanmıştır. Deneyler süresince sistemden geçen sürükleyici gaz, her iki ortamdan (statik ve sürükleyici gaz) elde edilen gaz ürün akış hızları belli aralıklarla sabun köpüğü akış ölçeri yardımıyla ölçülmüştür.

Yapılan deneylerde her bir deney için; piroliz dönüşüm verimi, katı ürün, sıvı ürün, gaz ürün ve oluşan su verimleri (%) hesaplanmıştır. Çalışmalarda sıvı ürün veriminin artırılması düşünülerek en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz temelde yapılmıştır.

6.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi

Piroliz sıvı ürününün yapısının belirlenmesi ve diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılması amacıyla, değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, ayrıca elementel analizi yapılmıştır.

6.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

Piroliz sıvı ürününün karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve oksijen (O) miktarları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi aletli analiz laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 Elementer Analyzer cihazı ile elementel analizleri yapılarak belirlenmiştir.

6.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ısı değeri

Piroliz sıvı ürünlerinin ısı değeri, bölüm 6.2'de verilen Dulong formülü ile hesaplanmıştır.

6.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared spektrumları

Piroliz sıvı ürünün fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları; Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında, Mattson 1000 Model Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazında alınmıştır.

6.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin nükleer manyetik rezonans spektrumları

Piroliz Sıvı Ürününün Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) Spektrumları, Tübitak/Ankara'da, BRUKER DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spektrometre cihazında alınmıştır.

6.4.5 Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

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

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen 1 gram numune hassas olarak tartılmış ve 50 ml n-pentanda bir gece bekletilmiş, n-pentanda çözünen kısım çözünmeyen kısımdan ayrılmıştır. n-Pentanda çözünmeyen kısımların çözücüsü, döner buharlaştırıcıda

uçurulup, kalan kısım tartılarak verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile n-pentanda çözünen kısım karıştırılarak sütundaki silikajel üzerine alınmıştır. Sütunun üst kısmından, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş ve bu amaçla 150'şer ml n-pentan, toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan öncelikle alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve son olarak da polar bileşikler alınmıştır. Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işlemi için Bartle ve arkadaşları [193] tarafından önerilen, fraksiyonlama şemasından yararlanılmıştır.

6.4.5.1 Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentanda çözünen kısmının sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucu elde edilen n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyonlarının karbon, hidrojen ve azot içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz işlemi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi aletli analiz laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 Elementer Analyzer cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.4.5.2 Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği laboratuvarında, Mattson 1000 Model Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazı ile alınmıştır.

6.4.5.3 Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi/kütle spektrofotometresi

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonuna gaz kromatografisi/kütle spektrofotometresi (GC/MS), Tübitak/ Ankara'da, Agilent 6890 GC'ye bağlı 5973N Mass Selective

Detektör'den oluşan GC/MSD ile yapılarak, Wiley, Nist kütüphanelerinde bulunan spektrumlar ile karşılaştırılmıştır.

Film kalınlığı 0,52 mm, uzunluğu 50m, iç çapı 0,32mm olan HP-1 kolonu (crosslinked methyl siloxane) kullanılmış ve ısıtma programı 40°C'de 5dk bekleyip, 10°C/dk hızla 290°C'ye 25 dk'da çıkacak şekilde uygulanmıştır.

6.5. Piroliz Katı Ürünlerinin İncelenmesi

Piroliz katı ürününün yapısının belirlenmesi amacıyla, elementel analizi yapılmış ve ısıl değerleri belirlenmiştir.

6.5.1. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi

Piroliz katı ürününün karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve oksijen (O) miktarları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi aletli analiz laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 Elementer Analyzer cihazı ile elementel analizleri yapılarak belirlenmiştir.

6.5.2. Piroliz katı ürünlerinin ısıl değeri

Piroliz katı ürünlerinin ısıl değerleri, bölüm 6.2'de verilen Dulong formülü ile hesaplanmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Deneyslerde kullanılan biyokütle adayı *Euphorbia macroclada*'nın özellikleri, kalorifik değeri ve elementel analizi verilerek tanıtılmıştır. Daha sonra piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızının etkisi farklı şekillerde gösterilerek tartışılmıştır. Elde edilen sıvı ürün üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları verilmiş ve petrol türü sıvı yakıtlarla karşılaştırılmıştır.

7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Euphorbia macroclada üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, sabit karbon, kül ve protein tayinleri Çizelge 7.1'de, elementel analiz sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir. Çizelge 7.3'de ise *Euphorbia macroclada*'nın ham selüloz, lignin ve selüloza ilişkin yapısal kompozisyonu ile ısıl değeri verilmiştir. Kullanılan hammaddede yapılan elek analizi sonucunda ortalama parçacık boyutu 0,47mm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.1. *Euphorbia macroclada*'nın analiz sonuçları

Analiz	% Ağırlık
Nem	8,10
Uçucu madde	73,65
* Sabit karbon	12,15
Kül	6,00
Protein	0,081

* Farktan

Çizelge 7.2. *Euphorbia macroclada*'nın elementel analiz sonuçları

Bileşen	% Ağırlık
C	46,3
H	5,8
N	1,8
* O	46,1
H/C	1,503
O/C	0,747
Molar gösterim	$CH_{1,503}N_{0,033}O_{0,747}$

* Farktan

Çizelge 7.3. *Euphorbia macroclada*'nın lignoselülozik yapısal kompozisyonu ve ısı değeri

	% Ağırlık
Ham selüloz	25,83
Lignin	30,82
*Hemiselüloz	43,35
Isıl değer (MJ/kg)	15,887

* Farktan [194]

7.2. Piroliz Deney Sonuçları

Ortalama parçacık boyutundaki, *Euphorbia macroclada* ile yapılan bu çalışmada piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri ve özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Her bir deney en az iki kez aynı sonucu verecek şekilde tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak verilmiştir. Tüm sonuçlar, kuru-külsüz temelde hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmada piroliz deneyleri, Heinze reaktöründe statik ortam ve sürükleyici gaz (N_2) ortamında olmak üzere iki grupta yürütülmüştür. Öncelikle, statik ortamda ısıtma hızının etkisini incelemek amacıyla, düşük ($7^\circ C/dk$) ve yüksek ($40^\circ C/dk$) ısıtma hızlarında, farklı piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 550,

700°C) deneyler yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 7°C/dk ısıtma hızı optimum ısıtma hızı olarak belirlenmiş ve bundan sonraki sürükleyici gaz ortamındaki ikinci grup çalışmalara bu ısıtma hızında, farklı sürükleyici gaz akış hızlarında (25, 50, 100, 200 cm³/dk) devam edilmiştir.

7.2.1. Statik ortamdaki piroliz çalışmaları

Sabit yatak Heinze reaktöründe statik ortamda yapılan piroliz çalışmaları ortalama parçacık boyutundaki numune kullanılarak, düşük (7°C/dk) ve yüksek (40°C/dk) olmak üzere iki farklı ısıtma hızında yürütülmüştür. Bu grup deneylerde piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiş ve bu amaçla piroliz sıcaklıkları 400, 500, 550, 700°C olarak seçilmiştir. Düşük ısıtma hızında, farklı sıcaklıklardaki, statik ortamdaki piroliz deney sonuçları Çizelge 7.4'de ve grafiksel gösterimi Şekil 7.1'de verilmiştir.

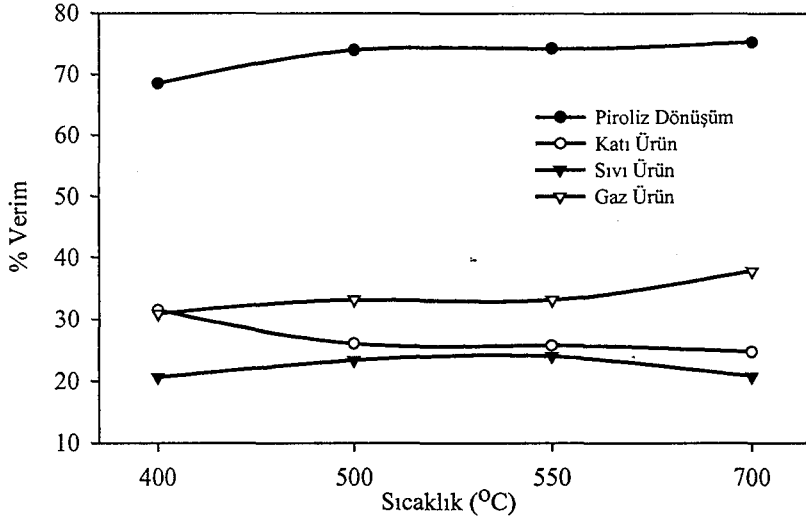
Çizelge 7.4. Düşük ısıtma hızında, farklı piroliz sıcaklıklarında, statik ortamdaki piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı: 7°C/dk Parçacık Boyutu: Ortalama 0,47 mm					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	68,49	31,51	20,64	16,96	30,89
500	73,92	26,08	23,40	17,35	33,18
550	74,19	25,81	24,06	16,96	33,18
700	75,24	24,76	20,84	16,57	37,84

Biyokütle pirolizinde, piroliz sıcaklığı, piroliz reaksiyonlarının yürüyüşünü belirleyen en önemli etkenlerden biridir. Genel olarak, biyokütle pirolizi yaklaşık 350°C'de başlar ve 700°C'a kadar devam eder. Sıvı ürün verimi açısından bakıldığında, piroliz sıcaklığının 500-600°C aralığında en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmektedir. Bu açıdan çalışmalar öncelikle 400-700°C piroliz sıcaklığı aralığında yürütülmüş ve sonuçlar irdelenmiştir.

Ayrıca, piroliz işleminde ısıtma hızı, pirolizde ısı ve kütle transfer hızını denetleyen bir diğer etkin parametredir. Geleneksel yavaş piroliz koşulları

içerisinde 7 ve 40°C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında çalışmalar yürütülmüş ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir.



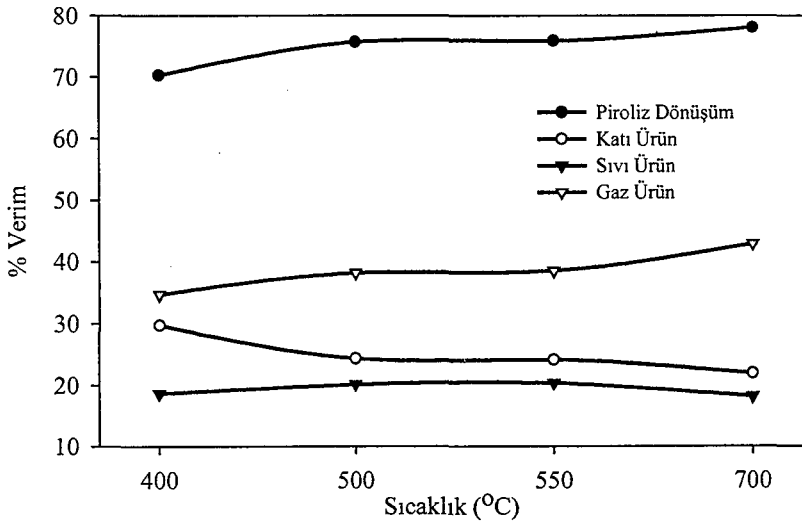
Şekil 7.1. Düşük ısıtma hızında, statik ortam pirolizinde, sıcaklığın piroliz ürün verimlerine etkisi

Düşük ısıtma hızında gerçekleştirilen deneylerde, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünün arttığı gözlenmiş, 400°C'de %68,49 olan piroliz dönüşümü, 500°C'de %73,92, 550°C'de %74,19 ve 700°C'de ise %75,24 değerine ulaşmıştır. Sıvı ürün verimi, 400°C'de %20,64, 500°C'de %23,40 iken 550°C'de en yüksek değeri olan %24,06 değerine ulaşmış ve 700°C'de ise azalma gözlenerek %20,84 değerini almıştır. 400 °C'de %31,51 olan katı ürün veriminde piroliz sıcaklığının artmasıyla azalma gözlenmiş, 700°C'de ise %24,76 değerine düşmüştür. Piroliz sıcaklığının artmasıyla katı ürün verimindeki düşüş kendini gaz ürün veriminde artış olarak göstermiş, 400°C'de %30,89 olan gaz ürün verimi, 700°C'de %37,84 değerine yükselmiştir. Piroliz sıcaklığındaki artışın su verimine fazla bir etkisi olmadığı gözlenmiş ve oluşan su veriminin %16,57 ile 17,35 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) farklı sıcaklıklardaki statik ortam piroliz deney sonuçları Çizelge 7.5'de ve grafiksel gösterimi Şekil 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.5. Yüksek ısıtma hızında, farklı piroliz sıcaklıklarında, statik ortamdaki piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı: 40°C/dk Parçacık Boyutu: Ortalama 0,47 mm					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	70,28	29,72	18,63	16,96	34,69
500	75,67	24,33	20,14	17,35	38,18
550	75,86	24,14	20,37	16,96	38,53
700	78,04	21,96	18,20	16,96	42,88



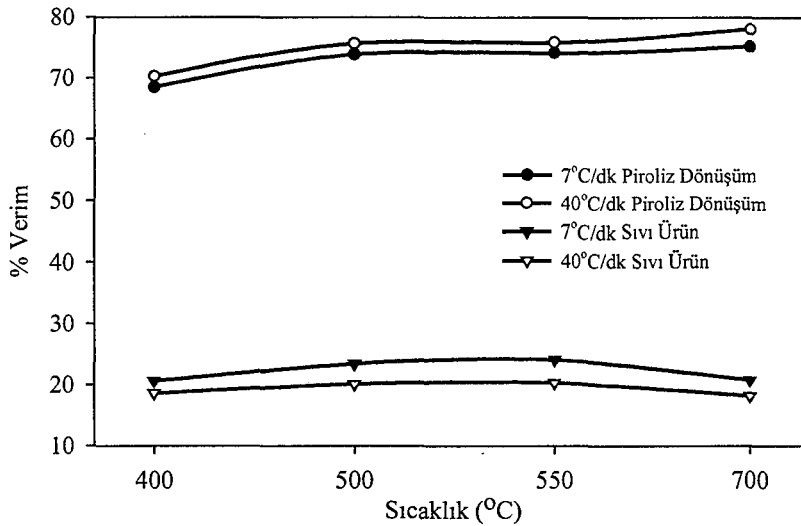
Şekil 7.2. Yüksek ısıtma hızında, statik ortam pirolizinde, sıcaklığın piroliz ürün verimlerine etkisi

Yüksek ısıtma hızında gerçekleştirilen deneylerde, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde artış gözlenmiş, 400°C'de %70,28 olan piroliz dönüşümü, 500°C'de %75,67, 550°C'de %75,86 ve 700°C'de ise %78,04 değerine ulaşmıştır. Sıvı ürün verimi, 400°C'de %18,63, 500°C'de 20,14 iken 550°C'de en yüksek değeri olan %20,37 değerine ulaşmış ve 700°C'de ise azalma gözlenerek %18,20 değerini almıştır. 400 °C'de %29,72 olan katı ürün veriminde piroliz sıcaklığının artmasıyla azalma gözlenmiş 700°C'de %21,96 değerine düşmüştür. Piroliz sıcaklığının artmasıyla katı ürün verimindeki düşüş kendini gaz ürün veriminde artış olarak göstermiş, 400°C'de %34,69 olan gaz ürün verimi, 700°C'de %42,88 değerine yükselmiştir. Piroliz sıcaklığındaki artışın su verimine

fazla bir etkisi olmadığı gözlenmiş ve oluşan su veriminin %16,57 ile 17,35 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Şekil 7.1 ve 7.2'den de görüldüğü gibi, her iki ısıtma hızında da sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümü ve elde edilen gaz ürün verimi artmış, buna bağlı olarak katı ürün verimlerinde azalma gözlenmiştir. Her iki ısıtma hızında da en yüksek sıvı ürün verimi 550°C'de elde edilmiştir. Yüksek ısıtma hızında, düşük ısıtma hızına göre; daha yüksek piroliz dönüşümü ve gaz ürün verimi elde edilirken; sıvı ve katı ürün verimlerinde düşüş gözlenmiştir.

