

**ASPIR YAĞLI TOHUMUNUN ALÜMİNYUM YÜKLÜ MONTMORİLLONİT
KATALİZÖRÜ İLE HIZLI PİROLİZİ**

Büşra KURTUL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ömer Mete KOÇKAR

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2022

ÖZET

ASPIR YAĞLI TOHUMUNUN ALÜMİNYUM YÜKLÜ MONTMORİLLONİT KATALİZÖRÜ İLE HIZLI PİROLİZİ

Büşra KURTUL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2022

Danışman: Prof. Dr. Ömer Mete KOÇKAR

Dünyada nüfus artışı ve sanayileşme ile beraber enerji ihtiyacı hızla artırmıştır. Fosil yakıtlar iklim değişikliğine ve karbondioksit salınımının artmasına neden olurken, yenilenebilir enerji kaynakları, çevre dostu olmaları nedeniyle sürdürülebilir çözümler sağlamaktadır. Biyokütle, önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Biyokütle, termokimyasal ve biyokimyasal/biyolojik yöntemlerle enerjiye dönüştürülebilir. Piroliz, biyokütleyi biyo-yığa dönüştürmek için kullanılan termokimyasal bir yöntemdir.

Bu deneysel çalışmada biyokütle kaynağı olarak aspir tohumu kullanılmıştır. Hızlı piroliz deneyleri, en yüksek biyo-yığ verimini elde etmek için farklı piroliz sıcaklıklarında (400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 700 °C), 300 °C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk N₂ akış hızında gerçekleştirilmiştir. Katalitik piroliz deneyleri, piroliz sıcaklığının biyo-yığ verimi üzerindeki etkisini araştırmak için 300°C, 400°C, 500°C, 550°C ve 600°C piroliz sıcaklıklarında %10 alüminyumlu montmorillonit katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek yığ verimi 550°C'de %40,75 olarak elde edilmiştir. Katalitik hızlı piroliz deneyleri, aspirin sentetik biyo-yığ üretimi için yenilenebilir bir hammadde olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur..

Anahtar Sözcükler: Yenilenebilir Enerji, Aspir Tohumu, Hızlı Piroliz, Katalizör.

ABSTRACT

FAST PYROLYSIS OF ASPIR OIL SEED WITH ALUMINUM-LOADED MONTMORILLONITE CATALYST

Büşra KURTUL

Department of Chemical Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2022

Supervisor: Prof. Dr. Ömer Mete KOÇKAR

Population growth and industrialization on the World increased demand for energy rapidly. Fossil fuels cause climate change and increase in carbon dioxide emissions while renewable energy sources offer sustainable solutions due to being environmentally friendly. Biomass is considered as an important renewable energy source. Biomass can be converted to energy via thermo-chemical and bio-chemical/biological methods. Pyrolysis which is one of the thermo-chemical process can be used to convert biomass to bio-oil.

In this experimental study, safflower seed was used as a biomass source. Fast pyrolysis experiments were carried out at different pyrolysis temperatures (400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 700 °C) at heating rate of 300 °C/min and at a 100 cm³/min N₂ flow rate to obtain the highest bio-oil yield. The catalytic pyrolysis experiments were performed by montmorillonite catalyst with 10% aluminium at pyrolysis temperature of 300°C, 400°C, 500°C, 550°C and 600 °C to investigate the effect of pyrolysis temperature on the bio-oil yield. The highest oil yield was obtained as 40.75% at 550°C. The catalytic fast pyrolysis experiments revealed that safflower can be used as a renewable raw material for synthetic bio-oil production.

Keywords: Renewable Energy, Safflower Seed, Fast Pyrolysis, Catalyst.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için gerekli ortamı sağlayan, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a,

Tez çalışmam süresince öneri ve yardımlarıyla destek olan sayın hocam Prof. Dr. Berrin BOZAN'a,

Değerli katkılarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ'e

Çalışmalarım esnasında büyük ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman destekleyen ve yanımda olan, değerli hocam Doktor Öğretim Üyesi Evren ARIÖZ'e,

Çalışmalarımda ilgi ve yardımını esirgemeyen sayın hocam Doktor Öğretim Üyesi E. Zafer HOŞGÜN'e,

Beni yetiştiren, her zaman yanımda olan ve destekleyen sevgili Aileme,

Değerli desteği ve yardımları için sevgili Alper AKDEMİR'e,

Çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerinden dolayı sevgili Rana Selin İP, Hakan ERASLAN ve Murat BALCI'ya teşekkürlerimi arz ederim.

Büşra KURTUL

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Büşra KURTUL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
GÖRSELLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ	5
2.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	9
2.1.1. Hidroelektrik enerji.....	10
2.1.2. Jeotermal enerji	13
2.1.3 Güneş enerjisi.....	17
2.1.4. Rüzgar enerjisi	19
2.1.5. Biyokütle enerjisi	21
3. BİYOKÜTLE.....	23
3.1. Biyokütlenin Yapısı.....	25
3.2. Biyokütlenin Dönüşümleri	26
4. PİROLİZ	28
4.1. Piroliz Türleri.....	29
4.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler	30

5. KATALİTİK PİROLİZ.....	32
6. ASİR TOHUMU.....	34
7. YAPILAN ÇALIŞMALAR	36
8. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	38
8.1. Piroliz Deneyleri.....	39
8.1.1. Katalizörsüz piroliz deneyleri.....	39
8.1.2. Katalizörlü piroliz deneyleri	41
8.2. Sıvı Ürünün Sütun Kromatografisinde Fraksiyonlanması	41
8.3. FTIR (Fourier Transform Infra Red) Analizi	42
9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	43
9.1. Katalizör Kullanılmadan Yapılan Çalışmaların Sonuçları	43
9.2. Katalizör Kullanılarak Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	46
9.3. FTIR Analiz Sonuçları	49
9.3.1. Sıvı ürünün FTIR analiz sonuçları.....	49
9.3.2. Katı ürünün FTIR analiz sonuçları	52
9.4. Sıvı Ürünün Sütun Kromatografisinde Fraksiyon Sonuçları.....	55
9.5. GC-MS Analiz Sonuçları.....	56
10. SONUÇ, TARTIŞMA VE YORUMLAR.....	68
KAYNAKÇA.....	72
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Türkiye’ de hidroelektrik enerjinin varlığı ve potansiyeli	12
Tablo 2.2. Türkiyedeki mevcut ve gelecekteki jeotermal ısı ve elektrik üretim projeleri	16
Tablo 2.3. Jeotermal enerji kullanım alanları	17
Tablo 2.4. Türkiye'nin bölgelerinde güneşlenme süresi ve güneş radyasyonu	19
Tablo 2.5. Türkiye bölgelerinde rüzgar enerjisi potansiyeli.....	21
Tablo 2.6. Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli.	22
Tablo 8.1. Aspir tohumu analiz sonuçları.....	38
Tablo 9.1. Katalizör kullanılmadan farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürün verimleri.....	43
Tablo 9.2. Katalizör kullanılmadan sabit 550 °C sıcaklıkta farklı ısıtma hızı ve azot akış hızında elde edilen ürün verimleri	45
Tablo 9.3. Katalizörlü farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları	46
Tablo 9.4. Kütlece farklı oranlarda katalizör kullanılmayan, Al içermeyen MMT katalizörlü ve %10 Al-MMT katalizörlü yapılan deneylerin sonuçları	49
Tablo 9.5. Sıvı ürün titreşim dalga numarasına karşılık gelen ana fonksiyonel gruplar ve olası ürünler	50
Tablo 9.6. Katı Ürün titreşim dalga numarasına karşılık gelen ana fonksiyonel gruplar ve olası ürünler	53
Tablo 9.7. Sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçları	55
Tablo 9.8. Sıvı ürün içeriğindeki kimyasallar	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının genel sınıflandırılması	5
Şekil 2.2. Enerji türlerine göre yıl bazlı Dünya’ da toplam enerji tüketimi	6
Şekil 2.3. Enerji türlerine göre yıl bazlı Türkiye’ de toplam enerji tüketimi	7
Şekil 2.4. Yıllara göre Dünya’ da toplam CO ₂ emisyonu	8
Şekil 3.1. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümleri	27
Şekil 4.1. Piroliz ürünleri ve uygulamaları.....	28
Şekil 9.1. Katalizör kullanılmadan farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri	44
Şekil 9.2. Farklı ısıtma hızında elde edilen piroliz ürün verimleri	45
Şekil 9.3. Kütlece %5 oranında %10 Al-MMT katalizörü ile gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürün verimleri	47
Şekil 9.4. Katalizör ile 550 °C ve 600 °C sıcaklıklarda farklı ısıtma hızları ile gerçekleştirilen piroliz ürün verimleri	48
Şekil 9.5. Sabit koşullarda kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al-MMT katalizörlü ve katalizör kullanılmadan yapılan piroliz sunucunda elde edilen sıvı ürünün FTIR sonuçları	51
Şekil 9.6. Sabit koşullarda katalizör kullanılmadan ve kütlece farklı oranlarda katalizörlü yapılan piroliz sunucunda elde edilen katı ürünün FTIR sonuçları	54
Şekil 9.7. Aspir tohumunun hızlı pirolizi sonucu elde edilen katranın GC kromotogramı	56
Şekil 9.8. Katalizör kullanılarak yapılan piroliz deneyinden elde edilen sıvı ürünün GC kromotogramı.....	57

