

**BİYOKÜTLE VE LİNYİT HIZLI PİROLİZİNİ
ETKİLEYEN PARAMETRELERİN DENEY
TASARIM YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU
VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU**

Görkem DEĞİRMEN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz-2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1203F053**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Görkem Değirmen'in "Biyokütle ve Linyit Hızlı Pirolizini Etkileyen Parametrelerin Deney Tasarım Yöntemi ile Optimizasyonu ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 26.07.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

| | Adı-Soyadı | İmza |
|-----------------------|-----------------------------|-------|
| Üye (Tez Danışmanı) : | Prof. Dr. ERSAN PÜTÜN | |
| Üye | : Doç. Dr. NURGÜL ÖZBAY | |
| Üye | : Doç. Dr. BAŞAK BURCU UZUN | |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLE VE LİNYİT HIZLI PİROLİZİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELERİN DENEY TASARIM YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Görkem DEĞİRMEN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN
2012, 92 sayfa

Bu çalışmada; hammadde olarak çam talaşı, nohut samanı atıkları ile linyit seçilmiş ve sabit yataklı borusal reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Hızlı pirolizi etkileyen sıcaklık, azot akış hızı, ısıtma hızı gibi parametrelerin optimizasyonu için deney tasarım yöntemlerinden biri olan cevap yüzey yöntemi kullanılmıştır. Çam talaşı ve nohut samanı atıkları için en yüksek sıvı ürün verimine %31,96 ve %28,57 ile 500°C sıcaklık, 150cm³/dk azot akış hızı ve 300°C/dk ısıtma hızında ulaşılmıştır. Linyit için en yüksek sıvı ürün verimi %9,02 olarak 600°C sıcaklık, 200cm³/dk azot akış hızı ve 400°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS ve FT-IR ile karakterizasyonu yapılmıştır. Cevap yüzey yöntemi çam talaşı ve nohut samanı atıkları ile linyitin hızlı pirolizinde proses parametrelerinin optimizasyonunda uygun ve etkili bir yöntemdir. Uygun piroliz koşullarında çam talaşı, nohut samanı atıkları ile linyitin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün yapay yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak değerlendirilebileceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Linyit, Piroliz, Optimizasyon, Karakterizasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

OPTIMIZATION OF BIOMASS AND LIGNITE FAST PYROLYSIS PARAMETERS WITH EXPERIMENTAL DESIGN METHOD AND THE CHARACTERIZATION OF PRODUCTS

Görkem DEĞİRMEN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN
2012, 92 pages

In this study pine sawdust and chickpea straw residue and lignite were selected as raw materials and fast pyrolysis of each was conducted in a fixed bed tubular reactor. Response surface methodology as an experimental design technique was used for the optimization of the parameters such as temperature, nitrogen flow rate and heating rate that affect the fast pyrolysis. Maximum bio-oil yields were achieved at the temperature of 500°C, nitrogen flow rate of 150cm³/min and heating rate of 300°C/min as %31.96 and %28.57 for pine sawdust and chickpea straw, respectively. %9.02 oil yield was obtained for lignite at the temperature of 600°C, nitrogen flow rate of 200cm³/min and heating rate of 400°C/min. The bio-oils and the oil from lignite that obtained at optimum conditions were characterized by GC-MS and FT-IR. For the fast pyrolysis of pine sawdust, chickpea straw and lignite, response surface methodology is a suitable and an effective way for the optimization of the parameters. According to the structure analysis bio-oils and oil obtained from fast pyrolysis of pine sawdust, chickpea straw residue and lignite at appropriate conditions can be used as synthetic fuel or valuable chemical feedstock.

Keywords: Biomass, Lignite, Pyrolysis, Optimization, Characterization

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren, zamanını ve ilgisini benden esirgemeyen, her konuda bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve birikimleriyle bana her konuda yardımcı olan, benimle yakından ilgilenip destek veren, beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Çalışmalarım süresince emeği geçen hocalarım Doç. Dr. Başak Burcu UZUN ve Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a,

Çalışmalarım süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgisini ve zamanını benden esirgemeyen hocam Araş. Gör. Murat KILIÇ'a,

Yaşamım boyunca sevgi ve ilgilerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve beni her konuda destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Görkem DEĞİRMEN

Temmuz, 2012

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | x |
| | |
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ | 1 |
| | |
| 2. DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE ENERJİ GÖRÜNÜMÜ | 3 |
| | |
| 3. BİYOKÜTLE | 10 |
| 3.1. Biyokütle Bileşenleri..... | 10 |
| 3.2. Biyokütle Kaynakları..... | 11 |
| | |
| 4. TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ | 12 |
| 4.1. Yanma..... | 12 |
| 4.2. Gazlaştırma..... | 13 |
| 4.3. Sıvılaştırma..... | 13 |
| 4.4. Piroliz..... | 14 |
| 4.4.1. Pirolizden elde edilen ürünler..... | 15 |
| 4.4.2. Pirolizi etkileyen parametreler..... | 16 |
| | |
| 5. OPTİMİZASYON | 19 |
| 5.1. Cevap Yüzey Yöntemi..... | 20 |
| 5.1.1. Merkezi Kompozit Tasarım..... | 21 |
| | |
| 6. KULLANILAN BİTKİLER HAKKINDA GENEL BİLGİ | 22 |
| 6.1. Çam Talaşı..... | 22 |
| 6.2. Nohut Samanı..... | 23 |

| | |
|---|-----------|
| 7. LİNYİT HAKKINDA GENEL BİLGİ | 26 |
| 8. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER | 28 |
| 8.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)..... | 28 |
| 8.2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)..... | 29 |
| 8.3. Termal Analiz (TGA)..... | 29 |
| 9. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR | 31 |
| 10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 34 |
| 10.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler..... | 34 |
| 10.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi..... | 34 |
| 10.1.2. Yiğın yoğunluğu tayini..... | 34 |
| 10.1.3. Nem miktar tayini..... | 35 |
| 10.1.4. Kül miktar tayini..... | 35 |
| 10.1.5. Uçucu madde miktar tayini..... | 36 |
| 10.1.6. Sabit karbon miktarı..... | 36 |
| 10.1.7. Ekstraktif miktar tayini..... | 37 |
| 10.1.8. Hemiselüloz miktar tayini..... | 37 |
| 10.1.9. Lignin miktar tayini..... | 37 |
| 10.1.10. Selüloz miktarı..... | 38 |
| 10.2. Hammaddelerin Termal Analizi..... | 38 |
| 10.3. Hammaddelerin Pirolyzi..... | 39 |
| 10.4. Deney Tasarımı..... | 40 |
| 10.5. Pirolyz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu..... | 43 |
| 10.5.1. FT-IR spektrumları..... | 43 |
| 10.5.2. GC-MS analizleri..... | 43 |
| 11. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR | 44 |
| 11.1. Hammaddelerin Özellikleri..... | 44 |
| 11.2. Hammaddelerin Termogravimetrik Analizi..... | 45 |
| 11.3. Pirolyz Sonuçları..... | 47 |

| | |
|---|----|
| 11.4. Sıvı Ürün Verimi için Cevap Yüzey Yöntemi Sonuçları..... | 48 |
| 11.4.1. Çam talaşı sıvı ürün verimi için cevap yüzey yöntemi sonuçları..... | 48 |
| 11.4.2. Nohut samanı sıvı ürün verimi için cevap yüzey yöntemi sonuçları..... | 59 |
| 11.4.3. Linyit sıvı ürün verimi için cevap yüzey yöntemi sonuçları..... | 68 |
| 11.5. Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu..... | 77 |
| 11.5.1. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları..... | 77 |
| 11.5.2. Sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları..... | 79 |

12. SONUÇLAR ve ÖNERİLER **84**

KAYNAKLAR **87**

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| 4.1. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler..... | 12 |
| 10.1. Hızlı piroliz deney düzeneği..... | 40 |
| 11.1. Çam talaşının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi..... | 45 |
| 11.2. Nohut samanının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi..... | 46 |
| 11.3. Linyitin ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi..... | 46 |
| 11.4. Çam talaşı sıvı ürün verimi için artık değer-normal olasılık grafiği..... | 51 |
| 11.5. Çam talaşı sıvı ürün verimi için gerçek ve tahmini değerlerin karşılaştırılması..... | 51 |
| 11.6. Çam talaşı sıvı ürün verimine sıcaklığın etkisi..... | 52 |
| 11.7. Çam talaşı sıvı ürün verimine azot akış hızının etkisi..... | 52 |
| 11.8. Çam talaşı sıvı ürün verimine ısıtma hızının etkisi..... | 53 |
| 11.9. Sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 53 |
| 11.10. Sıcaklık ve ısıtma hızı etkileşiminin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 54 |
| 11.11. Azot akış hızı ve ısıtma hızı etkileşiminin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 54 |
| 11.12. Sıcaklık ve azot akış hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 56 |
| 11.13. Sıcaklık ve ısıtma hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 57 |
| 11.14. Azot akış hızı ve ısıtma hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 58 |
| 11.15. Nohut samanı sıvı ürün verimi için artık değer-normal olasılık grafiği..... | 61 |
| 11.16. Nohut samanı sıvı ürün verimi için gerçek ve tahmini değerlerin karşılaştırılması..... | 61 |
| 11.17. Nohut samanı sıvı ürün verimine sıcaklığın etkisi..... | 62 |
| 11.18. Nohut samanı sıvı ürün verimine azot akış hızının etkisi..... | 62 |
| 11.19. Nohut samanı sıvı ürün verimine ısıtma hızının etkisi..... | 63 |

| | |
|---|----|
| 11.20. Sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 63 |
| 11.21. Sıcaklık ve ısıtma hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 64 |
| 11.22. Azot akış hızı ve ısıtma hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 64 |
| 11.23. Sıcaklık ve azot akış hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 65 |
| 11.24. Sıcaklık ve ısıtma hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 66 |
| 11.25. Azot akış hızı ve ısıtma hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 67 |
| 11.26. Linyit sıvı ürün verimi için artık değer-normal olasılık grafiği..... | 70 |
| 11.27. Linyit sıvı ürün verimi için gerçek ve tahmini değerlerin karşılaştırılması..... | 70 |
| 11.28. Linyit sıvı ürün verimine sıcaklığın etkisi..... | 71 |
| 11.29. Linyit sıvı ürün verimine azot akış hızının etkisi..... | 71 |
| 11.30. Linyit sıvı ürün verimine ısıtma hızının etkisi..... | 72 |
| 11.31. Sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 72 |
| 11.32. Sıcaklık ve ısıtma hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 73 |
| 11.33. Azot akış hızı ve ısıtma hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi..... | 73 |
| 11.34. Sıcaklık ve azot akış hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 74 |
| 11.35. Sıcaklık ve ısıtma hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 75 |
| 11.36. Azot akış hızı ve ısıtma hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik..... | 76 |
| 11.37. Çam talaşı sıvı ürününün FT-IR spektrumu..... | 77 |
| 11.38. Nohut samanı sıvı ürününün FT-IR spektrumu..... | 78 |
| 11.39. Linyit sıvı ürününün FT-IR spektrumu..... | 78 |

| | |
|--|----|
| 11.40. am talaşı sıvı ürünü GC-MS kromatogramı..... | 79 |
| 11.41. Nohut samanı sıvı ürünü GC-MS kromatogramı..... | 80 |
| 11.42. Linyit sıvı ürünü GC-MS kromatogramı..... | 80 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| 2.1. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezervleri..... | 4 |
| 2.2. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre üretimleri..... | 4 |
| 2.3. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre tüketimleri..... | 5 |
| 2.4. Türkiye’de toplam enerji üretimi (mtep)..... | 6 |
| 2.5. Türkiye’de toplam enerji tüketimi (mtep)..... | 6 |
| 10.1. Bağımsız değişkenlerin deneysel seviye ve aralıkları..... | 41 |
| 10.2. Deney tasarım modeli..... | 42 |
| 11.1. Hammaddelerin ön analiz sonuçları..... | 44 |
| 11.2. Biyokütle bileşen analiz sonuçları..... | 45 |
| 11.3. Çam talaşı, nohut samanı ve linyit için piroliz sonuçları..... | 47 |
| 11.4. Çam talaşı sıvı ürün verimi için ANOVA tablosu..... | 49 |
| 11.5. Çam talaşı sıvı ürün verimi için deneysel ve tahmin edilen değerler..... | 50 |
| 11.6. Nohut samanı sıvı ürün verimi için ANOVA tablosu..... | 59 |
| 11.7. Nohut samanı sıvı ürün verimi için deneysel ve tahmin edilen değerler..... | 60 |
| 11.8. Linyit sıvı ürün verimi için ANOVA tablosu..... | 68 |
| 11.9. Linyit sıvı ürün verimi için deneysel ve tahmin edilen değerler..... | 69 |
| 11.10. Çam talaşı sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları..... | 81 |
| 11.11. Nohut samanı sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları..... | 82 |
| 11.12. Linyit sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları..... | 83 |

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nüfus artışı ve sanayinin gelişmesi ile birlikte enerji ihtiyacının artması, fosil yakıtların tükenerek olması ve çevre problemlerine yol açması yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi gerekli hale getirmektedir. Biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında büyük bir potansiyele sahiptir ve tükenmez bir kaynak olmasının yanı sıra her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişmelere, çevre korunmasına katkı sağlaması nedeniyle giderek önem kazanmaktadır.

Biyokütle, tarımsal üretimin yoğun olarak yapıldığı ülkemizde önemli bir paya sahiptir. Bununla birlikte kömür dünyada ve ülkemizde önemli birincil enerji kaynaklarından biri sayılmaktadır. Önemli teknik potansiyele sahip bu hammaddelerin ekonomik açıdan uygun yöntemlerle değerlendirilmesi gerekmektedir. Biyokütle ve kömür kaynaklarından doğrudan yakma yoluyla enerji elde edilmesi çevreye zarar vererek sorun teşkil etmekte ve alternatif dönüşüm teknolojilerine olan ilgiyi arttırmaktadır.

Termokimyasal dönüşüm süreçlerinden biri olan piroliz ile ilgili yapılan çalışmalar günümüzde hız kazanmaktadır. Piroliz hammaddenin oksijensiz ortamda yaklaşık 800°C'ye kadar bozundurulması işlemidir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün (katran) yapay yakıt veya kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilirken katı ürün (char) atık su işlemlerinde aktif karbon olarak değerlendirilebilmektedir.

Piroliz sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün dağılımının belirlenebilmesi pirolizin değişen koşullarda gerçekleştirilmesi ile mümkündür. Hızlı piroliz işlemi ile yüksek kalorifik değere sahip sıvı ürün eldesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda proses parametrelerinin optimizasyonu birtakım deneyler gerektirmektedir. Maliyet, süre ve çevresel problemleri en aza indirmek için deney sayısında azaltma yoluna gidilmekte ve bu konuda çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Sonuç ürüne birden fazla parametrenin etki ettiği problemlerin modellenmesi ve analizinde cevap yüzey yöntemi ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada Türkiye'nin önemli tarımsal atık potansiyelini oluşturan çam talaşı, nohut samanı atıkları ile ülkemizde önemli rezervlere sahip linyitin sabit

yataklı borsal bir reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve piroliz ortamı gibi proses parametrelerinin sıvı ürün verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi elde etmek için piroliz parametrelerinin optimizasyonunda cevap yüzey yöntemi kullanılmış, en iyi koşullarda elde edilen sıvı ürünün içeriği farklı karakterizasyon teknikleri ile belirlenmiştir.

2. DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE ENERJİ GÖRÜNÜMÜ

Ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişimlerinin sürükleyici unsuru ve en temel gereksinimi enerjidir. Bu nedenle ülke yönetimini üstlenenler, enerjiyi kesintisiz, güvenilir, temiz ve ucuz yollardan bulmak ve bu kaynakları da mutlaka çeşitlendirmek durumundadırlar. Bazı geleneksel enerji kaynakları ile geri kalmış teknolojilerin kullanımı doğal hayatta geri dönülmez bozulmalara yol açmaktadır. Bu nedenle “sürdürülebilir kalkınma” kavramı gündeme gelmiştir. Buna paralel olarak da, yalnız enerji kaynağı teminini ve enerji üretimini temel alan planlamanın yerini, gelişmiş toplumlarda enerji-ekonomi-ekoloji dengesini özenle gözetilen planlama anlayışı ile, kaynak çeşitliliğini ve jeopolitik gerçekleri dikkate alan enerji güvenliği modelleri almaya başlamıştır. Çağdaş enerji politikalarında hedef, yalnızca kişi başına kullanılan enerji ya da elektrik tüketim miktarını arttırmak değil, enerjiyi en verimli biçimde kullanabilecek sistemleri geliştirerek, en az enerji harcaması ile en fazla işi üretebilecek, iletecek ve tüketecek yapıyı kurabilmektir [1].

Dünyanın enerji ihtiyacı 1970’li yıllardan bu yana hızlı bir artış göstermektedir. 2020 yılında sanayileşmiş ülkelerin nüfusunun yıllık ortalama %0,1’lik artış ile 1,4 milyar kişiye ve gelişmekte olan ülkelerde ise yıllık ortalama %2,5 oranında bir artış ile 6,4 milyar kişiye ulaşması beklenmektedir. Sanayileşmiş ülkelere bakıldığında kişi başına düşen yıllık enerji tüketiminin 6000 kWh/yıl, gelişmekte olan ülkelerde ise 1000 kWh/yıl seviyelerinde olduğu görülmektedir [2].

Tüm enerji kaynakları (petrol, doğal gaz, kömür, nükleer enerji, alternatif enerji kaynakları) göz önüne alındığında dünyada her gün yaklaşık 210 milyon varil (29 milyon ton) petrol enerjisi eşdeğeri (PEE) enerji tüketilmektedir [3]. Dünya enerji gereksiniminin yaklaşık %90’ı fosil yakıtlardan karşılandığı için, birincil enerji kaynakları enerji gereksiniminde belirleyici konumunu korumaktadır [4].

Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, üretim ve tüketim değerleri Çizelge 2.1-2.2 ve 2.3’de verilmiştir. Dünya petrol rezervlerinde en büyük payı Orta Asya ülkeleri, ikinci sırayı ise Güney Amerika

almaktadır. Doğal gaz rezervlerine sahip en zengin ülke ise eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği ülkeleridir [5].

Çizelge 2.1. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezervleri [5]

| | Petrol (milyar ton) | Doğalgaz (trilyon m ³) | Kömür (milyar ton) |
|----------------------|-------------------------------|--|------------------------------|
| Bölge | | | |
| Kuzey Amerika | 10,3 | 9,9 | 245,1 |
| Güney Amerika | 34,3 | 7,4 | 12,5 |
| Avrupa | 19 | 63,1 | 304,6 |
| Orta Asya | 101,8 | 75,8 | 1,2 |
| Afrika | 17,4 | 14,7 | 31,7 |
| Pasifik Asya | 6 | 16,2 | 265,8 |
| Toplam | 188,8 | 187,1 | 860,9 |

Çizelge 2.2. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre üretimleri [5]

| | Petrol (milyar ton) | Doğalgaz (milyar m ³) | Kömür (mtep) |
|----------------------|-------------------------------|---|------------------------|
| Bölge | | | |
| Kuzey Amerika | 648,2 | 826,1 | 591,6 |
| Güney Amerika | 350 | 161,2 | 53,8 |
| Avrupa | 853,3 | 1043,1 | 430,9 |
| Orta Asya | 1184,6 | 460,7 | 1,0 |
| Afrika | 478,2 | 209 | 144,9 |
| Pasifik Asya | 399,4 | 493,2 | 2509,4 |
| Toplam | 3913,7 | 3193,3 | 3731,4 |

Çizelge 2.3. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre tüketimleri [5]

| | Petrol (milyar ton) | Doğalgaz (milyar m ³) | Kömür (mtep) |
|----------------------|-------------------------------|---|------------------------|
| Bölge | | | |
| Kuzey Amerika | 1039,7 | 846,1 | 556,3 |
| Güney Amerika | 282 | 147,7 | 23,8 |
| Avrupa | 922,9 | 1137,2 | 486,8 |
| Orta Asya | 360,2 | 365,5 | 8,8 |
| Afrika | 155,5 | 105,0 | 95,3 |
| Pasifik Asya | 1267,8 | 567,6 | 2384,7 |
| Toplam | 4028,1 | 3169,0 | 3555,8 |

Gelecek on yılda, küresel boyutlu ekonomik bir bunalım olmadığı takdirde, dünya genel enerji talebinin hızla artması ve 2020 yılı dünya genel enerji tüketiminin 13,7 milyar ton eşdeğer petrol olması beklenmektedir. Dünya birincil enerji talebinde, OECD'nin talepteki mevcut %54'lük payının, 2020'de, %44 olacağı hesaplanmaktadır. Doğal gazın payının; petrol, kömür ve nükleerden aldığı paylarla, pazardaki yüzdesini yaklaşık %7 arttıracığı öngörülmektedir [6].

Hızla artan nüfus ve ekonomik büyüme ile birlikte gelişmekte olan bir ülke olan ülkemizin enerji tüketimi 1990 ve 2007 yılları arasında büyük bir artış göstermiştir (Çizelge 2.4 ve 2.5) 1990 yılında toplam birincil enerji tüketimi 50,47 milyon ton eşdeğer petrol (mtep) iken 2007 yılında 107,78 mtep değerine yükselmiştir. Diğer taraftan 1990 yılında toplam enerji üretimi 27,39 mtep iken 2007 yılında 28,7 mtep olarak belirlenmiştir [7].

Enerji kaynaklarına bağlı olarak Türkiye enerji ithal eden bir ülkedir. Bu durumun önümüzdeki yıllarda da devam edeceği öngörülmektedir. Çok çeşitli enerji kaynaklarına sahip olmasına rağmen bu kaynakların çoğunun miktar ve kalitesi enerji üretmek için yeterli değildir. Türkiye'deki enerji kaynaklarından bazıları antrasit, linyit, asfaltit, petrol, doğal gaz, hidroelektrik, jeotermal, odun, bitki ve hayvan atıkları, güneş ve rüzgar enerjisi olarak sıralanabilir [7].

Çizelge 2.4. Türkiye’de toplam enerji üretimi (mtep) [7]

| Enerji Kaynakları | 2007 | 2010 | 2020 |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| Kömür ve linyit | 14,50 | 26,15 | 32,36 |
| Petrol | 2,48 | 1,13 | 0,49 |
| Doğal gaz | 0,94 | 0,17 | 0,14 |
| Nükleer | - | - | 7,30 |
| Hidroelektrik | 3,86 | 5,34 | 10,00 |
| Jeotermal | 0,70 | 0,98 | 1,71 |
| Odun ve biyokütle | 5,27 | 5,12 | 4,96 |
| Güneş/rüzgar/diğer | 0,42 | 1,05 | 2,27 |
| Toplam üretim | 28,17 | 39,94 | 59,23 |

Çizelge 2.5. Türkiye’de toplam enerji tüketimi (mtep) [7]

| Enerji Kaynakları | 2007 | 2010 | 2020 |
|-----------------------|---------------|---------------|--------------|
| Kömür ve linyit | 36,46 | 39,70 | 107,57 |
| Petrol | 35,60 | 51,17 | 71,89 |
| Doğal gaz | 26,40 | 49,58 | 74,51 |
| Nükleer | - | - | 7,60 |
| Hidroelektrik | 3,86 | 5,34 | 10,00 |
| Jeotermal | 0,70 | 0,97 | 1,71 |
| Odun ve biyokütle | 5,27 | 5,12 | 4,96 |
| Güneş/rüzgar/diğer | 0,44 | 1,05 | 2,27 |
| Toplam tüketim | 107,61 | 152,93 | 59,23 |

Birincil enerji kaynakları olarak nitelendirilen petrol, kömür ve doğalgaz kaynaklarının sürekli olarak azalması ve ayrıca enerji üretimi için kullanımları sırasında karşılaşılan ekolojik ve klimatolojik denge bozulmaları nedeniyle yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [8].

Yenilenebilir enerji, "doğanın kendi evrimi içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı" olarak tanımlanmaktadır. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinen, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi ve biyokütle enerjisi dünyanın birçok bölgesinde enerji arzına katkıda bulunmaktadır [8].

Güneş enerjisi bilinen en eski birincil enerji kaynağıdır. Temizdir, yenilenebilir ve dünyamızın her tarafında fazlasıyla mevcuttur. Hemen hemen bütün enerji kaynakları doğrudan veya dolaylı olarak güneş enerjisinden türemişlerdir. Güneş enerjisi kesikli ve değişkendir. Günlük ve mevsimlik değişimler söz konusudur. Güneş enerjisinin ışıma miktarı (radyasyon) atmosferik koşullarla belirlenir. Bütün bu özelliklerinden dolayı bazı güneş enerjisi uygulamaları enerjinin depolanmasını gerekli kılmaktadır. Diğer geleneksel enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında, güneş enerjisinin yoğunluğu düşüktür. Fakat güneş enerjisini mekanik enerjiye ve elektrik enerjisine uygun bir verimlilikle çevirmek mümkündür. Ayrıca güneş enerjisi fotosentezi ve fotokimyasal tepkimeleri başlatmak için gereklidir. Güneş enerjisi günümüzde evlerde sıcak suyun sağlanması, ısıtma, soğutma, endüstride proses ısısının üretiminde, tarımda sulamada, kurutma ve pişirmede kullanılan temiz enerji kaynaklarından biridir [9].