Statik ortam pirolizinde düşük ve yüksek ısıtma hızlarında, piroliz dönüşüm ve sıvı ürün verimlerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 7.3'de görülmektedir.



Şekil 7.3. Farklı ısıtma hızlarında, piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümü ve sıvı ürün verimlerinin değişimi

400°C'de düşük ısıtma hızında piroliz dönüşüm verimi %68,49 iken, yüksek ısıtma hızında artış göstererek %70,28 değerine ulaşmış, 700°C'de düşük ısıtma hızında %75,24 iken, yüksek ısıtma hızında %78,04 olarak belirlenmiştir. Piroliz dönüşüm veriminin sıcaklık ile artmasının yanı sıra, ısıtma hızının artmasıyla da arttığı gözlenmiştir. Her iki ısıtma hızında da en yüksek sıvı ürün veriminin gözlemlendiği 550°C'de, düşük ısıtma hızında sıvı ürün verimi %24,06 iken, yüksek ısıtma hızında azalarak %20,37 değerine düşmüştür. Bu grup

çalışmada en yüksek sıvı ürün verimine 550°C’de düşük ısıtma hızında %24,06 ile ulaşılmıştır. Bu nedenle bundan sonraki sürükleyici gaz ortamında yürütülen deneylere en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 7°C/dk ısıtma hızında devam edilmiştir.

7.2.2. Sürükleyici gaz ortamındaki piroliz çalışmaları

Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak reaktöründe, ortalama parçacık boyutundaki numuneye, düşük (7°C/dk) ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarında ve 25, 50, 100, 200 cm³/dk olmak üzere dört ayrı sürükleyici gaz (N₂) akış hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.6, 7.7, 7.8, 7.9’da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 25 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı: 7°C/dk Parçacık Boyutu: Ortalama 0,47 mm Azot Gazı Akış Hızı: 25 cm ³ /dk					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	68,96	31,04	21,42	17,35	30,19
500	74,08	25,92	25,15	17,35	31,59
550	74,47	25,53	25,46	16,57	32,44
700	77,49	22,51	21,77	16,96	38,77

Çizelge 7.7. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 50 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı: 7°C/dk Parçacık Boyutu: Ortalama 0,47 mm Azot Gazı Akış Hızı: 50 cm ³ /dk					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	69,50	30,50	21,65	17,35	30,50
500	74,62	25,38	25,61	17,35	31,67
550	74,78	25,22	25,73	16,57	32,48
700	77,73	22,27	21,58	16,96	39,19

Çizelge 7.8. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 100 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı: 7°C/dk Parçacık Boyutu: Ortalama 0,47 mm Azot Gazı Akış Hızı: 100 cm ³ /dk					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	69,69	30,31	21,73	17,35	30,62
500	74,78	25,22	26,00	16,96	31,82
550	75,32	24,68	26,19	16,57	32,56
700	77,88	22,12	21,96	16,96	38,96

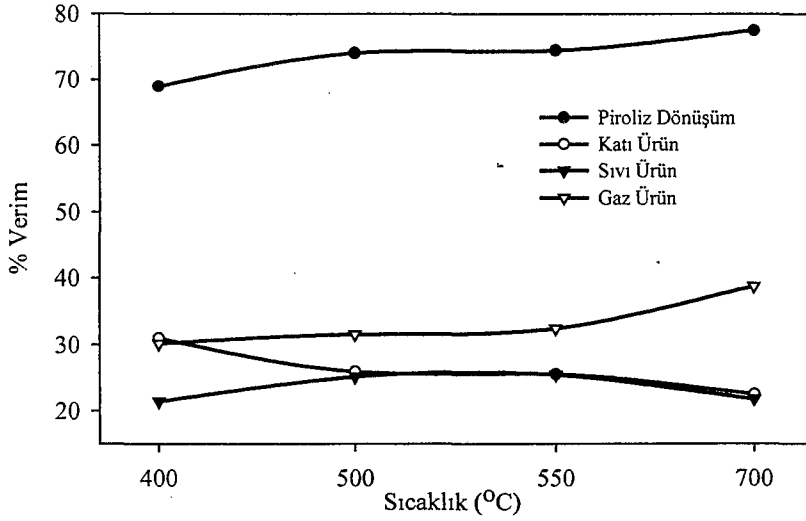
Çizelge 7.9. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 200 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı: 7°C/dk Parçacık Boyutu: Ortalama 0,47 mm Azot Gazı Akış Hızı: 200 cm ³ /dk					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	69,97	30,04	20,72	17,35	31,90
500	75,13	24,87	24,33	17,35	33,45
550	75,55	24,45	24,64	16,96	33,95
700	78,15	21,85	20,68	16,96	40,51

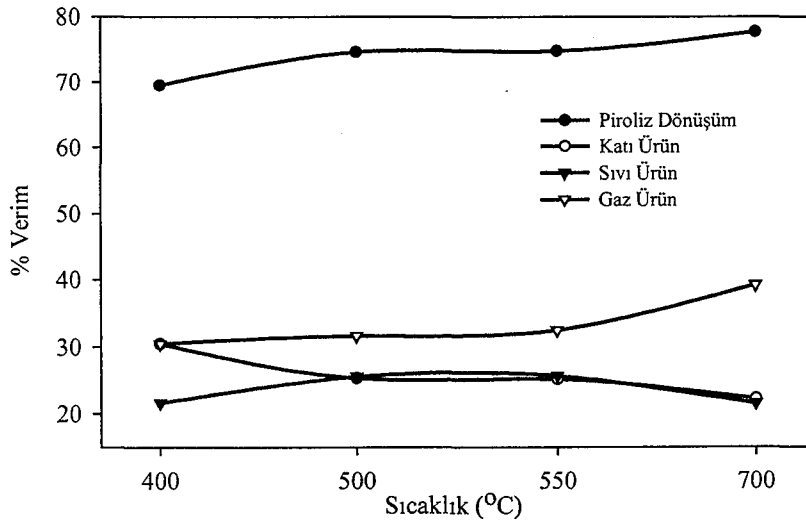
Biyokütle pirolizinde uygun parçacık boyutu için oluşan hidrokarbon buharlarının sıcak ortamdan hemen sürüklenerek uzaklaştırılması ile pirolizde ikincil reaksiyonların oluşumunun önüne geçilmektedir. Bu şekilde sıvı ürün veriminde bir artış sağlanabilmektedir.

550°C piroliz sıcaklığında 25, 50, 100, 200 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan deneylerde sıvı ürün veriminin %24,64 ile %26,19 arasında değiştiği gözlenmiştir. Katı ürün veriminde sürükleyici gaz ortamının çok fazla etkisi görülmemiş, sürükleyici gaz akış hızının 25'den 200 cm³/dk'ya yükselmesiyle %25,53'den %24,45'e düşüş gözlenmiştir. Bu sıcaklıktaki piroliz dönüşümünde ise %74,47'den %75,55'e küçük bir artış görülmüştür. Oluşan su veriminde %16,57 ile %16,96 düzeylerinde sabit kalmıştır. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında, 550°C piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz ürün verimleri Şekil 7.8'te verilmiştir.

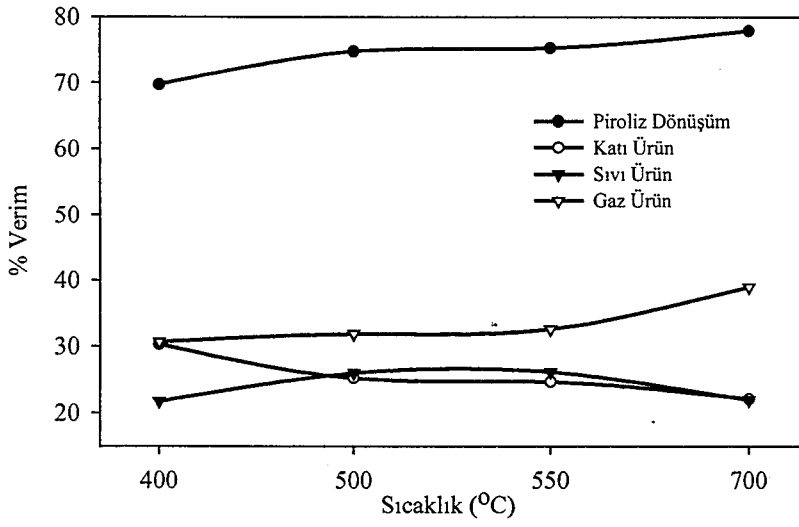
Sürükleyici gaz akış hızının ve piroliz sıcaklığının, piroliz dönüşümü ve ürün verimlerine etkileri Şekil 7.4, 7.5, 7.6 ve 7.7'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



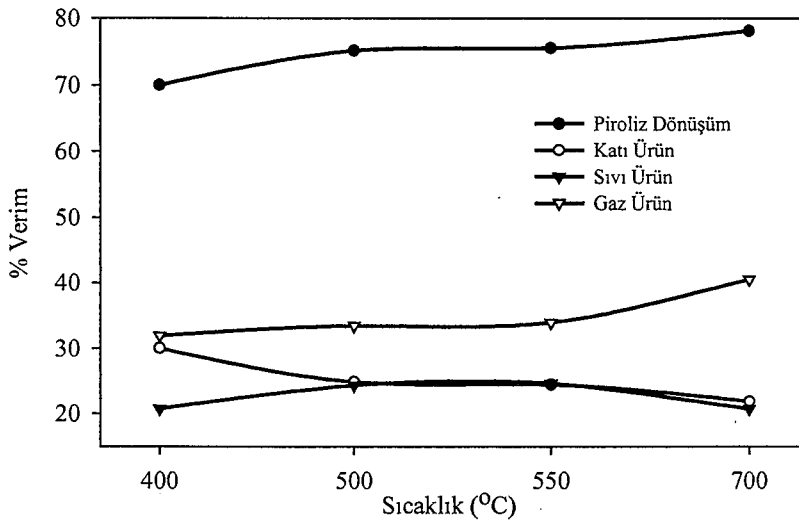
Şekil 7.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 25 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi



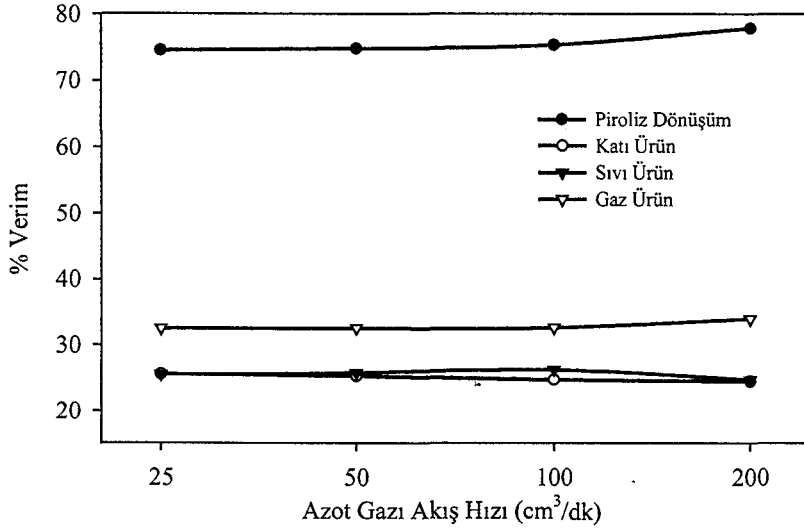
Şekil 7.5. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 50 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi



Şekil 7.6. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 100 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi

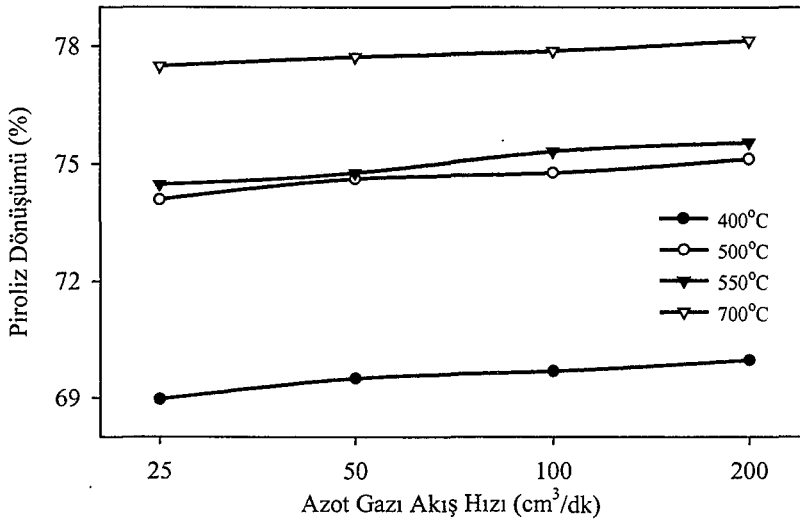


Şekil 7.7. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 200 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi