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 6.1. Aspir bitkisi, yetiştirme alanı ve tohumu.....	35
Görsel 8.1. Öğütülmüş aspir tohumu	39
Görsel 8.2. Piroliz düzeneği	40
Görsel 8.3. FTIR cihazı	42



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ktep	: Kilo Ton Petrol Eşdeğeri
MTCO _{2e}	: Metrik Ton Kabondioksit Eşdeğeri
GtCO _{2e}	: Giga Ton Kabondioksit Eşdeğeri
GW	: Gigawatt
MW	: Megawatt
GWh	: Gigawatt-saat
MWt	: Termal Enerji Üretimi
MWe	: Elektrik Enerji Üretimi
J	: Joule
EJ	: Ekzajoule
PV	: Fotovoltaik
PVT	: Fotovoltaik Termal
Mtoe	: Milyon Ton Petrol Eşdeğeri
MMT	: Montmorillonit
Al-MMT	: Alüminyum Yüklenmiş Montmorillonit

1. GİRİŞ

Nüfus artışı ve endüstriyel evrim yüzünden dünyanın enerji talebi önemli ölçüde artmaktadır. Günümüzde fosil yakıt tüketimindeki artışın önümüzdeki yıllarda da devam etmesi ve bu sebeple dünya petrol rezervlerinin tükenmesine yol açması beklenmektedir. Fosil yakıtlar, sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak görülmez ve kullanımları ekonomik, ekolojik ve çevresel bakış açılarından tatmin edici değildir. Atmosferde sera gazı oranının artmasına büyük ölçüde fosil yakıt kullanımı neden olmaktadır (Pattanaik ve Misra, 2017). Fosil yakıtların yaygın kullanımı sonucu ortaya çıkan sera gazı gazlarının atmosferde birikmesi, yerkabuğunun sıcaklığının artmasına ve dolayısıyla iklim değişikliğine neden olmaktadır (Kordulis, vd., 2016).

Artan fosil yakıt kaynaklarının kullanımı, artan çevresel endişeler ve siyasi taahhütler ile alternatif enerji kaynakları alanında araştırmalar artmaktadır. Birleşmiş Milletler iklim paneli, sera gazı emisyonunun 2050 yılına kadar %50-80 azaltılmasını hedeflemektedir. Bu hedefi gerçekleştirmek için, fosil yakıtlara olan bağımlılığın yenilenebilir enerji kaynaklarına kaydırılması esas alınmıştır. Yenilenebilir kaynaklar, doğal olarak, güneş ışığında mevcut olan enerjiyi ve dünya üzerindeki (yağmurlar, ısıtma etkileri, fotonlar, bitki büyümesi, rüzgar, vb.) yerçekimi kuvveti (gelgitler) ve dünyanın merkezindeki (jeotermal) ısı ile doğrudan ve dolaylı etkileri kullanılarak var olmuştur (Dhyani ve Bhaskar, 2018).

Biyokütle enerjisi, insanların kullandığı en eski enerji kaynaklarından biridir. Biyokütle, elektrik üretimi, evlerin ısıtılması, araçlara yakıt üretilmesi ve endüstriyel tesisler için proses ısısı sağlanması dahil olmak üzere çeşitli enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılır (Toklu, 2017). Biyokütle, sürdürülebilir enerjinin en çok tercih edilen kaynaklarından biri olup, sera etkisi gibi çevresel problemler ve yenilenemez enerji kaynaklarının tükenebilir olmasına çözüm olabilecek potansiyele sahiptir (Anand, Sunjeev ve Vinu, 2016). Biyokütle temelde, karbondioksitin hapsedilerek selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bitkisel materyallere dönüştürüldüğü fotosentez işlemi sırasında kullanılmak üzere güneş enerjisini depolayan bir kaynaktır. Biyokütle, bitki artıklarını, orman ve odun işlem kalıntılarını, insan atıklarını, hayvan atıklarını, belediye katı atıklarını, gıda işleme atıklarını, bu amaçla yetiştirilen enerji bitkilerini ve kısa devirli ormanları içerir (Bilgili ve Ozturk, 2015). Biyokütle, yenilenebilir, ucuz ve bol miktarda bulunabilen bir kaynaktır, önemli bir enerji ve kimyasal kaynağı temsil eder (Şensöz ve

Angın, 2008). Dünyada biyokütle üretiminin yılda 146 milyar metrik ton olduğu ve çoğunlukla yabani bitkilerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Toklu, 2017).

Biyokütle, doğrudan yakılarak kullanılabilir. Doğrudan yanmada üretilen ısı, ısıtma veya enerji üretimi için hemen kullanılmalıdır. Düşük verimliliğin yanı sıra, istenmeyen kül birikimine neden olmaktadır. Yanmanın sonucunda açığa çıkan büyük oranlardaki CO₂ miktarı da önemli bir dezavantajdır. Ayrıca biyokütle termokimyasal veya biyokimyasal yolları kullanarak biyoyakıtlara ve değerli hidrokarbonlara dönüştürülebilir (Dhyani ve Bhaskar, 2018).

Biyokütle kaynaklı değerli hidrokarbonları (yakıtlar ve kimyasallar) üretmek geleneksel olarak iki farklı teknolojiyle başarılmıştır. Birincisi, biyokütlenin, ön işlem ve enzimatik hidroliz yoluyla indirgen şekerlere dönüştürülmesinin ardından mikrobik fermantasyon dönüşümüyle yakıt ürünleri elde edilen biyokimyasal işlemdir. İkincisi, biyokütlenin sentez gazı veya biyo-yag gibi ara ürünlerin üretilmesi için gazlaştırma veya piroliz ile işlendiği ve daha sonra yakıtlara dönüştürüldüğü termokimyasal süreçlerdir (Shen, vd., 2015). Termokimyasal süreçler biyokütlenin neredeyse tüm organik birimlerinin kontrollü ısıtma ile dakikalar içinde enerjiye ve yakıtlara dönüştürülmesini sağlar. Bu sebeple, biyokimyasal proseslerden daha avantajlıdır. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma (Yang, vd., 2014; Syed-Hassan, vd., 2017).

Piroliz, oksijensiz ortamda biyokütleyi karbonlu katılar, sıvılar ve gazlar haline dönüştüren termal bozunma işlemidir. Biyokütlenin ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir; bunlar piroliz sıvısı, biochar ve sentez gazı üretmek için belirli sıcaklık aralıklarında termal olarak bozunur (Roy ve Dias, 2017). Piroliz işleminde elde edilen sıvı, genellikle değerli kimyasallar içeren biyo-yag olarak tanımlanmaktadır. Piroliz işlemindeki koşullar arzulanan ürünlerin verimini ve kalitesini artırmak için kolay ayarlanabilir (Fan, vd., 2017). Piroliz işlemi temelde yavaş piroliz ve hızlı piroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Hızlı pirolizde, yavaş pirolize göre kısa sürelerde, daha yüksek ısıtma hızında ve sıcaklıklarda, daha yüksek verimli sıvı ürün elde edilmesi mümkündür (Banks ve Bridgwater, 2016).