Rüzgar enerjisi, çok küçük basınç farkları altında hareket eden hava külesinden meydana gelmektedir. Rüzgar enerjisi hava koşullarına ve topografik şartlara göre değişim göstermektedir. Bu enerji yatay veya dikey eksenli rüzgar türbinleri ile mekanik enerjiye dönüştürülmekte, su pompalama veya elektrik üretimi amacıyla da bu mekanik enerjiden faydalanılmaktadır. Bütünüyle doğa ile uyumlu, tükenme ihtimali olmayan enerji kaynağıdır. Çevresel etkileri göz önüne alındığında ise baca gazı emisyonları, kül, asit yağmurları, küresel ısınma ve tehlikeli atık gibi sorunların bulunmadığı görülmektedir. Ekonomik açıdan rüzgar santralleri günümüzde her türlü konvansiyonel santral ile rekabet edebilecek seviyededir. Ayrıca rüzgar santrallerinin maliyetleri gelişen teknolojiye bağlı olarak sürekli düşmektedir. Rüzgar enerjisinin pek çok avantajının yanı sıra, rüzgar türbini ve rüzgar tarlaları kurulması sırasında, görsel ve estetik olarak kişileri ve çevreyi olumsuz etkilemesi, gürültü oluşturması, kuş ölümlerine neden olması, haberleşmede parazitler meydana getirmesi gibi olumsuz yönleri de vardır [10].

Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan jeotermal enerji, yerkürenin iç ısıdır. Dünyanın merkezi ile yüzeyi arasında büyük bir sıcaklık farkı olduğu için dünyada bir ısı akışı vardır. Dünyanın merkezinin sıcaklığı yaklaşık olarak 7000

°C civarındadır. Yerkürenin merkezine doğru inildikçe her 100 m de sıcaklık 2,5–3°C artar. Artış 3°C olarak farz edilirse 5000 m derinlerde 150 °C sıcaklığa erişilmektedir. Jeotermal bölgelerin çok azında elektrik üretebilecek kadar yoğunluğa ulaşılmaktadır. Jeotermal buharlar dünya yüzeyine çıkarken yerküre içerisinde bulunan radyoaktif maddeleri bünyelerine katabilmektedirler. Jeotermal enerjiden elektrik ve sıcak su elde etmek için yerleşim bölgelerine yakın olması gerekmektedir. Jeotermal buharlar kayaların arasından genellikle yüzeye kendiliğinden çıkmaktadırlar, bazı durumlarda ise derin kuyuların açılmasıyla elde edilebilmektedir. Jeotermal kaynaklar elektrik üretimi, ısıtma, seracılık, termal, kuru buz üretimi gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [11].

Hidrolik enerji, elektrik enerjisi üretmek için akarsuların potansiyel enerjisinden faydalanmak üzere üretilen enerjidir ve dünya elektrik üretiminin yaklaşık %21'ini karşılayan yaygın ve alternatif enerji kaynağıdır. İşletme masrafları çok düşük olan hidroelektrik santrallerin yapımı sonrasında oluşan göller ve sulama faaliyetleri sonucunda, ekosistem ve iklim gibi çevre faktörleri ve buna bağlı olarak yaşayan bitki ve hayvanlarda bir kısım değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişiklikler sonucu ya bazı bitki ve hayvan türleri ortadan kalkabilmekte ya da tür popülasyonlarında birtakım değişimler olabilmektedir. Barajların yapımı ile birlikte, baraj gölü ve göletler bölgesinde çok büyük bir su varlığı meydana gelmesi yöre iklimini değiştirebilmektedir. Büyük hidroelektrik santrallerinin ekolojik ve sosyoekonomik dengelerde oluşturduğu olumsuz etkileri azaltıcı tedbirler alınmalıdır [12].

Hidrojen enerjisi; birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerle üretilen yapay bir yakıttır. Hidrojen karbon içermeyen bir yakıt olduğundan, fosil kaynakların oluşturduğu kirliliğe yol açmaz. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması durumunda atmosfere atılan ürün sadece su ve su buharıdır. Elektrik üretiminden yanmaya kadar geniş bir alanda kullanılabilen bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Kullanılan hammaddeler ise su, fosil yakıtlar, biyokütle materyalidir. Bugün dünyada 500-600x10⁹ m³ hidrojen fosil yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır. Ancak yakıt hidrojenin temelde sudan, yenilenebilir enerjilerle üretilmesi istenmektedir. Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve tankerlerle taşınabilmektedir.

Hidrojenin dünyadaki gelişimi yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi üzerinedir [13].

Biyokütle enerji teknolojisi kapsamında; odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk, haşhaş v.b.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar v.b.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir v.b.), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday v.b), bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b.), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir. Biyokütle yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu, elektrik üretebilen, taşıtlar için yakıt elde edilebilen stratejik bir enerji kaynağıdır. Biyokütle doğrudan yakılarak (klasik kullanım) veya çeşitli süreçler ile yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyo-yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlar) elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir [14].

3. BİYOKÜTLE

Biyokütle genel anlamda karbon, hidrojen, oksijen ve azot ile birlikte eser miktarda kükürt içeren hidrokarbon esaslı madde olarak tanımlanabilir. Bazı biyokütle türleri önemli ölçüde inorganik madde içermektedir. Bu inorganiklerden kaynaklanan kül konsantrasyonu yumuşak ağaçlarda % 1 den az iken otsu biyokütle ve tarımsal atıklarda % 15 olabilmektedir. Biyokütle kaynakları odunsu ve otsu türler gibi çeşitli doğal ve türetilmiş maddeler, kereste atıkları, tarımsal ve endüstriyel atıklar, atık kağıt, belediyeye ait katı atık, talaş, biyo-katılar, çimen, hayvansal atık, su bitkileri ve algleri içermektedir [15].

Biyokütle, mevcut yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Isı ve güç verebilen diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının aksine, biyokütle sadece sıvı, katı ve gaz yakıt kaynağı sunmaktadır. Sera etkisi ve yenilenemez enerji kaynaklarının tükenmesi gibi enerji problemlerini çözebilmek için ciddi bir potansiyele sahiptir. Sürdürülebilir kaynaklarla üretildiklerinde biyokütleler, dönüşüm boyunca yaklaşık aynı miktarda karbon salınımı yapmaktadır. Sonuç olarak, biyokütlenin kullanımı atmosferde CO₂ birikimine katkıda bulunmaz. Bütün biyokütle ürünleri ticari yakıtlara dönüştürülebilir, fosil yakıtların yerine kullanmak için uygundur. Dönüşüm biyokimyasal ve termokimyasal dönüşümleri içermektedir [16].

Biyokütleden enerji üretiminde seçilen biyokütlenin özellikleri, istenilen yakıtın ve uygulanan sürecin türü önem taşımaktadır. Bir enerji kaynağı olan biyokütle çeşitlerinde aranılması gereken özellikler: nem içeriği, kalorifik değer, sabit karbon ve uçucu miktarı, kül/atık içeriği, alkali metal içeriği, yığın yoğunluğu ve selüloz/lignin oranıdır [17].

3.1. Biyokütle Bileşenleri

Biyokütle; hemiselüloz, selüloz, lignin ve farklı hızlarda bozunan diğer organik maddelerden oluşmaktadır [18].

Hemiselüloz çeşitli sakkaritlerden oluşmaktadır, düzensiz, amorf bir yapı göstermektedir. Yapıda ana gövdeden kolaylıkla uzaklaşabilecek ve CO, CO₂ ve

bazı hidrokarbonları açığa çıkararak uçuculara bozunabilecek dallanmalar mevcuttur [19].

Hemiselülozdan farklı olarak selüloz dallanmalar olmaksızın glükozun uzun polimerini içermektedir, yapısı düzenli bir sıradadır ve güçlüdür, termal dayanıklılığı yüksektir [19].

Lignin çeşitli dallanmalarla birlikte aromatik halkalardan oluşmaktadır. Lignindeki kimyasal bağların aktivitesi, ligninin bozunmasının geniş bir aralıkta gerçekleşmesine sebep olan bir aralığı kapsamaktadır [19].

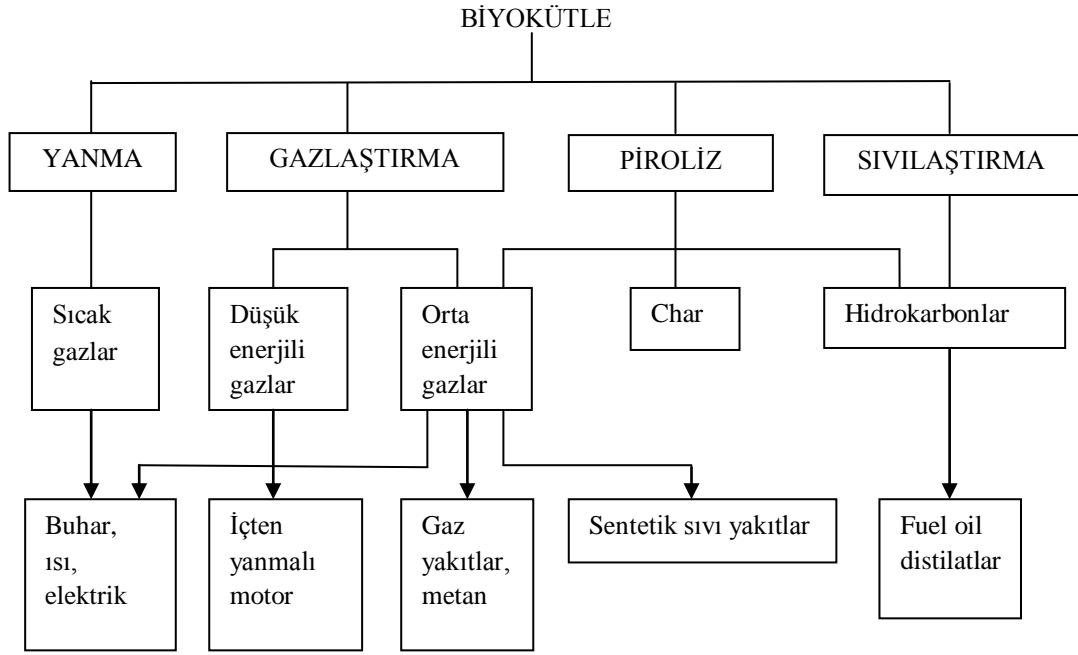
3.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarını, karalardan denizlere kadar hemen hemen her yerde bulmak mümkündür. Enerji eldesinde kullanılan biyokütle kaynakları arasında en çok bilinen odundur. Biyokütle kaynağı olarak odun, yetişmesi uzun yıllar alan ağaçların kesilmesi ile elde edildiğinden, ormanların yok olmasına ve büyük çevre felaketlerine yol açmaktadır. Doğal olarak yetişen kaynakların yanı sıra, son yıllarda yalnız bu kaynakları elde etmeye yönelik çalışmalar da yapılmaktadır. Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynakları; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırılabilir [20].

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünleri, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanları, bazı su otları, algleri ve enerji (C4) bitkileri, fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu, çığit ve çay gibi bitki artıkları gösterilebilir. Enerji bitkileri olan tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanmaları, kuraklığa karşı daha dayanıklı olmaları ve fotosentetik verimlerinin daha yüksek olması gibi avantajlara sahiptir. Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması ile elde edilen tezek hayvansal atıkların başında gelmektedir. Şehir ve endüstri atıkları olarak ise evlerden atılan meyve ve sebze artığı gibi tüm organik çöpler ve sanayi atıkları sayılabilir [20].

4. TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütlenin, enerjiye dönüşümünde katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyokütle kaynakları, kullanılan çevrim yöntemleri, bu yöntemlerle elde edilen yakıtlar ile uygulama alanları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler [21]

Biyokütleyle uygulanan çeşitli dönüşüm süreçleriyle, yakıt kalitesi yüksek, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde ve daha kullanışlı katı, sıvı ve gaz yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir) veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir. Biyokütleden elde edilen yakıtların çeşitliliği, uygulanan dönüşüm süreçleri ve kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [22].

4.1. Yanma

Biyokütlenin hava ile yanması sonucunda, biyoküttelede depolanmış olan kimyasal enerjiden soba, fırın, kazan, buhar türbini, turbo-jeneratörü gibi çok

farklı ekipmanlarda ısı, mekanik güç ve elektrik üretimi gibi çok geniş alanlarda faydalanılmaktadır. Biyokütlenin yanması, 800-1000 °C civarlarında sıcak bir gazın açığa çıkmasına neden olmaktadır. Nem içeriği %50'den az olan, önceden bir kurutma işlemi uygulanmamış biyokütle türleri pratik uygulamalarda yanma için; yüksek nem içeren biyokütle türleri ise biyokimyasal yöntemler için daha uygun olmaktadır [21].

4.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbonlu hammaddenin yüksek sıcaklıkta kısmi oksidasyon ile kalıcı, yoğunlaşmayan gazları içeren enerji taşıyıcısına dönüşümüdür [23].

Gazlaştırma birbirini izleyen birkaç adımda gerçekleşir.

- Nemi uzaklaştırmak için kurutma
- Gaz, katran ve char üretmek için piroliz
- Katran, char ve piroliz sonucu elde edilen gaz ürünlerin kısmi oksidasyonu veya gazlaştırma

Biyokütlenin oksijensiz ortamda 300-500°C arasında ısıtılması ile katı ürün (char), yoğunlaşabilen hidrokarbonlar veya katran ve gaz ürünler elde edilir. Elde edilen ürünlerin verimleri çoğunlukla ısıtma hızına ve son sıcaklığa bağlıdır. Gazlaştırmada genellikle piroliz işlemi çok yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilir. Meydana gelen katı, sıvı ve gaz ürünler daha sonra oksitleyici madde (genellikle hava) ile reaksiyona girer ve sonuçta CO, CO₂, H₂ ve çok az miktarda da hidrokarbon gazlar meydana gelir [22].

4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör (H₂ veya CO) varlığında gerçekleştirilen ve maksimum sıvı ürün elde edilen bir ısıl süreçtir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak, piroliz sıvı ürünlerinden daha karardır ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz

işleminde elde edilen üründen daha düşük oksijen içeren ürün vermektedir. Yüksek basıncın maliyeti arttırması ve biyokütle besleme işleminin zorluğu, kullanılan çözücü ve katı üründen, sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluklar bu yöntemin en olumsuz yönleridir [24].

4.4. Piroliz

Piroliz termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olup, hammaddenin oksijensiz ortamda termal bozunmasını içermektedir. Isıtma ile katı ürün ve kül içeren kalıntı bırakarak karbonlu malzemenin uçucu bileşenleri birincil reaksiyonlarda buharlaşmaktadır. Piroliz sonucu katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir [25].

Piroliz işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün çıkışı 300°C dolaylarında başlamakta ve 550- 600°C ye, gaz ürün çıkışı ise, 900-1000°C ye kadar devam etmektedir [26].

Gaz, sıvı ve katı ürünlerin verimleri uygulanan piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Piroliz işlemleri yavaş piroliz ve hızlı-ani piroliz olmak üzere iki başlıkta toplanır. Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır. Kalma süresinin uzun olduğu, yavaş ısıtma hızlarının uygulandığı pirolizde, katı ürün verimi maksimum düzeydedir. Yüksek miktarda sıvı ürün elde edilmek istendiğinde ise, yüksek ısıtma hızında çalışılmalıdır [27].

Hızlı pirolizde; biyokütle buhar, aerosoller, char ve gaz oluşturmak için hızlı bir şekilde bozunur. Soğuma ve yoğunlaşmadan sonra geleneksel yakıt sıvısının yaklaşık yarısı kadar ısıl değere sahip koyu kahverengi homojen akışkan sıvı oluşur. Kül oranı düşük olan biyokütlerle yüksek verimde sıvı elde edilir. Sıvı üretimi için hızlı piroliz prosesinin önemli özellikleri:

- Çok yüksek ısıtma hızları ve öğütülmüş biyokütle (parçacık boyutu<3 mm)
- Yaklaşık 500°C’de iyi bir sıcaklık kontrolü
- İkincil reaksiyonların gerçekleşmesini önlemek için kısa alıkonma süresi
- Piroliz sonunda elde edilen charın hızla uzaklaştırılması

- Piroliz buharlarının hızlıca soğutulması

Hızlı piroliz kısa sürede gerçekleşirken kimyasal reaksiyon kinetiklerinin yanı sıra ısı ve kütle transfer prosesleri ve faz geçişi önemli rol oynamaktadır. Reaksiyona giren biyokütle parçacıkları optimum proses sıcaklığına getirilmeli ve char oluşumuna neden olan düşük sıcaklıklara maruz kalması önlenmelidir [28].

4.4.1. Pirolizden elde edilen ürünler

Piroliz sonucu elde edilen ürünler katı (char), sıvı (katran) ve gaz olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadır. Pirolizden elde edilen birincil ürünler, doğrudan doğruya kullanılabilmesi gibi, saflaştırma işlemlerinden sonra ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. Elde edilen ürünler çeşitli kimyasal bileşikler veya yakıtlardır [26].

Katı ürün: Piroliz, aktif karbon üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlanabilir. Katı ürün yavaş piroliz yoluyla günler ya da saatler süren reaksiyonlarla elde edilebilmektedir. Ürünün ısıl değeri 22-28 MJ/kg ve kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak %2-20 arasında değişmektedir. Hızlı veya flash piroliz işlemlerinde çok yüksek ısıtma hızlarında çok düşük katı ürün verimi elde edilmektedir [26].

Elde edilen char; demirli alaşım, alüminyum, bakır, tütün ve çimento endüstrilerinde çeşitli kimyasallar, aktif karbon, karbon nanotüp ve karbon fiberler olarak uygulama bulmaktadır. Öncül madde olan biyokütleden çok daha iyi bir yakıttır. Küspe veya diğer biyokütlelerin yakıldığı kaynatma kazanlarında yakıt olarak kullanılabilir. Tek başına tuğlaya dönüştürülebilir veya biyokütleyle karıştırılarak yüksek verimli yakıt olarak kazanlarda kullanılabilir. Daha sonra termal kırılma ile hidrojen zengin gaz elde etmek için gazlaştırma prosesinde kullanılabilir [29].

Gaz ürün: Pirolizden elde edilen gaz ürün orta ısıl değerli bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda CO, CO₂, H₂O, daha yüksek

sıcaklıklarda ise CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ gibi gazlar açığa çıkmaktadır [30].

Gaz ürünün ısı değeri bir biyokütle pirolizinde veya biyorafineri ünitesinde yakıt olarak kullanılmaya yeterlidir. Ayrıca, gazlaştırma sürecinde hammaddenin kurutulmasında, güç santrallerinde, yakıt hücrelerinde veya gaz yakıtla çalışan motorlarda kullanılabilir [31].

Sıvı ürün: Biyokütlenin pirolizi sonucunda oluşan sıvı ürün yakıt yerine kullanılabilir potansiyele sahiptir. Piroliz sıvısı veya biyo-yakıt adlarıyla da bilinen katran, genellikle koyu kahverengi organik sıvıdır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi üç temel biyokütle yapı maddesinin depolimerizasyon ve ayrışma reaksiyonları sonucu meydana gelmiş farklı boyuttaki moleküller katranı oluşturmaktadır. Bu yüzden katran elementel kompozisyonu biyokütleninkine benzemektedir. Petrol yakıtlarının aksine, katran genellikle kütlece %45-50 gibi büyük miktarda oksijen içermektedir. Bu oksijen yakıtta tanımlanmış bileşiklerin çoğunda mevcuttur [32]. Geleneksel yakıtlar yaklaşık 42-44 MJ/kg ısı değere sahipken 17 MJ/kg gibi yüksek bir ısı değere sahiptir [33].

Sıvı ürün kazan, fırın, motor ve türbinleri içeren bazı statik uygulamalarda yakıt ya da dizel yerine kullanılabilir. Tatlandırıcı, reçine, tarım kimyasalları, gübre içeren, ekstrakte edilebilen veya türetilen geniş bir kimyasal aralığı vardır [33].

4.4.2. Pirolizi etkileyen parametreler

Pirolizi etkileyen parametreler; piroliz sıcaklığı, piroliz ortamı, ısıtma hızı, partikül boyutu, basınç ve katalizör olarak sıralanabilir.

Sıcaklık: Piroliz ürünlerinin dağılımını etkileyen önemli bir parametredir. Biyokütle pirolizi genellikle 200°C civarında başlamakta ve 500°C civarında tamamlanmaktadır. Bu aralıkta selüloz, hemiselüloz ve lignin oksijenli birincil organik yoğunlaşabilir moleküller üretmektedir [34].

Pirolizin başlıca üç aşaması vardır. 100-300°C sıcaklıklar arasında gerçekleşen birinci aşamada uçucu maddenin çıkışı çok fazla değildir ve genellikle karbonoksitler ile su oluşmaktadır. Bozunmanın ikinci aşamasında tüm uçucu maddenin yaklaşık % 75'i oluşmaktadır. Üçüncü aşamada ise char oluşumuyla birlikte ikincil gazlaşma da meydana gelmekte ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlardan özellikle hidrojen oluşmaktadır [35].

Sıvı ürünün verimi ve kalitesi büyük oranda piroliz sıcaklığına bağlıdır. Daha önce yapılan çalışmalardan da 600°C ve üzerinde gaz, 400°C ve altında char oluştuğu bilinmektedir [36].

Isıtma hızı: Biyokütle pirolizinde, piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen parametrelerden biridir. Isıtma hızı, tek başına önemli bir etkiye sahip olmadığı için alıkonma süresi ve sıcaklık ile birlikte değerlendirilmelidir. Buna göre, kısa alıkonma süreleri ile yüksek ısıtma hızları uygulandığında; yüksek sıcaklıklarda gaz ürün verimi yüksek, düşük sıcaklıklarda ise sıvı ürün verimi yüksektir. Uzun alıkonma süreleri ile düşük ısıtma hızları uygulandığında; yüksek sıcaklıklarda gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürün verimine göre fazladır; düşük sıcaklıklarda ise sıvı ve katı ürün verimleri birbirine yakın, gaz ürün verimi düşüktür [23].

Parçacık boyutu: Parçacık boyutunun artması ile pirolizle oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu uzamaktadır. Başka bir ifade ile, kütle transferi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, uçucular yüzeye daha uzun süre temas etmekte ve ikincil reaksiyonların oluşmasına neden olmaktadır. Bunların başlıcaları, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma reaksiyonlarına girip, yeniden polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma reaksiyonlarına uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma reaksiyonları sıvı verimini azaltıp, gaz verimini arttırma yönünde etki etmektedir. Ayrıca piroliz ortamında sürükleyici gaz kullanarak kütle transferi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür [37].

Piroliz ortamı: Ürün dağılımı ve yapısını etkileyen diğer bir parametre de pirolizin gerçekleştiği ortamdır. Piroliz, normal, sürükleyici gaz (N_2 , He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. Sürükleyici gaz olarak N_2 , He gibi gazlar kullanılmaktadır. Sürükleyici gaz, piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını hızlı bir şekilde ısıtılma, parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırmakta ve sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır. Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına “hidropiroliz” denilmektedir. Hidrojen, birincil uçucularla ve bozulan organik maddeyle katı üründen daha hızlı reaksiyona girerek, uçucu madde miktarını arttırmakta ve ortamdaki serbest radikalleri kararlı hale getirerek, ikincil reaksiyonların oluşumunu engellemektedir [35].

Basınç: Basınç uçucu madde verimini etkilemektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak, hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olmakta, düşük basınçta ise katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır [35].

Katalizör: Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizörlerle daha yararlı ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülebilmektedir. Zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmektedir. HZSM-5, ZSM-5, H-Y, alumina-silika gibi katalizörler kullanılabilir. Katalizörün yüzey alanı, gözenek genişliği ve asitliliği katalizi etkileyen önemli parametrelerdir [38].

5. OPTİMİZASYON

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıta) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için (örneğin; ürün kalitesi veya kâr) karar (bağımsız) değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir [39].

Proses koşullarının optimizasyonu birtakım deneyler gerektirmektedir [40]. Klasik deneylerde belirli bir olay ele alınır ve bu olayı etkileyen faktörlerden sadece biri seçilerek gerekli hipotez oluşturulur. Ancak olayı etkileyen diğer faktörler ile olay arasındaki etkileşimi belirlemek ve matematiksel bir model oluşturmak için belirli bir yöntem yoktur. Deneysel tasarım bu noktada araştırmacıya yardım etmekte ve olayın tüm faktörleriyle birlikte ele alınarak gerçeğe en uygun modelin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Deneyleri istatistiksel olarak tasarlamamanın amaçları;

- Deney sayısının azaltılması
- İstatistiksel tahminlerde daha az hata yapılması
- Sonuçların yorumlanmasında ve değerlendirilmesinde basitlik
- Analiz sonuçlarının gerçekten ulaşılabilirliğinin güvence altına alınması

olarak özetlenebilir. Deneysel tasarım deneylerin planlaması için etkili bir çözüm yöntemi olmakla birlikte, geçerli ve tarafsız bilgiye daha kısa zamanda ulaşılmasını sağlamaktadır [41].

Klasik metodun getirmiş olduğu sınırlandırmalar proses parametrelerinin cevap yüzey yöntemi gibi istatistiksel deney tasarımı ile ortadan kaldırılabilir [42].