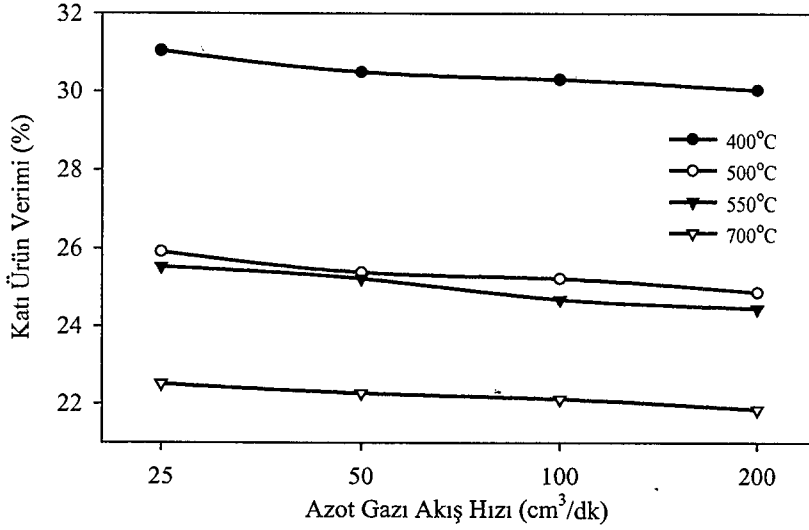


Şekil 7.8. 550 °C piroliz sıcaklığında, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

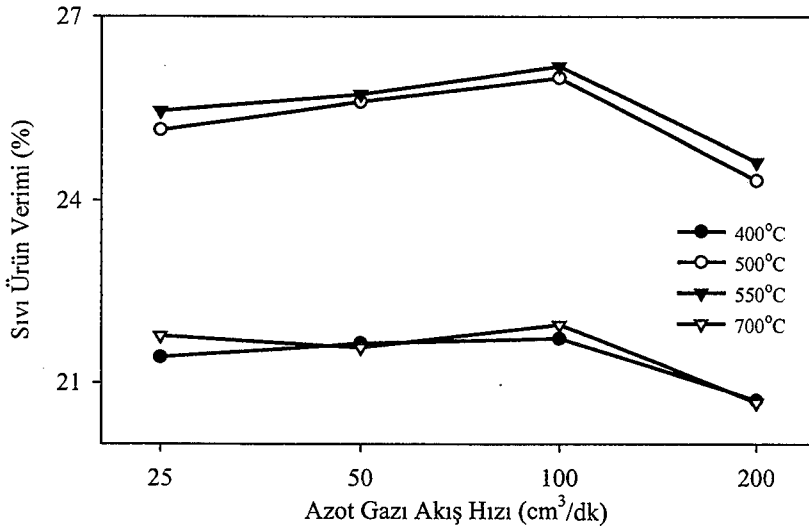
Farklı piroliz sıcaklıkları için, azot gazı akış hızının piroliz dönüşümüne etkisi Şekil 7.9'da, katı ürün verimine etkisi Şekil 7.10'da, sıvı ürün verimine etkisi Şekil 7.11'de ve gaz ürün verimine etkisi ise Şekil 7.12'de verilmiştir.



Şekil 7.9. Piroliz dönüşümünün farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi

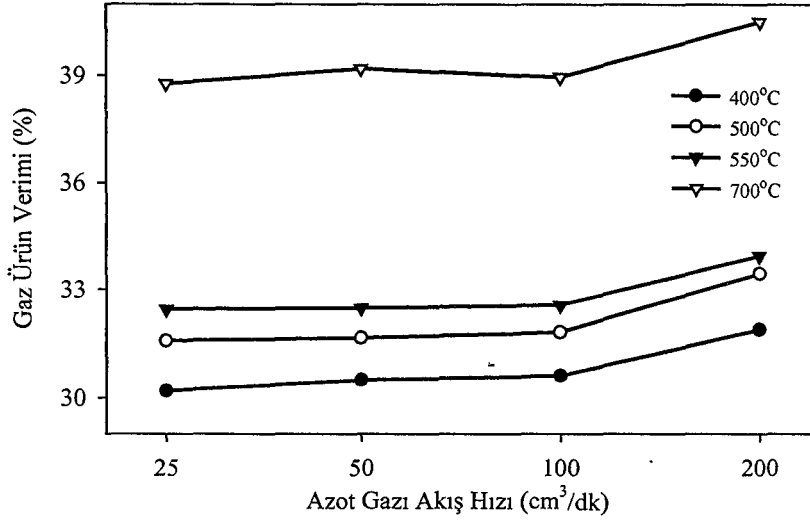


Şekil 7.10. Katı ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi

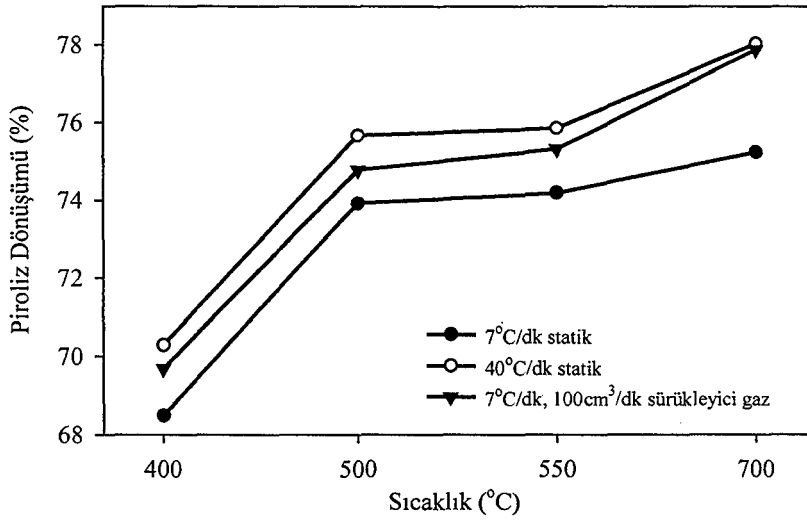


Şekil 7.11. Sıvı ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi

Sürükleyici gaz akış hızı kullanılarak yürütülen deneysel çalışmalarda, en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 100 cm³/dk azot gazı akış hızındaki piroliz dönüşüm verimleri ile düşük ve yüksek ısıtma hızlarındaki piroliz dönüşüm verimlerinin piroliz sıcaklıkları ile değişimi Şekil 7.13'de ve sıvı ürün verimlerine piroliz sıcaklıklarının etkileri ise Şekil 7.14'de gösterilmiştir.

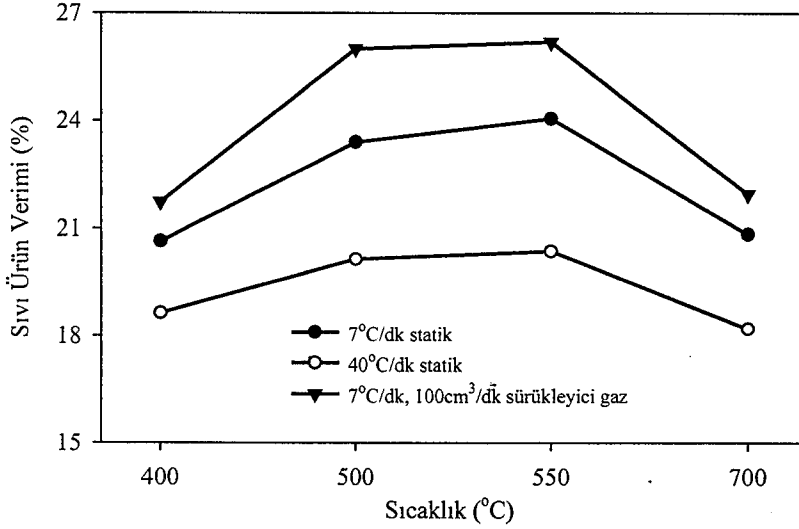


Şekil 7.12. Gaz ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi



Şekil 7.13. Farklı piroliz ortamlarında, piroliz sıcaklığının piroliz dönüşüm verimlerine etkisi

Şekil 7.13'de piroliz dönüşüm verimi sürükleyici gaz kullanımı ve ısıtma hızının artması ile arttığı gözlenmiştir. Şekil 7.14'den de görüldüğü gibi en yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığında 7°C/dk (düşük) ısıtma hızı ve 100 cm³/dk akış hızındaki sürükleyici gaz ortamında ulaşılmıştır.



Şekil 7.14. Farklı piroliz ortamlarında, piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimlerine etkisi

7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi

Yapılan deneysel çalışmada, piroliz deneylerinin sonunda, düşük ısıtma hızındaki (7°C/dk) statik ortamda ve 100cm³/dk akış hızındaki sürükleyici gaz ortamında elde edilen sıvı ürünler kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Bu bölümde piroliz sıvı ürününe uygulanan yöntemler ve sonuçları verilmiştir.

7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Euphorbia macroclada pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Hammaddenin H/C oranı 1,50 iken, *Euphorbia macroclada* piroliz sıvı ürünlerinin H/C oranları statik ortamda 1,54 ve sürükleyici gaz ortamında 1,52 bulunmuş olup, H/C oranı 1,2-2,1 arasında olan ham petrol ile büyük benzerlik göstermektedir. Hammaddenin C oranı %46,3 iken, piroliz sıvı ürününün C oranı statik ortam için %71,6'ya, sürükleyici gaz ortamı için %68,2'ye yükselmiştir. Hammaddenin O oranı %46,1 iken, statik ortamdaki piroliz sıvı ürününün O oranı %17,6'ya, sürükleyici gaz ortamı için ise %21,4'e düşmüştür. Sıvı yakıtların

üretiminde yakıtın, yüksek oksijen içeriğine sahip olması istenmeyen bir özellik olduğundan, bu düşüş *Euphorbia macroclada*'nın sıvı yakıt kaynağı olarak değerlendirilmesi bakımından oldukça kayda değerdir.

Çizelge 7.10. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	% Ağırlık	
	Statik ortam	Sürükleyici gaz ortamı
C	71,6	68,2
H	9,2	8,6
N	1,6	1,8
O	17,6	21,4
H/C	1,542	1,515
O/C	0,184	0,235
Molar gösterim	$CH_{1,542}N_{0,019}O_{0,184}$	$CH_{1,515}N_{0,023}O_{0,235}$

7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ısı değer sonuçları

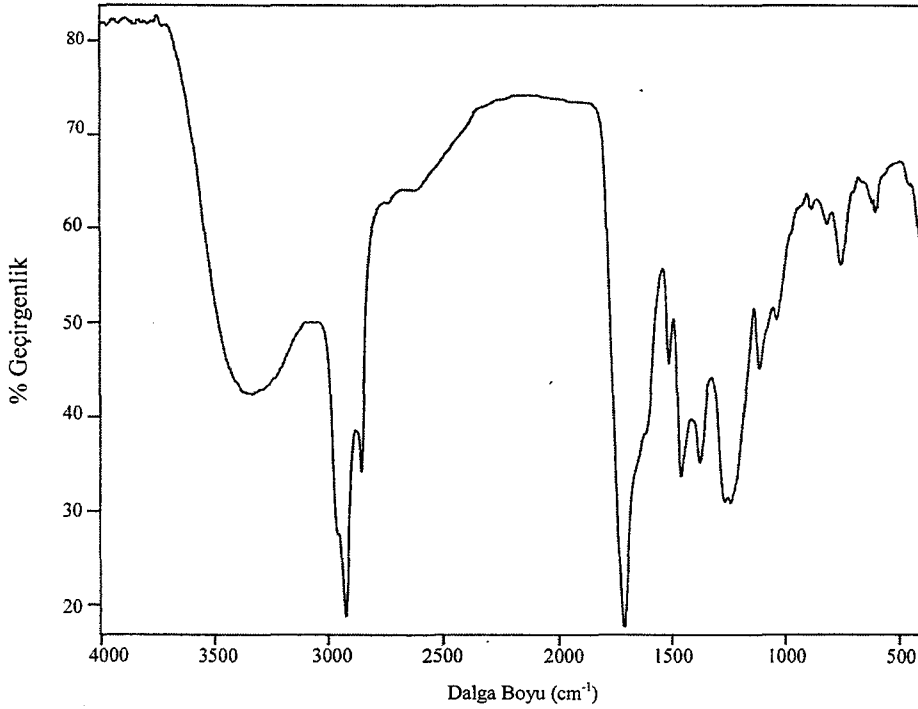
Euphorbia macroclada'nın statik ve sürükleyici gaz ortamındaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ısı değer sonuçları Çizelge 7.11'de verilmiştir. Hammaddenin ısı değeri 15,89 MJ/kg iken, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri petrol fraksiyonları ile çok benzer olup statik ortam pirolizi için 34,47 MJ/kg, sürükleyici gaz ortamı için ise 31,81 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.11. *Euphorbia macroclada*'nın statik ortam pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ısı değer sonuçları

Piroliz ürünü	Isıl değer (MJ/kg)	
	Statik ortam	Sürükleyici gaz ortamı
Sıvı ürün	34,472	31,814

7.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları

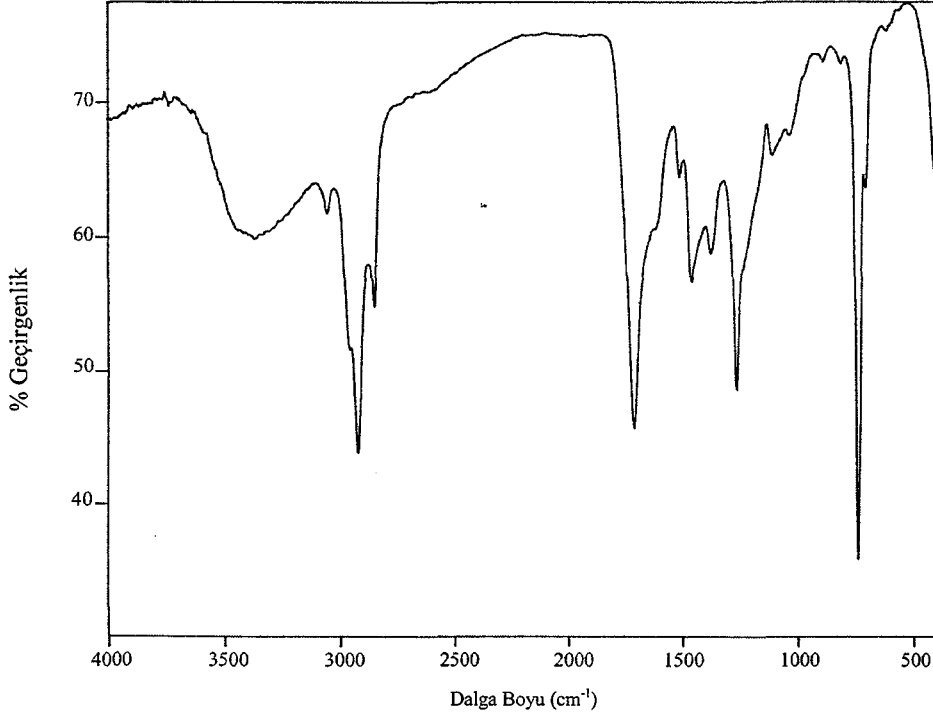
Euphorbia macroclada pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin statik ortam ve sürükleyici gaz ortamındaki FTIR spektrumları arasında bir benzerlik olduğu tespit edilmiştir. Piroliz sıvı ürünlerinin statik ortamdaki FTIR spektrumları Şekil 7.15 ve sürükleyici gaz ortamındaki FTIR spektrumları ise Şekil 7.16'da verilmiştir.