Sıvı ürünler depolama ve nakliye konusunda önemli avantajlar sunmaktadır. Hızlı piroliz teknolojisi, özellikle küçük ölçekli diğer proseslere kıyasla, nispeten düşük yatırım maliyetlerine ve yüksek enerji verimliliğine sahip olabilir (Guedes, Luna ve Torres,

2018). Piroliz sıvısı veya biyo-yag, koyu kahverengidir ve elementel bileşimi bakımından biyokütleye yakındır. Hem biyokütlenin yapısında bulunan nemi hem de reaksiyon ürününden gelen önemli miktarda suyu içermektedir (Bridgwater A. , 2012). Biyo yağlar, su ve çeşitli organik bileşikler, özellikle asitler, alkoller, ketonlar, aldehytler, fenoller, esterler, şekerler, furanlar, hidrokarbonlar, çok fonksiyonlu bileşikler ve aynı zamanda büyük moleküler oligomerler içeren karmaşık ürünlerdir (Tekin, Karagöz ve Bektaş, 2014; Yang, vd., 2014; Kabir ve Hameed, 2017).

Oksijen içeren bileşikler, sıvı ürünün kimyasal ve termal olarak kararsız olmalarına ve polimerleşmelerine neden olabilirler (Banks ve Bridgwater, 2016). Biyokütle kaynağına bağlı olarak elde edilen sıvı ürünlerin ısı değerleri oksijenli bileşikler nedeni ile düşük olmaktadır ve yakıt olarak kullanım açısından yetersiz kalmaktadır (Yang, vd., 2014; Kabir ve Hameed, 2017). Sıvı ürünün/biyo-yagın olumsuz özelliklerinin giderilmesi için ve ürün kalitesinin iyileştirilmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden biri, işleme öncesinde kaynak olarak kullanılan biyokütlenin kalitesini arttırmaktır. Bu amaçla dikkatli bir şekilde büyütülen ve hasat edilen veya genetik olarak modifiye edilmiş biyokütle kaynakları kullanılarak gerekli kompozisyona sahip olan hammaddeler kullanılabilir. Alternatif olarak, piroliz işleminden önce besleme, yıkama gibi ön işleme tabi tutulabilir. İkinci seçenek ise katalizör kullanarak nihai ürünü iyileştirmektir (Banks ve Bridgwater, 2016). Katalizör, piroliz sıcaklığını düşürür ve dehidrasyon, dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon gibi reaksiyonlar ile biyo-yagın yapısında bulunan oksijenli bileşiklerin fonksiyonlarını azaltır. Katalitik hızlı pirolizde, işletme sıcaklığı, biyokütlenin türü, katalizör yükleme oranı ve katalizörün tipi piroliz ürünlerinin dağılımı ve biyoyagın içeriğini etkiler (Kabir ve Hameed, 2017).

Bu çalışmada, hem biyokütle seçimi ile hem de hızlı piroliz işlemi ile biyokütleye katalizör ilavesiyle sıvı ürünün iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmalar için seçilen Aspir yağlı tohumu yüksek linoik ve yüksek oleik asit içeriğine sahip olması bakımından sıvı ürün üretimi için uygunluğu ve kurak iklim koşullarında yetiştirilebiliyor olması ki bu özelliği sayesinde günümüz yetiştiricilik sorunu olan küresel ısınma kaynaklı problemlerden etkilenmemesi ile oldukça önem taşımaktadır. Kırsal alanlarda istihdam sağlayarak önemli bir gelir kaynağı olacağı da aşıkardır. Türkiye’de birçok probleme çözüm olabilecek potansiyele sahip olan aspir tohumuna daha çok dikkat çekilmesi açısından da pirolizde kullanımı oldukça önem arz etmektedir. Katalizör olarak ise bol,

ucuz ve çevre dostu olan montmorillonit kili kullanılmıştır. Katalizör alanında montmorillonit gibi mineral killer oldukça ilgi çekmektedirler. Montmorillonit killeri yüksek poroziteleri, değiştirilebilir katyonları ve şişebilir özellikleri nedeniyle çeşitli amaçlarla kullanılmıştır. Montmorillonit, destekleyici malzeme olarak da yaygın olarak kullanılan önemli kil minerallerinden biridir. Modifiye edilmiş veya işlenmiş katalizörlerin kullanımı, ürünlerin aktivitesinde ve seçiciliğinde önemli bir artışa yol açmaktadır (Shah ve Jan, 2017)



2. ENERJİ

Ülkelerin ekonomik kalkınması ve sosyal refahı için en önemli bir faktörlerden olan enerji, iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Enerjiye karşı artan talep, mevcut enerji kaynaklarının yeterliliği için kaygıları ve alternatif enerji kaynakları arayışını arttırmaktadır.

Enerji, tüm bilim ve mühendislik disiplinlerinde temel bir kavramdır. Önemli ilkelerinden biri, enerjinin korunumu yasasıdır. Yani evrendeki toplam enerji miktarı sabittir. Enerji ne yaratılır ne de yok edilir, sadece bir formdan diğerine dönüştürülür. Örneğin, kimyasal enerji ısıya ve rüzgar enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülebilir (Chaudhry, Raza ve Hayat, 2009).

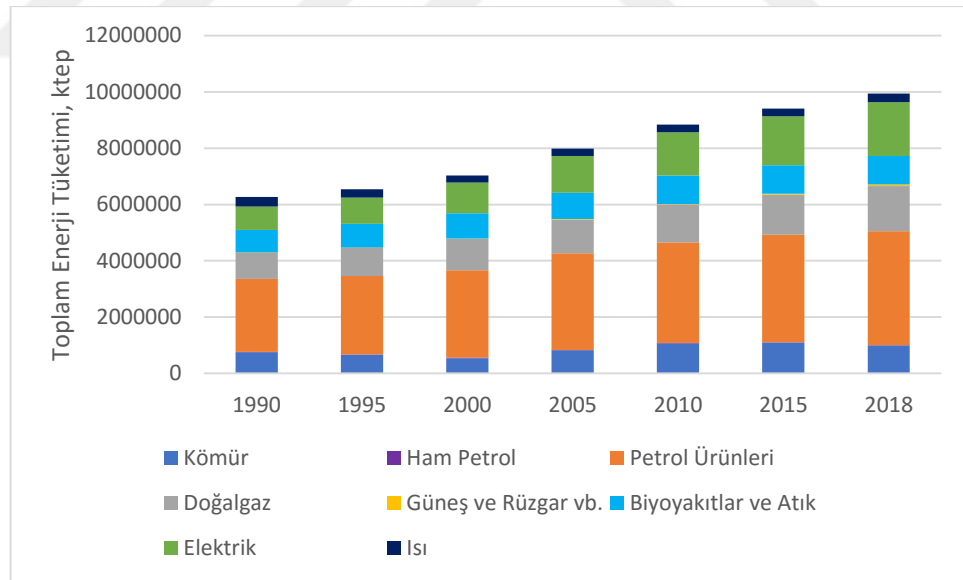
Enerji kaynakları, kullanışlarına ve dönüştürülebilirliklerine göre iki türde sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.1’de enerji kaynaklarının sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının genel sınıflandırılması (Koç ve Kaya, 2015).

Birincil (primer) enerji, enerjinin herhangi bir dönüşüm geçirmemiş hali olup ikincil (sekonder) enerji, birincil enerji kaynaklarının dönüştürüldüğü enerji çeşididir. Kullanışlarına göre enerji kaynaklarında sınıflandırılan, yenilenemez enerji kaynakları tükeneyeceğine inanılan sürekliliği olmayan bir enerji kaynağı iken yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmasına rağmen azalmayan, çevre dostu kaynaklardır (Koç ve Kaya, 2015). Şekil 2.1’de belirtilen yenilenemez kaynaklar; kömür, petrol, doğalgaz, uranyum, toryum olarak belirtilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları; hidrolik, güneş, biyokütle, rüzgar, jeotermal, dalga (gelgit), ve hidrojen olarak sınıflandırılmıştır. Birincil enerji kaynakları; kömür, petrol, doğalgaz, nükleer, biyokütle, hidrolik, güneş, rüzgar ve dalga (gelgit) enerji olarak sınıflandırılırken, ikincil enerji kaynakları; elektrik, benzin, mazot, motorin, ikincil kömür, kok, petrokok, hava gazı, LPG olarak sınıflandırılmaktadır.