5.1. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap yüzey yöntemi bir cevabın birçok değişkenle değiştiği ve amacın bu cevabı optimize etmek olduğu herhangi bir problemin analiz ve modellenmesinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir [43].

Örneğin; bir prosesin verimi(y), sıcaklık(x_1) ve basınç(x_2) ile değişiyorsa cevap yüzey yönteminde verim bu bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak yazılıp, proses verimi: $y=f(x_1,x_2)+\varepsilon$ olur (ε ; y yanıtında gözlemlenen hatayı ifade eder). Beklenen cevap $E(y)=f(x_1,x_2)=\eta$ ile gösterilirse, yüzey $\eta=f(x_1,x_2)$ ile ifade edilir. Sonuç olarak türetilen $E(y) = \eta = f(x_1, x_2) + \varepsilon$ bağıntısı cevap yüzeyi olarak adlandırılır [43].

Çoğu cevap yüzey yöntemi problemlerinde cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin şekli bilinmemektedir. Bu nedenle, cevap yüzey yönteminde ilk aşama, cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki doğru fonksiyonel ilişki için uygun yaklaşımı bulmaktır. Genellikle bağımsız değişkenlerin bazı bölgelerinde düşük değerli polinom kullanılır. Eğer cevap bağımsız değişkenlerin lineer fonksiyonu ile uygunluk gösterirse tahmin edilen yaklaşım birinci dereceden modeldir:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (5.1)$$

Eğer sistemde eğrilik varsa ikinci dereceden model gibi yüksek dereceli polinom kullanılmalıdır:

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_{i2} + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.2)$$

Genellikle bütün cevap yüzey yöntemleri bu modellerin birini ya da ikisini de kullanmaktadır. Polinom model, bağımsız değişkenlerin bütün yüzeyi üzerine doğru fonksiyonel ilişkinin mantıklı bir yaklaşımı olmamakla beraber nispeten daha küçük bölgeler için iyi sonuç vermektedir [43].

DeneySEL çalışmaların tasarlanması ve optimizasyonunda kullanılan tasarım türleri uygun bir yazılıma sahip paket programlar yardımıyla oldukça anlaşılır ve kolay hale gelmiştir. Söz konusu yazılımların bünyesinde oldukça fazla sayıda ve ihtiyaca göre düzenlenmiş cevap yüzey yöntemleri mevcuttur. Bunlardan bazıları; faktöriyel tasarım, merkez kompozit tasarımı (CCD-Central Composite Design), Box-Behnken tasarımı, 3 düzeyli tasarım, hibrid tasarım, bir

faktör tasarımı, pentagonal tasarım, hegzagonal tasarım, D-Optimal tasarım, kullanıcı tanımlı tasarım vb. şeklinde sıralanabilir [44].

Söz konusu tasarım yöntemlerden hangisinin ihtiyacı karşılayacağı hususu önemli olup, araştırmacının yapacağı çalışma konusuna hakim olması ile yakından ilgilidir. Çünkü, çok çeşitli tasarım yöntemleri mevcut olup bunların tasarım kriterleri ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Örneğin CCD yöntemi kullanıcıya ana tasarım noktaları dışında da deneysel çalışma imkanı sağlayarak, parametreler arasındaki etkileşimin yüksek olduğu araştırmalarda kullanılmasının daha faydalı olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan faktöriyel tasarım yöntemi daha çok parametrelerin ana etkisini belirlemede ve doğrusal bir model denklemini elde edilmesini sağlamaktadır. Box-Behnken yöntemi de çok kullanılan tasarımlardan biri olup, sadece ana tasarım noktalarında deneylerin yapılmasını sağlamaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan tasarım çeşidi merkezi kompozit tasarım olarak da bilinen CCD'dir [44].

5.1.1. Merkezi kompozit tasarım

Merkezi kompozit tasarım (CCD) ikinci dereceden bir yanıt düzeyi modelinin oluşturulması için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. k faktör sayısı olmak üzere CCD 2^k sayıda iki düzeyli faktöriyel denemenin, $2k$ sayıda eksen nokta ya da yıldız nokta ile kombinasyonundan oluşur. Ayrıca n_c sayıda merkez nokta içerir. Modelde yer alan faktörlerin en az iki düzeyli olması gereklidir. Oluşturulacak olan ikinci dereceden modelin ana etkileri ve birinci dereceden interaksiyon etkileri 2^k denemesinden elde edilirken, merkez noktalar yardımıyla sistemin eğriselliği test edilir. Eksen noktaları yardımıyla modeldeki karesel terimler tahmin edilir [45].

6. KULLANILAN BİTKİLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

6.1. Çam Talaşı

Çam ağacı, Pinaceae (çamgiller) familyasından *Pinus* cinsinden orman ağaçlarını içeren iğne yapraklı türlere verilen addır. Türkiye’de hemen hemen her bölgede yetişmektedir [46].

Genç çam ağaçlarının tacı genellikle konik dalları yatay ve çevrel dizilişlidir. Yaşlı ağaçların tacı ise yuvarlak, düz ya da yayvan olabilir. Türlerin çoğunda gövde kabuğu kalın, pürüzlü ve çatlaklıdır. Çam ağaçları kuraklığa dayanıklı olmakla birlikte, iyi gelişip çoğalabilmeleri için temiz hava ve bol ışık gerekir [46].

Çok çeşitli yüksekliklerde yetişen (10-20 m), kışın yapraklarını dökmeyen, genellikle ormanlar teşkil eden iğne yapraklı ağaçlardır. Açık tohumlu bitkilerin kozalaklılar sınıfındadır. Çam ağaçlarının 90 kadar türü vardır. Genellikle kuzey yarım kürenin ılımlı bölgelerinde geniş bir yayılma alanı gösterir. Tropik bölgelerin yüksek dağlarına kadar çok geniş bir yayılma alanı gösterdiklerinden, çok çeşitlilik gösterirler. Çam türlerinin kurak bölgelerde de yetişmelerinin nedeni, iğne yapraklarının sert ve kalın epidermis tabakasından meydana gelmesi, uzun kök sistemleri ile derin toprak katlarının neminden faydalanmalarındadır. Çamların toprak yönünden istekleri azdır. Onun için diğer ağaçların yetişmediği topraklarda kolaylıkla yetişebilirler. Fakat kurak, kumlu, çakıllı topraklarda yetişen pek çok çam türleri olduğu gibi, asitli topraklarda ve hatta bataklıklarda yetişenler de vardır [46].

Çam ağacının gövdesi dik, silindirik ve üst taraftan dallıdır. Kabuk esmer renkli ve pulludur. Dallanma tarzı uzun ve kısa sürgün olarak 2 çeşit sürgün meydana getirmekle karakteristiktir. Kabuk ve odun kısmında reçine bulunur. Yapraklar iğnemsî, uzun veya kısa, sert ve koyu yeşil renklidir. İkişer ikişer gruplar teşkil ederler ve kısa sürgünlerin ucunda bulunurlar [46].

Çam kabuğu doğal su tutucudur. Su tutma kapasitesi oldukça yüksektir. Sulama sularını, yağmur sularını gece-gündüz sıcaklık farkından dolayı havadaki nemi bünyesine katar. Ayrıca toprak yüzeyini güneşin ve rüzgarın olumsuz

etkilerinden uzaklaştırarak suyun buharlaşmasını önler. Bu sayede %70-80 oranında su tasarrufu sağlar, soğuk kış aylarında bitkilerin köklerini dona karşı korur [47].

Ağaç işleyen fabrikalar üretimleri sırasında artık oluşturmaktadır. Bunlardan en önemli olanlardan biri kereste fabrikalarının oluşturduğu artıklardır. Tomruklardan kereste elde edilmesi sırasında meydana gelen asıl ürün dışında kalan kısımlar artık olarak adlandırılmaktadır. Bu artık ürünler arasında yan ve uç almadan meydana gelen çita, takoz, testere talaşı ve kabukların yanında kabuklu yada kabuksuz kapak tahtaları önemlidir. Artıkların oluşması, kullanılan yöntemlere göre de değişiklik göstermektedir. Örneğin katraş kullanan kereste fabrikalarında en fazla, daire testerelede daha az, şerit testerelede en az talaş artığı meydana gelmektedir. Sadece talaş artığının toplam hacme göre %20'lere ulaştığı söylenebilir. Mobilya ve doğrama fabrika ve atölyelerinde meydana gelen artıklar ise genellikle rendeleme ve şekillendirme sırasında oluşmakta ve bazen bu miktar kullanılan mamul ürünün %30'una kadar çıkmaktadır [48].

Keresteler testereden çıktıktan sonra ortada kalan talaşlardan birçok alanda faydalanmak mümkündür. Örneğin talaşın, öğütüldükten sonra, zambak, tebeşir tozu, kil ve bezir yağı gibi maddelerle karıştırılması ile meydana gelen suni tahta dekorasyon işlerinde ve mobilya yapımında kullanılır. Talaşın iyice sıkıştırılması ile meydana gelen küçük briketler, soba ve ocaklar için kusursuz bir yakacaktır. Kereste işleyen bütün fabrikalarda yakacak olarak bu talaş briketlerinden faydalanılmaktadır. Kerestelerin fabrikalarda arta kalan küçük parçaları da değerlendirilmektedir. Bunlardan kutu, kapı tokmağı gibi malzemeler yapılmaktadır. Öğütülerek sıkıştırıldıktan sonra yalıtma işlerinde de kullanılmaktadır. Çam ağacının kerestelerinden kalan parçalardan ise çam yağı, terementi ve reçine elde edilmektedir. Bütün bunlardan sonra kalan kereste tortusu da kâğıt yapımında kullanılmaktadır [49].

6.2. Nohut Samanı

Türkiye'de yemeklik baklagiller arasında fasulye ve mercimekten sonra ekim ve üretimi en fazla yapılmakta olan nohut, kurak bölgelerin bitkisidir.

Daneleri proteince çok zengin olup (%18-31) aynı zamanda bir sanayi hammaddesidir [50].

Nohut bir senelik çalimsı bir görünüşe sahiptir. Tohumları için kültüre alınmaktadır. Nohut içerdiği protein, mineral maddeler ve vitaminler yönünden çok zengin bulunması dolayısıyla, asırlardır insanların beslenmesinde büyük roller oynamıştır. Nohuttan dane renginde beyazdan siyaha kadar 20 renk görülebilmektedir. Dane rengi danenin kimyasal bileşimi hakkında kaba bir fikir vermektedir. Renk açıldıkça değer artmaktadır. Renkli tohumların şişmeleri zor olup, kabukları kalındır. Bunlar daha ziyade yemlik çeşitlerdir. Renksiz tohumlar genellikle iri daneli nohutlar olup yemlik olarak kullanılmaktadır. Renkli tohumlar ise küçük daneli olmaktadır. Yemlik koyu renkli tohumların protein miktarı yemlik nohutlardan fazladır. Nohutların 1000 dane ağırlıkları 64-650 g arasında, hektolitre ağırlığı ise 78-80 kg. arasında değişmektedir [50].

Yükseklik olarak nohudun yetiştirildiği alanlar 0 ile 5600 m arasındaki arazi parçalarıdır. Dünya üzerinde oldukça geniş bir alana yayılan nohut kurak ve yarı-kurak bölgelerin bitkisidir. Buralarda koyu renkli nohut çeşitleri yetiştirilir. İklim istekleri bakımından mercimekten sonra kurağa ve sığağa en fazla dayanıklı yemlik baklagil bitkisidir. Oldukça derinlere inebilen kökleri vardır. Gövde ve yaprakları tüylerle örtülü olup, bazen de epidermis bir mum tabakası ile kaplıdır. Nohutların bu karakterleri nedeniyle diğer yemlik baklagillerin kuraklıktan zarar gördükleri yerlerde yemlik baklagil olarak kolayca yetiştirilebilir. Özellikle kurak steplerimiz için elverişli bitkilerden biridir. Vejetasyon süresi 60-90 gündür. Nohudun toprakta çimlenebilmesi için toprak ısı $+3^{\circ}\text{C}$ 'den fazla olmalıdır. Nohut danelerinin optimum çimlenmesi için ortalama 15°C sıcaklığa ihtiyaç vardır. 26°C 'yi aşan sıcaklık dereceleri çimlenme üzerine olumsuz etkide bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık dereceleri nohut bitkisindeki yaprak sayısını artırmaktadır. Optimum üzerindeki yüksek sıcaklık dereceleri gövdenin zayıf olmasına ve daha az dal oluşturmaya neden olur. Nohut türlerinin optimum sıcaklık istekleri $18-26^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir. Nohut donlardan zarar görür. Ancak genel bir ifade olarak -10°C 'ye kadar dayanabilir. Fazla nemden hoşlanmaz. Yağışlı mevsimlerde mantari hastalıklara ve kök çürüklüğüne

yakalanarak verimleri düşük olur. Bunun için normal olarak hiç sulamadan da yetiştirilebilir [50].

Nohut hasadından sonra ürün yaprak ve dallardan ayrılır ve daneler depolanır. Tohum yabancı maddelerle karışık ise temizlenmeli, nemi %14'den yüksek ise gölgede havalandırılıp, kurutulup nemi düşürüldükten sonra kurutulmalıdır. Hasat sonrası elde edilen nohut samanı büyük bir atık potansiyeline sahiptir ve hayvan yemi olarak değerlendirilebilmektedir [51].

7. LİNYİT HAKKINDA GENEL BİLGİ

Kömür, gerçekte değişik oranlarda organik ve inorganik yapıli bileşenler içeren tortul bir kayadır. Doğada yapı, doku, bileşenler ve köken açısından birbiriyle tam anlamda özdeş iki kömür oluşumuna rastlamak hemen hemen olanaksızdır. Kömür; uygun ortamlarda, bataklıklarda, çürümeden kurtulan bitki kalıntı birikimlerinin, zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşur. Biyokimyasal evre, turbalaşma, başkalaşma evresi, kömürleşmedir [52].

Kömür tip ve ranklarına göre sınıflandırılır. Kömürün tipi oluştuğu bitki materyaline göre belirlenir. Mikroskopik olarak çalışmalar ve bitkisel materyale göre gözle de görülen değişiklikler kömürün petrografisini oluşturur. Petrografi kömürün hem mikroskopik hem de gözle fark edilen özellikleridir. Petrografik bileşenlere maseral denir. Diğer bir analogiye göre inorganik kayalardaki mineraller olarak tanımlanabilir. Maseraller vitrinite, inertinite ve exinite olmak üzere üç grupta toplanır [53].

Rank kömürün en önemli özelliği olup kömürün olgunlaşma derecesini ve kömürleşme derecesini gösterir. En düşük ranklı kömür linyittir. Sırasıyla yarı bitümlü, bitümlü ve antrasit kömürün gittikçe yükselen ranklarıdır. Kömürün iyileşme özelliğinin en önemli belirtisi karbon yüzdesinin artmasına karşın, oksijen yüzdesinin azalmasıdır. Önemli göstergelerden biri de kömürün sabit karbonunun rank düştükçe azalmasıdır. Ters orantılı olarak rank düştükçe oksijen miktarı fazlaşır. Genellikle kömür rankının düşük olması demek kömürün düşük kalorifik değerli olup, yüksek nem ve uçucu maddeye sahip olmasıdır [35].

Son yıllarda kömür sıvılaştırma araştırmaları çoğunlukla bitümlü kömürlere yönelmiştir. Bitümlü kömürlerin en önemli grubunu oluşturan linyit kömürleri yurdumuzda önemli rezervler halinde yaygın bir şekilde bulunmakta ve çoğunluğu açık işletmelerde düşük bir maliyetle üretilebilmektedir. Ancak linyit kömürlerimizin genellikle kül içerikleri yüksek ve ısı değerleri düşük olduğundan uzak mesafelere taşınması ekonomik değildir. Bu nedenlerle düşük nitelikli kömürler ocağa yakın çevrede ve termik santrallerde yakıt olarak kullanılmaktadır. [35].

Linyit kömürlerinin çıkarıldıkları yerlerde kurulacak gazlaştırma yada sıvılaştırma sistemlerinde gaz ve sıvı yakıtlara dönüştürülmesi sonucunda, akışkan haldeki ürünlerin borularla tüketim yerlerine oldukça ekonomik bir şekilde taşınma olanağı ortaya çıkar. Çok daha temiz olan sıvı ve gaz yakıtlar büyük kentlerimizin karşılaştığı hava kirlenmesi sorunlarını önlemede etkin bir rol oynayabilecektir [35].

Ülkemizde düşük değerli, yani rutubet ve kül içeriği yüksek ve ısı değeri düşük linyitlerden, yüksek değerli linyitlere kadar çok çeşitli linyit kömürü bulunmaktadır. Ancak düşük değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki payı oldukça fazladır. Toplam rezervlerimizin ancak %14'ünün rutubet içeriği %20'nin altında olup, diğerleri yüksek oranda su içermektedir. Ortalama rutubet içeriği ise %41,8 dolayındadır. Düşük kül içerikli rezervimiz oldukça azdır. Linyitlerimizin %85'inin kül içeriği % 20'nin üzerindedir. Tüm rezervlerimizin %66'sının kükürt içeriği %2'den fazladır [35].

8. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER

8.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi sıvı/katı ürünlerin bileşenlerinin fonksiyonel gruplarının saptanması amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar:

- 1) Yakın infrared absorpsiyon bölgesi (780-2500 nm)
- 2) Orta infrared absorpsiyon bölgesi (2500-50000 nm)
- 3) Uzak infrared absorpsiyon bölgesi (50000-100000 nm)
- 4) En çok kullanılan absorpsiyon bölgesi (2500-15000 nm)'dir [54].

İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlara hassas bir dedektör bulunur. Nerst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarıdır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır [54].

İnfrared spektroskopisi yapı analizinde de kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplarlar ve infrared spektrumu verirler [54,55].

Spektrum incelenirken iki ana bölgeye ayrılır. Öncelikle dalga sayısı 3600-1200 cm^{-1} aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1200-600 cm^{-1} dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri belirlenir [54-56].

8.2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile bir gaz kromatografıdan elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve sentetik karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur. GC-MS özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü yüksek bir tekniktir. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir [57].

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi, kromatograf ve spektrometre arasındaki ara yüzey bir jet ayırıcı olarak tanımlanır. Böylece kromatografıdan çıkan fazla miktarda taşıyıcı gaz pompalanarak uzaklaştırılır ve elektron çarpması tekniğinin kullanıldığı iyonlaşma odasındaki basıncı yükseltmesi önlenir. Kapiler kolonlu bir gaz kromatograf ve yüksek basıncın uygulandığı kimyasal iyonlaştırma tekniği kullanılırsa bir ayırıcıya gerek kalmayabilir. GC-MS’de kütle spektrometresi dedektör olarak da kullanılabilir. Spektrometrede elde edilen toplam iyon akımı, kromatografıta kullanılan alev iyonlaşması veya elektron yakalama dedektörlerinin yerine geçebilir. Sistemde elde edilen bilgilerin en iyisi, bilgisayar kontrollü bir veri sistemine bağlanarak değerlendirilir [57].

8.3. Termal Analiz (TGA)

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan yöntemlerin tümüne termal analiz yöntemleri (TA) denir [54].

Termogravimetrik analiz ise termal analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda oluşan

kütle kayıpları, genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıyla meydana gelir [54].

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gazı kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert gaz geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [54].

9. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Uluslararası literatürde piroliz parametrelerinin deney tasarım yöntemi ile optimizasyonu araştırıldığında oldukça az sayıda çalışma görülmektedir.

İsa ve ark. [58] yaptıkları çalışmada, pirinç kabuğu pirolizinden elde edilen sıvı ürünün optimizasyonu için piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, alıkonma süresi ve gaz akış hızının etkilerini incelemiştir. Termogravimetrik analiz ile hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal ayrışması gözlenmiş ve selülozun lignine göre daha hızlı bozunduğu görülmüştür. Optimizasyon Design Expert Version 7.5.1 (StatEase, USA) kullanılarak cevap yüzey yönteminde merkezi kompozit tasarım ile gerçekleştirilmiştir. İki seviyeli kısmi faktöriyel deney tasarımını takiben cevap yüzey yöntemi uygulanmıştır. İstatistiksel analiz, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve alıkonma süresinin sıvı ürün verimini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Cevap yüzey yöntemi kullanılarak bu dört faktör incelenmiş, analiz edilmiş ve optimum koşullar 473,37 °C sıcaklık, 100 °C/dk ısıtma hızı, 0,6 mm parçacık boyutu ve 1 dakika alıkonma süresi olarak belirlenmiştir. Doğrulama deneyleri tahmin edilen %48,10 değerine karşılık %48,30 ve %47,80 sıvı ürün verimi vermiştir. Ayrıca, sabit yatak pirolizinden elde edilen sıvı ürün GC-MS, FT-IR, elementel analiz ve kalorimetre bombası ile incelenmiştir.

Miranda ve ark. [59] yaptıkları çalışmada, değerli kimyasal hammaddenin yanı sıra sıvı yakıt üretimi amacı ile lastik ve farklı plastik atıkları (PE, PP ve PS) karışımının bozunması için termal ayrışma yöntemini araştırmışlardır. 1 litre kesikli reaktörde en yüksek sıvı ürün elde etmek için gerekli olan çalışma koşullarını belirlemek üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan atık karışımları kütlece %30 lastik ve %70 plastik atığı (%20 PE, %30 PP ve %20 PS) içermektedir. Atıkların pirolizinden elde edilen kompleks hidrokarbon sıvı karışımı sıcaklık, başlangıç basıncı ve reaksiyon süresi gibi sıvı ürün verimini büyük ölçüde etkileyen üç önemli faktöre bağlıdır. Deneysel verilerin regresyon analizleri cevap yüzey yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, faktöriyel deney tasarımına göre optimum koşullar 370°C sıcaklık, 0,48 MPa başlangıç basıncı ve 15 dakika reaksiyon süresidir. Cevap yüzey yöntemi ile elde

edilen sonuçları değerlendirmek için her bir deney için üç tekrar yapılmış ve ortalaması alınmıştır; %0,95 deneysel sapma ile gaz ürün verimi kütlece %4,9, sıvı ürün verimi %81,3, katı ürün verimi %12,7 olarak bulunmuştur.

Mante ve Agblevor [60] yaptıkları çalışmada, sıcaklık (A), besleme hızı (B) ve gaz akış hızının (C) sıvı ürün verimi, katı ürün verimi ve sıvı ürünün pH'ı üzerine etkisini incelemek için cevap yüzey yöntemini kullanmışlardır. 50 mm akışkan yatak reaktörde %50 gübre tabakası ve %50 çam ağacı atıkları karışımının pirolizi için Box-Behnken tasarımı seçilmiş ve 3 merkez noktayı içeren 15 deneme gerçekleştirilmiştir. 400-550°C sıcaklık, 12-24 L/dk gaz akış hızı ve 160-480 g/sa besleme hızı ile çalışılmıştır. Cevapları tahmin etmek için ikinci derece regresyon modelleri kullanılmıştır. Varyans analizi (ANOVA) Minitab 16 yazılımı ile gerçekleştirilmiş, faktörlerin önemli etkileri ve etkileşimleri %95 güven seviyesinde test edilmiştir. Sıvı ürün verimi sıcaklık, besleme hızı ve gaz akış hızından önemli ölçüde etkilenmiştir. Sıcaklık katı ürün verimini etkileyen tek anlamlı faktördür. Maksimum sıvı ürün verimine (%51,1) 475°C sıcaklık, 480 g/sa besleme hızı ve 12 L/dk gaz akış hızı ile ulaşılmıştır. En düşük char verimi (%22,6) 550°C sıcaklık, 320 g/sa besleme hızı ve 12 L/dk gaz akış hızında, sıvı üründe en yüksek pH (4,85) 475°C sıcaklık, 160 g/sa besleme hızı ve 24 L/dk gaz akış hızında elde edilmiştir. Tahmin edilen değerler deneysel değerlerle uyumludur.

Im ve ark. [61] hurda lastiklerin piroliz koşullarının optimizasyonunu çalışmışlardır. Piroliz sistemi hurda lastiklerden aktif karbon ve diğer ürünleri elde etmek üzere tasarlanmıştır. Piroliz deneyleri elektrikli fırınla ısıtılan sabit yataklı kesikli reaktörde (1,25 m uzunluk, 0,03 m dış çap) azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sıvı ürünün eldesinde optimum koşulların değerlendirilmesi için gerçekleştirilmiştir. 400-460°C sıcaklık, 0,2-0,5 m³/sa azot akış hızı, ve 2-20 mm parçacık boyutu kullanılmıştır. Optimum koşullar 430°C sıcaklık, 0,35 m³/sa azot akış hızı ve 10 mm parçacık boyutu olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda karbon siyahı ve sıvı ürün verimi sırasıyla %32,5 ve %51 olarak bulunmuştur. Aktif karbon ve sıvı ürün verimi üzerine parametrelerin etkisi Box-Wilson tekniği ile çalışılmıştır.