Şekil 7.15. Piroliz sıvı ürünlerinin statik ortamdaki FTIR spektrumu

Sıvı ürünlerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3200-3400 cm^{-1} dolaylarında O-H gerilim titreşimi gözlenmiştir. Bu bant fenol, alkol ve asidik yapının var olduğunu göstermektedir. 2992 cm^{-1} 'deki bant, aromatik halkanın C-H gerilim titreşimidir. 2800-3000 cm^{-1} 'de, alifatik CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1706-1715 cm^{-1} arasında, ketonun karbonil titreşim bantları, ayrıca 1575-1675 cm^{-1} 'de, alken (C=C) gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. 1460 cm^{-1} 'de, alifatik CHs gruplarının C-H titreşim bantları, 1450-1465 cm^{-1} 'de, alifatik CH_2 gruplarının bükülme titreşim bantı, 1379-1389 cm^{-1} arasında, alifatik

CHs gruplarının C-H titreşim bantları, 1240 cm^{-1} 'de, O-H bükülme titreşim bantları, 1110- 1160 cm^{-1} arasında ketonun karbonil bükülme titreşim bantları, 1034 cm^{-1} 'de, C-H bükülme titreşim bantları gözlenmiştir.

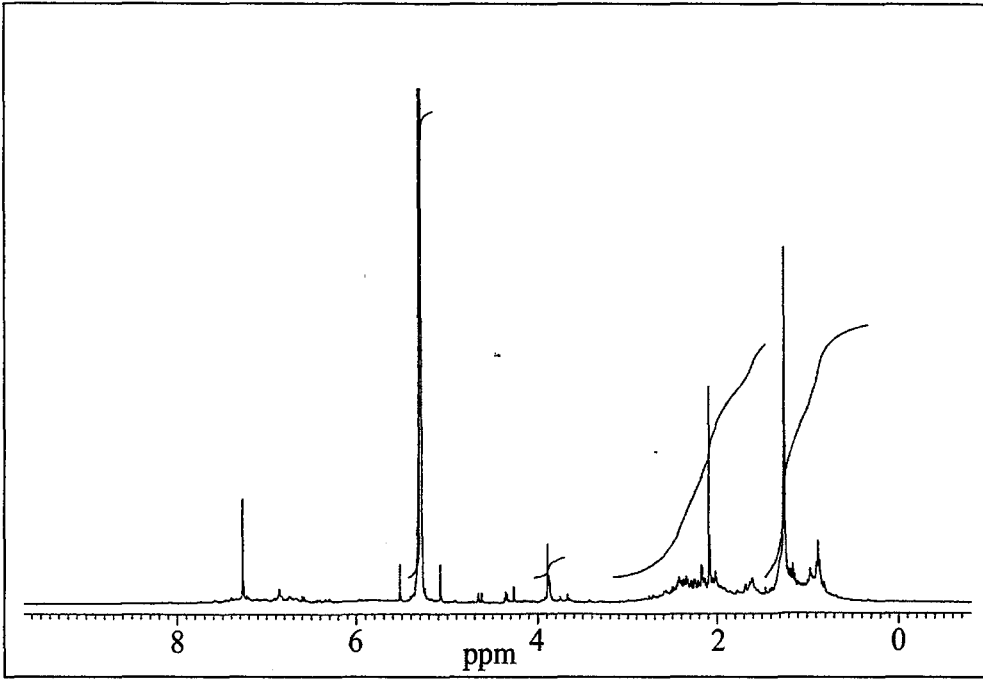


Şekil 7.16. Piroliz sıvı ürünlerinin sürükleyici gaz ortamındaki FTIR spektrumu

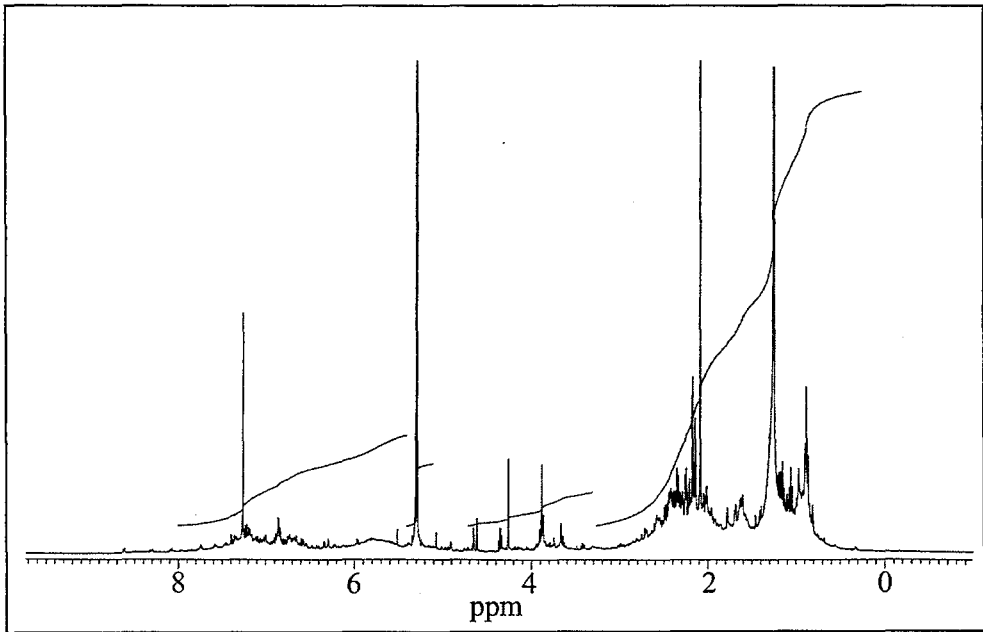
7.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Euphorbia macroclada'nın pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin statik ortam $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 7.17 ve sürükleyici gaz ortamındaki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu 7.18'de verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin % miktarları ve kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 7.12'de verilmiştir. Sürükleyici gaz ortamında yapılan deneylerde aromatik yapının ve oksijene bağlı alifatiklerin yaklaşık iki kat arttıkları görülmektedir.



Şekil 7.17. Piroliz sıvı ürününün statik ortam ^1H -NMR spektrumu



Şekil 7.18. Piroliz sıvı ürününün sürükleyici gaz ortamı ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 7.12. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spekturumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Sıvı ürün	
		Statik Ortam (%)	Sürükleyici Gaz ortamı (%)
Aromatik	6,5-9,0	7,0	14,1
Fenolik (-OH) ya da olefinik	5,0-6,5	44,3	13,5
Halka birleştiren metilen (Ar-CH ₂ -Ar)	3,3-4,5	2,0	5,2
Aromatik halkaya α konumunda CH ₃ ,CH ve CH _α	2,0-3,3	14,4	25,4
Aromatik halkaya β konumunda CH ₂ ,CH _β	1,6-2,0	8,0	8,2
Diğer aromatik Halkaya β konumundaki protonlar	1,0-1,6	14,8	23,9
Aromatik halkaya γ konumunda CH ₃	0,5-1,0	9,5	9,7

7.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Euphorbia macroclada'nın pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürünlerine sütun kromatografisi Bölüm 3.3.5'de verildiği şekilde uygulanmıştır. Sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 7.13'de verilmiştir. Piroliz yağı, %58 n-pentanda çözünebilen bileşikleri ve %42 asfaltenleri içermektedir. Statik ortamda n-pentanda çözünenlerin verimi önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında daha yüksektir. Gerçel'in *Euphorbia rigida* ile yaptığı çalışmada [165] n-pentanda çözünenler %56, n-pentan verimi %18,74, toluen verimi %23,19, metanol verimi ise %58,07 olarak verilmiştir.

Çizelge 7.13 Piroliz sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı ürün	%Verim				
	Pentanda çözünenler	Pentanda çözünmeyenler	n-pentan fraksiyonu	Toluen fraksiyonu	Metanol fraksiyonu
Statik ortam	58	42	29	34	37
Azot gazı ortamı	55	45	26	33	40

7.3.5.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmış olan *Euphorbia macroclada*'nın elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri, Çizelge 7.14, 7.15 ve 7.16 de verilmiştir. n-pentan alt fraksiyonunun H/C oranı petrol ürünleri ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 7.14. *Euphorbia macroclada*'nın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri

Bileşen	% Ağırlık	
	Statik Ortam	Sürükleyici Gaz Ortamı
C	81,6	80,4
H	12,1	12,8
N	---	---
* O	6,3	6,8
H/C	1,779	1,910
O/C	0,058	0,063
Molar gösterim	$CH_{1,779}O_{0,058}$	$CH_{1,910}O_{0,063}$
Isıl değer (MJ/kg)	43,926	44,440

* Farktan

Çizelge 7.15. *Euphorbia macroclada*'nın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen toluen alt fraksiyonlarının elementel analizleri ve molar gösterimleri

Bileşen	% Ağırlık	
	Statik Ortam	Sürükleyici Gaz Ortamı
C	80,1	79,7
H	9,4	9,1
N	0,6	0,8
* O	10,5	10,4
H/C	1,408	1,370
O/C	0,098	0,098
Molar gösterim	$CH_{1,408}N_{0,006}O_{0,098}$	$CH_{1,370}N_{0,009}O_{0,098}$

* Farktan

Çizelge 7.16. *Euphorbia macroclada*'nın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen metanol alt fraksiyonlarının elementel analizleri ve molar gösterimleri

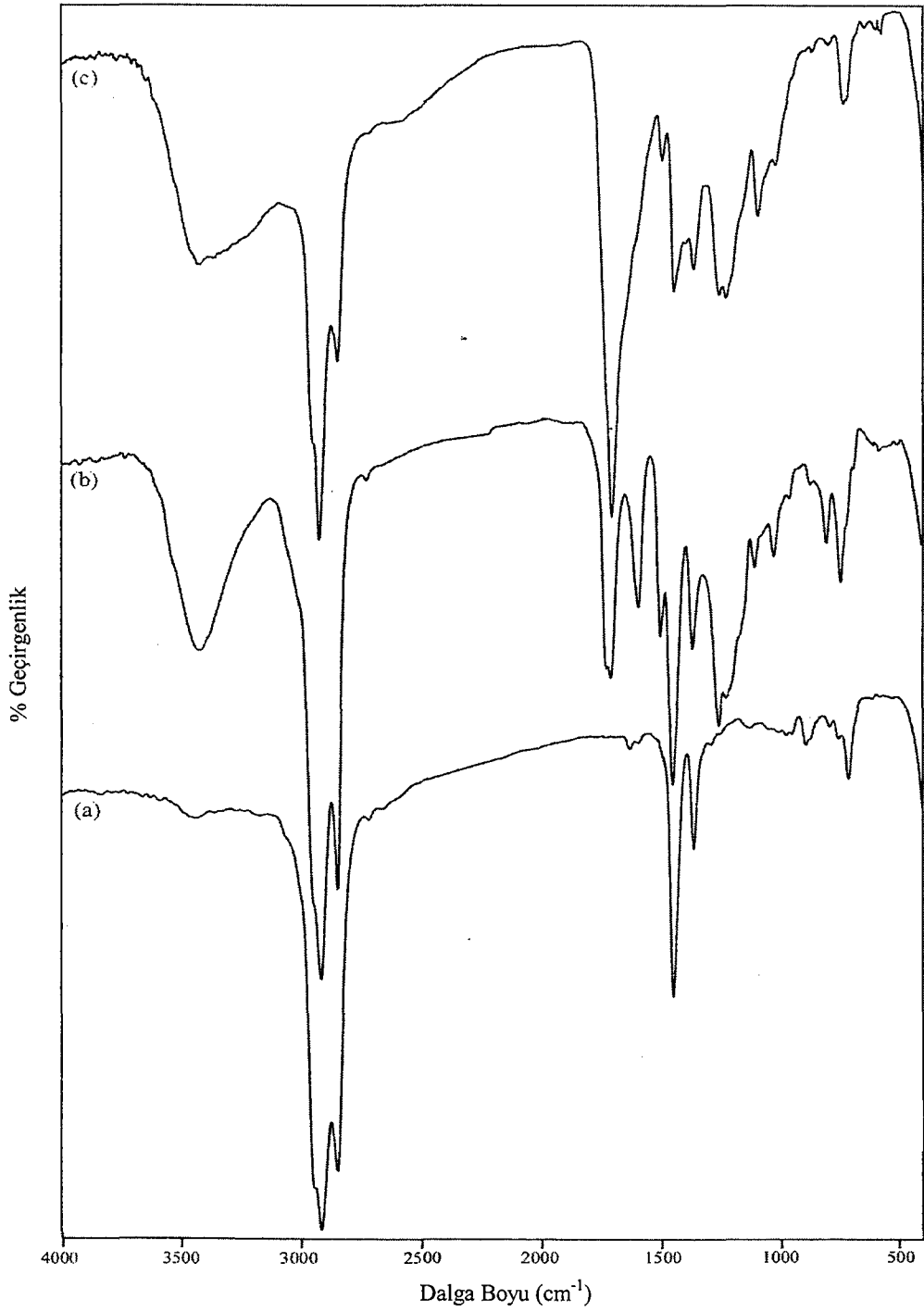
Bileşen	% Ağırlık	
	Statik Ortam	Sürükleyici Gaz Ortamı
C	67,3	69,3
H	7,6	7,4
N	2,1	1,9
* O	25,1	21,4
H/C	1,355	1,281
O/C	0,280	0,232
Molar gösterim	$CH_{1,355}N_{0,027}O_{0,280}$	$CH_{1,281}N_{0,024}O_{0,232}$