Şekil 2.2’ de Dünya’da yıllara göre tüketilen enerjileri ve tüketim miktarları gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere 1990 yılında toplam enerji tüketimi 6267176 ktep iken 2018 yılında bu miktar 9937702 ktep’ya kadar artmaktadır.

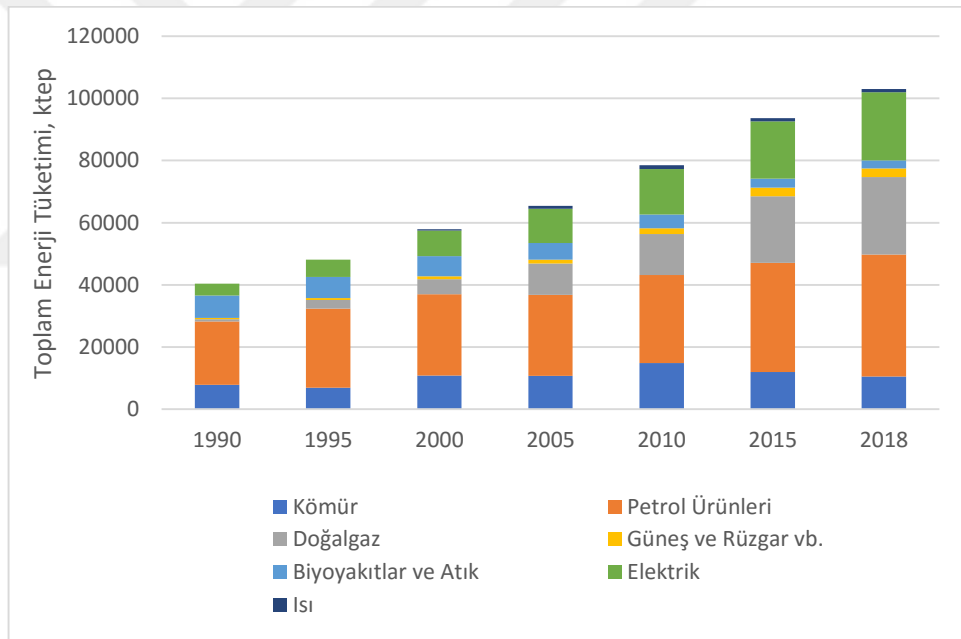


Şekil 2.2. Enerji türlerine göre yıl bazlı Dünya’da toplam enerji tüketimi (IEA, 2021)

Şekil 2.3’ de Türkiye’de yıllara göre toplam enerji tüketimini enerji türlerine göre gösterilmiştir. 1990 yılında 40392 ktep olan toplam enerji tüketimi yıllara göre düzenli

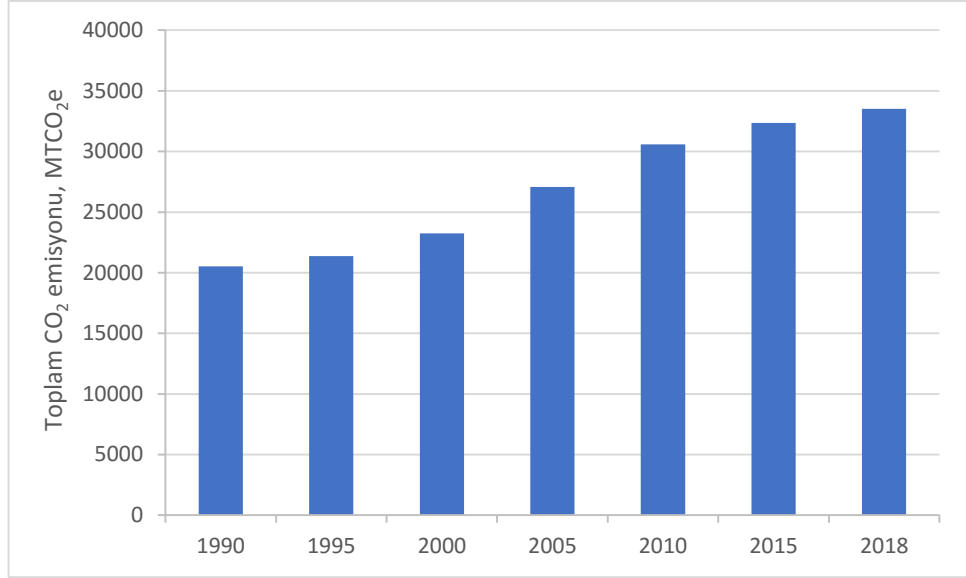
olarak artarak 2018 yılında 102960 ktep'ye kadar ulaşmıştır. Grafiğe göre Türkiye'de en çok petrol ürünlerinden tüketim olduğu görülmektedir.

Kömür kullanımında yıllar bazında ciddi bir değişim olmadığı gözlenmektedir. Doğalgaz kullanımının 2018 yılına kadar arttığı görülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının tüketiminin fosil yakıtlarının kullanımına göre çok düşük olduğu görülmektedir. Dünya ve Türkiye enerji tüketimi grafiklerinden görüldüğü gibi enerji tüketiminin büyük bir çoğunluğu petrol, doğalgaz ve kömür gibi tükenebilen fosil enerji kaynaklarından oluşmaktadır. Grafikten görüleceği üzere fosil enerji kaynakların kullanımı, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına göre oldukça fazladır. Yıl bazlı incelendiğinde grafikte enerji kullanımının arttığı, enerji kaynaklarının kullanımında tür olarak belirgin bir fark olmadığı söylenebilir. Her 5 yılda bir enerjiye olan talebin artışından, gelecek 10 yılda bile enerjiye olan talepte ciddi bir artış olacağı öngörülebilir.



Şekil 2.3. Enerji türlerine göre yıl bazlı Türkiye’de toplam enerji tüketimi (IEA, 2021)

Şekil 2.4’de yıllara göre Dünya’da toplam CO₂ emisyonu miktarı verilmektedir. CO₂ emisyonunda 28 yıllık süreçte 12997,21 MTCO₂e’ye gibi ciddi bir artış görülmektedir.



Şekil 2.4. Yıllara göre Dünya’da toplam CO₂ emisyonu (IEA, 2021)

Küresel enerji tedarik sektöründen kaynaklanan yıllık toplam sera gazı emisyonları artmaya devam etmektedir. Fosil yakıtların yanması, sürekli artan ısı, elektrik ve ulaşım yakıtları talebini karşılamaya çalışan küresel bir enerji pazarına hâkim olmaktadır. Düşük ve sıfır karbon yakıtların daha fazla kullanılmasına rağmen, fosil yakıtlardan kaynaklanan evsel gaz emisyonları her geçen gün artmaktadır. Hükümetler tarafından kısa vadede destekleyici ve etkili politika eylemleri uygulamaya konulmadıkça, enerji ile ilgili sera gazı emisyonlarının, 2004'te 26,1 GtCO₂e olan emisyon değerinin %50'nin üzerinde artarak 2030'da 37-40 GtCO₂e'ye kadar artacağı öngörülmektedir. CO₂ emisyonunun azaltılması için yapılan çalışmalar bu nedenle daha da zorlu hale gelmektedir (Yüksel, 2010).

Enerji hizmetleri sağlayan çok çeşitli enerji kaynakları ve taşıyıcıları, uzun vadeli tedarik güvenliği sunmalı, uygun fiyatlı olmalı ve çevre üzerinde minimum etkiye sahip olmalıdır. Gelişen teknoloji ile giderek kullanımı artan ve yüksek enerji gerektiren ürünlerin enerji ihtiyaçlarını karşılayabilmek son yıllarda oldukça zor hale gelmiştir. Büyüyen nüfus ve gelişmekte olan ekonomiler için yenilenebilir enerji kullanımı gereksinimi, son on yılda artmış ve fark edilmeye başlanmıştır (Yüksel, 2010).