Ellens ve Brown [62] yaptıkları çalışmada, kırmızı meşeden sıvı ürün elde etmek için serbest düşmeli reaktör optimizasyonunda merkezi kompozit tasarım kullanmışlardır. Sıcaklık, biyokütle parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve biyokütle besleme hızını içeren dört değişkenin etkisi çalışılmıştır. 450-650°C sıcaklık, 200-600 µm parçacık boyutu, 1-5 sL/dk sürükleyici gaz akış hızı, 1-2 kg/sa biyokütle besleme hızı kullanılmıştır. %70'in üzerinde sıvı ürün veriminin elde edildiği optimum koşullar 575°C sıcaklıkta, biyokütle parçacık boyutu 300 µm den az iken 2 kg/sa biyokütle besleme hızı ile 0,021 m çapa sahip 1,8 m uzunluğundaki reaktörde elde edilmiştir. Sürükleyici gaz akış hızı sıvı ürün verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir.

Abnisa ve ark. [42] yaptıkları çalışmada, sıvı ürün elde etmek amacıyla hurma kabuğu atığının pirolizini gerçekleştirmiş ve optimum koşulları belirlemek için bazı parametrelerin etkilerini test etmişlerdir. İncelenen parametreler sıcaklık, azot akış hızı, hammadde parçacık boyutu ve reaksiyon süresini içermektedir. Deneysel sabit yatak reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Proses parametrelerinin optimizasyonu ve modellenmesi için merkezi kompozit tasarım ile birlikte cevap yüzey yöntemi kullanılmıştır. Sonuçlar ikinci derece denklemin cevabın lineer olmayan yapısını yeterli şekilde açıkladığını göstermiştir. 0,9337 R² değeri modelin deneysel verilerle uyumunu göstermektedir. Optimum koşullar 500°C sıcaklık, 2 L/dk azot akış hızı, 2 mm parçacık boyutu ve 60 dk reaksiyon süresinde % 46,4 sıvı ürün verimiyle bulunmuştur. Ek olarak, optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu için FT-IR ve GC-MS kullanılmıştır.

10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada, çam talaşı ve nohut samanı atıkları ile kömürün hızlı pirolizine etki eden parametrelerin deney tasarımı yöntemiyle optimizasyonu araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle hammaddelerde bulunan nem, uçucu madde, kül, sabit karbon, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif miktarı tayinleri yapılarak örneklerin özellikleri belirlenmiştir. Ardından özellikleri belirlenen hammaddelerin ilk olarak termogravimetrik analiz yöntemiyle pirolitik davranışları incelenmiş ve piroliz deneyleri için uygun sıcaklık belirlenmiştir. Deney tasarım yöntemiyle algoritma oluşturulmuş ve bu algoritmadaki koşullara göre hammaddenin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı, azot akış hızı, ısıtma hızı gibi önemli piroliz parametrelerinin sıvı ürün verimine olan etkisi incelenmiştir. Hızlı piroliz deneyleri, hammaddenin bir Cr-Ni sepet aracılığıyla reaktöre yerleştirilmesiyle yapılmıştır. Borusal reaktörde gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrasında ise elde edilen sıvı ürünlerin verimleri hesaplanmış ve cevap yüzey yöntemi ile optimum sıvı ürün verimi belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünün FT-IR ve GC-MS ile karakterizasyonu yapılmıştır.

10.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

10.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammaddeler, “Retsh–Vibra SK-1 type” değirmende öğütüldükten sonra, Retsh–Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Hammaddelere uygulanan analizlerde 425 µm elek çapından geçen ancak 250 µm elek çapının üzerinde kalan parçacık boyutu kullanılmıştır.

10.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

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

Örnek ve kap tartılır. Yiğın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM E 873-83).

$$\text{Yiğın yoğunluğu (g/cm}^3\text{)} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (10.1)$$

Eşitlikte;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

10.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103±2°C'a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 871-82).

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 \quad (10.2)$$

Eşitlikte;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki örnek ağırlığı, (g)

10.1.4. Kül miktar tayini

Hammaddeden, ~ 2,0 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş krozeye konular, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100–105°C ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580°C–600°C arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya

kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (10.3)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

10.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1,0 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C±20°C'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 872-82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (10.4)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Isıtmadan sonraki örneğin ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

10.1.6. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon hesaplanan bir değerdir. Bu değer yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanır. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 870-82).

$$\text{Sabit Karbon miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \quad (10.5)$$

10.1.7. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan örnekten bir miktar alınır ve etanol:toluene (1,0 L etanol: 427 mLtoluen) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlenir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110°C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \quad (10.6)$$

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

10.1.8. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş g_1 gram örnek bir balona konulur, üzerine 150 mL NaOH çözeltisi (20g/L) ilave edilir ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat kaynatılır. Kaynatma işleminden sonra çözelti süzülür ve çökelek, içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Örnek açık havada kurutulduktan sonra, kurutma işlemine 105-110°C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [55].

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (10.7)$$

g_0 = Ekstraktif miktar tayinindeki örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma işleminden sonraki örnek ağırlığı, (g)

10.1.9. Lignin miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş olan örnekten 1,0 g alınır ve küçük bir behere koyulur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde

kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Kuru örnek üzerine 15mL soğuk %72'lik H₂SO₄ çözeltisi yavaşça eklenir en az 1 dk süreyle karıştırılır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılır. Örnek bir behere veya erlene alınır, üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilir ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek, içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar saf suyla yıkanır. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D1106-96).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (10.8)$$

g_3 = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4 = Son kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

10.1.10. Selüloz miktarı

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin} + \% \text{ Kül}) \quad (10.9)$$

Toplam selüloz miktarı holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \% \text{ Holoselüloz} - \% \text{ Hemiselüloz} \quad (10.10)$$

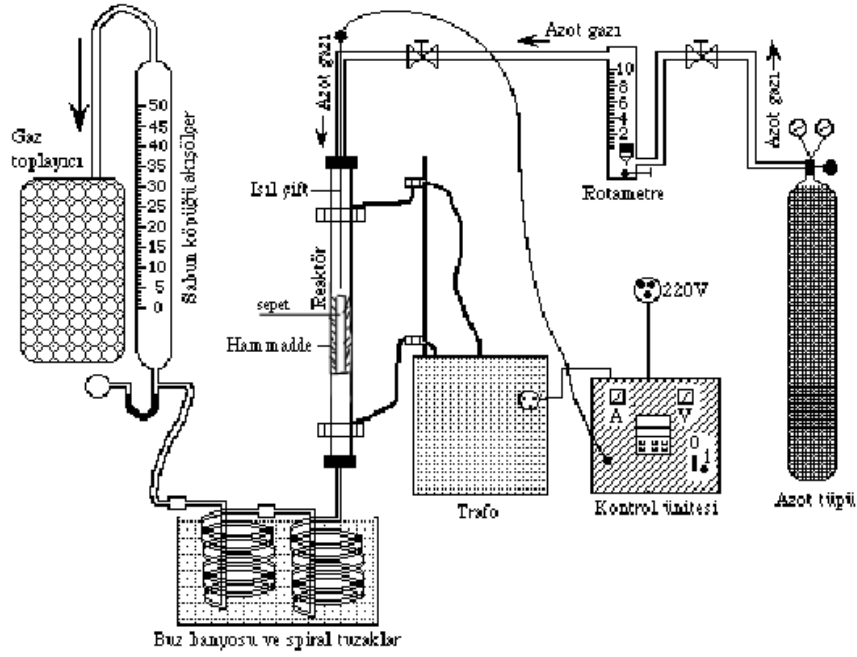
10.2. Hammaddelerin Termal Analizi

Bu çalışmada kullanılan hammaddeler, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan termogravimetrik analiz cihazında piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Ön analizi tamamlanan hammaddeler oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında, 100cm³/dk azot atmosferi altında ısıtılarak bozundurulmuşlardır.

10.3. Hammaddelerin Pirolizi

Şekil 10.1’de görüldüğü gibi hammaddelerin hızlı pirolizinde 2,5 cm iç çapında, 90 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtılmalı bir borusal reaktör kullanılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, borusal reaktörün ortasında bulunan K tipinde (2,5 mm dış çapında) ısı-çift ile (thermocouple) yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Deneylerde kullanılan uçlardan ısıtılmalı reaktörün uçları 3,5 kVa enerji verebilen trafoya 2 cm çaplı kablolarla bağlı olup, bu trafo istenilen şekilde kontrol etme (oransal, diferansiyel, oransal-diferansiyel) yeteneğine sahip olan Commander-300 kontrol ünitesi ile kontrol edilebilmektedir. Deneylerde PID kontrol sistemi kullanılmıştır. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanları olup, sürükleyici gaz boru hattında FT-37 hidrolik çelik çekme boru kullanılmıştır.

Hızlı pirolizde kullanılan hammaddeler değirmende öğütülmüş ve 600-850 µm parçacık boyutunda olan örnekten 3 gram tartılarak, reaktörün içine yerleştirilen Cr-Ni sepetin dış yüzeyi ile reaktör duvarının iç cidarının arasına yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantıları yapılmıştır. Deneylerde örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı bir rotametre ile ayarlanmış ve 5 dk süre ile gaz akışı sağlanmıştır. Denetleme panelinden istenilen piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı ayarlanarak piroliz gerçekleştirilmiştir. Ardından tepkimenin tamamlanması için 5 dk daha azot akışı sağlanmıştır. Piroliz işlemi sonunda, tuzaklarda birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım Na₂SO₄’dan geçirilerek susuzlaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcıda sıvı ürün diklorometan ayrılmış ve miktarı hesaplanmıştır. Deneysel çalışmada çam talaşı ve nohut samanı atıkları ile linyitin hızlı pirolizi 300, 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklık, 50, 100, 150, 200, 250 cm³/dk azot akış hızı, 100, 200, 300, 400, 500 °C/dk ısıtma hızında modele uygun olarak verilen bu üç faktörün farklı kombinasyonlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 10.1. Hızlı piroliz deney düzeneği

10.4. Deney Tasarımı

Hızlı pirolize etki eden bağımsız parametreler sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızı olarak seçilmiştir. Bu çalışmada deneysel tasarım olarak 5 seviyeli 3 faktörlü bir merkezi kompozit tasarım (CCD) seçilmiştir. CCD için gerekli olan test sayısı standart olarak faktöriyel noktalar için 2^k , uç noktalar için $2k$ 'dir. Buradaki k bağımsız değişken sayısını ifade etmektedir. 3 bağımsız değişken için önerilen merkez noktası sayısı 6'dır. Sonuç olarak çalışma $2^3=8$ faktöriyel nokta, $2 \times 3=6$ uç noktalar (+2,-2) ve 6 merkez noktası içeren 20 deneyi gerektirmektedir. Deneysel hatayı en aza indirmek için her bir deney en az iki defa tekrarlanmıştır. Hammaddelerin TGA analizine göre bozunma yaklaşık 300°C 'de başlayıp 700°C 'de bittiği için sıcaklığın uç değerleri için bu değerler belirlenmiştir. Azot akış hızı için uç değerleri $50\text{cm}^3/\text{dk}$ ve $250\text{cm}^3/\text{dk}$, ısıtma hızı için $100^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve $500^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak belirlenmiştir. Bu uç noktalardan yola çıkılarak merkezi noktalar aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Sıcaklık için;

$$\text{Merkez nokta: } (300^{\circ}\text{C} + 700^{\circ}\text{C})/2=500^{\circ}\text{C}$$

Azot akış hızı için;

$$\text{Merkez nokta: } (50 \text{ cm}^3/\text{dk} + 250 \text{ cm}^3/\text{dk})/2=150 \text{ cm}^3/\text{dk}$$

Isıtma hızı için;

$$\text{Merkez nokta: } (100^{\circ}\text{C}/\text{dk} + 500^{\circ}\text{C}/\text{dk})/2=300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$$

Faktöriyel noktalar için atanan değerler merkez noktalarından sıcaklık için 100°C, azot akış hızı için 50cm³/dk, ısıtma hızı için 100 °C/dk artırılıp azaltılarak belirlenmiştir.

Çizelge 10.1.'de tanımlanan değişkenlerin değerlerinin istenen aralıkları faktöriyel noktalar için ±1, merkez noktaları için 0 ve eksenel noktalar için ±2 olarak kodlanmıştır.

Çizelge 10.1. Bağımsız değişkenlerin deneysel seviye ve aralıkları

| Değişkenler | Kodlanmış semboller | Aralık ve seviyeler | | | | |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
| Sıcaklık (°C) | A | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| Azot akış hızı (cm ³ /dk) | B | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| Isıtma hızı (°C/dk) | C | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |

Design Expert 7[®] programı kullanılarak parametrelerin maksimum ve minimum noktaları programa girilmiş ve program ile bu noktaların kombinasyonları gerçekleştirilerek Çizelge 10.2.'deki algoritma elde edilmiştir.

Çizelge 10.2. Deney tasarım modeli

| Deney no | Gerçek değerler | | | Kodlanmış değerler | | |
|----------|------------------|---|------------------------|--------------------|----|----|
| | Sıcaklık (°C) | Azot akış hızı (cm ³ /dk) | Isıtma hızı (°C/dk) | A | B | C |
| 1 | 400 | 100 | 200 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 600 | 100 | 200 | +1 | -1 | -1 |
| 3 | 400 | 200 | 200 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | 600 | 200 | 200 | +1 | +1 | -1 |
| 5 | 400 | 100 | 400 | -1 | -1 | +1 |
| 6 | 600 | 100 | 400 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | 400 | 200 | 400 | -1 | +1 | +1 |
| 8 | 600 | 200 | 400 | +1 | +1 | +1 |
| 9 | 300 | 150 | 300 | -2 | 0 | 0 |
| 10 | 700 | 150 | 300 | +2 | 0 | 0 |
| 11 | 500 | 50 | 300 | 0 | -2 | 0 |
| 12 | 500 | 250 | 300 | 0 | +2 | 0 |
| 13 | 500 | 150 | 100 | 0 | 0 | -2 |
| 14 | 500 | 150 | 500 | 0 | 0 | +2 |
| 15 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 |

İstatistiksel analiz için; tüm regresyon modeli denkleminin katsayıları ve onların istatistiksel önemi Design Expert 7[®] yazılım programı kullanılarak belirlenmiş ve değerlendirilmiştir. Bu program ile modeller hızlı bir şekilde kurulup, veriler analiz edilmekte ve sonuçlar grafik olarak görülmektedir. Program ile pirolizi etkileyen önemli faktörler görülebilmekte, CCD ile optimum ürün formülasyonları belirlenmektedir. Açıklamalı istatistiksel analizler (ANOVA tablosu) ile sonuçlar kolaylıkla yorumlanmaktadır. Döndürülebilen üç boyutlu renkli grafikler ile sonuç görselliği kolaylaşmaktadır. Design Expert'in optimizasyon özellikleri sayesinde sonuçlar maksimize veya minimize edilebilir.

Optimizasyon için; piroliz sıcaklığı, azot akış hızı ve ısıtma hızı için optimum koşullar istatistiksel analiz verileri kullanılarak elde edilmiştir.

10.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

10.5.1. FT-IR spektrumları

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Tensor 27 model cihaz ile alınmıştır. 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında KBr cam tekniği kullanılarak spektrumları alınmıştır.

10.5.2. GC-MS analizleri

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin yapılarını belirlemek amacıyla Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, araştırma laboratuvarında bulunan HP 5973 quadropole dedektörlü HP 6890 gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

11. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle hammaddelerin nem, kül, uçucu madde içeriğini belirlemek için yapılan kısa analiz sonuçları ile lignoselülozik olduğu bilinen biyokütlelerin selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstrakte edilen bileşenlerini belirlemek amacıyla yapılan bileşen analiz sonuçları verilmiştir. Daha sonra hammaddelere uygulanan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün verimleri ile optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünün karakterizasyon sonuçları çizelgeler ve şekiller halinde gösterilmiştir.

11.1. Hammaddelerin Özellikleri

Çalışmada kullanılan hammaddeler havada kurutulmuş, çeneli kırıcıda kırılmış ve daha sonra öğütülmüştür. Piroliz deneylerinde 600-850 µm parçacık boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır.

Hammaddelerin ön analiz sonuçları Çizelge 11.1’de verilmiştir. En yüksek uçucu madde miktarına %76,77 ile çam talaşı sahiptir. Uçucu madde miktarı piroliz sıvı ürün verimini etkileyen önemli bir parametredir. Yüksek uçucu madde miktarı elde edilebilecek sıvı ürün verimini arttırmaktadır.

Çizelge 11.1. Hammaddelerin ön analiz sonuçları

| Analiz | Yöntem | Çam talaşı | Nohut samanı | Linyit |
|--------------|----------------|------------|--------------|--------|
| Nem | ASTM E 871-82 | 5,98 | 7,37 | 9,47 |
| Kül | ASTM D 1102-84 | 1,27 | 12,60 | 15,80 |
| Uçucu madde | ASTM E 872-82 | 76,77 | 64,94 | 34,83 |
| Sabit karbon | Hesaplama* | 15,98 | 15,09 | 39,90 |

*Sabit karbon= 100 - (Nem+ Kül+ Uçucu madde) eşitliğinden hesaplanmıştır.

Deneyde kullanılan biyokütlelerin bileşenleri belirlenmiş ve sonuçları Çizelge 11.2’de verilmiştir. Sert yapısı nedeniyle odunsu bir biyokütle olan çam talaşının lignin miktarı nohut samanından yüksektir. Nohut samanının ekstraktif

miktarı daha yüksek iken iki biyokütlenin de hemiselüloz ve selüloz toplamından oluşan holoselüloz miktarı birbirine oldukça yakındır.

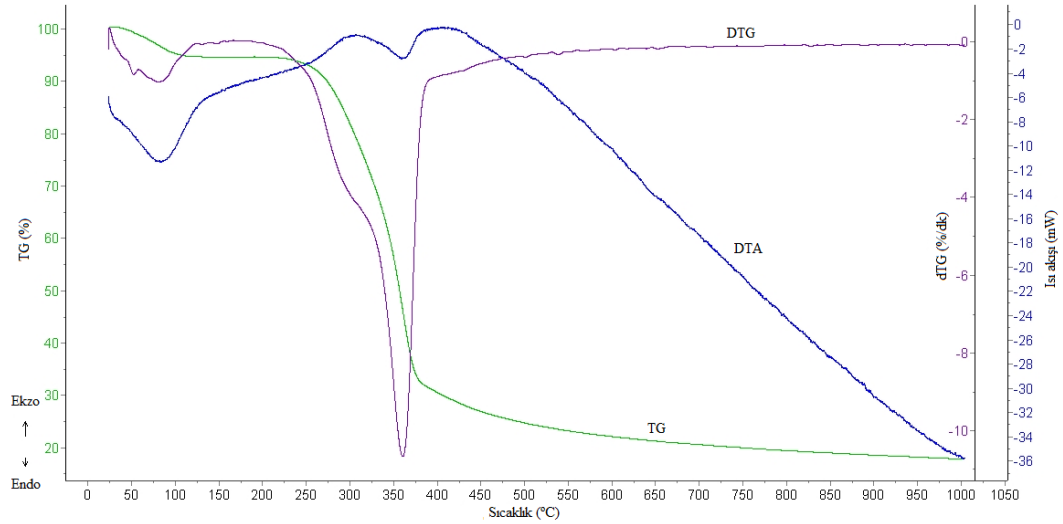
Çizelge 11.2. Biyokütle bileşen analiz sonuçları

| Analiz | Yöntem | Çam talaşı | Nohut samanı |
|-------------|---------------|------------|--------------|
| Ekstraktif | ASTM D1107-96 | 0,21 | 7,40 |
| Lignin | ASTM D1106-96 | 30,04 | 11,76 |
| Hemiselüloz | [55] | 27,28 | 38,02 |
| Selüloz | Hesaplama** | 41,2 | 30,22 |

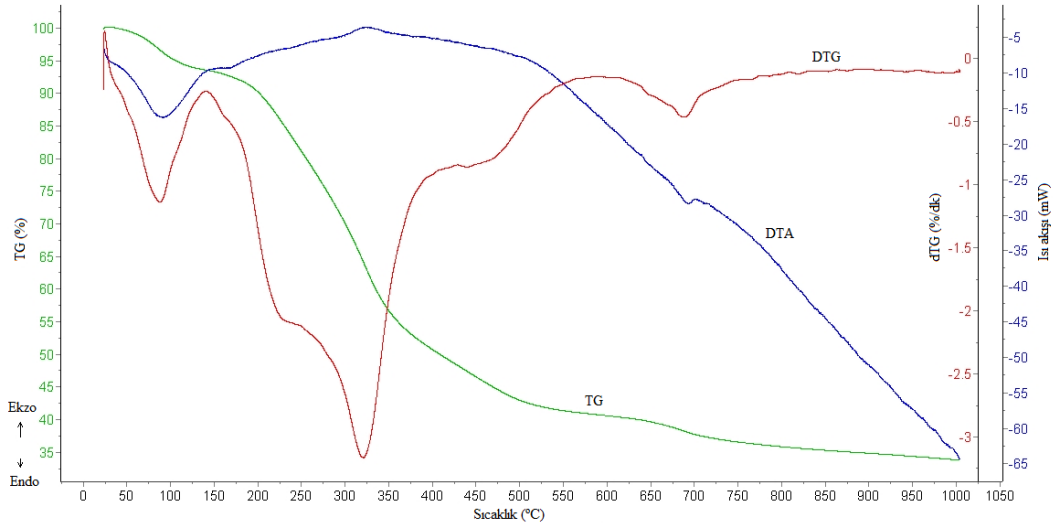
**Selüloz miktarı (%) = 100 – (% Ekstraktif + % Hemiselüloz + % Lignin + % Kül) eşitliğinden hesaplanmıştır.

11.2. Hammaddelerin Termogravimetrik Analizi

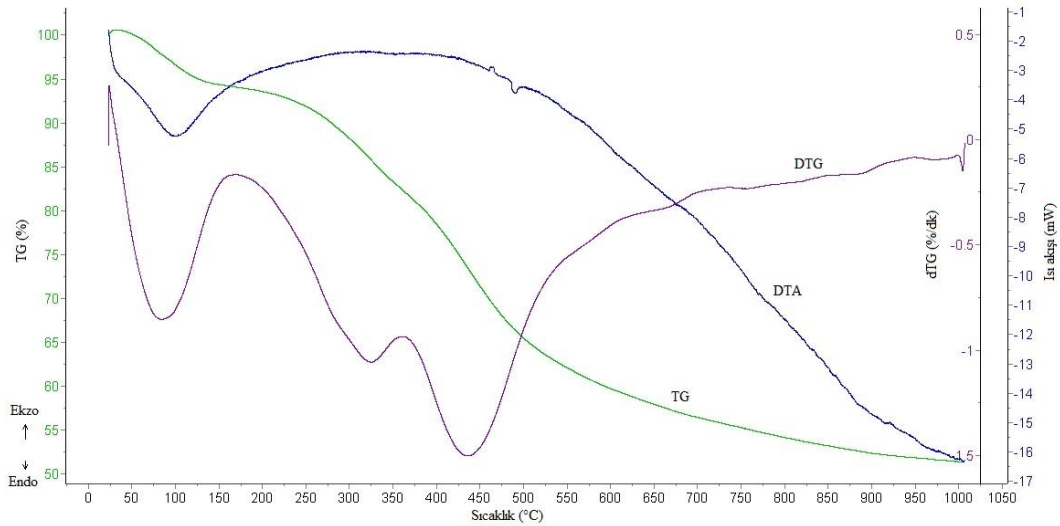
Hammaddelerin termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 11.1, 11.2 ve 11.3’de verilmiştir.



Şekil 11.1. Çam talaşının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



Şekil 11.2. Nohut samanının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



Şekil 11.3. Linyitin ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi

Şekil 11.1, 11.2 ve 11.3’de görüldüğü gibi yaklaşık 150°C’ye kadar gözlenen kütle kaybı hammaddelerin içeriğindeki nemin uzaklaşması sonucu meydana gelmektedir. Biyokütlenin içermiş olduğu hemiselüloz, selüloz ve lignin farklı sıcaklıklarda bozunmaktadır. Şekil 11.1 ve 11.2’de görüldüğü gibi biyokütlelerin bozunması yaklaşık 200°C’de başlamıştır. Hemiselülözün bozunması yaklaşık 250°C’de başlamakta 350°C’de sona ermektedir. Selüloz ise

yaklaşık 300°C’de bozunmaya başlamakta ve 400°C’de sona ermektedir. Ligninin bozunması ise 200-700°C gibi geniş bir aralıkta meydana gelmektedir.

11.3. Piroliz Sonuçları

DeneySEL çalışmalarında sıcaklık, azot akış hızı, ısıtma hızı gibi önemli piroliz parametrelerinin sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deney tasarımı ile belirlenen algoritmaya göre 300-700°C sıcaklık aralığında 50-250 cm³/dk azot akış hızı ve 100-500°C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 11.3’de verilmiştir.