* Farktan

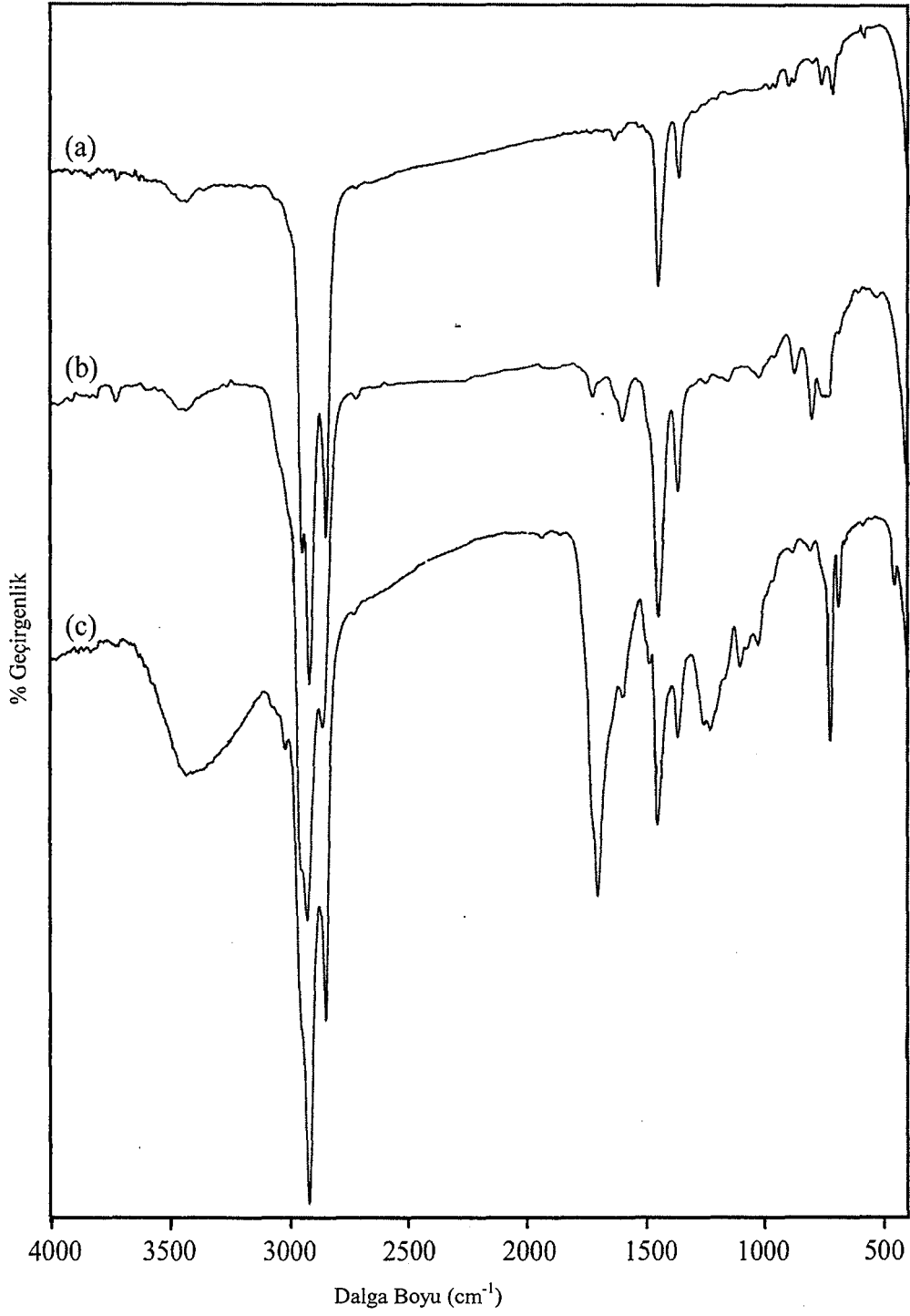
7.3.5.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, statik ortam için Şekil 7.19'da, sürükleyici gaz ortamı için Şekil 7.20'de verilmiştir.

Sıvı üründe görülen OH gruplarının, n-pentan fraksiyonunda önemli miktarda azaldığı görülmekte fakat tamamen giderilememektedir. Bunu elementel analiz sonuçlarının da desteklediği görülmüştür.



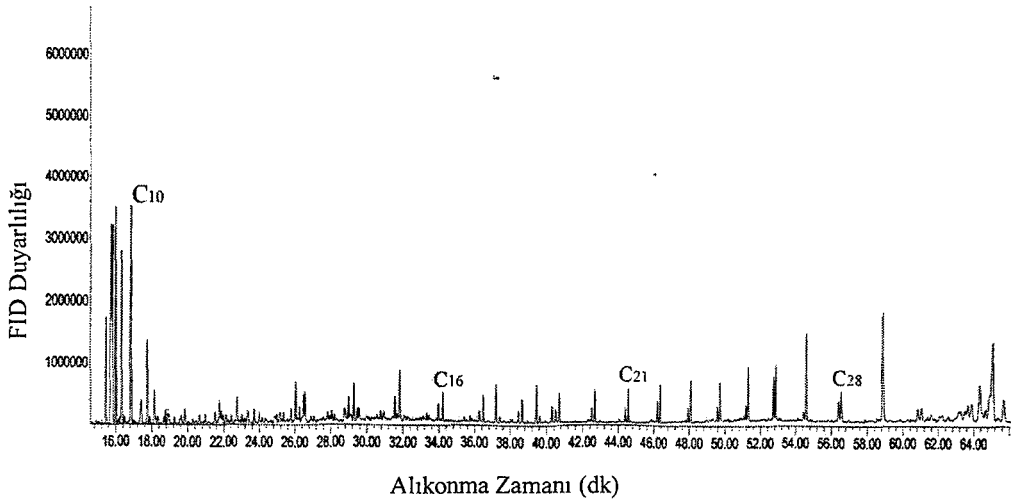
Şekil 7.19. Statik ortam piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları (a) n-pentan, (b) toluen, (c) metanol



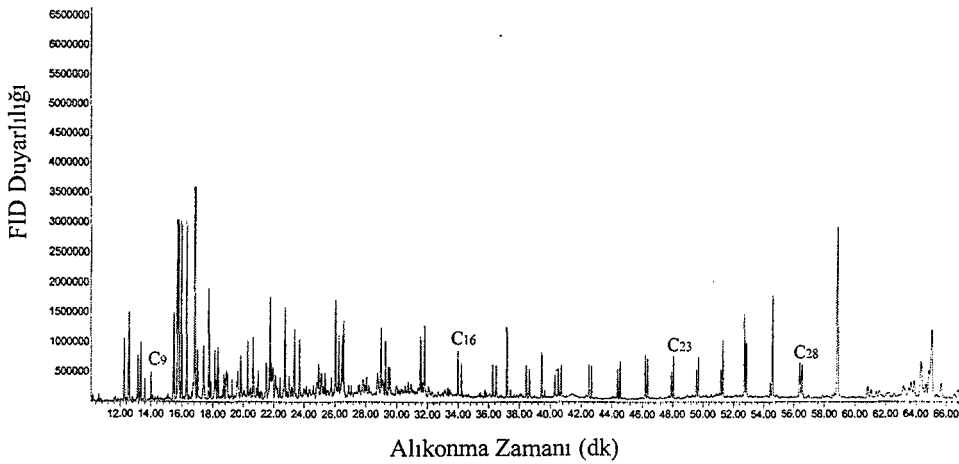
Şekil 7.20. Sürükleyici gaz ortamı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları (a) n-pentan, (b) toluen, (c) metanol

7.3.5.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS

Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi / kütle spektrofotometresi statik ortam için Şekil 7.21’de, sürükleyici gaz ortamı için Şekil 7.22’de verilmiştir.



Şekil 7.21. Statik ortam piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi / kütle spektrofotometresi



Şekil 7.22. Sürükleyici gaz ortamı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi / kütle spektrofotometresi

n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi/kütle spektrometre sonuçları karbon dağılımının C₉ ile C₃₁ arasında olduğunu göstermektedir. Bu karbon dağılımı dizel yakıtlar ile büyük benzerlik göstermektedir.

7.3.6. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi ve ısı değeri

Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi, molar gösterimleri ve ısı değeri sonuçları Çizelge 7.17 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.17. *Euphorbia macroclada*'nın pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri

Bileşen	% Ağırlık	
	Statik Ortam	Sürükleyici Gaz Ortamı
C	79,5	75,2
H	2,4	2,24
N	1,5	3,41
* O	16,6	19,15
H/C	0,362	0,357
O/C	0,157	0,191
Molar gösterim	CH _{0,362} N _{0,019} O _{0,157}	CH _{0,357} N _{0,045} O _{0,191}
Isıl değer (MJ/kg)	27,505	25,539

8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye’de de sanayinin gelişmesi , nüfusun ve şehir yerleşiminin artması ve insanların teknolojiye her geçen gün daha bağımlı hale gelmeleri enerjiye olan gereksinimi arttırmaktadır. Birincil enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve çevresel etkileri dikkate alınarak, araştırmacılar yeni enerji kaynakları bulmaya yönelmişlerdir.

Çevreyi kirletmeyen, kolay bulunabilen, kimyasal madde ve özellikle taşınabilir yakıt üretimi için uygun olan, yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkelerde uygulama alanı en geniş olanı biyokütledir. Fotosentez yoluyla bitkiler tarafından üretilen, yenilenebilen ve fosil kökenli olmayan, biyokütle olarak adlandırılan organik maddelerin yapısal özelliklerinin oldukça büyük farklılıklar göstermesi nedeni ile, biyokütle pirolizinde, pirolizi etkileyen faktörler incelenmeli ve yüksek verim elde edilmesi için en uygun koşullar araştırılmalıdır.

Yapılan bu çalışmada, *Euphorbiaceae* familyasına ait bir bitki olan, ülkemizde kıraç arazilerde bolca yetişen ve hiç bir şekilde değerlendirilemeyen *Euphorbia macroclada* alternatif enerji kaynağı olarak incelenmek üzere seçilmiştir. Piroliz yöntemi ile ham petrol eşdeğeri yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilen sıvı ürün elde edilmesi amaçlanmış ve biyokütle pirolizinde yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmesi için pirolize etken parametreler araştırılmıştır.

Euphorbia macroclada’nın içerdiği nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz, protein miktarı belirlenmiş, elementel analizi yapılarak örneğin elementel bileşimi saptanmıştır. Daha sonra, 0,47mm ortalama parçacık boyutundaki örneğe sabit yataklı Heinze reaktörde statik ve sürükleyici gaz (N₂) ortamlarında, piroliz işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri belirlenerek, en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Öncelikle, statik ortamda ısıtma hızının etkisini incelemek amacıyla, düşük (7°C/dk) ve yüksek (40°C/dk) ısıtma hızlarında, farklı piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 550, 700°C) deneyler yapılmıştır. Bu grup deneylerde piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi

incelenmiştir. Her iki ısıtma hızında da sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümü ve elde edilen gaz ürün verimi artmış, buna bağlı olarak katı ürün verimlerinde azalma gözlenmiştir. Her iki ısıtma hızında da en yüksek sıvı ürün veriminin gözlendiği 550°C'de, düşük ısıtma hızında sıvı ürün verimi %24,06 iken, yüksek ısıtma hızında azalarak %20,37 değerine düşmüştür. En yüksek katı ürün verimi olan %31,51 7°C/dk ısıtma hızında, 400°C sıcaklıkta, en yüksek gaz ürün verimi olan %42,88 40°C/dk ısıtma hızında, 700°C sıcaklıkta ve en yüksek piroliz dönüşüm verimi olan %78,04 40°C/dk ısıtma hızında, 700°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Statik ortamda yürütülen çalışmalarda, en yüksek sıvı ürün verimine 550°C'de düşük ısıtma hızında %24,06 ile ulaşılmıştır. Bu nedenle, sürükleyici gaz ortamında yürütülen deneylere en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 7°C/dk ısıtma hızında, farklı sürükleyici gaz akış hızları (25, 50, 100, 200 cm³/dk) uygulanarak devam edilmiştir.

Sürükleyici gaz ortamında 7°C/dk ısıtma hızında yürütülen çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimi olan %26,19, 550°C sıcaklıkta, 100cm³/dk sürükleyici gaz akış hızı ortamında, en yüksek katı ürün verimi olan %31,04 400°C sıcaklık ve 100cm³/dk sürükleyici gaz akış hızı ortamında, en yüksek gaz ürün verimi olan %40,51 700°C sıcaklıkta ve, 200cm³/dk sürükleyici gaz akış hızı ortamında ve en yüksek piroliz dönüşüm verimi olan %78,15 700°C sıcaklıkta ve, 200cm³/dk sürükleyici gaz akış hızı ortamında elde edilmiştir.

Tüm çalışmalar süresince oluşan su verimi %16,57 ile %17,35 arasında kalmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi olan %26,19'un elde edildiği 7°C/dk ısıtma hızında, 550°C sıcaklıkta, 100cm³/dk sürükleyici gaz akış hızı ortamında piroliz dönüşümü %75,32, katı ürün verimi %24,68, gaz ürün verimi %32,56, oluşan su verimi %16,57 olarak gözlenmiştir.