Sınırlı fosil rezervleri de yıldan yıla hızla tükenmektedir. 2050'den sonra dünyanın enerji arzının %50'sinin yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmesi hedeflenmektedir. Güneş, rüzgar, biyokütle ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji

kaynaklarının potansiyeli çok büyüktür. Yaklaşık olarak, Dünya çapında yıllık enerji tüketiminin 140 katıdır. Şu anda bunların yalnızca %0,1'i kullanılmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynakları gelecekte uzun zamanların gelmesi için tüm artan enerji ihtiyaçlarımızı karşılamak için yeterlidir (Chaudhry, Raza ve Hayat, 2009).

2.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji türleri, doğal ortamda meydana gelen rejeneratif veya neredeyse tükenmez enerji kaynaklarından elde edilen enerjilerdir. Bu doğal kaynaklar pratik kullanım için kullanılsa da kullanılsa da mevcuttur. Bu kaynaklara geleneksel olmayan enerji kaynakları da denir (Chaudhry, Raza ve Hayat, 2009).

Yenilenebilir enerji teknolojileri, genellikle gözden kaçan birçok uzun vadeli faydaya sahiptir. Bu faydalar arasında enerji güvenliği, iş yaratma fırsatları, sürdürülebilir kalkınma ve küresel ısınmanın önlenmesi yer almaktadır. Evsel enerji gereksinimlerini karşılayan yenilenebilir enerji kaynakları hem hava kirleticilerinden hem de sera gazlarından sıfır veya neredeyse sıfır emisyonla enerji hizmetleri sağlama potansiyeline sahiptir (Tükenmez ve Demireli, 2012).

Yenilenebilir enerji sistemi geliştirme; enerji tedarik güvenilirliğini, organik yakıt ekonomisini iyileştirmesi, yerel enerji ve su temini sorunlarının çözülmesi, yerel nüfusun yaşam standardını ve istihdam düzeyini arttırması, çöl ve dağlık bölgelerdeki uzak bölgelerin sürdürülebilir kalkınmasının sağlanması, çevrenin korunmasına ilişkin uluslararası anlaşmaların yerine getirilmesine ilişkin ülkelerin yükümlülüklerinin uygulanması gibi hayatın sürdürülebilirliği ile ilgili en önemli amaçlardan biridir. Bununla beraber, kırsal alanlarda yenilenebilir enerji projelerinin geliştirilmesi ve uygulanması, iş fırsatları yaratabilir ve istihdamı arttırarak, kentsel alanlara göçü en aza indirebilir. Yenilenebilir enerjiyi merkezi olmayan bir şekilde toplamak, kırsal ve küçük ölçekli enerji ihtiyaçlarını güvenilir, uygun fiyatlı ve çevresel olarak sürdürülebilir bir şekilde karşılama seçeneklerinden biridir (Tükenmez ve Demireli, 2012).

Yenilenebilir enerji, enerji verimliliğinin iyileştirilmesi ve enerjinin akılcı kullanımıyla birleştiğinde, aşağıda yer alan fosil yakıtların da karşılayabildiği hayatsal ihtiyaçları sağlayabilir;

- Isıtma ve soğutma: Kullanım suyunun ısıtılması için güneş enerjisi, binaların ve kullanım suyunun ısıtması için de biyokütle ve jeotermal ısı kullanılmaktadır.

- Elektrik: Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle ve küçük ölçekli hidro enerjiler bu enerji türünün üretiminde rol almaktadır. Aynı zamanda jeotermal elektrik, dünya çapında yaklaşık olarak 30 milyon kişiye elektrik sağlamaktadır.

- Ulaşım yakıtları: Tarımsal ürünlerden üretilen biyoetenol ve biyodizel gibi sıvı biyoyakıtlar, ulaşım araçlarında enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

İnsanlar binlerce yıldır çoğu yenilenebilir enerji kaynağından (odun, güneş, rüzgar, jeotermal ve su) yararlanıyor olsalar da, şu ana kadar yenilenebilir enerjinin teknik ve ekonomik potansiyelinin yalnızca küçük bir kısmı ele alınmıştır ve kullanılmıştır. Günümüzde yalnızca yaklaşık olarak %0,1 yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmaktadır (Tükenmez ve Demireli, 2012).

Yenilenebilir enerji kaynakları noktasında ülkemizi değerlendirdiğimizde, Türkiye rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle, hidrolik gibi çok çeşitli yenilenebilir enerji kaynaklarına sahiptir. Türkiye, özellikle rüzgar enerjisi açısından oldukça zengin bir ülkedir. Rüzgar enerjisi, günümüzde elektrik üretimi ile ilgili diğer tüm yenilenebilir kaynaklar içinde önemli bir role sahiptir. Ayrıca Türkiye rüzgar enerjisi potansiyeli açısından AB ülkeleri arasında birinci sırada yer almakta ve 88 GW'lık büyük bir teknik rüzgar enerjisi potansiyeline sahiptir. Rüzgar enerjisi kullanımındaki bu potansiyel ile Türkiye bu yenilenebilir enerji kaynağı ile gelecek yıllarda çevre kirliliğine karşı mücadele gücü yüksek olacaktır. Diğer yandan Türkiye, diğer ülkelere göre büyük miktarda güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. Türkiye'de ortalama güneşlenme süresi 7.2 h/gün ve güneş radyasyonu 309,6 cal/m² gündür. En yüksek güneş enerjisi potansiyeline Güneydoğu Anadolu sahiptir. Ayrıca Türkiye'nin jeotermal potansiyeli 31500 MW olup bunun yaklaşık %80'i Batı Anadolu'da bulunmaktadır. Mevcut kullanım, jeotermal enerji potansiyelinin yalnızca %3'ünü kaplar (Uğurlu ve Gokcol, 2017).

2.1.1. Hidroelektrik enerji

Su, yeryüzündeki her tür yaşamı destekleyen hayati bir kaynaktır. Dünya yüzeyinin %71'i sularla kaplıdır. Okyanus akıntıları veya iyi bilinen hidrolojik döngülerinde, su,

gezegendeki yaşamın anahtarını tutan en değerli doğal hareketlerden birini temsil eder. Su, başlangıcından beri evrenin bir parçası olmuştur (Tkáč, 2018). Suyun kinetik enerjisinin elektrik enerjisine dönüşmesi ile elde edilen yenilenebilir enerji türü, hidroelektrik enerji olarak tanımlanmaktadır. Hidroelektrik, çok çeşitli proje ölçekleri ve türlerinde mevcuttur. Yapılan çalışmalarda hidroelektrik enerji, biyokütle, güneş enerjisi ve jeotermal enerji ile karşılaştırıldığında, tesis kurulum maliyetlerinin daha düşük olması, daha güvenilir olması ve daha düşük riskler barındırması ile en uygun yenilenebilir enerji türlerinden biridir (Archetti, 2011).

Hidroelektrik, enerji üretmek için kullandığı suyu tüketmediğinden veya kirletmediğinden, bu hayati kaynağı diğer kullanım alanları için kullanılabilir durumda bırakır. Aynı zamanda, elektrik satışlarından elde edilen gelirler, insan refahı için gerekli olan diğer altyapıyı finanse edebilir (Yüksel, 2010).

Hidroelektrik enerji tesisleri akarsu kaynaklarına kurulmaktadır. Akarsu kaynağından gelen kinetik enerjiye sahip su, türbin kanatçıklarına çarptıktan sonra kinetik enerjisini kaybederek, akarsudan, durağan suya döner. Bu su barajlarda toplanır. Barajların yarattığı devasa rezervuarlar ve durağan suyun akarsu gibi kendisini rejenere edememesinden dolayı, su temizliğini kaybeder. Bunların sonucunda, eşsiz bitki örtüsünün ve hayvanların yok olmasına neden olabilir. Biyolojik çeşitliliğin kaybı, dünyanın bazı hazinelerinin ve doğal kaynaklarının kaybedilmesi anlamına gelebilir. Değişen ekosistemler bitkilerin ve hayvanların harap olmasına, soyunun tükenmesine neden olmaktadır (Kaygusuz, 2010).