Çizelge 11.3. Çam talaşı, nohut samanı ve linyit için piroliz sonuçları

| Deney No | Gerçek değerler | | | Kodlanmış değerler | | | Sıvı ürün verimi | | |
|----------|-----------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------|----|----|------------------|--------------|--------|
| | Sıcaklık (°C) | Azot akış hızı (cm ³ /dk) | Isıtma hızı (°C/dk) | A | B | C | Çam talaşı | Nohut samanı | Linyit |
| 1 | 400 | 100 | 200 | -1 | -1 | -1 | 27,91 | 24,83 | 3,57 |
| 2 | 600 | 100 | 200 | +1 | -1 | -1 | 29,50 | 26,09 | 7,7 |
| 3 | 400 | 200 | 200 | -1 | +1 | -1 | 28,30 | 25,68 | 3,79 |
| 4 | 600 | 200 | 200 | +1 | +1 | -1 | 30,35 | 27,33 | 8,48 |
| 5 | 400 | 100 | 400 | -1 | -1 | +1 | 28,91 | 26,38 | 4,58 |
| 6 | 600 | 100 | 400 | +1 | -1 | +1 | 30,36 | 28,4 | 8,63 |
| 7 | 400 | 200 | 400 | -1 | +1 | +1 | 29,96 | 26,77 | 4,83 |
| 8 | 600 | 200 | 400 | +1 | +1 | +1 | 30,91 | 28,46 | 9,02 |
| 9 | 300 | 150 | 300 | -2 | 0 | 0 | 23,41 | 21,97 | 2,53 |
| 10 | 700 | 150 | 300 | +2 | 0 | 0 | 27,80 | 25,43 | 7,95 |
| 11 | 500 | 50 | 300 | 0 | -2 | 0 | 26,20 | 26,77 | 3,19 |
| 12 | 500 | 250 | 300 | 0 | +2 | 0 | 30,10 | 28,09 | 6,3 |
| 13 | 500 | 150 | 100 | 0 | 0 | -2 | 27,70 | 27,35 | 3,52 |
| 14 | 500 | 150 | 500 | 0 | 0 | +2 | 31,50 | 28,21 | 6,98 |
| 15 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 | 31,94 | 28,56 | 7,03 |
| 16 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 | 31,96 | 28,55 | 7,02 |
| 17 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 | 31,92 | 28,57 | 7,04 |
| 18 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 | 31,95 | 28,54 | 7,05 |
| 19 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 | 31,94 | 28,56 | 7,03 |
| 20 | 500 | 150 | 300 | 0 | 0 | 0 | 31,94 | 28,54 | 7,01 |

Deneylerde azot akış hızı ve ısıtma hızı sabit tutularak sıcaklık artırıldığında genel olarak sıvı ürün miktarında bir artış gözlenmiştir. Diğer parametreler sabit tutularak ısıtma hızı artırıldığında sıvı ürün verimi artmıştır. Aynı şekilde azot akış hızının artması ile birlikte sıvı ürün verimi artmıştır. Pirolizde azot gazı kullanmak oluşan buharları uzaklaştırarak ikincil reaksiyonların oluşumunu önlemekte ve dolayısıyla sıvı ürün veriminde artışa neden olmaktadır.

11.4. Sıvı Ürün Verimi için Cevap Yüzey Yöntemi Sonuçları

11.4.1. Çam talaşı sıvı ürün verimi için cevap yüzey yöntemi sonuçları

Design Expert 7[®] programı ile sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızı gibi pirolizi etkileyen faktörlerin sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Varyans analizi ile model ve modelde yer alan faktörlerin anlamlılık düzeyleri incelenmiştir. Çam talaşı sıvı ürün verimi için analiz sonucu elde edilen varyans analiz tablosu (ANOVA) Çizelge 11.4’de verilmiştir.

Oluşturulan modelin 21,192 F değeri ile %95 güven seviyesinde anlamlı olduğu görülmektedir. Prob>F değerinin 0,05’ten küçük olması faktörlerin %95 güven düzeyiyle anlamlı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla modelde A, B, C, A², B², C² parametrelerinin etkin olduğu söylenebilir. 115,31 F değeri ile sıcaklığın karesel terimi (A²) sıvı ürün verimi üzerinde büyük bir öneme sahiptir. Sıcaklığın karesel terimini 38,998 F değeri ile azot akış hızının karesel terimi ve 27,233 F değeri ile sıcaklığın lineer terimi izlemektedir. Modelde AB, AC ve BC etkisiz faktörlerdir.

Çizelge 11.4. Çam talaşı sıvı ürün verimi için ANOVA tablosu

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Değeri | Prob>F |
|-------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|----------|---------|
| Model | 96,13 | 9 | 10,68 | 21,192 | <0,0001 |
| A | 13,72 | 1 | 13,72 | 27,233 | 0,0004 |
| B | 7,07 | 1 | 7,07 | 14,037 | 0,0038 |
| C | 8,52 | 1 | 8,52 | 16,915 | 0,0021 |
| AB | 0,0002 | 1 | 0,0002 | 0,0004 | 0,9845 |
| AC | 0,19 | 1 | 0,19 | 0,3813 | 0,5507 |
| BC | 0,01 | 1 | 0,01 | 0,0321 | 0,8613 |
| A ² | 58,12 | 1 | 58,12 | 115,31 | <0,0001 |
| B ² | 19,65 | 1 | 19,65 | 38,998 | <0,0001 |
| C ² | 6,84 | 1 | 6,84 | 13,576 | 0,0042 |
| Artık | 5,04 | 10 | 0,50 | | |
| R ² = 0,9502 | Düzeltilmiş R ² = 0,9053 | | Uyumluluk düzeyi= 15,805 | | |

Kurulan model deneysel verileri % 95,02 oranında ($R^2= 0,9502$) açıklamaktadır. R^2 değeri ve düzeltilmiş R^2 değeri arasında önemli bir fark olmaması modele gereksiz terim eklenmediğini göstermektedir. Design Expert 7[®] programında uyumluluk düzeyi değerinin 4'ten büyük olması yeterli görülmektedir. Modelin uygunluğu 15,805 uyumluluk düzeyi değeri ile onaylanmaktadır.

Analiz sonucu modeldeki bağımsız değişkenleri içeren ve sıvı ürün veriminin tahminlenmesinde kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir.

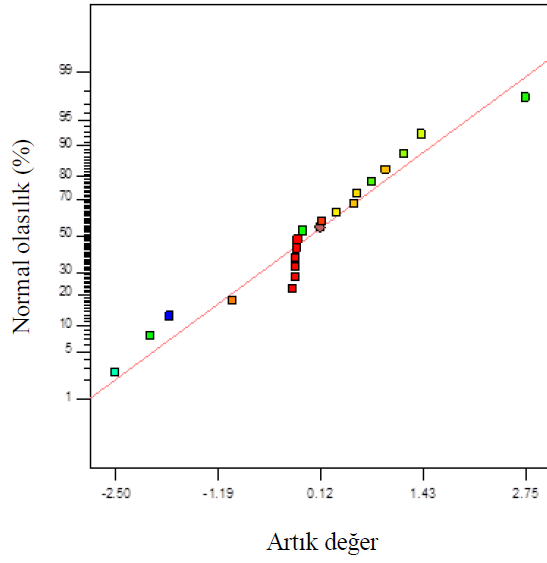
$$\text{Sıvı ürün verimi (\%)} = +32,07+0,93A+0,66B+0,73C-5,000E-003AB-0,15AC+0,045BC-1,52A^2-0,88B^2-0,52C^2$$

Çam talaşı sıvı ürün verimi için deneysel ve denklemden hesaplanan tahmini değerler Çizelge 11.5'de verilmiştir. Artık değerler gerçek değerler ile tahmin edilen değerler arasındaki farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 11.5. Çam talaşı sıvı ürün verimi için deneysel ve tahmin edilen değerler

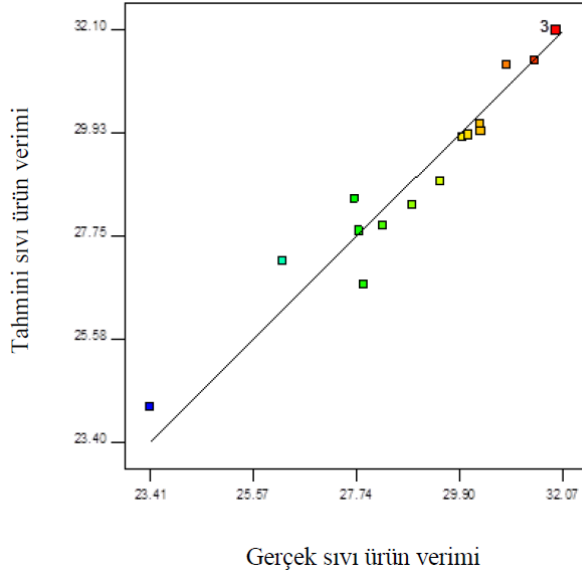
| Standart sıra | Gerçek değerler | Tahmin edilen değerler | Artık değerler |
|---------------|-----------------|------------------------|----------------|
| 1 | 27,91 | 26,72 | 1,19 |
| 2 | 29,50 | 28,89 | 0,61 |
| 3 | 28,30 | 27,96 | 0,34 |
| 4 | 30,35 | 30,11 | 0,24 |
| 5 | 28,91 | 28,39 | 0,52 |
| 6 | 30,36 | 29,96 | 0,40 |
| 7 | 29,96 | 29,81 | 0,15 |
| 8 | 30,91 | 31,36 | -0,45 |
| 9 | 23,41 | 24,13 | -0,72 |
| 10 | 27,80 | 27,85 | -0,05 |
| 11 | 26,20 | 27,23 | -1,03 |
| 12 | 30,10 | 29,87 | 0,23 |
| 13 | 27,70 | 28,53 | -0,83 |
| 14 | 31,50 | 31,45 | 0,05 |
| 15 | 31,94 | 32,07 | -0,13 |
| 16 | 31,96 | 32,07 | -0,11 |
| 17 | 31,92 | 32,07 | -0,15 |
| 18 | 31,95 | 32,07 | -0,12 |
| 19 | 31,94 | 32,07 | -0,13 |
| 20 | 31,94 | 32,07 | -0,13 |

Şekil 11.4'de çam talaşı sıvı ürün verimi için artık değer normal olasılık grafiği gösterilmektedir. Modelin uygunluğu artık değer normal olasılık grafiği aracılığıyla da değerlendirilebilmektedir. Grafikte tüm noktaların bir doğru boyunca dizilmesi beklenmektedir. Çam talaşı sıvı ürün verimi için bu durum sağlanmaktadır ve artık değerler normal dağılıma uygunluk göstermektedir.



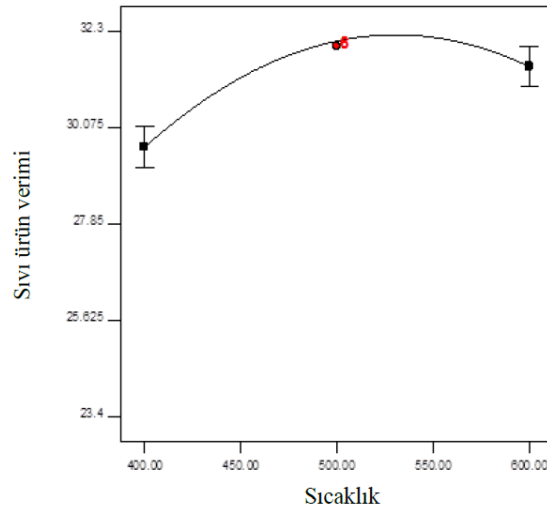
Şekil 11.4. Çam talaşı sıvı ürün verimi için artık değer-normal olasılık grafiği

Şekil 11.5’de çam talaşı sıvı ürün verimi için gerçek değerlere karşılık model denkleminde hesaplanan tahmini değerler grafiği verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen değerler ile tahmini değerler arasında herhangi bir uyumsuzluk yoktur.

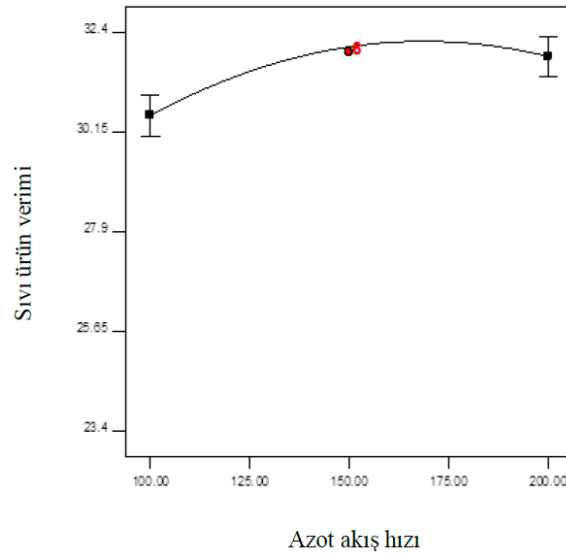


Şekil 11.5. Çam talaşı sıvı ürün verimi için gerçek ve tahmini değerlerin karşılaştırılması

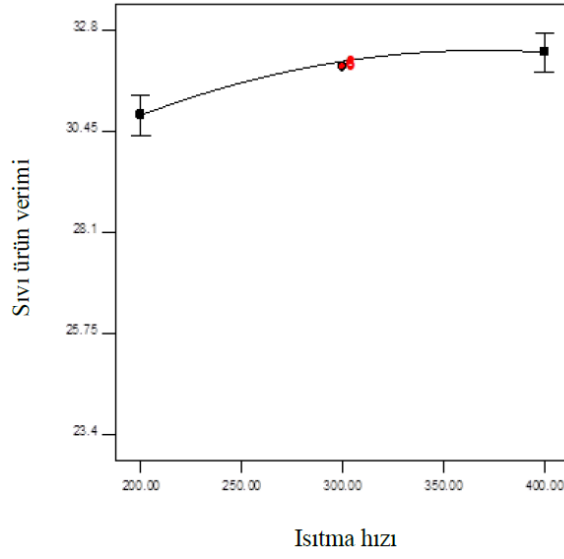
Şekil 11.6, 11.7 ve 11.8’de modeldeki ana faktörlerin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerindeki etkileri grafikler halinde verilmiştir. Şekil 11.6’da azot akış hızı $150 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ve ısıtma hızı $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ iken yaklaşık $500-550^\circ\text{C}$ ’ye kadar sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiştir. Şekil 11.7’de sıcaklık 500°C ve ısıtma hızı $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ iken azot akış hızıyla birlikte verim bir miktar artmış daha sonra azalmıştır. Şekil 11.8’de sıcaklık 500°C ve azot akış hızı $150 \text{ cm}^3/\text{dk}$ iken artan ısıtma hızıyla birlikte sıvı ürün veriminde artış görülmüştür.



Şekil 11.6. Çam talaşı sıvı ürün verimine sıcaklığın etkisi

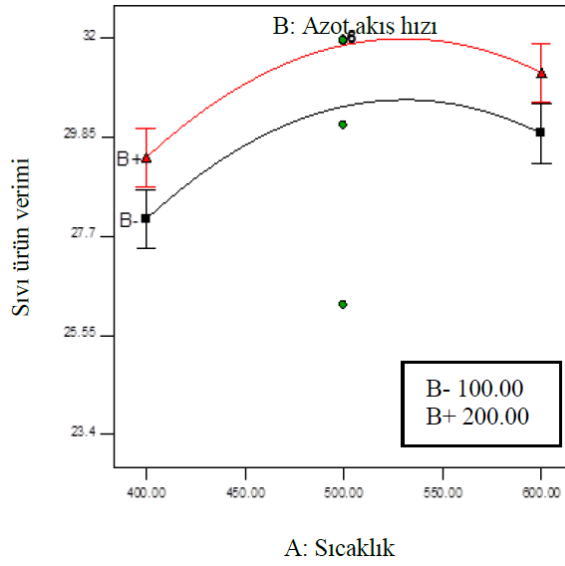


Şekil 11.7. Çam talaşı sıvı ürün verimine azot akış hızının etkisi



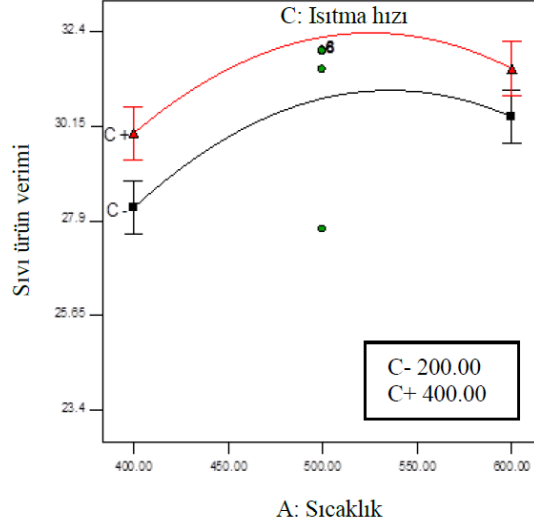
Şekil 11.8. Çam talaşı sıvı ürün verimine ısıtma hızının etkisi

Şekil 11.9’da sıcaklık ve azot akış hızı arasındaki etkileşimin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte 200 cm^3/dk azot akış hızında daha yüksek bir sıvı ürün verimi elde edilmiştir.



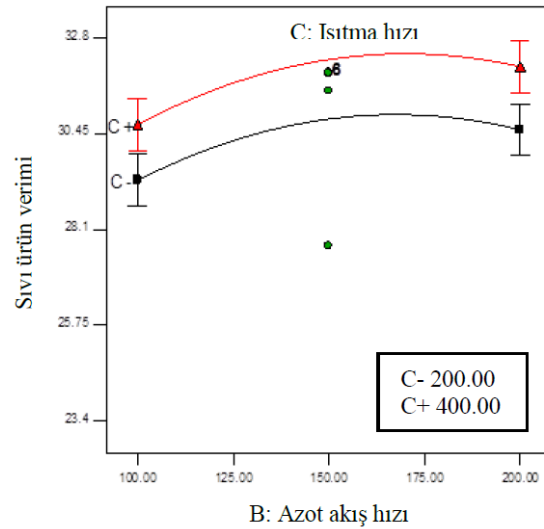
Şekil 11.9. Sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.10'da çam talaşı sıvı ürün verimi için sıcaklık ve ısıtma hızı arasındaki etkileşim gözlenmektedir. Sıcaklık artışıyla ısıtma hızı 400°C/dk olduğunda daha yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir.



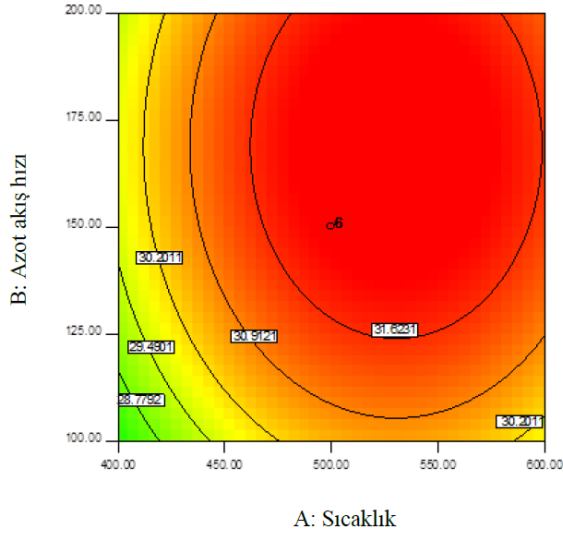
Şekil 11.10. Sıcaklık ve ısıtma hızı etkileşiminin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.11'de ısıtma hızı ve azot akış hızı arasındaki etkileşimin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Azot akış hızıyla birlikte 400°C/dk yüksek ısıtma hızında sıvı ürün veriminde bir miktar artış görülmüştür.

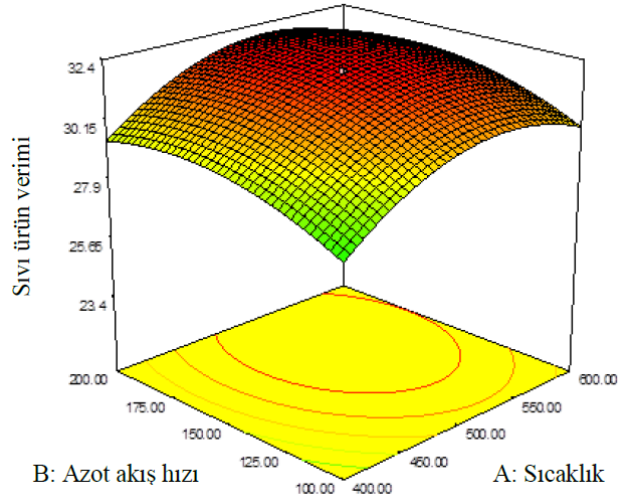


Şekil 11.11. Azot akış hızı ve ısıtma hızı etkileşiminin çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.12’de sıcaklık ve azot akış hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu (3D) grafikleri görülmektedir. Sıcaklık ve azot akış hızının artmasıyla belli bir noktaya kadar sıvı ürün veriminde artış gözlenmektedir. Sıvı ürün verimi yaklaşık 500-550°C’ye kadar artmakta daha sonra gazlaşma reaksiyonlarının daha baskın olması ile birlikte azalmaktadır. Sürükleyici gaz, ortamdaki uçucu bileşenlerin ikinci reaksiyonlara uğramadan uzaklaşmasını sağlamaktadır. Fakat belli bir noktadan sonra azot akış hızındaki artış uçucu bileşenlerin sıvı ürüne dönüşmeden sistemi terk etmesine neden olmaktadır. En yüksek sıvı ürün verimi 500°C sıcaklık ve 150cm³/dk azot akış hızında bulunmuştur.



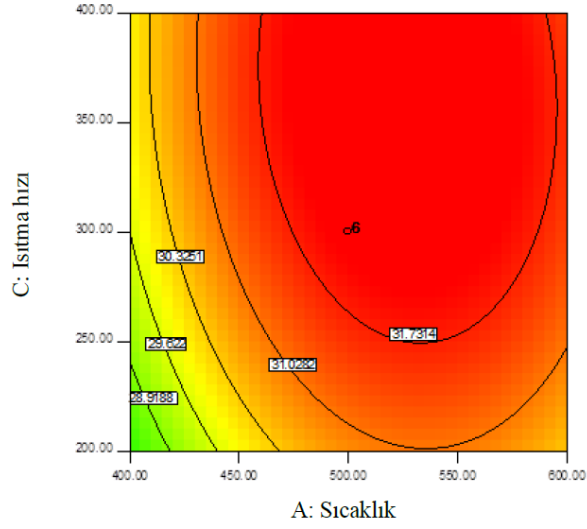
(a)



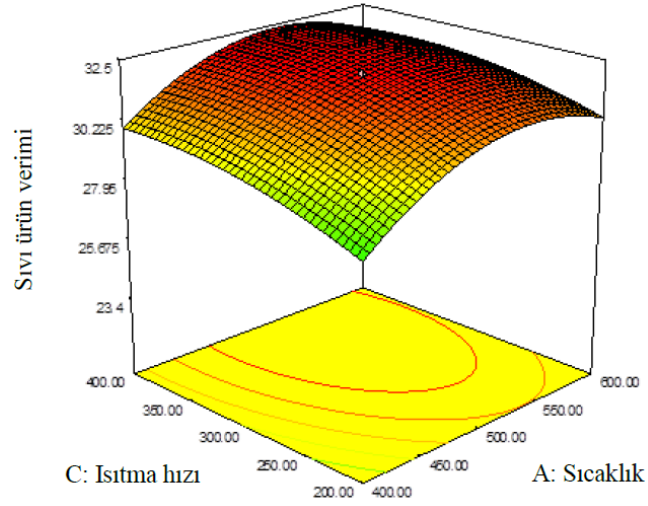
(b)

Şekil 11.12. Sıcaklık ve azot akış hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

Şekil 11.13’de sıcaklık ve ısıtma hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Artan sıcaklık ve ısıtma hızıyla sıvı ürün verimi artmaktadır. En yüksek sıvı ürün verimine 500°C sıcaklık ve 300°C/dk ısıtma hızında ulaşılmıştır.



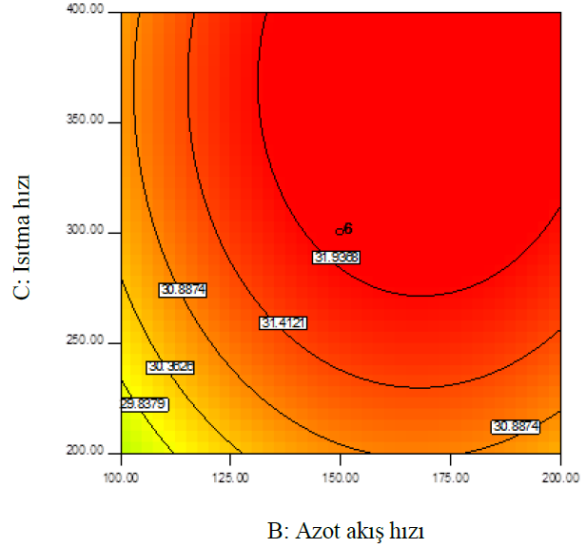
(a)



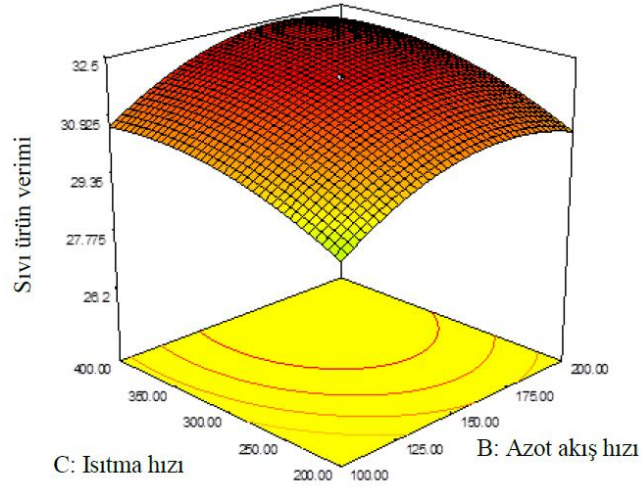
(b)

Şekil 11.13. Sıcaklık ve ısıtma hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

Şekil 11.14'de azot akış hızı ve ısıtma hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerindeki etkisi gözlenmektedir. Azot akış hızı ve ısıtma hızının artmasıyla sıvı ürün veriminde artış kaydedilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 150cm³/dk azot akış hızı ve 300°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 11.14. Azot akış hızı ve ısıtma hızının çam talaşı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

11.4.2. Nohut samanı sıvı ürün verimi için cevap yüzey yöntemi sonuçları

Nohut samanı sıvı ürün verimi için varyans analiz tablosu (ANOVA) Çizelge 11.6.'de verilmiştir.