Piroliz dönüşüm veriminin sürükleyici gaz kullanımı ve ısıtma hızının artması ile arttığı gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığında 7°C/dk (düşük) ısıtma hızı ve 100 cm³/dk akış hızındaki sürükleyici gaz ortamında ulaşılmıştır. Isıtma hızı ve sıcaklık sabit iken sürükleyici gaz akış hızının artmasıyla sıvı ürün veriminde artış gözlenmiştir.

Önemli piroliz parametrelerinden olan piroliz sıcaklığı arttıkça, sıvı ürün verimi artmış, 550°C sıcaklıkta en yüksek seviyesine ulaştıktan sonra azalma

gözenmiştir. 400°C'de düşük sıcaklık pirolizlerinde sıvı ürün veriminin %20 civarında kalması ve aynı zamanda sürükleyici gaz akış hızının artırılmasıyla sıvı ürün veriminde bir artış görülemediği, bu piroliz sıcaklığında henüz piroliz reaksiyonlarının tamamlanmadığını göstermektedir. Piroliz sıcaklığının 500-550°C'ye yükseltilmesi ile piroliz reaksiyonları tamamen gelişmekte ve sürükleyici gaz akış hızının oluşan buharları sıcak reaksiyon ortamından hızla uzaklaştırmasıyla kütle aktarım sınırlamaları ortadan kaldırılmakta ve ikincil reaksiyonların oluşumu minimuma indirilerek sıvı ürün veriminde yaklaşık %9'luk bir artış sağlanmaktadır.

Yüksek sıcaklık pirolizinde (700°C) ise yine sürükleyici gaz akış hızının etkisi, bu sıcaklıkta düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin gaz fazına geçmesiyle oluşan ikincil reaksiyonlarla açıklanabilir.

Yapılan deneysel çalışmada, piroliz deneylerinin sonunda, düşük ısıtma hızındaki (7°C/dk) statik ortamda ve 100cm³/dk akış hızındaki sürükleyici gaz ortamında elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış, ısıl değerleri belirlenmiş, FTIR ve ¹H-NMR spektrumları alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmışlar ve bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Ayrıca n-pentan ve toluen eluatlarının gaz kromatografisi/ kütle spektrofotometreleri alınmıştır.

Elementel analiz sonuçlarına göre, hammaddenin H/C oranı 1,50 iken, *Euphorbia macroclada* piroliz sıvı ürünlerinin H/C oranları statik ortamda 1,54 ve sürükleyici gaz ortamında 1,52 bulunmuş olup, H/C oranı 1,2-2,1 arasında olan ham petrol ile büyük benzerlik göstermektedir. Hammaddenin C oranı %46,3 iken, piroliz sıvı ürününün C oranı statik ortam için %71,6'ya, sürükleyici gaz ortamı için %68,2'ye yükselmiştir. Hammaddenin O oranı %46,1 iken, statik ortamdaki piroliz sıvı ürününün O oranı %17,6'ya, sürükleyici gaz ortamı için ise %21,4'e düşmüştür. Sıvı yakıtların üretiminde yakıtın, yüksek oksijen içeriğine sahip olması istenmeyen bir özellik olduğundan, bu düşüş *Euphorbia macroclada*'nın sıvı yakıt kaynağı olarak değerlendirilmesi bakımından oldukça kayda değerdir.

Hammaddenin ısı değeri 15,89 MJ/kg iken, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri petrol fraksiyonları ile çok benzer olup statik ortam pirolizi için 34,47 MJ/kg, sürükleyici gaz ortamı için ise 31,81 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Euphorbia macroclada pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin statik ortam ve sürükleyici gaz ortamındaki FTIR spektrumları arasında bir benzerlik olduğu tespit edilmiştir.

Euphorbia macroclada'nın pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin statik ortam ve sürükleyici gaz ortamındaki ¹H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin % miktarları ve kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Sürükleyici gaz ortamında yapılan deneylerde aromatik yapının ve oksijene bağlı alifatiklerin yaklaşık iki kat arttıkları belirlenmiştir.

Euphorbia macroclada'nın pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin statik ortam için %58, sürükleyici gaz ortamı için %55 n-pentanda çözünebilen bileşikler; statik ortam için %42, sürükleyici gaz ortamı için %45 asfaltleri içerdiği saptanmıştır. Pentanda çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucu alifatikler, aromatikler ve polar bileşikler olarak fraksiyonlara ayrılmıştır. n-pentan alt fraksiyonlarının verimleri statik ortam için %29, sürükleyici gaz ortamı için %26 olup, statik ortam için n-pentan alt fraksiyonunun sürükleyici gaz ortamındaki göre daha fazla alifatik hidrokarbon içerdiği belirlenmiştir. Statik ortam için %34, sürükleyici gaz ortamı için %33 olan toluen yani aromatik alt fraksiyonlarının verimleri yaklaşık aynı tespit edilmiştir. Metanol alt fraksiyonu verimleri ise, statik ortam için %37, sürükleyici gaz ortamı için %40 olarak bulunmuştur. *Euphorbia macroclada* bünyesinde bulunan azotun apolar fraksiyonda bulunmayıp polar ve aromatik fraksiyonda ve büyük ölçüde katı üründe yer alması da umut verici bir gelişmedir.

Sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmasından elde edilen n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyonlarının elementel analizleri ve molar gösterimleri verilmiştir. n-pentan alt fraksiyonunun H/C oranı petrol ürünleri ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, statik ortam ve sürükleyici gaz ortamı için incelendiğinde, sıvı üründe görülen OH gruplarının,

n-pentan fraksiyonunda önemli miktarda azaldığı görülmüş fakat tamamen giderilememiştir. Bunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir.

Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının statik ortam ve sürükleyici gaz ortamı için verilen gaz kromatografisi / kütle spektrofotometresi sonuçlarından karbon dağılımının C₉ ile C₃₁ arasında olduğu belirlenmiştir. Bu karbon dağılımı dizel yakıtlar ile büyük benzerlik göstermektedir.

Genel olarak, *Euphorbia macroclada* pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün sentetik yakıt olarak kullanılabilmesi ortaya konulmuştur. Böylece, *Euphorbia macroclada*'nın bol ve kıraç arazilerde kendiliğinden yetişiyor olması, dışa bağımlılığının bulunmaması, uygulanan piroliz yönteminin oldukça kolay uygulanabilir bir yöntem olması, günümüzde büyük önem taşıyan enerji sorununa alternatif oluşturacağı düşünülebilir.

Euphorbia macroclada'nın biyokütle pirolizinde maliyetin belirlenmesi ve endüstriye uygulanabilmesi amacıyla daha sonraki çalışmalarda pilot ölçekte piroliz işlemleri tasarlanarak uygulanması gerekir. Ayrıca sıvı ürün verimini arttıracak ve n-pentan alt fraksiyonundaki oksijen miktarını sıfıra yaklaştıracak katalizör gibi piroliz parametreleri araştırılmalı ve literatürde yüksek dönüşümlere ulaşılan ultra veya flash piroliz gibi piroliz tekniklerinin uygulanması araştırılmalıdır. Çalışmaların endüstriyel değeri olmayan diğer bitkileri ve atıkları da kapsayacak şekilde genişletilmesi ve ekonomik proseslerin geliştirilmesi ile gelişmekte olan ülkelerde biyokütle kullanımı daha da artacaktır.

Sonuç olarak yapılan çalışmada *Euphorbia macroclada* piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin incelenmesinden umut verici sonuçlar bulunmuştur. Bu bulgulardan hareketle ülkenin enerji sorunu karşısında yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı biyokütle potansiyelinin değerlendirilmesi bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek sürdürülmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] ATAGÜNDÜZ, G., Yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanılabilmesi için yerel ve merkezi politikalar, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, İzmir, IV, 152-166 (1994).
- [2] ACAROĞLU, M. ve ÜLTANIR, Ö., *Türkiye’de biyokütle (biyomas) enerji potansiyeli ve değerlendirilmesi için öneriler*, Türkiye 8. Enerji kongresi Tebliğleri, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, Ankara, 2, 161-171 (2000).
- [3] POLUNIN, O. ve HUXLEY, A., *Euhorbia Myrsinites, Flowers of Meditterian*, Chatto and Windus Ltd., London, 118-119 (1981).
- [4] DEMİRBAŞ, A., *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*, Energy Conversion & Manegement, 42, 1357-1378 (2001).
- [5] MÜEZZİNLİOĞLU, A., *Karbona bağlı nedenlerle iklim değişikliği ve yenilenebilir enerji kaynakları*, Yeksem 2001 Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir, 13- (2001).
- [6] Yenilenebilir Enerji, www.koeri.bound.edu.tr/meteor/enerji (2002).
- [7] NOYAN, Ö.F., *Nükleer güç santrallerine girerken Türkiye’de kamuoyunun bilinçlendirilmesi*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, Cilt 1, Ankara, 427-442 (1997).
- [8] *Yenilenebilir Enerji*, <http://www.koeri.bound.edu.tr/meteor/enerji> (2002).
- [9] KARAYİĞİT, A.İ. ve OKANDAN, E., *Konvansiyonel ve yeni enerji kaynaklan ile enerji tasarrufu*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118 (1990).
- [10] *Ocak-Aralık 2001 Hampetrol İthalatı Türkiye Toplamı*, http://pigmweb.pigm.gov.tr/PDFREPS/2001/rafrp201_web_2001.pdf (2001).
- [11] Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Ankara, 128 (1998).
- [12] ALTAŞ, M., FİKRET, H. ve ÇELEBİ, E., *Enerji İstatistikleri*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Ankara, 1-3 (1995).

- [13] *Türkiye Birincil Enerji Üretimi*, <http://www.enerji.gov.tr/birincilenerjiuretimi.asp> (2003).
- [14] *Türkiye Birincil Enerji Tüketimi*, http://www.enerji.gov.tr/birincilenerji_tuketimi.asp (2003).
- [15] *Hizmet Alanları ile İlgili Ülke Potansiyeli*, <http://www.enerji.gov.tr/potansiyel.asp> (2003).
- [16] TÜCCAR, T., *Türkiye'de enerji sorununun çözümünde rüzgar ve güneş enerjisinin yeri ve önemi*, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir (1997).
- [17] ÜLTANIR, M.Ö., *Enerji Kaynakları*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, İzmir (1994).
- [18] BOCKRIS, J.O.M. ve VEZİROĞLU, T.N., *Solar Hydrogen Energy*, Macdonald Otima, London, 147 (1991).
- [19] ONAY, Ö., *Kolza yağlı tohumunun yavaş, hızlı ve hidrojen pirolizi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir, Türkiye, 14-15, 37-38 (2001).
- [20] ÜLTANIR M.Ö., *Enerji Raporu 21. Yüzyıla Girerken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi*, TÜSİAD, Yayın No:T/98-12/239, 77-80 (1998).
- [21] *Güneş Işınımı*, <http://www.eie.gov.tr/turkce/gunes/gunesisanim.html> (2003).
- [22] GODFREY, B., *Renewable Energy Power for a Sustainable Future*, Oxford (1996).
- [23] *Güneş Enerjisi*, <http://www.eie.gov.tr/turkce/gunes/gunes.html> (2003).
- [24] T.C. ENERJİ VE TABİİ KAYNAKLAR BAKANLIĞI, "Genel enerji planlaması" çalışmalarının ilk sonuçları, Türkiye 5. Enerji Kongresi , Ankara (1990).
- [25] *Enerji teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu-Güneş Enerjisi*, <http://www.tubitak.gov.tr/platform/enerji> (2001).
- [26] TÜRKSOY, F., *Rüzgâr enerjisi: Dünyadaki yeri ve Türkiye için önemi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, 1, İzmir, 433-444 (1994).

- [27] ALTAŞ, M., FİKRET, H. ve ÇELEBİ E., *Türkiye enerji sektörünün gelişimi ve arz talep projeksiyonları (1970-2010)*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, 213 (1994).
- [28] KOÇAK, A., *Türkiye’de jeotermal enerji aramaları ve potansiyeli*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliği, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, 2, Ankara, 109-123 (2000).
- [29] OTHMER, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons Inc., 11, New York, 995 (1980).
- [30] *Hydrogen Energy Topics*, www.eren.doe.gov.tr/hydrogen (2002).
- [31] BOYLA, M. ve ÇETİNLİK, M., *Hidrojen enerjisi ve pratik uygulamaları*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, İzmir (1986).
- [32] DPT, *Sınai Gazlar*, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT, No:2446, Ankara (1996).
- [33] *Karadeniz Geleceğin Enerji Merkezi*, www.superonline.com/articles, Anadolu Ajansı, (1998).
- [34] ENERJİ VE TABİİ KAYNAKLAR BAKANLIĞI, *Alt komisyon raporları I ve II*, Türkiye 1. Enerji Şurası, İstanbul (1998).
- [35] UYAREL, A.Y. ve ÖZ, E.S., *Güneş Enerjisi ve Uygulamaları*, Birsan Yayınevi, Ankara, Kasım (1987).
- [36] GERÇEL, H.F. ve PÜTÜN, E., *Biyoyakıt üretiminde bir seçenek : Sabit yataklı reaktörde euphorbia rigida'nın hidropirolizi*, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir, 128-134 (2001).
- [37] ŞENSÖZ, S., DEMİRAL, İ. ve ANGIN, D., *Kızılçam odun (pinus brutia ten.) kabuğunun pirolizi ve ürünlerinin incelenmesi*, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir, 128-134 (2001).
- [38] COLOMBO, V., *Energy and the future of biomass, biomass for energy and industry*, 5th E.C. Conference, Elsevier Science Publishers, London and Newyork, 21-37 (1990).
- [39] WEREKO-BROBBY, C.Y. ve HAGAN, E.B., *Biomass conversion and technology*, John Wiley & Sons, Sussex, 203, 230 (1996).
- [40] ERDİN, E., *Atıklar enerji kaynağı mı?*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, Özel Oturum Tebliği, 59-74 İzmir (1986).