Suyun kinetik enerjisinin elektrik enerjisine dönüşmesi ile elde edilen yenilenebilir enerji türü, hidroelektrik enerji olarak tanımlanmaktadır. Hidroelektrik, çok çeşitli proje ölçekleri ve türlerinde mevcuttur. Yapılan çalışmalarda hidroelektrik enerji, biyokütle, güneş enerjisi ve jeotermal enerji ile karşılaştırıldığında, tesis kurulum maliyetlerinin daha düşük olması, daha güvenilir olması ve daha düşük riskler barındırması ile en uygun yenilenebilir enerji türlerinden biridir (Archetti, 2011)

Türk enerji politikası, temel olarak enerji arzının güvence altına alınması üzerine yoğunlaşmıştır; Güvenilir, yeterli, zamanında, ekonomik açıdan ve çevresel etkiler dikkate alındığında, bir ülkenin kullandığı hidroelektrik enerjisi miktarı, ekonomik ve teknik durumuna bağlı olmalıdır. Şu anda, 1999 brüt yıllık üretimi dikkate alındığında, bu potansiyelin (34,677 GWh) %29' undan yararlanılmıştır (Kaygusuz, 2010). Tablo 2.1'

de Türkiye'deki hidroelektrik santralinden elde edecek enerji ve olasılıklarını göstermektedir.

Tablo 2.1. Türkiye’ de hidroelektrik enerjinin varlığı ve potansiyeli (Yüksel, 2010).

	Santral sayısı	Toplam kurulu güç (MW)	Kanıtlanmış üretim (GWh / yıl)	Toplam yıllık üretim (GWh / yıl)
Mevcut hidroelektrik santralleri				
Üretimde > 10MW	74	193	287	722
Üretimde < 10MW	68	12,595	33,273	45,208
Yapım aşamasında > 10 MW	8	45	151	228
Yapım aşamasında < 10 MW	32	3152	6207	10,290
Mevcut toplam	182	15,985	39,918	56,448
Gelecek olası potansiyel				
>5 MW	164	366	571	1848
5–10 MW	82	610	897	2587
10–50 MW	187	4727	9234	18,959
50–100 MW	51	3692	7734	13,001
100–250 MW	37	5815	11,824	19,308
240–500 MW	10	3250	5620	10,688
500–1000 MW	2	1053	2054	3173
1000 <MW	1	1200	2459	3833
Gelecek toplam	534	20,713	40,393	73,398
Toplam	716	36,698	80,311	129,846

Tablo’da toplam mevcut santral sayısının 182 olduğu ve bu santrallerden toplam 56,448 GWh/yıl enerji üretildiği görülmektedir. Gelecek potansiyel hidroelektrik santral sayısının ise 534 olduğunu göstermektedir. Gelecek potansiyel hidroelektrik

santrallerinden 73,398 GWh/yıl enerji üretileceğini ve Toplam enerji üretim miktarının 56,448 GWh/yıl'dan 129,846 GWh/yıl'a artacağı düşünülmektedir. Hidroelektrik enerjinin güvenilir, yeterli, zamanında, ekonomik açıdan ve çevresel etkiler dikkate alındığında, belirtilen oranların hızla gerçekleşeceği tahmin edilmektedir. Tablo Türkiye'de hidroelektrik santralinden elde edecek enerjide artış olacağının potansiyelini göstermektedir.

2.1.2. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, Dünya'nın iç kısmında ısı (termal enerji) olarak bulunan enerjidir. Bu ısının kaynağı gezegenimizin iç yapısı ve orada meydana gelen fiziksel süreçlerle bağlantılıdır. Jeotermal enerji bir dereceye kadar yenilenebilir bir enerji kaynağıdır, çünkü bir jeotermal kaynağın tahmini ömrü 30-50 yıllıktır. Bir kaynaktan üretim yoluyla çıkarılan sıvının en azından bir kısmının yeniden enjeksiyon işlemiyle ömrü daha uzun olabilmektedir (Akpınar, vd., 2008).

Jeotermal enerji kullanımı asit yağmuru sorunlarını önler ve sera gazı emisyonlarını ve diğer hava kirliliği türlerini büyük ölçüde azaltır. Jeotermal rezervuarlar, ister kuru buhar ister sıcak su olsun, doğal olarak oluşan hidrotermal konveksiyon sistemleridir. Doğal sıvılar genellikle karmaşık kimyasal karışımlardır ve jeotermal sular çok çeşitli bileşimler ve çözünen madde konsantrasyonları sergiler. Çözünen maddelerin konsantrasyonu genellikle jeotermal sistemin sıcaklığı ile artar ve bazı elementlerin daha yüksek konsantrasyonları, çevrenin korunması için çoğu zaman iyileştirme yapılmasını gerektirir. Hg, B, As ve Cl gibi potansiyel olarak tehlikeli elementler jeotermal tuzlu sularda oluşur ve büyük ölçüde üretim rezervuarına geri enjekte edilir. Atmosferik kirliliğin kontrol edilmesinin hedeflenmesi ve küresel ısınmayla ilgili endişelerin yaygınlaşması nedeniyle jeotermal elektrik üretimi için devam eden güçlü bir pazar oluşması beklenmektedir. Jeotermal enerji için gelişim, düşük atmosferik emisyonlara ve kanıtlanmış çevre güvenliğine sahip enerji kaynaklarına yönelik artan ihtiyaca hizmet edecektir (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004).

Medeniyetin doğuşundan bu yana, insanlar dünyanın birçok yerinde kaplıcaları yıkanmak ve yıkamak için kullanmışlardır. Etrüskler, Romalılar, Yunanlılar, Hintliler, Çinliler, Meksikalılar ve Japonların hepsi, eski zamanlarda sıcak su kullandıklarına dair kanıtlar bıraktılar ve bu suların genellikle iyileştirici özelliklere sahip olduğu

düşünülmüyordu. MS 8. yüzyıldan beri Japonlar, ruhu arındırmanın ilk adımı olan vücut arındırma için termal suları kullanmışlardır. Romalılar ayrıca eğlence amacıyla kaplıcaları kullandılar. Akdeniz bölgesinin her yerine ve imparatorluklarının en uzak sınırlarına, örneğin İngiltere'deki Bath' a kaplıcalar inşa ettiler ve böylece termal suların faydalı etkileri hakkındaki bilgilerini yaydılar. Öte yandan, Orta Çağ'da Araplar ve Türkler, zengin ve şehvetli atmosferi Fransız ressam Ingres tarafından usta eseri Türk Hamamı'nda (1863, Louvre) iyi tasvir edilen, daha sonra Türk hamamı olarak bilinen termal banyoların geleneksel kullanımını geliştirdi ve yaygınlaştırdı. Bu kullanımlar modern balneoloji endüstrisine giden yolu açmak içinde etkin rol oynamıştır (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004).

Türkiye, Alp-Himalaya kuşağında yer aldığından, oldukça yüksek bir jeotermal potansiyele sahiptir. Türkiye'nin jeotermal potansiyeli 31.500 MW' dır. Bu potansiyelin yaklaşık %80' i Türkiye' nin Batı Anadolu bölgesinde oluşmaktadır. Türkiye'de yapılan araştırmalar ekonomik ölçekte faydalı olabilecek 20 ile 242 °C arasında değişen sıcaklıklara sahip 186' dan fazla jeotermal alan ve yaklaşık 1500 sıcak ve maden suyu kaynağı (kaynak deşarjı ve rezervuar sıcaklığı) belirlenmiştir. Türkiye'de konvansiyonel elektrik üretimine uygun yüksek sıcaklık jeotermal sahaları mevcuttur. Türkiye'deki jeotermal elektrik üretim santrallerinden biri olan Denizli-Kızıldere jeotermal santrali 20 MWe kurulum kapasitesi ile 1987 yılında kurulmuştur. Kızıldere jeotermal sahasında rezervuar sıcaklığı 242 °C' dir. Kızıldere Jeotermal Santrali'ni besleyen rezervuar %1,5 oranında yoğunlaşmayan gaz içermektedir. Yıllık 120.000 ton sıvı karbondioksit ve kuru buz üreten bu santrale sıvı CO₂ ve kuru buz üretim fabrikası da entegre edilmiştir (Çapık, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012).