Oluşturulan model 46,24 F değeri ile %95 güven seviyesinde anlamlıdır. Modelde A, B, C, A², B², C² parametrelerinin etkin olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın karesel ve lineer terimi 284,27 ve 86,40 F değerleri ile önemlidir. Buradan sıvı ürün verimi üzerindeki en etkin parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. AB, AC ve BC modeldeki etkisiz faktörlerdir.

Çizelge 11.6. Nohut samanı sıvı ürün verimi için ANOVA tablosu

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Değeri | Prob>F |
|-------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------|
| Model | 55,19 | 9 | 6,13 | 46,24 | <0,0001 |
| A | 11,46 | 1 | 11,46 | 86,40 | <0,0001 |
| B | 1,68 | 1 | 1,68 | 12,64 | 0,0052 |
| C | 3,80 | 1 | 3,80 | 28,67 | 0,0003 |
| AB | 0,00045 | 1 | 0,00045 | 0,003393 | 0,9547 |
| AC | 0,080 | 1 | 0,080 | 0,60 | 0,4553 |
| BC | 0,34 | 1 | 0,34 | 2,53 | 0,1424 |
| A ² | 37,70 | 1 | 37,70 | 284,27 | <0,0001 |
| B ² | 2,14 | 1 | 2,14 | 16,17 | 0,0024 |
| C ² | 1,05 | 1 | 1,05 | 7,93 | 0,0183 |
| Artık | 1,33 | 10 | 0,13 | | |
| R ² = 0,9765 | | Düzeltilmiş R ² = 0,9554 | | Uyumluluk düzeyi= 26,203 | |

Oluşturulan modelde deneysel veriler % 97,65 oranında (R²= 0,9765) açıklanabilmektedir. R² değeri ve düzeltilmiş R² değeri arasında önemli bir fark yoktur ve bu durum modele gereksiz terim eklenmediğini göstermektedir. Kullanılan programda uyumluluk düzeyi değerinin 4'ten büyük olması önerilmektedir. Modelin 26,203 uyumluluk düzeyi değeri ile uygun olduğu görülmektedir.

Modeldeki bağımsız değişkenlere bağlı olarak nohut samanı sıvı ürün veriminin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

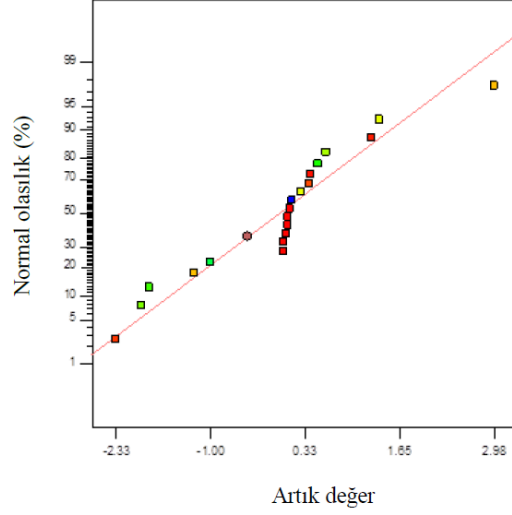
$$\text{Sıvı ürün verimi (\%)} = +28,53+0,85A+0,32B+0,49C-7,500E-003AB-0,10AC-0,20BC-1,22A^2-0,29B^2-0,20C^2$$

Nohut samanı sıvı ürün verimi için deneysel olarak elde edilen ve model denkleminde hesaplanan tahmini değerler Çizelge 11.7’de verilmiştir.

Çizelge 11.7. Nohut samanı sıvı ürün verimi için deneysel ve tahmin edilen değerler

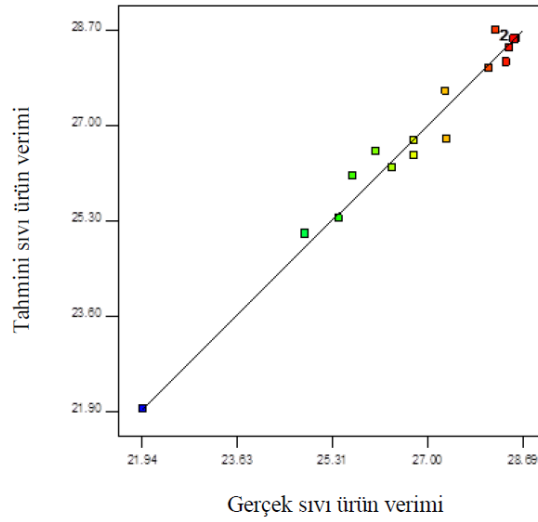
| Standart sıra | Gerçek değerler | Tahmin edilen değerler | Artık değerler |
|---------------|-----------------|------------------------|----------------|
| 1 | 24,83 | 25,07 | -0,24 |
| 2 | 26,09 | 26,55 | -0,46 |
| 3 | 25,68 | 26,09 | -0,41 |
| 4 | 27,33 | 27,61 | -0,28 |
| 5 | 26,38 | 26,25 | 0,13 |
| 6 | 28,4 | 28,13 | 0,27 |
| 7 | 26,77 | 26,47 | 0,30 |
| 8 | 28,46 | 28,39 | 0,07 |
| 9 | 21,97 | 21,95 | 0,02 |
| 10 | 25,43 | 25,35 | 0,08 |
| 11 | 26,77 | 26,73 | 0,04 |
| 12 | 28,09 | 28,01 | 0,08 |
| 13 | 27,35 | 26,75 | 0,60 |
| 14 | 28,21 | 28,22 | -0,01 |
| 15 | 28,56 | 28,53 | 0,03 |
| 16 | 28,55 | 28,53 | 0,02 |
| 17 | 28,57 | 28,53 | 0,04 |
| 18 | 28,54 | 28,53 | 0,01 |
| 19 | 28,56 | 28,53 | 0,03 |
| 20 | 28,54 | 28,53 | 0,01 |

Şekil 11.15’de nohut samanı sıvı ürün verimi için artık değer normal olasılık grafiği gösterilmektedir. Grafikte artık değerlerin bir doğru boyunca dizilerek normal dağılıma uygunluk gösterdiği gözlenmiştir.



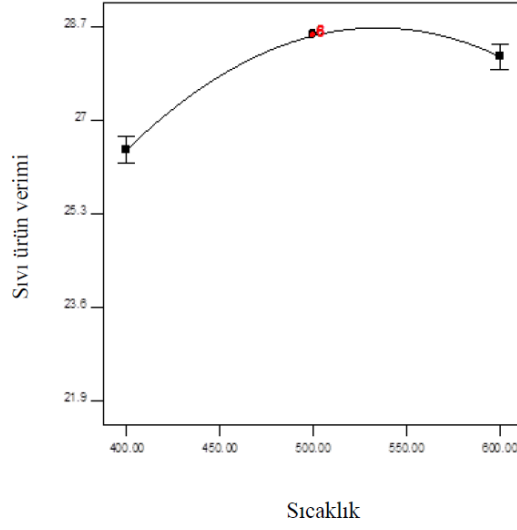
Şekil 11.15. Nohut samanı sıvı ürün verimi için artık değer-normal olasılık grafiği

Şekil 11.16’da nohut samanı için gerçek sıvı ürün verimine karşılık model denkleminde elde edilen tahmini sıvı ürün verimi grafiği verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen değerler ile tahmini değerler birbirine uyum içerisindedir.

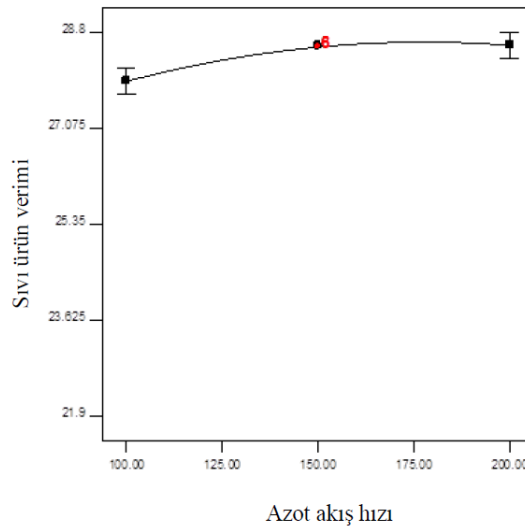


Şekil 11.16. Nohut samanı sıvı ürün verimi için gerçek ve tahmini değerlerin karşılaştırılması

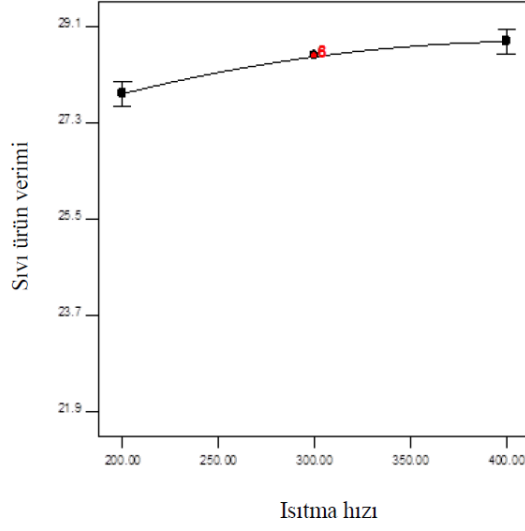
Şekil 11.17, 11.18 ve 11.19’da modeldeki ana faktörlerin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerindeki etkilerini gösteren grafikler görülmektedir. Şekil 11.17’de azot akış hızı $150 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ve ısıtma hızı $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ değerinde sabit tutulduğunda yaklaşık $500\text{-}550^\circ\text{C}$ ’ye kadar sıvı ürün verimi artmıştır. Şekil 11.18’de sıcaklık 500°C ve ısıtma hızı $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ iken azot akış hızının artmasıyla sıvı ürün veriminde bir miktar artış gözlenmiştir. Şekil 11.19’da sıcaklık 500°C ve azot akış hızı $150\text{cm}^3/\text{dk}$ iken ısıtma hızının artması sıvı ürün verimini arttırmıştır.



Şekil 11.17. Nohut samanı sıvı ürün verimine sıcaklığın etkisi

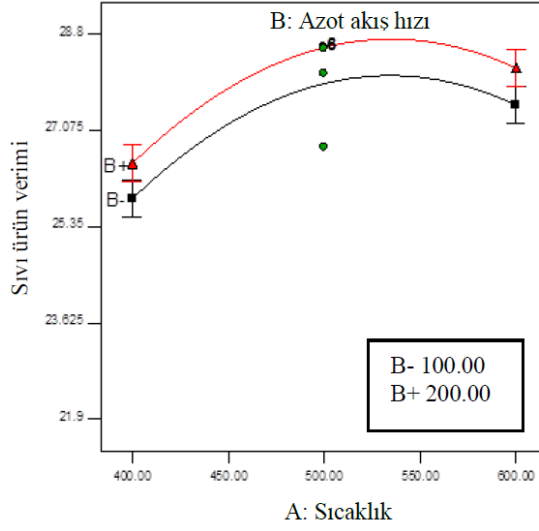


Şekil 11.18. Nohut samanı sıvı ürün verimine azot akış hızının etkisi



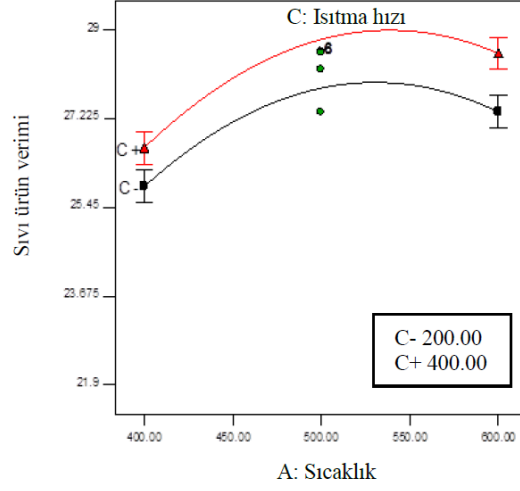
Şekil 11.19. Nohut samanı sıvı ürün verimine ısıtma hızının etkisi

Şekil 11.20’de sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Artan sıcaklık ile birlikte yüksek azot akış hızında (200 cm³/dk) sıvı ürün verimi daha yüksektir.



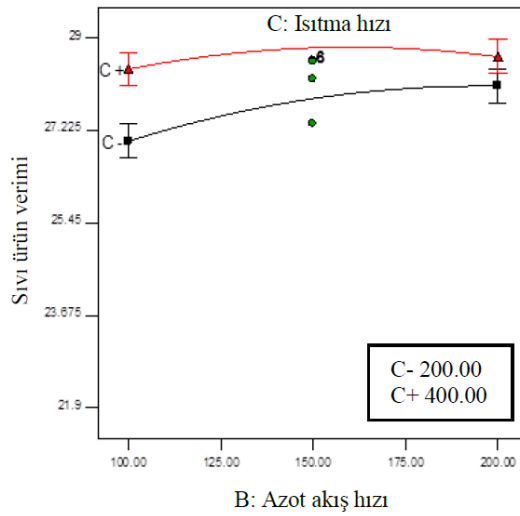
Şekil 11.20. Sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.21’de sıcaklık ve ısıtma hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Sıcaklık artışıyla 400°C/dk ısıtma hızında daha yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir.



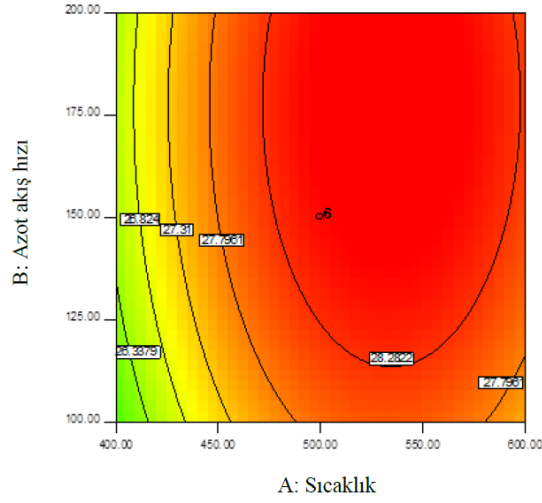
Şekil 11.21. Sıcaklık ve ısıtma hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.22’de azot akış hızı ve ısıtma hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi gözlenmektedir. Azot akışı ile birlikte sıvı ürün verimi artmaktadır. Isıtma hızı 400°C/dk iken azot akış hızındaki artışın sıvı ürün verimini çok az etkilediği görülmüştür.

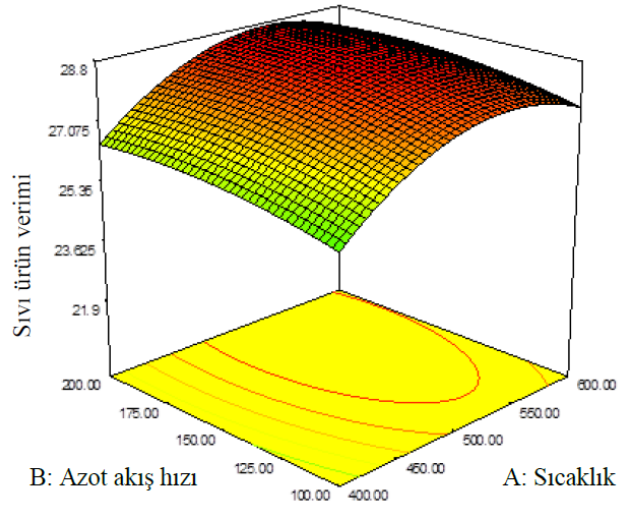


Şekil 11.22. Azot akış hızı ve ısıtma hızı etkileşiminin nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.23’de sıcaklık ve azot akış hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu (3D) grafikleri görülmektedir. Sıcaklık ve azot akış hızının artmasıyla sıvı ürün veriminde artış gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 500°C sıcaklık ve 150cm³/dk azot akış hızında elde edilmiştir.



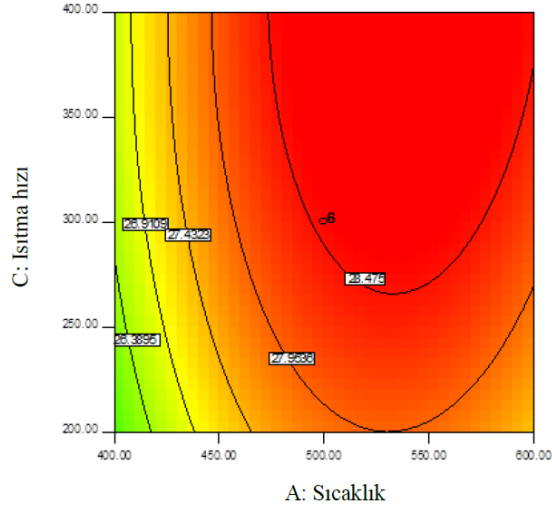
(a)



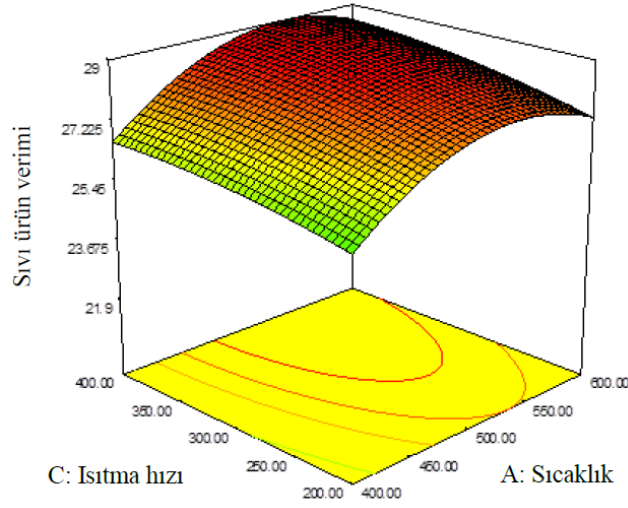
(b)

Şekil 11.23. Sıcaklık ve azot akış hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

Şekil 11.24'de sıcaklık ve ısıtma hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu (3D) grafiği gösterilmiştir. Artan sıcaklık ve ısıtma hızı ile sıvı ürün veriminde artış gözlenmektedir. Sıcaklık 500°C ve ısıtma hızı 300°C/dk iken sıvı ürün verimi en yüksek değere ulaşmaktadır.



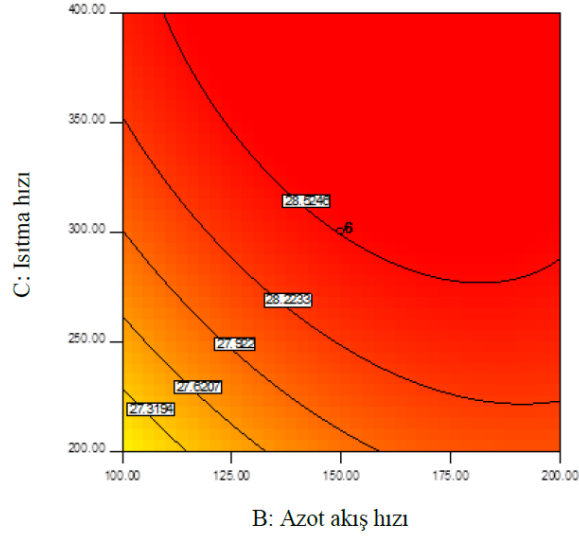
(a)



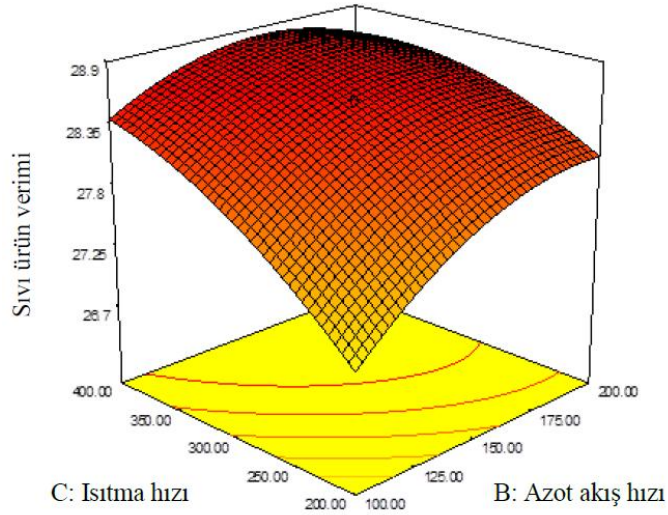
(b)

Şekil 11.24. Sıcaklık ve ısıtma hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

Şekil 11.25'de azot akış hızı ve ısıtma hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisi kontur ve 3 boyutlu grafiklerle gösterilmiştir. Azot akış hızındaki değişimin verimi çok fazla etkilemediği grafiklerden görülmektedir. En yüksek sıvı ürün verimi 150cm³/dk azot akış hızı ve 300°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 11.25. Azot akış hızı ve ısıtma hızının nohut samanı sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

11.4.3. Linyit sıvı ürün verimi için cevap yüzey yöntemi sonuçları

Linyit sıvı ürün verimi için varyans analiz tablosu (ANOVA) Çizelge 11.8'de verilmiştir.

Modelin 10,98 F değeri ile %95 güven seviyesinde anlamlı olduğu görülmektedir. A, B, C, A², B², C² parametrelerinin etkin olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın lineer terimi 69,63 F değeri ile en etkin parametre olarak belirlenmiştir. Modelde AB, AC ve BC etkisiz faktörlerdir.

Çizelge 11.8. Linyit sıvı ürün verimi için ANOVA tablosu

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Değeri | Prob>F |
|-------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------|
| Model | 69,04 | 9 | 7,67 | 10,98 | 0,0004 |
| A | 48,65 | 1 | 48,65 | 69,63 | <0,0001 |
| B | 3,86 | 1 | 3,86 | 5,53 | 0,0406 |
| C | 6,81 | 1 | 6,81 | 9,75 | 0,0108 |
| AB | 0,061 | 1 | 0,061 | 0,088 | 0,7732 |
| AC | 0,042 | 1 | 0,042 | 0,060 | 0,8112 |
| BC | 0,016 | 1 | 0,016 | 0,023 | 0,8820 |
| A ² | 3,60 | 1 | 3,60 | 5,16 | 0,0465 |
| B ² | 6,34 | 1 | 6,34 | 9,08 | 0,0130 |
| C ² | 3,56 | 1 | 3,56 | 5,09 | 0,0477 |
| Artık | 6,99 | 10 | 0,70 | | |
| R ² = 0,9081 | | Düzeltilmiş R ² = 0,8254 | | Uyumluluk düzeyi= 11,801 | |

DeneySEL veriler kurulan model ile % 90,81 oranında (R²= 0,9081) açıklanmaktadır. R² değeri ve düzeltilmiş R² değeri arasında önemli bir fark yoktur. Model 11,801 uyumluluk düzeyi ile uygundur.

Analiz sonucu modeldeki bağımsız değişkenleri içeren ve sıvı ürün veriminin tahminlenmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

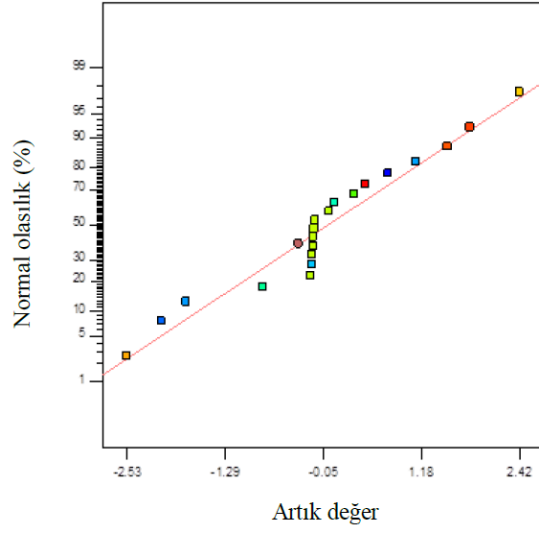
$$\text{Sıvı ürün verimi (\%)} = +7,17+1,74A+0,49B+0,65C+0,088AB-0,072AC-0,045BC-0,38A^2-0,50B^2-0,38C^2$$

Sıvı ürün verimi için deneysel ve denklemden hesaplanan tahmini değerler Çizelge 11.9'da verilmiştir.