- [41] YAKAR, N. ve BİLGE, *Genel Botanik*, İstanbul, 488 (1987).
- [42] TWIDELL, J., *New renewable energy resources*, Biomass Energy, **1**, 3,38-39 (1998).
- [43] ITE L,P. ve PLASKETT, L.G., *Biomass as Fuel*, Academic Press, London, 211 (1981).
- [44] BULL, S.R., *The U.S. Department of energy alternative fuels programme*, Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina ve H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science, London ve New York, 1032-1038 (1992).
- [45] DEMİRBAŞ, A., *Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils*, Fuel, **77**, 1117-1120 (1998).
- [46] MARANO, V., PENUOLA, M. ve RIVELLI, A.R., *Sugar accumulation and partitioning in sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) subject to different irrigation regimes and nitrogen applications*, Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers ve G.Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, 646-654 (1995).
- [47] PROBSTEIN, R.F. ve HICKS, R.E., *Synthetic Fuels*, Mc Graw-Hill International Book Company, New York, 95-101, 490 (1982).
- [48] BARRIER, J.M. ve BULLS, M.M., *Feedstocks availability of biomass and wastes, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass*, R.M. Rowel, T.P. Schultz ve R. Narayan (Eds.), Ame. Chem. Soc., Symp. Series 476, Washington, D.C., 410-421 (1992).
- [49] CLIFF, E.P., *Prepared for the national commission on materials policy*, Timber: The Renewable Materials, 3-6 (1973).
- [50] GROHMANN, K., WYMAN C.E. ve HIMMEI, M.E., *Potential for fuels from biomass and wastes, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass*, R.M. Rowel, T.R Schultz ve R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 354-392 (1992).
- [51] DIAZ, L.F. ve GOLUEKE, C.G., *Residues and wastes, biomass conversion process for energy and fuels*, S.S. Sofer ve Ö.R. Zaborsky (Eds.), Plenum Press, New York, 3-24 (1981).

- [52] STREHLER, A. ve STUTZLE, W., *Biomass Residues, Biomass-Regenerable Energy*, D.O. Hall ve R.P. Overend (Eds.), John Wiley & Sons Ltd., New York, 75-102 (1987).
- [53] MILLER, D.C., ve EISENHAVER, R.A., *In CRC Handbook of Processing and Utilization in Agriculture*, Chemical Rubber Company Press, Boca Raton, FL, Vol. 2, 691 (1982).
- [54] ABBOTT, R. ve QUICK, R., *Utilization of grain wastes as a supplemental boiler fuel-description of a test burn at thunder bay tgs*, Energy From Biomass and Wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of Gas Technology, Chicago, 607-654 (1990).
- [55] HENRIKSEN, U. ve CHRISTENSEN, O., *Gasification of straw in a two stage 50 kw gasifier*, Biomass for energy, environment, agriculture and industry, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers ve G.Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1568-1578 (1995).
- [56] MONK, R.L. ve KRESOVICH, S., *New crops-exploring the options*, Biomass-Regenerable Energy, D.O.Hall ve R.P. Overend (Eds.), John Wiley & Sons Ltd., New York, 103-117 (1987).
- [57] KIRK-OTHMER, *Fluorine compounds, organic to gold and gold compounds*, Encyclopedia of Chemical Technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger ve G.T. Seaborg (Eds.), John Wiley & Sons Inc., New York, Third Edition, Vol. 11, 995 (1980).
- [58] SCHULTE, D.D., *Energy-integrated farms: the U.S. experience*, 5th Canadian Bioenergy R&D Seminar, S. Hasnain (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London ve New York, 36-41 (1984).
- [59] KIRK-OTHMER, *Silver and silver alloys to sulfolanes and sulfones*, Encyclopedia of Chemical Technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger ve G.T. Seaborg (Eds.), John Wiley & Sons Inc., New York, Third Edition, Vol. 21, 442-455 (1983).
- [60] DÜNYA ENERJİ KONSEYİ TÜRK MİLLİ KOMİTESİ, *1997 Enerji Raporu*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Ankara, 68 (1999).

- [61] KLASS, D.L., *Energy from Biomass and Wastes*, Institute of Gas Technology, Washington, D.C., 29-38 (1978).
- [62] PRASAD, M.N.V., *Eucalyptus for energy plantations in India: Boon or Ban, Biomass for energy, environment, agriculture and industry*, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers ve G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, 530-534 (1995).
- [63] KLASS, D.L., *Energy from Biomass and Wastes*, Institute of Gas Technology, Washington, D.C., 29-38 (1978).
- [64] *Renewable Energy World*, James & James (Science Publishers) Ltd., Vol. 3, Number 3, May-June 2000 (2000).
- [65] AKSOY, A.Ş. ve ACAROĞLU, M., *Biomastan Enerji Eldesinde Yeni Bir Enerji Bitkisi "Miscanthus Sinensis"*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 445-460 (1994).
- [66] ÖZER, Z., *Bitkilerdeki Gizli Güç Biyokütle Enerjisi*, Bilim ve Teknik, 342, 56-61 (1996).
- [67] CALVIN, M., *Hydrocarbons from plants: Analytical methods and observations*, Die Naturwissenschaften, **67**, 11, 525-533 (1980).
- [68] NISHIMURA, H., *Petroleum plants*, Biomass Handbook, Ö. Kinati, C.W. Hall, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki ve S. Sudo (Eds.), Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 114-132 (1989).
- [69] CALVIN, M., *Energy and materials via photosynthesis, living systems as energy converters*, Elsevier Applied Science, New York, **1**, 299-327 (1977).
- [70] CALVIN, M., *Petroleum plantations for fuel and materials*, Bio. Sci., **29**, 533-539 (1979).
- [71] CALVIN, M., *Fuel oils from higher plants*, Ame. Proc, Phyto. Chem. Soc. Eur., **26**, 147-160 (1985).
- [72] NEMETHY, E.K., OTVOS, J.W. ve CALVIN, M., *Natural production of high-energy liquid fuels from plants*, Fuels from Biomass and Wastes, D.L. Klass ve G.H. Emert (Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 405-419 (1981).
- [73] NEMETHY, E.K., OTVOS, J.W. ve CALVIN, M., *Hydrocarbons from Euphorbia lathyris*, Pure and App. Chem., **53**, 1101-1108 (1981).

- [74] PÜTÜN, E., BEŞLER, S. ve BİNGÖL, N., *İki Euphorbia türünden biyolojik ham petrol elde edilmesine çözücü etkisinin araştırılması*, Anadolu Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Dergisi, Eskişehir, C. IV, 73-91 (1988).
- [75] BEŞLER, S., *İki Euphorbia Türünün Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 103 (1987).
- [76] DECLERCK, M., SMETS, P., SMETS, J. ve ROMAN, J., *Euphorbia project: renewable energy production through the cultivation and processing of semi arid land biomass in Kenya*, *Energy from biomass*, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs ve D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 310-322 (1985).
- [77] MENGECH, A.N. ve KIHUMBA, S.N., *Renewable hydrocarbons and industrial chemicals from Kenyan plants*, *Energy from biomass*, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs ve D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 749-753 (1985).
- [78] KINGSOLVER, B.E., *Euphorbia lathyris reconsidered its potential as an energy crop for arid lands*, *Biomass*, 2, 282-298 (1982).
- [79] CRAIG, W. ve COXWORTH, E., *Assesment of milkweed as a potential renewable fuel crop*, 5th Canadian Bioenergy R&D Seminar, S. Hasnain (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London ve New York, 36-41 (1984).
- [80] CALLAGHAN, T.V., LAWSON, GJ. ve SCOTT, R., *The potential of natural vegetation as a source of biomass energy*, *Energy from biomass*, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs ve D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 109-116 (1985).
- [81] KLASS, D.L., *Fuels from waste*, *Encyclopedia of Chemical Technology*, K.Othmer (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, Vol. 11, 334-392 (1980).
- [82] AYBAR, E.N., SARAL, R. ve FİKRET, H., *Türkiye'nin bugünü ve gelecekteki enerji durumu*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, İzmir, 755-788 (1986).

- [83] GOLDSTEIN, I.S., *Composition of biomass, Organic chemicals from biomass*, I.S. Goldstein (Ed.), CRC Press, Inc., Florida, 9-19 (1981).
- [84] KANAT, G., *Atık Su Arıtım Yöntemleri ve Biyogaz Üretimi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 27 (2000).
- [85] GENÇOĞLU, M.T., ve CEBECİ, M., *Türkiye'nin Enerji Kaynakları Arasında Güneş Enerjisinin Yeri ve Önemi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Cilt II, 63-73, Ankara (2000).
- [86] TERZİ, Ü.K., GÜNEY, İ., ve OĞUZ, Y., *Biyomas Enerjisinin İncelenmesi ve Bir Uygulama Çalışması: İstanbul-Hekimbaşı Çöp Toplama Merkezi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Cilt II, Ankara, 173-184 (2000).
- [87] ANDERSON, L.L., *A wealth of waste: A shortage of energy*, Fuels from Waste, L.L. Anderson ve D.A. Tillman (Eds.), Academic Press, Inc., New York, 1-16 (1977).
- [88] MANTELL, C.C., *Solid Wastes*, Wiley, New York, 1127 (1975).
- [89] COOK, J., *Not in Anybody's Backyard*, Forbes, 142, 82-172 (1988).
- [90] TUTKUN, O. ve PEHLİVAN, D., *Katı atıklardan sıvı yakıt elde edilmesi*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, 81-92 (1986).
- [91] REED, T., *Status and prospects of biomass energy research*, Solar Energy Research Institute Report, Golden, Colorado, 11 (1978).
- [92] SLESER, M. ve LEWIS, C., *Biological energy resources*, Halsted Press, Wiley, New York, 192 (1979).
- [93] JONES, M.R., *Biomass for Energy (General)*, Biomass Handbook; O.Kinati, C.W. Hall, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki, S. Sudo (Eds), Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 97-107 (1989).
- [94] BRIDGWATER, A.V., *The Thermochemical Processing System*, Thermochemical Processing of Biomass, A.V. Bridgwater (Ed.) ve Butterworths, UK, 35-52 (1984).
- [95] HALL, D.O., *Biomass Energy*, Energy Policy, 19, 711-737 (1991).
- [96] ALİBAŞ, K., ve KUDAL, F., *Değişik fermentasyon şekillerindeki biyogaz üretimi, fermentasyon sıcaklığının biyogaz üretimine etkisi ve biyogaz fermantörlerinin enerji kayıplarının belirlenmesi*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 13, 37-41 (1990).

- [97] GÜL, M., ÇELİK, S. VE DEMİRBAŞ, A., *Tahıl saplarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi*, Anadolu Üniversitesi Eskişehir Enerji Sempozyumu, Eskişehir, 349-355 (1985).
- [98] PALA, C., *T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Enerji Politikaları*, 4. Kaynaklar, 298 (1984).
- [99] BRIDGWATER, A.V. ve COTTAM, L.M., *Cost and oppurtunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading*, Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina ve H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London ve New York, 679-692 (1992).
- [100] MATTHEW, R.J., *Biomass for energy*, Biomass Handbook, O. Kinati, C.W. Hail, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki ve S. Sudo (Eds.), Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 97-107 (1989).
- [101] KOÇKAR, Ö.M., *At kestanesi ekstraksiyonu ve esin izolasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 102 (1989).
- [102] HOFFMANN, J.J., *Arid lands plant as feedstocks for fuels and chemicals*, CRC Crit. Rev. Plant Sci., 1, 95-116 (1983).
- [103] KÜÇÜK, M.M., ve DEMİRBAŞ, A., *Biomass conversion processes*, Energy Conversion and Management, 38, 2, 116-165 (1997).
- [104] AKDAĞ, A., *Kolza yağı metanol transesterifikasyon reaksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 102 (1994).
- [105] TETİK, E., *Kolza sap saman pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 109 (1997).
- [106] BRIDGWATER, A.V., *Catalysis in thermal biomass conversion*, Applied Catalysis, A General, 116, 5-47 (1994).
- [107] KOHAN, S.M., *Basic principles of thermochemical conversion*, Biomass Conversion Process for Energy and Fuels, S.S. Sofer ve O.R. Zaborsky (Eds.), Plenum Press, New York, 145-172 (1981).
- [108] BRIDGWATER, A.V. ve BRIDGE, S.A., *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies*, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and

- Utilisation, A.V. Bridgwater ve G.Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 11-92 (1991).
- [109] BRIDGWATER, A.V., *Principles and practice of biomass fast Pyrolysis Processes for liquids*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, 3-22 (1999).
- [110] BRIDGWATER, A.V., *Biomass pyrolysis technologies*, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse ve G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London ve New York, Vol 2, 489-496 (1990).
- [111] GHISLAIN, G., *Enviromental issues and biomass*, Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers ve G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, 54-61 (1995).
- [112] CHARTIER, PH. ve BEENACKERS, A.A.C.M., *Executive summary key issues for developing a strategy*, Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers ve G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, 200-212 (1995).
- [113] HAIL, D.O., BARNARD, G.W. ve MASS, P.A., *Biomass for energy in developing countries*, Pergamon Press, Oxford (1982).
- [114] MEYERS, A.R., *Handbook of energy technology and economics*, John Willey & Sons, Inc., Canada (1993).
- [115] BLACKADDER, W.H. ve RENSFELT, E., *Synthesis gas from wood and peat-the mino process*, Thermochemical Processing of Biomass, A.V. Bridgwater (Ed.) ve Butterworths, UK, 137-149 (1984).
- [116] GOUPILLON, J.F., *Charcoal gasifiers and small and medium-power clean gas engines applications in industrialized and developing countries*, Thermochemical Processing of Biomass, A.V. Bridgwater (Ed.), Buttenvorths, UK, 277-295 (1984).
- [117] BEENACKERS, A.A.C.M. ve SWAAIJ, W.P,M.V., *Gasification of biomass*, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi,

- G. Gosse ve G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London ve New York, Vol 2, 524-533 (1990).
- [118] CORELLA, J., HERGUDO, J. ve ALDAY, F.J., *Pyrolysis and steam gasification of biomass in fluidized beds influence of the type and location of the biomass feeding point on the product distribution*, The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, U.S.A., 384-398 (1988).
- [119] PEEL, R.B., *Fluidised bed combustion and gasification of biomass*, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse ve G. dos Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London, Vol. 2, 541-545 (1990).
- [120] WEST, R.B., *Retrofit applications of woody biomass gasification commercial case histories of operating plants*, Energy from Biomass and Wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of Gas Technology, Chicago, 715-725 (1990).
- [121] MEIER, D. ve RUPP, M., *Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review*, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, A.V. Bridgwater ve G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176 (1991).
- [122] ELLIOTT, D.C., BAKER, E.G., OSTMAN, A., GEVERT, S.B., BECKMAN, D., SOLANTOUSTA, V., ve HORNEILL, C.A., *Technical and economic analysis at direct biomass liquefaction*, IGT Symp. on Energy from Biomass and Wastes XII, New Orleans, 744-767 (1989).
- [123] SCHUCHARD, U., ve MATOS, F.A.P., *Liquefaction of sugarcane bagasse with formate and water*, Fuel, 61, 106-110 (1982).
- [124] ELLIOT, D.C., *Analysis and comparison of product from wood liquefaction*, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science, London, 314 (1985).
- [125] SOLTES, E.J. ve ELDER, T.J., *Pyrolysis, organic chemicals from biomass*, I.S. Goldstein (Ed.), CRC Press, Inc., Florida, 63-101 (1981).
- [126] TUCK, J.K. ve DENEEN, D.R., *Evaluation of emerging North American pyrolysis technology for the conversion of biomass and solid waste to fuels*,