Türkiyede genellikle jeotermal ısıtma sistemleri dışındaki ısıtma sistemleri 90/70 °C sıcaklık aralığında tasarlanmaktadır. Bu ısıtma sistemlerinde genellikle yerli veya ithal kömür, fuel oil veya doğalgaz kullanılmaktadır. Bu yakıtların fiyatları uluslararası piyasa koşullarında belirlenerek tüketiciye ulaştırılır (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004).

Türkiye'de bölgesel ısıtma sistemleri, ithal akaryakıt maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle, İzmir, Denizli, Kırşehir gibi jeotermal potansiyeli zengin bazı şehirlerde, artık jeotermal enerji kullanımına dönüştürülmektedir (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004).

Jeotermal enerji Türkiye için temiz, ucuz, yerli ve yenilenebilir enerji kaynağıdır. Alan ısıtma ve sıcak suyu temini, CO₂ ve kuru buz üretim prosesleri, jeotermal ısı

pompaları, sera ısıtması, yüzme ve balneoloji (tedavi banyoları), endüstriyel proses ısısı ve elektrik üretimi gibi çeşitli şekillerde kullanılabilir (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004).

Enerji ihtiyaçlarının artması ve Türkiye enerji ithal eden bir ülke olduğu için jeotermal enerji büyük önem taşımaktadır. Jeotermal enerjinin farklı sıcaklıklara göre geniş bir kullanım alanı olmasına rağmen, ülkedeki kullanım alanı daha çok alan ısıtma üzerinedir. Bununla beraber bu yenilenebilir enerji türü, Türkiye'de farklı tarımsal üretim sektörlerinin gelişimi için teknik ve ekonomik olarak uygun olanaklar sunmaktadır. Henüz jeotermal enerjinin geliştirilmesine yönelik belirli bir kanun ve devlet desteğinin olmamasına rağmen, jeotermal ısıtmanın doğal gazla ısıtmadan yaklaşık %65 daha ucuz olması nedeniyle doğrudan kullanım uygulamaları hızla arttığı birçok çalışma tarafından belirlenmiştir (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004).

Türkiye’de yaklaşık olarak 170 adet jeotermal enerji tesisi bulunmaktadır. Türkiye her yıl 100 adet daha jeotermal enerji tesisi oluşturabilecek potansiyele sahiptir. Bu potansiyelin ele alınması ve Türkiye’de yeni tesisler kazandırılması, maliyet ile beraber çevrenin korunması bakış açısı ile büyük önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalarda, Türkiye’de 61.000 konut eşdeğerinin jeotermal enerji ile ısıtılmış olması, yaklaşık 600.000 ton CO₂ salımı atmosfere deşarj edilmemiş olması anlamına gelmektedir. Bu değer aynı zamanda, 340.000 arabanın trafikten çekilmesine ve yılda 7.000.000 ton petrol tasarrufuna eşdeğerdir (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004).

Türkiye’de mevcut jeotermal ve potansiyel ele alındığında gelecek yıllarda beklenen ısı ve elektrik üretimi Tablo 2.2’de gösterildiği gibidir. Tablo’da termal üretimin 2030 yılına kadar 10,150 MWt’a artacağı belirtilmektedir. 2030 yılında Jeotermal enerjiden elektrik üretiminin 5625 GWh olacağı belirtilmektedir. 2002’de toplam kapasite 20 MWe iken 2030 yılında 1500 MWe’ye artacağı görülmektedir. Jeotermal enerji kullanımının yıldan yıla arttığı gösterilmektedir. Bununla beraber, yüksek bir potansiyele sahip olan bu yenilenebilir enerji türü, birçok farklı alanda, farklı ihtiyaçlara da hizmet etmektedir. Burada jeotermal enerjini farklı sıcaklık ve farklı prosesler için kullanımı ele alınmaktadır.

Tablo 2.2. Türkiye'deki mevcut ve gelecekteki jeotermal ısı ve elektrik üretim projeleri (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004)

Yıl	Toplam kapasite (MWe)	Elektrik üretimi (GWh)	Termal üretim (MWt)	TEP (termal) (x1000)
2002	20	90	965	430,721
2003	45	202.5	1187	511,462
2004	60	202.5	2122	914,341
2005	100	360	2926	1,260,774
2010	300	1250	3765	1,622,288
2015	400	2150	4670	2,145,410
2020	600	3500	6365	2,742,610
2025	1250	4625	8182	3,225,660
2030	1500	5625	10,150	3,890,545

Jeotermal kaynak sıcaklığına bağlı olarak elde edilen enerjiye dayalı kullanım alanları tablo 2.3 'de sunulmuştur (Uluşahin, 2009).

Jeotermal enerji, enerji ihtiyaçlarının artması ve Türkiye enerji ithal eden bir ülke olduğu için büyük önem taşımaktadır. Jeotermal enerjinin farklı sıcaklıklara göre geniş bir kullanım alanı olmasına rağmen, ülkedeki kullanım alanı daha çok alan ısıtma üzerinedir. Bununla beraber bu yenilenebilir enerji türü, Türkiye'de farklı tarımsal üretim sektörlerinin gelişimi için teknik ve ekonomik olarak uygun olanaklar sunmaktadır. Henüz jeotermal enerjinin geliştirilmesine yönelik belirli bir kanun ve devlet desteğinin olmamasına rağmen, jeotermal ısıtmanın doğal gazla ısıtmadan yaklaşık %65 daha ucuz olması nedeniyle doğrudan kullanım uygulamaları hızla arttığı birçok çalışma tarafından belirlenmiştir (K. Kaygusuz ve A. Kaygusuz, 2004).

Tablo 2.3. *Jeotermal Enerji Kullanım Alanları (Uluşahin, 2009)*

Sıcaklık (°C)	Kullanım Alanı	Elektrik üretimi	Isıtma
180	Yüksek konsantrasyon çözeltisinin buharlaşması, amonyum absorpsiyonu ile soğutma	+	
170	Hidrojen sülfid yolu ile ağır su eldesi, Diyatomit kurutması	+	
160	Kereste, balık ve yiyeceklerin kurutulması	+	
150	Bayer's yöntemi ile Alüminyum eldesi	+	
140	Çiftlik ürünlerinin kurutulması (konservecilik)		+
130	Şeker endüstrisinde kullanım ve tuz eldesi		+
120	Temiz tuz üretimi ve tuzluluk oranının artırılması		+
110	Çimento kurutulması		+
100	Organik maddelerin kurutulması		+
90	Balık kurutma		+
80	Ev ve sera ısıtma		+

Tablo 2.3. 150-180 °C sıcaklıklarda kullanımın elektrik üretimi için olduğunu 80-140 °C sıcaklıklarda ise ısıtmak amaçlı olduğunu göstermektedir.

2.1.3 Güneş enerjisi

Güneş, Dünya gezegeni için tükenmez serbest enerjinin başlıca kaynağıdır. Güneş enerjisinin kullanımının yaygınlaştırılması ile ilgili olarak günümüzde çalışmalar yapılmaktadır. Güneş enerjisinin elektrik enerjisi ve ısı enerjisine dönüştürülmesi, depolanarak kullanılması ile beraber birçok hayatımızı kolaylaştıran cihazlar, direk olarak bataryaları sayesinde elektrik enerjisi kullanılarak çalıştırılması hedeflenmiş ve günümüzde giderek yaygınlaşmaktadır. Güneş enerjisi, hidroelektrik enerji ile beraber geçmişten günümüze kadar gelen en eski enerji türlerindendir. Teorik olarak, güneş enerjisi, hasadı ve tedarigi için teknolojiler yeterli olsaydı, tüm dünyanın enerji taleplerini

yeterince karşılama potansiyeline sahiptir. Yılda yaklaşık dört milyon ekzajoule (1 EJ = 1018 J) güneş enerjisi dünyaya ulaşır. Bu değerin yaklaşık 5×10^4 EJ kadarlık bir kısmının kolayca hasat edilebileceği iddia edilmektedir. Bu büyük potansiyele ve farkındalık artışına rağmen, güneş enerjisinin küresel enerji arzına katkısı hala çok düşük düzeydedir (Kabir, vd., 2018).