Çizelge 11.9. Linyit sıvı ürün verimi için deneysel ve tahmin edilen değerler

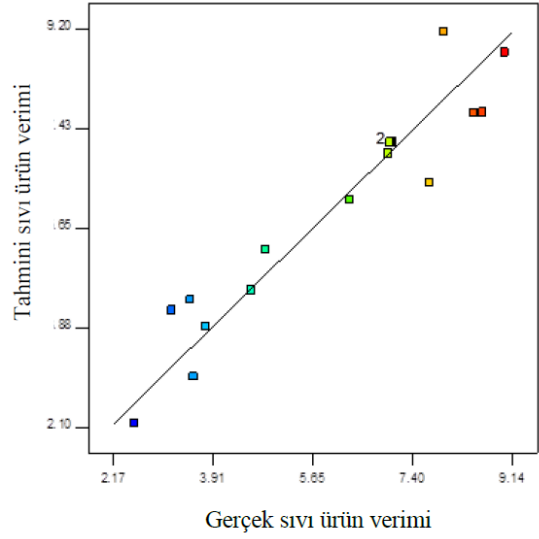
| Standart sıra | Gerçek değerler | Tahmin edilen değerler | Artık değerler |
|---------------|-----------------|------------------------|----------------|
| 1 | 3,57 | 3,00 | 0,57 |
| 2 | 7,7 | 6,45 | 1,25 |
| 3 | 3,79 | 3,90 | -0,11 |
| 4 | 8,48 | 7,70 | 0,78 |
| 5 | 4,58 | 4,54 | 0,04 |
| 6 | 8,63 | 7,70 | 0,93 |
| 7 | 4,83 | 5,25 | -0,42 |
| 8 | 9,02 | 8,76 | 0,26 |
| 9 | 2,53 | 2,17 | 0,36 |
| 10 | 7,95 | 9,13 | -1,18 |
| 11 | 3,19 | 4,19 | -1,00 |
| 12 | 6,3 | 6,15 | 0,15 |
| 13 | 3,52 | 4,35 | -0,83 |
| 14 | 6,98 | 6,95 | 0,03 |
| 15 | 7,03 | 7,17 | -0,14 |
| 16 | 7,02 | 7,17 | -0,15 |
| 17 | 7,04 | 7,17 | -0,13 |
| 18 | 7,05 | 7,17 | -0,12 |
| 19 | 7,03 | 7,17 | -0,14 |
| 20 | 7,01 | 7,17 | -0,16 |

Şekil 11.26'da linyit sıvı ürün verimi için artık değer normal olasılık grafiği gösterilmektedir. Modelin uygunluğu artık değer normal olasılık grafiği aracılığıyla da değerlendirilebilmektedir. Grafikte tüm noktaların bir doğru boyunca dizilmesi beklenmektedir. Linyit sıvı ürün verimi için bu durum sağlanmaktadır ve artık değerler normal dağılıma uygunluk göstermektedir.



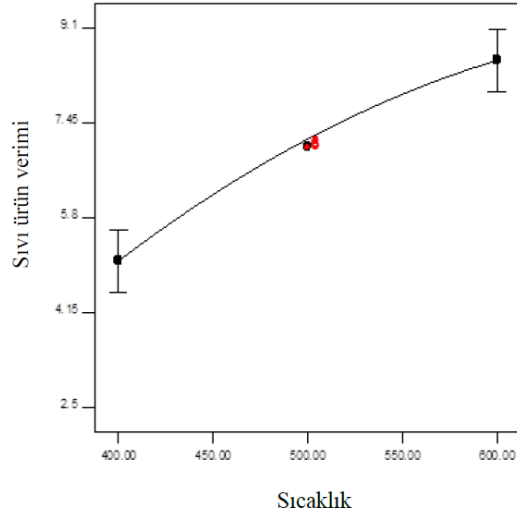
Şekil 11.26. Linyit sıvı ürün verimi için artık değer-normal olasılık grafiği

Şekil 11.27’de linyit sıvı ürün verimi için gerçek değerlere karşılık tahmini değerler grafiği görülmektedir. Linyit sıvı ürün verimi için gerçek değerlerle model denklemden elde edilen değerler uyumludur.

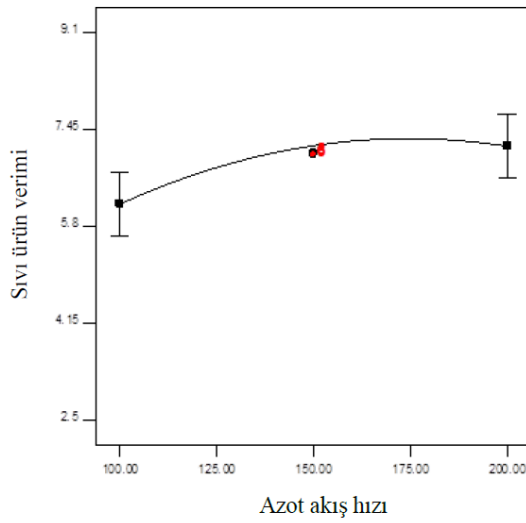


Şekil 11.27. Linyit sıvı ürün verimi için gerçek ve tahmini değerlerin karşılaştırılması

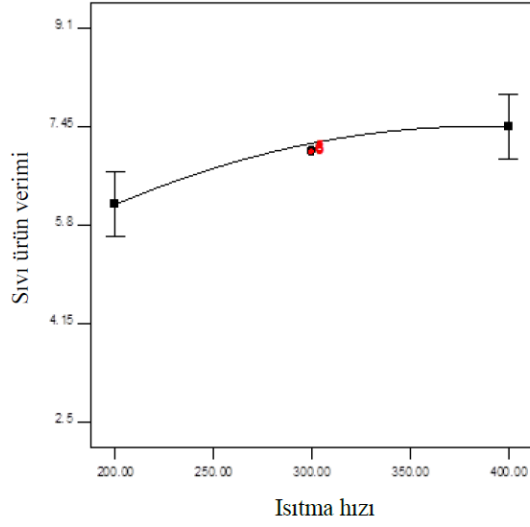
Şekil 11.28, 11.29 ve 11.30'da modeldeki ana faktörlerin linyit sıvı ürün verimi üzerindeki etkileri grafikler halinde verilmiştir. Şekil 11.28'de azot akış hızı 150 cm³/dk ve ısıtma hızı 300°C/dk iken yaklaşık 600°C'ye kadar sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiştir. Şekil 11.29'da sıcaklık 500°C ve ısıtma hızı 300°C/dk iken azot akış hızıyla birlikte verim bir miktar artmış daha sonra azalmıştır. Şekil 11.30'da sıcaklık 500°C ve azot akış hızı 150 cm³/dk iken artan ısıtma hızıyla birlikte sıvı ürün veriminde az da olsa bir artış gözlenmiştir.



Şekil 11.28. Linyit sıvı ürün verimine sıcaklığın etkisi

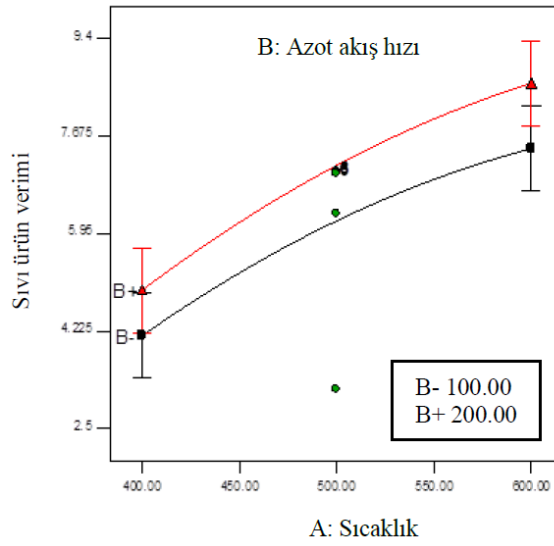


Şekil 11.29. Linyit sıvı ürün verimine azot akış hızının etkisi



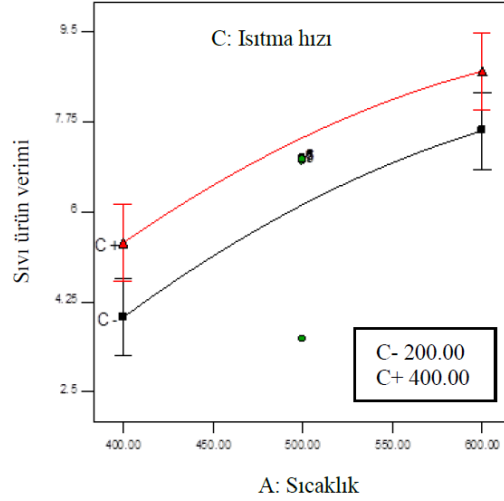
Şekil 11.30. Linyit sıvı ürün verimine ısıtma hızının etkisi

Şekil 11.31’de sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Yüksek azot akış hızında sıcaklığın artmasıyla birlikte sıvı ürün veriminde artış gözlenmiştir.



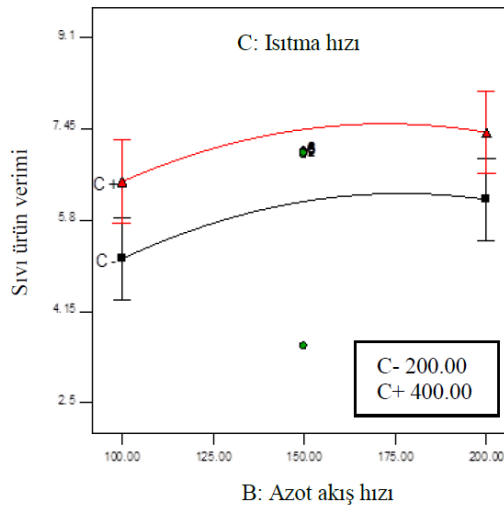
Şekil 11.31. Sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.32’de sıcaklık ve ısıtma hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Sıcaklık 600°C iken 400°C/dk ısıtma hızı ile elde edilen sıvı ürün verimi daha yüksektir.



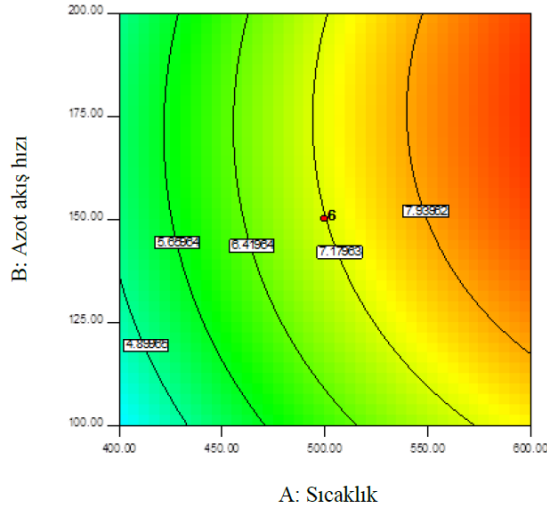
Şekil 11.32. Sıcaklık ve ısıtma hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.33’de azot akış hızı ve ısıtma hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Isıtma hızı 200°C/dk iken azot akış hızının artması sıvı ürün veriminde çok büyük bir farklılık yaratmamakla birlikte bir miktar artışa neden olmuştur.

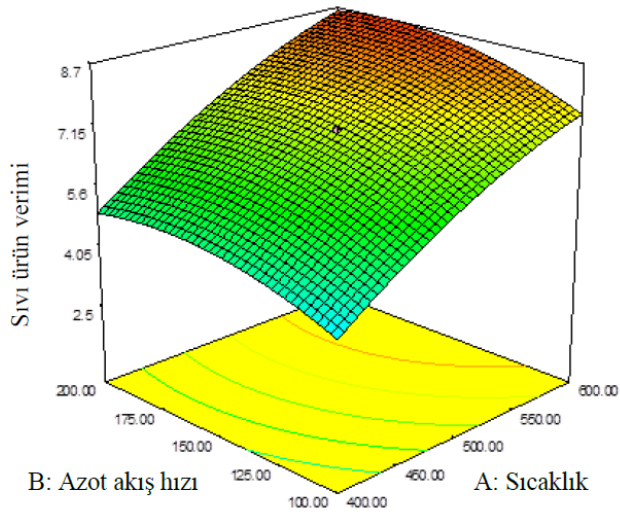


Şekil 11.33. Azot akış hızı ve ısıtma hızı etkileşiminin linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi

Şekil 11.34’de sıcaklık ve azot akış hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu (3D) grafikleri görülmektedir. Sıcaklık arttıkça 600°C’ye kadar verim artmaktadır. Azot akış hızındaki artış sıvı ürün veriminde çok önemli bir değişim yaratmamaktadır. En yüksek sıvı ürün verimi 600°C sıcaklık ve 200cm³/dk azot akış hızında elde edilmiştir.



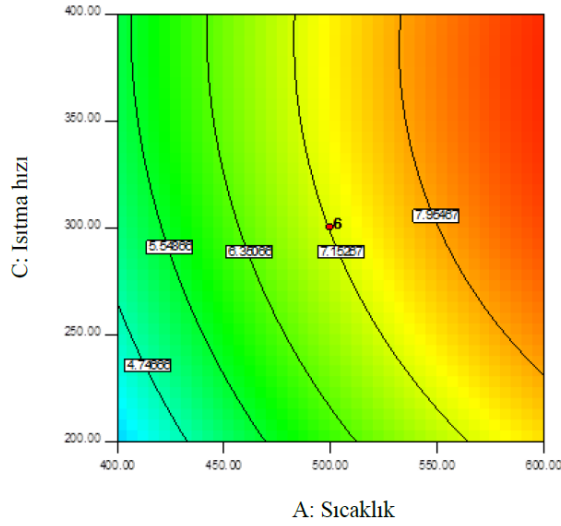
(a)



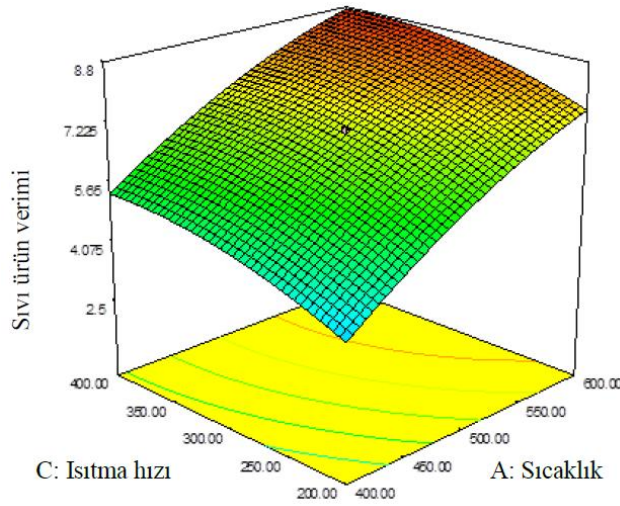
(b)

Şekil 11.34. Sıcaklık ve azot akış hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

Şekil 11.35'de sıcaklık ve ısıtma hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu (3D) grafikleri görülmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ürün verimi artarken azot akış hızına benzer şekilde ısıtma hızı çok önemli bir etkiye sahip değildir. En yüksek sıvı ürün verimine 600°C sıcaklık ve 400°C/dk ısıtma hızında ulaşılmıştır.



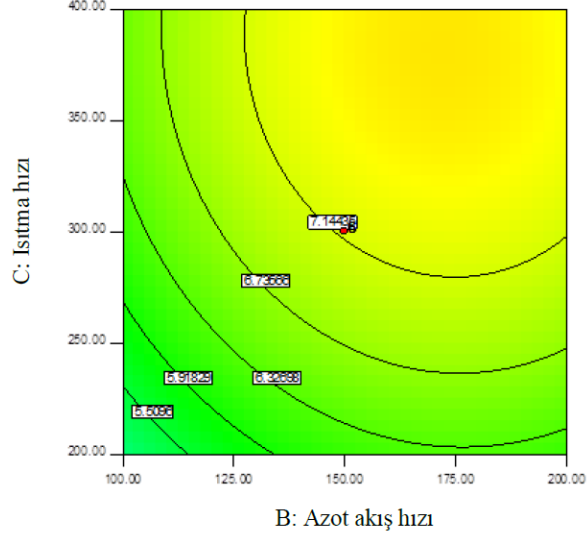
(a)



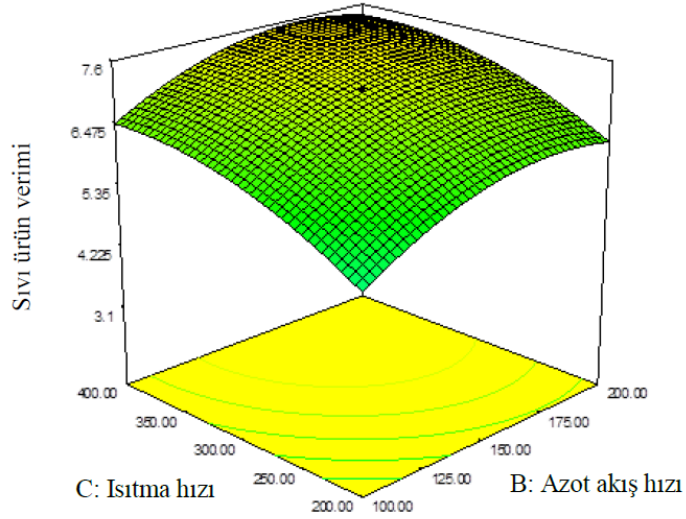
(b)

Şekil 11.35. Sıcaklık ve ısıtma hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

Şekil 11.36'da azot akış hızı ve ısıtma hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Azot akış hızı ve ısıtma hızının artmasıyla birlikte sıvı ürün verimi artmış fakat önemli bir değişim gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi $200\text{cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı ve $400^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında elde edilmiştir.



(a)



(b)

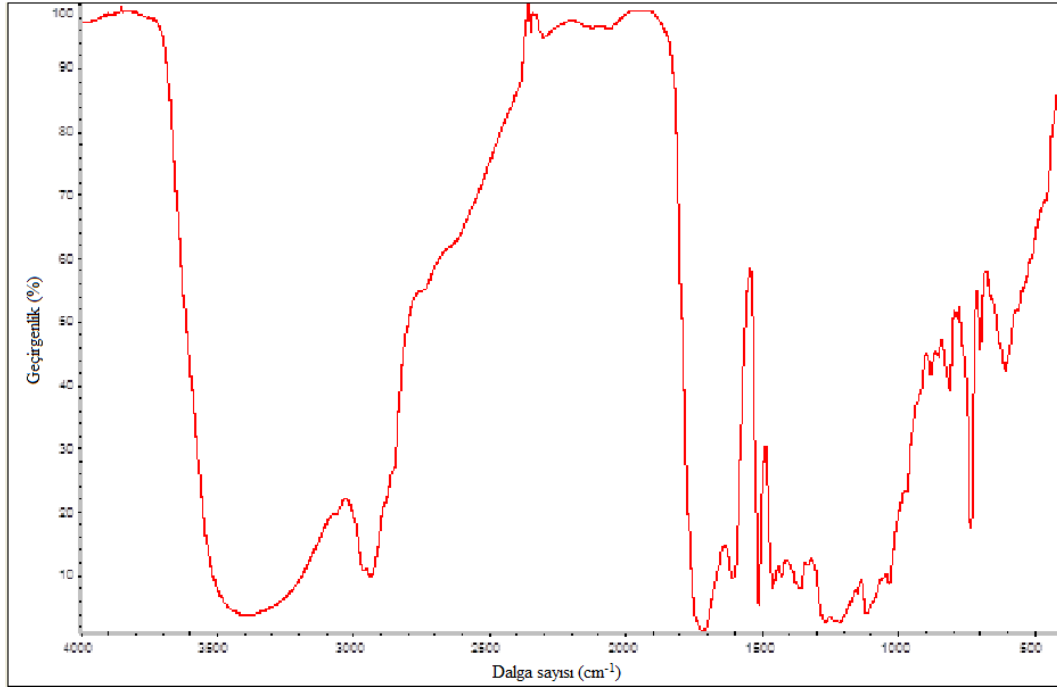
Şekil 11.36. Azot akış hızı ve ısıtma hızının linyit sıvı ürün verimi üzerine etkisini gösteren (a) kontur grafiği (b) 3 boyutlu (3D) grafik

11.5. Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

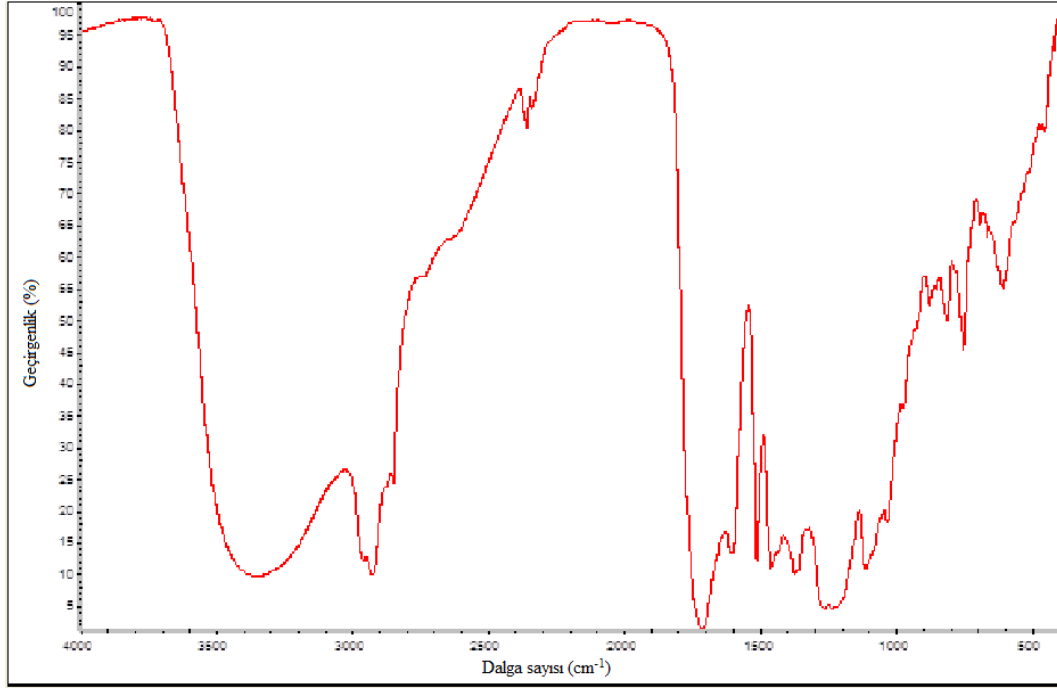
11.5.1. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları

Çam talaşı, nohut samanı ve linyitin sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları Şekil 11.37, 11.38 ve 11.39'da verilmiştir.

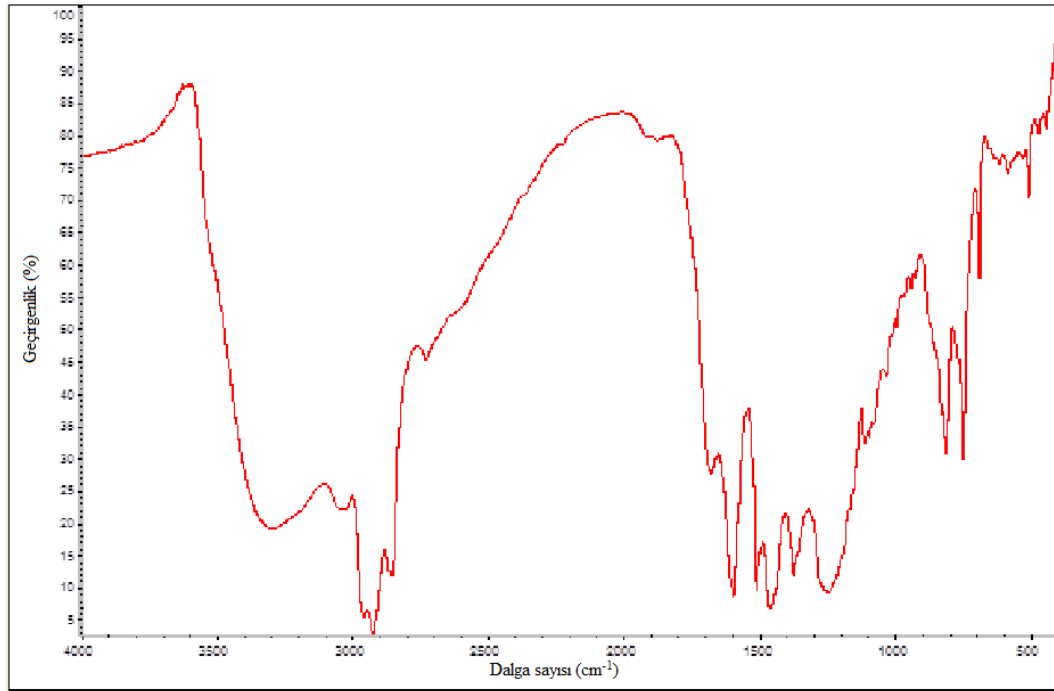
Sıvı ürünlerde $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan O-H gerilim titreşimleri yapıda hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir. $3040-3000\text{ cm}^{-1}$ civarında C-H gerilimleri görülmektedir ve linyit sıvı ürünüde mevcuttur. $2980-2850\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki gerilme bandı C-H (alifatik) yapının varlığına işaret etmektedir. $1275-1200\text{ cm}^{-1}$ 'de eter bantları; $1600, 1500, 1580$ ve 1450 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı görülmektedir. Çam talaşı ve nohut samanı sıvı ürünüde $1770-1700\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil gerilme bantları gözlenmiştir. Keton veya aldehytlerin varlığı $1650 - 1750\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan titreşimlerden anlaşılmaktadır. $1550-1650\text{ cm}^{-1}$ ve $875 - 950\text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülen titreşimler ise alkenlerin varlığına işaret etmektedir.