- Energy from Biomass and Wastes, D.L. Klass ve G.H. Emert (Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 207-237 (1981).
- [127] KOUKIOS, E.G., *The Future for Renewable Energy 2 - Prospects and Directions*, EUREC Agency, James & James Ltd., London, 18-19 (2002).
- [128] DESBENE, P.L., ESSAYEGH, M., DESMAZIERES, B. ve BASSELIER, J.J., *Contribution to the analytical study of biomass pyrolysis oils*, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, A.V. Bridgwater ve G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176 (1991).
- [129] DEGLISE, X. ve MAGNE, P., *Pyrolysis and industrial charcoal*, Biomass: Regenerable Energy, D.O. Hail ve R.P. Overend (Eds.), Elsevier Applied Science, London ve New York, 221-235 (1987).
- [130] BRIDGWATER, A.V. ve BRIDGE, S.A., *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*, Bridgwater, A.V. ve Grassi, G. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 11 (1991).
- [131] KLASS, D.L., *Energy and synthetic fuels from biomass and wastes*, Handbook of Energy Technology and Economy, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 17, 712-785 (1983).
- [132] BRIDGWATER, A.V. ve COTTAM, L.M., *Oppurtunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading*, Energy & Fuels, 6, 113-120 (1992).
- [133] BRIDGWATER, A.V., *Biomass pyrolysis system design*, Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers ve G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1591-1602 (1995).
- [134] LEMIEUX, R., ROY, C., CAUMIA, B.D. ve BLANCHETTE, D., *Preliminary engineering data for scale up of a biomass vacuum pyrolysis reactor*, Production, Analysis and Upgrading of Oil from Biomass, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., 32, 12-20 (1987).
- [135] TREBBI, G., ROSSI, C. ve PEDRELLI, G., *Plans for the production and utilisation of bio-oil from biomass fast pyrolysis*, Bridgwater, A.V.,

- Boocock, D.G.B. (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Chapman and Hall, **1**, 378-387 (1997).
- [136] GRASSI, G., *Community r&d strategy in the field of biomass pyrolysis and gasification*, *Pyrolysis and Gasification*, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens ve A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London ve New York, 7-13 (1989).
- [137] SHAFIZADEH, F., *Introduction to pyrolysis of biomass*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **3**, 283-305 (1982).
- [138] LUCCHESI, A. ve MASCHIO, G., *Thermochemical conversion of biomass: a study on the pyrolysis of biomass*, *Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Project*, E. Mattucci, G. Grassi ve W. Palz (Eds.), Published by Commission of the E.C., Luxembourg, 216-220 (1989).
- [139] BRIDGWATER, A.V. ve BEENACKERS, A.A.C.M., *Research priorities in thermal conversion technology*, *Energy from biomass*, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs ve D.O. Hail (Eds.), Elsevier Applied Science, London ve New York, 247-259 (1985).
- [140] BRIDGWATER, A.V., MEIER, D., ve RADLEIN, D., *An overview of fast pyrolysis of biomass*, *Organic Chemistry*, **30**, 1479-1493 (1999).
- [141] ESNOUF, C., FRANCOIS, O. ve CHURIN, E., *A review of pyrolysis product characteristics and upgrading technologies to liquid fuels*, *Biomass for Energy and Industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse ve G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London ve New York, Vol 2, 482-489 (1990).
- [142] SOLTES, E.D.J., WILEY, A.T. ve KENNYLIN, S.C., *Biomass pyrolysis—Towards an understanding of its versatility and potentials*, *Third Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conversion*, John Wiley & Sons Inc., 125-136 (1981).
- [143] MOLLE, J.F., *Pyrolysis technology and products-introduction*, *Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Project*, E. Mattucci, G. Grassi ve W. Palz (Eds.), Published by Commission of the E.C., Luxembourg, 65-68 (1989).

- [144] ESNOUF, C., *Charcoal-water slurries: state of the art and future prospects*, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, A.V. Bridgwater ve G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 119-154 (1991).
- [145] ESNOUF, C., GAUDEMARD, S., ANTONINI, G., FRANCOIS, O. ve MEZERETTE, C., *Preparation and use of charcoal: water slurries*, Pyrolysis and Gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens ve A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London ve New York, 425-429 (1989).
- [146] RENAUD, M., GRANDMAISON, J.L., ROY, C.H. ve KALIAGUINE, S., *Conversion of vacuum pyrolytic oils from populus deltoides over HZSM-5*, Production, analysis and upgrading of oil from biomass, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., **32**, 276-286 (1987).
- [147] DIEBOLD, J.P. ve SCAHILL, J.W., *Zeolite catalysts for producing hydrocarbon fuels from biomass*, Thermochemical Conversion Program Annual Meeting Proceedings, Golden, CO, USA, 21-32 (1988).
- [148] STOIKOS, T., *Upgrading of biomass pyrolysis liquids to high-value chemicals and fuel additives*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater ve G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 227-241 (1991).
- [149] RANNEY, J.W. ve CUSHMAN, J.H., *Energy from biomass*, The energy sourcebook, R. Howes and A. Fainberg (Eds.), American Institute of Physics, New York, 299-311 (1991).
- [150] KAYGUSUZ, K., TÜRKER, M.F., *Biomass energy potential in Turkey*, Renewable Energy, **26**, 661-678 (2002).
- [151] BERRUECO, C., MASTRAL, F.J., ESPERANZA, E. ve CEAMANOS, J., *Production of waxes and tars from the continuous pyrolysis of high density polyethylene. Influence of operation variables*, Energy & Fuels, **16**, 1148-1153 (2002).
- [152] SHIBAI, M., JUN, L. ve JINSHENG, G., *Study of the low temperature pyrolysis of PVC*, Energy & Fuel, **16**, 338-342 (2002).

- [153] FERDOUS, D., DALAI, A.K., BEJ, S.K. ve THRING, R.W., *Pyrolysis of lignins: Experimental and kinetics studies*, Energy & Fuels, **16**, 1405-1412 (2002).
- [154] ZABANIOTOU, A.A., KALOGIANNIS, G., KAPPAS, E. ve KARABELAS, A.J., *Olive residue (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics*, Biomass & Bioenergy, **18**, 411-420 (2000).
- [155] YORGUN, S., ŞENSÖZ, S., ve KOÇKAR, Ö.M., *Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse*, Biomass & Bioenergy, **20**, 141-148 (2001).
- [156] WILLIAMS, P., NUGRANAD, N., *Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks*, Energy, **25**, 493-513 (2000).
- [157] BEİS, S.H., ONAY, Ö., ve KOÇKAR, Ö.M., *Fixed-bed pyrolysis of safflower seed : Influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions*, Renewable Energy, **26**, 21-32 (2002)
- [158] YORGUN, S., ŞENSÖZ, S. ve KOÇKAR, Ö.M., *Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels*, Journal of Analytical and applied Pyrolysis, **60**, 1-12 (2001).
- [159] ENCINAR, J.M., GONZALES, J.F., ve GONZALES, J., *Fixed-bed pyrolysis of Cynara cardunculus L. product yields and compositions*, Fuel Processing Technology, **68**, 209-222 (2000).
- [160] LI, A.M., LI, X.D., LI, S.Q., REN, Y., CHI, Y., YAN, J.H. ve CEN, K.F., *Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln : Influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **50**, 149-162 (1999).
- [161] ISLAM, M.N., ZAILANI, R. ve ANI, F.N., *Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterisation*, Renewable Energy, **17**, 73-84 (1999).
- [162] COLLOT, A.G., ZHUO, Y., DUGWELL, D.R., ve KANDIYOTI, R., *Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in Bench-scale fixed bed and fluidised bed reactors*, Fuel, **78**, 667-679 (1999).

- [163] GARCIA, L., SALVADOR, M.L., ARAUZO, J., ve BILBAO, R., *Catalytic pyrolysis of biomass : Influence of the catalyst pretreatment on gas yields*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**, 491-501 (2001).
- [164] VITOLO, S., BRESCI, B., SEGGIANI, M., ve GALLO, M.G., *Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite : Behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles*, Fuel, **80**, 17-26 (2001).
- [165] GERÇEL, H.F., *Euphorbia Rigida ve Ayçiçek Küspesinin Hızlı Pirolyzi ve Hidropirilizisi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir, Türkiye, 128-135, (1997).
- [166] MINKOVA, V., RAZVIGORAVA, 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).
- [167] DEMİRBAŞ, A., ÇAĞLAR, A., AKDENİZ, F. ve GÜLLÜ, D., *Conversion of olive husk to liquid fuel by pyrolysis and catalytic liquefaction*, Energy Sources, **22**, 631-639 (2000).
- [168] OASMAA, A., KUOPPALA, E., GUST, S. ve SOLANTAUSTA, Y., *Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids*, Energy & Fuels, **17**, 1-12 (2003).
- [169] OASMAA, A., KUOPPALA, E. ve SOLANTAUSTA, Y., *Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid*, Energy & Fuels, **17**, 433-443 (2003).
- [170] GERÇEL, E., ÇİTİROĞLU, M., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E., ve EKİCİ, E., *Beneficial effects of hydrogen pressure in the pyrolysis of biomass: A study of Euphorbia Rigida*, Fuel Processing Technology, **26**, 299-305 (1993).
- [171] BEŞLER, S., KOÇKAR, Ö.M., GERÇEL, F., PÜTÜN, E., ve PÜTÜN, A., *Effect of drying on yields and calorific values of biocrudes from Euphorbia Rigida and Euphorbia Macroclada*, Doğa, **16**, 216-222 (1992).

- [172] PÜTÜN, A.E., GERÇEL, H.F., KOÇKAR, Ö.M., EGE, Ö., SNAPE, C., ve PÜTÜN, E., *Oil production from an arid-land plant: Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of Euphorbia Rigida*, Fuel, **75**, 1307-1312 (1996).
- [173] EGE, Ö., KOÇKAR, M., GERÇEL, H.F., YORGUN, S., ve PÜTÜN, E., *Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi için Bir Seçenek: Euphorbia Rigida'nın Piroliizi*, I. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara, 242-250 (1994).
- [174] ONAY, Ö., BEİS, S.H., AKYALÇIN, B.T., ve KOÇKAR, Ö.M., *Aspir tohumundan piroliz yöntemi ile sentetik sıvı yakıt üretimi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Teknik Oturum Tebliği, **2**, Ankara, 209-214 (2000).
- [175] DAVIS, P.H., *Flora of Turkey and the East Aegean Island*, Edinburg at the University Press, Volume 7, p.517, 615,616 (1982).
- [176] *Ana Britannica Genel Kültür Ansiklopedisi*, Cilt 12, p. 1,2; Cilt 26, p. 26,27, (1995)
- [177] BHATIA, V.K., KRISHAN, G.M., MEHROTRA, R.P. ve MEHROTRA, M., *Hydrocarbon Fuels from Biomass*, Fuel, **68**, 475-479, (1989).
- [178] BAYTOP, T., *Türkiye Bitkileri ile Tedavi*, Nobel Tıp Kitabevi, 2. Baskı, 480, (1999).
- [179] LEWIS, H., *Medical Botany, Plants Affecting Man's Health*, Walter Memory P.F., Elvin-Lewis, John Wiley&Sons, 37, (1977).
- [180] PFONDER, F., *A Colour Atlas of Poisonous Plants*, A Wolfe Science Book, 113, (1984).
- [181] SESHAGIRIRAO, K. Ve PRASAD, M.N.V., *Euphorbia Latex Biochemicals, Other Than Hydrocarbons: Applications, Biomass for Energy, Industry and Environment* 6th E.C. Conferance, G. Grassi, A. Collina and h. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 2, 700-704, (1992).
- [182] CALVIN, M., *Fuel Oils from Euphorbia and Other Plants*, Bot. J. Linnean Soc., **94**, 97-110, (1987).
- [183] WEISZ, P.B., HAAG, W.O. ve RODEWALD, R.G., *Catalytic Production of High Grade Fuel (gasoline) from Biomass Compounds by Shape Selective Catalysis*, Science, **206**, 57-58, (1979).
- [184] KARAMANOĞLU, K., *Türkiye Bitkileri*, 1, 116-117, Ankara, (1974).

- [185] AYNEHCHI, Y., ve KIUMEHR, N., *Chemical Examination of Euphorbia Tinctoria Boiss*, Acta Pharm. Suecica, 11, 185, (1974).
- [186] NEMETHY, E.K., *Biochemicals AS AN Energy Resource*, CRC Critical Rev. Plant Sci., 2, 117-129 (1984).
- [187] ERTUĞ, F., *An Ethnobotanical Study in Central Anatolia (Turkey)*, Economic Botany, 54 (2), 155-182, (2000)
- [188] ASTM, *Standard test method for moisture content of wood*, ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D 2016-74 (1983).
- [189] ASTM, *Standard test method for ash in wood*, ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D 1102-84 (1983).
- [190] ASTM, *Standard test method for volatile matter in the analysis sample of refuse-derived fuel-3*, ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, E 897-82 (1983).
- [191] T.S., *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, TS 324, 1. Baskı, (1981).
- [192] HIMMELBLAU, D.M., *Basic principles and calculations in chemical engineering*, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 3. Edn., 315 (1974).
- [193] Bartle, K.D., Collin, G., Stadihofer, J.W. ve Zender, M., *Recent advanced in the analysis of coal-derived products*, J. Chem. Tech. Biotechno., 129, 531-551 (1979).
- [194] DEMİRBAŞ, A., *Relationship between lignin contents and heating values of biomass*, Energy Conversation and Management, 42, 183-188, (2001)