Şekil 11.37. Çam talaşı sıvı ürününün FT-IR spektrumu



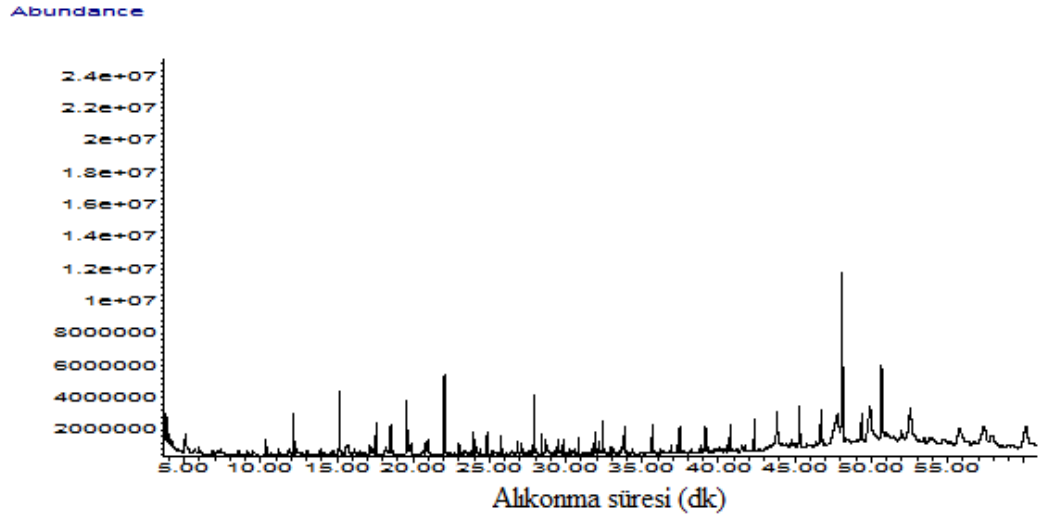
Şekil 11.38. Nohut samanı sıvı ürününün FT-IR spektrumu



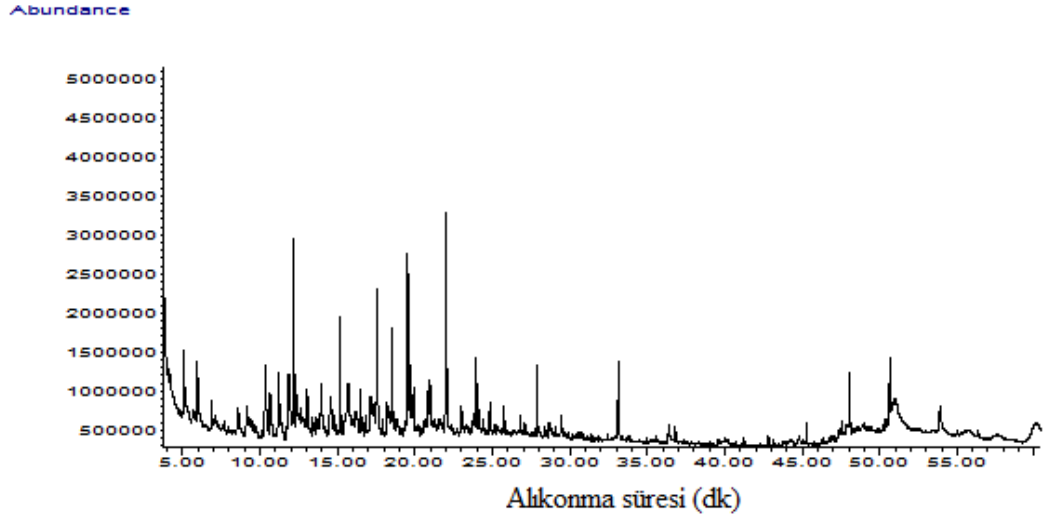
Şekil 11.39. Linyit sıvı ürününün FT-IR spektrumu

11.5.2. Sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları

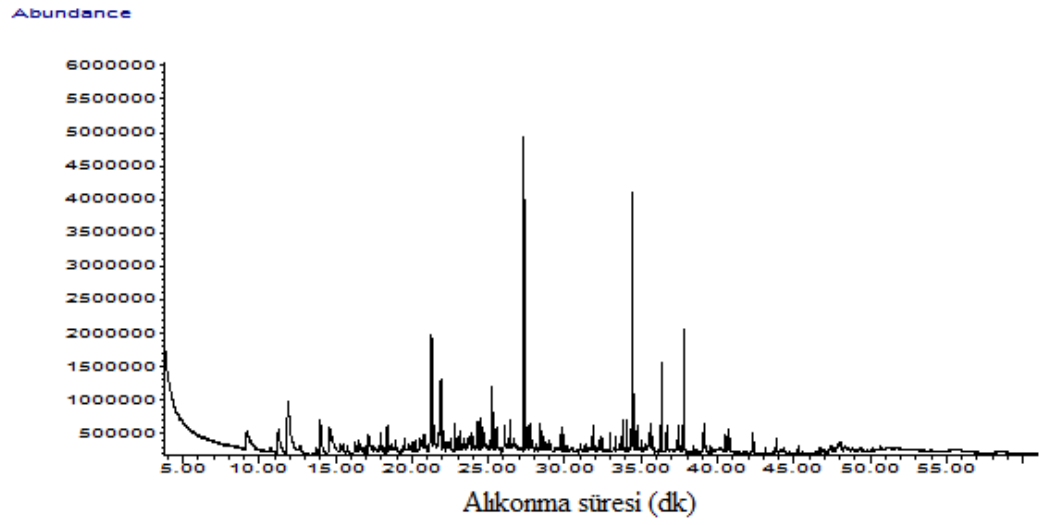
Genel olarak tüm biyokütle katranları; fenolik bileşikleri, aldehitleri, ketonları, karboksilik asitleri içermektedir. Biyokütle hammaddesinin ana bileşenlerini oluşturan selüloz ve hemiselülozun bozunması sonucunda oluşan bileşikler de karbohidratlardır. Ligninin bozunmasıyla oluşan bileşikler ise hidroksifenoller, guaiakoller ve syringollerdir. Çam talaşı, nohut samanı ve linyit için optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları Şekil 11.40, 11.41 ve 11.42’de, GC-MS sonuçları ise Çizelge 11.10, 11.11 ve 11.12’de verilmiştir. Lignoselülozik yapıdaki çam talaşı ve nohut samanı sıvı ürününde benzer bileşikler görülmektedir. Bu katranlarda en şiddetli pikleri fenolik bileşikler oluşturmaktadır. Linyit katranında ise ağırlıklı olarak naftalin türevleri görülmektedir.



Şekil 11.40. Çam talaşı sıvı ürünü GC-MS kromatogramı



Şekil 11.41. Nohut samanı sıvı ürünü GC-MS kromatogramı



Şekil 11.42. Linyit sıvı ürünü GC-MS kromatogramı

Çizelge 11.10. Çam talaşı sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

| Alıkonma zamanı (dk) | Bileşik Adı | Alan (%) |
|----------------------|--|----------|
| 5,055 | Furfural | 1,42 |
| 10,331 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- | 1,07 |
| 12,145 | Phenol, 2-methoxy- | 2,03 |
| 15,160 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl- | 2,24 |
| 17,563 | Benzeneethanol, 2-methoxy- | 1,45 |
| 18,525 | 2-Methoxy-4-vinylphenol | 1,00 |
| 19,543 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 1,87 |
| 20,980 | Phenol,2-methoxy-4-(1-propenyl)- | 2,81 |
| 21,992 | 4-Methoxy-2-methyl-1-(methylthio)benzene | 1,41 |
| 25,712 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- | 2,92 |
| 27,760 | Octadecane | 3,86 |
| 28,676 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)- | 1,25 |
| 31,908 | Nonadecane | 4,56 |
| 33,842 | Eicosane | 15,76 |
| 35,691 | Heneicosane | 1,48 |
| 40,783 | Tetracosane | 1,88 |
| 48,113 | Nonacosane | 6,49 |
| 49,933 | Cyclohexane, 2,4-diethyl-1-methyl- | 5,54 |
| 50,682 | Hentriacontane | 3,25 |
| 57,400 | Hexatriacontane | 2,22 |
| 57,909 | Cyclotetracosane | 2,22 |

Çizelge 11.11. Nohut samanı sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

| Alıkonma zamanı (dk) | Bileşik Adı | Alan (%) |
|----------------------|--|----------|
| 3,842 | Methylene Chloride | 3,02 |
| 5,090 | Methane, dichloro- | 5,17 |
| 5,965 | Oxirane, (chloromethyl)- | 2,70 |
| 10,337 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- | 3,66 |
| 11,212 | Phenol, 2-methyl- | 2,36 |
| 11,876 | Phenol, 4-methyl- | 4,20 |
| 12,156 | Phenol, 2-methoxy- | 6,76 |
| 13,049 | Ethylcyclopentenolone | 1,64 |
| 13,936 | Phenol, 2,4-dimethyl- | 2,25 |
| 14,582 | Phenol, 3-ethyl- | 2,23 |
| 15,166 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl- | 3,09 |
| 15,635 | 1,2-Benzenediol | 5,04 |
| 16,476 | Pyrrolidine, 1-(1-cyclopenten-1-yl)- | 1,08 |
| 17,152 | 1,2-Benzenediol, 3-methoxy- | 1,32 |
| 17,569 | Benzeneethanol, 2-methoxy- | 4,34 |
| 18,210 | (1'-propenyl)thiophene | 1,17 |
| 18,525 | 2-Methoxy-4-vinylphenol | 2,03 |
| 19,538 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 4,91 |
| 19,675 | Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)- | 1,60 |
| 19,921 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl- | 1,06 |
| 20,831 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy- | 2,08 |
| 20,985 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)- | 8,50 |
| 23,915 | 2,3,5-Trimethoxytoluene | 1,85 |
| 24,075 | Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy- | 1,79 |
| 25,712 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- | 2,40 |
| 33,139 | Hexadecanoic acid | 2,10 |
| 48,073 | Eicosane | 8,78 |
| 53,904 | .gamma.-Sitosterol | 1,50 |

Çizelge 11.12. Linyit sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

| Alıkonma zamanı (dk) | Bileşik Adı | Alan (%) |
|----------------------|---|----------|
| 9,198 | Methylene Chloride | 1,87 |
| 11,258 | Phenol, 2-methyl- | 1,55 |
| 11,881 | Phenol, 4-methyl- | 6,91 |
| 13,958 | Phenol, 2,4-dimethyl- | 4,37 |
| 14,599 | Phenol, 3-ethyl- | 2,09 |
| 17,935 | Naphthalene, 1-methyl- | 2,47 |
| 21,197 | Naphthalene, 1,3-dimethyl- | 1,27 |
| 21,288 | Naphthalene, 1,7-dimethyl- | 5,11 |
| 21,443 | 2-Propyl-6-methyl-.delta.1-bicyclo[4.4.0]decen-8-one | 1,11 |
| 21,723 | Naphthalene, 1,5-dimethyl- | 1,56 |
| 21,895 | .ALPHA.-CEDRANE | 4,33 |
| 22,095 | Naphthalene, 1,4-dimethyl- | 1,27 |
| 22,833 | 4,5-.ALPHA.,.ALPHA.-EUDESMANE | 1,15 |
| 24,538 | Naphthalene, 1-methyl-7-(1-methylethyl)- | 1,18 |
| 25,265 | Naphthalene, 1,4,5-trimethyl- | 2,58 |
| 26,409 | Benzene, 1,2-dimethyl-4-(phenylmethyl)- | 1,32 |
| 27,331 | Naphthalene, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)- | 12,11 |
| 27,594 | 1-Heptadecene | 1,57 |
| 28,418 | Cyclopropane, 1-methyl-2-pentyl-1-Decene | 1,33 |
| 31,897 | Heptadecane | 3,30 |
| 33,825 | Eicosane | 1,85 |
| 34,088 | 2,10a-(2'-methylethano)-4b,8,8-trimethyl-perhydrophenanthrene | 1,21 |
| 34,346 | Isocopalane | 1,05 |
| 34,455 | 4b,8,8-trimethyl-2,10a-(2'-methylethano)-perhydrophenanthrene | 10,16 |
| 34,741 | Phenanthrene, 3,6-dimethyl- | 1,40 |
| 35,673 | Heneicosane | 1,09 |
| 36,331 | 5-acetyl-2-dihydro-6-methyl-2-oxo-4-phenyl-3-pyridinecarbonitrile | 3,74 |
| 36,680 | Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl- | 1,53 |
| 37,790 | Phenanthrene, 1-methyl-7-(1-methylethyl)- | 5,62 |

12. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışma kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Çam talaşı, nohut samanı ve linyitin nem, kül, uçucu madde gibi kısa analizleri yapılmış; çam talaşının %76,77 ile en yüksek uçucu madde miktarına sahip olduğu saptanmıştır. Çam talaşı ve nohut samanına uygulanan bileşen analizi sonucunda iki biyokütlenin holoselüloz miktarlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür.
- Hammaddelerin termogravimetrik analizi yapılmış, kütle kaybının sıcaklık aralıkları gözlenmiştir. Hammaddelerin termogravimetrik analizinden yararlanarak sıcaklık aralığı belirlenmiş ve deney algoritması oluşturulmuştur. Piroliz deneyleri sabit yataklı borusal bir reaktörde 300, 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıkta, 50, 100, 150, 200, 250 cm³/dak azot akış hızında ve 100, 200, 300, 400, 500 °C/dak ısıtma hızında deney algoritmasına göre bu üç faktörün farklı kombinasyonlarında gerçekleştirilmiştir.
- Piroliz deneyleri sonucu sıvı ürün verimleri hesaplanmış ve üç hammadde için de sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızı artışıyla birlikte sıvı ürün veriminde artma gözlenmiştir. Lignoselülozik yapıdaki çam talaşı ve nohut samanı sıvı ürün veriminin linyite göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.
- Çam talaşı sıvı ürün verimi için kurulan modelin uygun olduğu görülmüştür. Modelde sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızının lineer terimleri ve kareli terimleri etkindir. Kurulan model %95,02 oranında deneysel verileri açıklayabilmektedir. Model denkleminde hesaplanan sıvı ürün verimi ve gerçek sıvı ürün verimi değerleri arasında büyük bir farklılık yoktur ve artık değerler normal bir dağılıma sahiptir. Genel olarak sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızı ile birlikte sıvı ürün verimi artmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi %31,96 ile 500°C sıcaklık, 150cm³/dk azot akış hızı ve 300°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.
- Nohut samanı sıvı ürün verimi için kurulan model uygundur. Modelde sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızının lineer terimlerinin ve kareli

terimlerinin etkin olduğu görülmüştür. Deneysel veriler kurulan model ile %97,65 oranında açıklanabilmektedir. Tahmini sıvı ürün verimi ve gerçek sıvı ürün verimi değerleri arasında büyük bir farklılık gözlenmemiştir ve artık değerler normal dağılmaktadır. Genel olarak sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızındaki artış sıvı ürün verimini arttırmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi % 28,57 ile 500°C sıcaklık, 150cm³/dk azot akış hızı ve 300°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.

- Linyit sıvı ürün verimi için kurulan modelin uygunluğu belirlenmiştir. Modeldeki etkin parametreler sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızının lineer terimleri ve kareli terimleridir. Kurulan modelin deneysel verileri %90,81 oranında açıklayabildiği görülmüştür. Model denkleminde hesaplanan sıvı ürün verimi ve deneysel olarak elde edilen sıvı ürün verimi değerleri arasında büyük bir farklılık yoktur ve artık değerler normal dağılıma sahiptir. Genel olarak sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızının artmasıyla birlikte sıvı ürün veriminde artış gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine %9,02 ile 600°C sıcaklık, 200cm³/dk azot akış hızı ve 400°C/dk ısıtma hızında ulaşılmıştır.
- Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonel grupları FT-IR spektrumu ile belirlenmiştir. Sıvı ürünlerde 3400-3000 cm⁻¹'de yayvan O-H gerilim titreşimleri gözlenmiştir. 3040-3000 cm⁻¹ civarında linyit sıvı ürününde C-H gerilimleri görülmüştür. 2980-2850 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki gerilme bandı C-H (alifatik) yapının varlığına işaret etmektedir. 1275-1200 cm⁻¹'de eter bantları; 1600, 1500, 1580 ve 1450 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı görülmektedir. Çam talaşı ve nohut samanı sıvı ürününde 1770-1700 cm⁻¹'de karbonil gerilme bantları gözlenmiştir. Keton veya aldehitlerin varlığı 1650 - 1750 cm⁻¹'de yer alan titreşimlerden anlaşılmaktadır. 1550-1650 cm⁻¹ ve 875 - 950 cm⁻¹ civarlarında görülen titreşimler ise alkenlerin varlığına işaret etmektedir.
- Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları değerlendirildiğinde genel olarak tüm biyokütle katranları; fenolik bileşikler, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler içerdiği görülmektedir. Lignoselülozik yapıdaki çam talaşı ve nohut samanı sıvı ürününde en

şiddetli pikleri fenolik bileşikler oluştururken linyit sıvı ürününün ise ağırlıklı olarak naftalin türevleri içerdiği belirlenmiştir.

- Yapılan çalışma sonucunda cevap yüzey yönteminin çam talaşı, nohut samanı ve linyitin hızlı pirolizinde proses parametrelerinin optimizasyonunda uygun bir yöntem olduğu görülmüştür. FT-IR ve GC-MS ile karakterizasyonu yapılan optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünün yapay yakıt veya değerli kimyasal hammadde kaynağı olarak değerlendirilebileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Anonim, TÜGİAD, *Türkiye'nin Enerji Sorunları ve Çözüm Önerileri*, Enerji Raporu, 2004.
- [2] Tuncel, G. ve Eskibalci, M.F., *Türkiye'nin enerji hammaddeleri potansiyelinin değerlendirilebilirliği*, İstanbul Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Yerbilimleri Dergisi, **16**, 81-92, 2003.
- [3] Arısoy, A., Ateşok, G., Bayülken, A., *Türkiye'de enerji ve geleceği*, İTÜ Görüşü, İstanbul, 2007.
- [4] Pamir, A.N., “Dünyada ve Türkiye'de Enerji, Türkiye'nin Enerji Kaynakları ve Politikaları”, *Metalurji Dergisi*, **3**, 6-9, 2003.
- [5] Anonim, *Statistical Review of World Energy*, BP, London, 2011.
- [6] Anonim, *World Energy Outlook*, International Energy Agency, France, 2002.
- [7] Kotcioğlu, İ., *Clean and sustainable energy policies in Turkey*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 5111-5119, 2011.
- [8] Terzi, Ü., ve Güney, İ., “Ülkemiz enerji kaynaklarının değerlendirilmesi”, *Türkiye 7. Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı*, Ankara, I, 351-364, 1997.
- [9] Ayan, E.A., *Üzüm Küspesinin Pirolyz ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011.
- [10] Mendilcioğlu, M., “Enerjinin Tasarruflu Kullanılması, Rüzgar ve Güneş Enerjileri ve Türkiye'deki Uygulamalar”, *Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği 7. Ulusal Kongresi*, 1997.
- [11] Keleş, S., *Hızlı piroliz yöntemi ile fındık kupulasının katalitik piroliz ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
- [12] Oktit, Ş., “Fotovoltaik güneş pilleri ve güç sistemleri dün, bugün, yarın”, *Türkiye'de 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi*, Cilt II, Ankara, 47-62, 2000.

- [13] Ültanır, M.Ö., “Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’de Hidrojene Geçiş Sorunları”, *Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1)*, İzmir, 549-563, 1994.
- [14] Angın, D., Aspir (*Charthamus tinctorius L.*) tohumu pres küspesinin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [15] Yaman, S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, **45**, 651-671, 2004.
- [16] Ateş, F., Pütün, A.E., Pütün, E., Catalytic pyrolysis of perennial shrub, *Euphorbia rigida* in the water vapour atmosphere, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **73**, 299-304, 2005.
- [17] Mckendry, P., “Energy production from biomass conversion technologies”, *Bioresource Technology*, **83**, 37- 46 2001.
- [18] Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D., An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic Geochemistry*, **30**, 1479-1493, 1999.
- [19] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, **86**, 1781-1788, 2007.
- [20] Tiftik, B.H., *Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
- [21] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies”, *Bioresource Technology*, **83**, 47-54, 2002.
- [22] Bridgwater, A.V., 2003, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, **91**, 87-102, 2003.
- [23] Bridgwater, A.V., Toft, A.J., Brammer J.G., A techno economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6**, 181-248, 2002.
- [24] Meier, D. ve Rupp, M., “Direct catalytic liquefaction technology of biomass: Status and review”, *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176., 1991.

- [25] Özbay, N., Uzun, B.B., Apaydın-Varol, E., Pütün, A.E., Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions, *Fuel Processing Technology*, **87**, 1013-1019, 2006.
- [26] Bridgwater, A.V. ve Bridge, S.A., *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G.Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92, 1991.
- [27] Apaydın Varol, E., Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [28] Bridgwater A.V., Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*, **38**, 68-94, 2012.
- [29] Uzun, B.B., Apaydın-Varol, E., Ateş, F., Özbay, N., Pütün, A.E., Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char, *Fuel*, **89**, 176-184, 2010.
- [30] Williams P.T. ve Chishti, H.M., *Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **55**, 217-234, 2000.
- [31] Gonzales, J.F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C.M., Ganan, J., Encinar, J.M., Sabio, E. ve Rubiales, J. “Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions” , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3003-3012, 2005.
- [32] Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, *Energy*, **33**, 1233-1240, 2008.
- [33] Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73, 2000.
- [34] Ateş, F., Pütün A.E., Pütün E., Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, *Fuel*, **85**, 1851-1859, 2006.
- [35] Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill, 96-100, 381-400, 1983.

- [36] Apaydin-Varol, E., Pütün E., Pütün A.E., Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel*, **86**, 1892-1899, 2007.
- [37] Ekinci, E. ve Okutan, H. “Piroliz”- *Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür*, Kural, O.(Editör) , İstanbul, 638-642, 1991.
- [38] Williams P.T. ve Brindle, A.J., Aromatic chemicals from catalytic pyrolysis of scrap tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**,143-164, 2003.
- [39] Koç, B., Kaymak-Ertekin, F., Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları, *Journal of Food*, **35**, 63-70, 2010.
- [40] Zhang, X., Wang, R., Yang, X., Yu, J., ‘Central composite experimental design applied to the catalytic aromatization of isophorone to 3,5-xylenol’, *Chemometrics and Intellegent Laboratory Systems*, **89**, 45-50, 2007.
- [41] Hapçı, G., *Elektrometalurjik Yöntemle Metalik Bakır ve Bakır Çinko Alaşım Tozlarının Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [42] Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Sahu J.N., Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology, *Biomass and Bioenergy*, **35**, 3604-3616, 2011.
- [43] Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments*, Wiley Publisher, A.B.D, 2000.
- [44] Turan, M.D., Altundoğan, H.S., Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) Kullanımı, *Madencilik*, 50, 11-23, 2011.
- [45] Tekindal, M.A., *Yanıt Yüzeyi Metodu ve Bir Uygulama*, Yüksek Lisan Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
- [46] Anonim
http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi/%C3%A7am_a%C4%9Fac%C4%B1
- [47] Anonim <http://www.bahcelife.com/urunler>
- [48] Anonim
<http://www.webhatti.com/ansiklopedi/124478-orman-urunleri-endustrisinde-%3B-artiklar-geri-donusum-ve-yeniden-kullanim.html>

- [49] Anonim
<http://www.yeniansiklopedi.com/kereste/>
- [50] Anonim
http://www.tarimziraat.com/yetistiricilik/endustri_bitkileri_yetistiriciligi/nohut_yetistiriciligi/
- [51] Anonim
http://www.devmadensen.org/yayin/org_uyg/uygulama.pdf
- [52] Garcia-Perez, M., Chaala, A., Yang, J. ve Roy, C., Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse with Petroleum Residue. Part II Product Yields and Properties, *Fuel*, **81**, 893-907, 2002.
- [53] Sharypov, V.I., Marin, N., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L. ve Weber, J.V., Co-pyrolysis of Wood Biomass and Synthetic Polymer Mixtures. Part I: Influence of Experimental Conditions on the Evolution of Solids, Liquids and Gases, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **64**, 15-28, 2002.
- [54] Gündüz, T., “*Instrumental Analiz*”, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [55] Smith, B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, USA, 1996.
- [56] Bellamy, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, Great Britain, 1975.
- [57] Erdik, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 532, 1993.
- [58] Isa, K., Daud, S., Hamidin, N., Ismail, K., Saad, S.A., Kasim, F.H., Thermogravimetric analysis and the optimization of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM), *Industrial Crops and Products*, **33**, 481-487, 2011.
- [59] Miranda, M., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., Nogueira, C.A., Matos, A., Response surface methodology optimization applied to rubber tyre and plastic wastes thermal conversion, *Fuel*, **89**, 2217-2229, 2010.
- [60] Mante, O.D., Agblevor, F.A., Parametric study on the pyrolysis of manure and wood shavings, *Biomass and Bioenergy*, **35**, 4417-4425, 2011.

- [61] Im, E.J., Kim, S.H., Lee, K., Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **82**, 184-190, 2008.
- [62] Ellens, C.J., Brown, R.C., Optimization of a free-fall reactor for the production of fast pyrolysis bio-oil, *Bioresource Technology*, **103**, 374-380, 2012.
- [63] Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, **85**, 1201-1211, 2004.