Güneş araştırmalarıyla ilgili bir başka büyük beklenti, son yıllarda önemli bir çevresel, sosyal ve ekonomik sorun olan küresel karbon emisyonlarının azaltılmasına yönelik mevcut itici güçle ilişkilidir. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri Kaliforniya Eyaleti'nde 113.533 ev tipi güneş enerjisi sisteminin kurulması yoluyla 696.544 metrik ton CO₂ emisyonu önlenmiştir. Bu nedenle, güneş teknolojilerinin benimsenmesi, enerji güvenliği, iklim değişikliği, işsizlik vb. ile ilgili sorunları önemli ölçüde azaltacak ve hafifletecektir. Akaryakıt taşımacılığı gerektirmediği için kullanımının gelecekte ulaşım sektöründe de önemli bir rol oynayacağı öngörülmektedir (Kabir, vd., 2018).

Güneşten gelen güneş radyasyonunun enerjisini kullanmanın bazı farklı yöntemleri vardır. Genel yöntem, genellikle güneş enerjili sıcak su sistemleri gibi kullanım suyu ısıtması için kullanılan aktif güneş enerjili ısıtma enerjisidir. Türkiye'de, işletme maliyetlerinin düşük olması nedeniyle, kullanım sıcak suyu sistemlerinde ana güneş enerjisi kullanımı düz plakalı kolektörler ile sağlanmaktadır. Bu sistemler daha çok güneşli kıyı bölgelerinde kullanılır. En önemli özelliği ise elektrik tüketimini azaltabilecek güneş enerjisini yakalamaktır (Çapık, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012).

Güneş teknolojilerinde meydana gelen bazı çarpıcı yenilikler, güneş enerjisini karbon bazlı geleneksel yakıtlar için rekabetçi bir alternatif haline getirmiştir. Güneş enerjisi teknolojileri genel olarak güneş termal ve fotovoltaik (PV) olarak kategorize edilir. Güneş termal teknolojisinde, güneş radyasyonundaki enerji, biriken ısıнын farklı evsel, konut ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere depolanabildiği düz plaka ve yoğunlaştırıcı güneş kollektörleri aracılığıyla ısıya dönüştürülür. PV sistemleri yarı iletkenler kullandığından, güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştürmelerine izin verir. Tarımda hem termal hem de PV uygulamaları, verimi artırarak, kayıpları azaltarak ve üretimi hızlandırarak, doğal kaynakların daha iyi yönetilmesine yardımcı olarak bu sektördeki karlılığı artırmayı amaçlamaktadır. Güneş enerjisiyle çalışan tarımsal seralar, öncelikle pasif ve aktif güneş seraları olarak sınıflandırılır. Pasif solar seralar, mümkün olduğunca fazla güneş enerjisi toplayacak şekilde tasarlanırken, aktif güneş enerjisi

seraları, güneş enerjisinin yakalanmasını yoğunlaştırmak için PV, PVT veya güneş termal kollektörleri gibi güneş sistemleri ile entegre edilmiştir. Her iki tasarımda da termal enerji depolama kullanmak seranın genel termal performansını artırabilir. Pasif solar seralar, daha düşük sermaye ve işletme maliyetlerine sahip aktif güneş seralarına kıyasla daha basit yapılara sahip olsalar da aktif seralar, maliyetleri bir şekilde telafi edebilen ve dolayısıyla karlılığını artırabilen daha yüksek termal performanstan yararlanmaktadır (Gorjian, vd, 2021).

Türkiye'nin coğrafi bölgelerine göre güneş radyasyonu ve güneşlenme süresi potansiyeli Tablo 2.4' de verilmiştir.

Tablo 2.4. Türkiye'nin bölgelerinde güneşlenme süresi ve güneş radyasyonu (Çapik, Yılmaz ve Çavuşoğlu,, 2012)

Bölge	Güneşlenme süresi (saat/gün)	Güneş radyasyonu (cal/cm ² gün)
Güneydoğu Anadolu	8,2	344,8
Akdeniz	8,1	328,3
Doğu Anadolu	7,3	322,4
İç Anadolu	7,2	310,3
Ege	7,5	308,0
Marmara	6,6	275,9
Karadeniz	5,4	264,5
Ortalama	7,2	309,6

Tabloya göre ortalama güneşlenme süresi 7,2 saat / gün ve güneş radyasyonu 309,6 cal / cm² gündür. Türkiye'nin coğrafi bölgesinde özellikle Güneydoğu Anadolu, güneşlenme süresi ve güneş radyasyonu açısından sırasıyla 8,2 saat / gün ve 344,8 cal / cm² gün ile önemli bir bölgedir. Türkiye'de güneş enerjisi tüketimi 1986' da 5 ktep' ten 2004' te 375 ktep' e çıkmıştır ve önümüzdeki yıllarda daha yüksek üretim olması beklenmektedir (Çapik, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012).

2.1.4. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi, insan tarafından yüzyıllardır, başlangıçta mekanik enerji sağlamak ve günümüzde de elektrik üretimi sağlamak için kullanılmıştır. Hemen hemen dünyanın her yerinde mevcuttur. Sürekli esen rüzgarın enerjisi, kinetik enerjiyi rüzgardan mekanik

enerjiye ve ardından elektrik enerjisine dönüştüren rüzgar türbinleri kullanılarak yakalanabilir (Çapık, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012).

Elektrik şebekesinde rüzgar enerjisinin varlığı son yıllarda artmaktadır, ancak bu yenilenebilir enerji türü, rüzgarın doğal özelliklerinden kaynaklanan (rüzgar hızı dalgalanma eğilimi üretilen rüzgar gücünü kararsız hale getirmesi) istikrarsızlıktan dolayı zorlanmıştır. Bu istikrarsızlık, elektrik şebekesinde güvenilirlik, güç kalitesi, rampa oranları ve üretim dağıtımını gibi sorunlara neden olabilir. Bu sorunu çözmek için, rüzgar enerjisi sistemine bir enerji depolama sistemi kullanılmaktadır (de Siqueira ve Peng, 2021).

Rüzgar türbininin performansını optimize etmek için tasarım parametrelerinin seçimi kritiktir. Herhangi bir sabit çapta rüzgar türbini için, enerji üretimini etkileyen çeşitli parametreler vardır. Bu parametreler; rotor dönüş hızı, türbin kanatçık yapısı, kanatçık öncü kenarı ve arka kenarı yapılarıdır. Bu parametreler, türbin sahası ve yerel rüzgar yoğunluğu, dolayısıyla tüm rüzgar hızları ve yönleri dikkate alınarak optimize edilmelidir (Kaygusuz, 2010).

Genellikle kırsal alanlarda rüzgar çiftliklerinin inşası ve işletilmesi, görsel etki, gürültü ve yerel ekoloji, yaban hayatı üzerindeki potansiyel etkileri söz konusu olabilmektedir. Rüzgar türbinleri, peyzajda oldukça görünür unsurlardır. Rüzgarların kinetik enerjilerini yakalamak ve verimli çalışmak için uzun olmaları gerekir. Bununla birlikte, nükleer, kömür ve gaz santralleri veya açık kömür madenciliği gibi diğer yenilenebilir enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, rüzgar çiftlikleri nispeten az görsel etkiye sahiptir (Kaygusuz, 2010).

Türkiye, etrafı birçok dağla çevrili olduğu için önemli bir rüzgar enerjisi potansiyeline sahiptir ve benzersiz coğrafi karakteri, dağlık vadi yapıları aracılığıyla düzenli ve ılımlı bir hava girişi yaratmaktadır. Türkiye'nin rüzgar kaynakları batı ve güney bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Ülkenin en önemli özellikleri, daha soğuk Avrupa ile daha sıcak Asya ve Afrika sistemleri arasındaki konumunun da geniş bir sıcaklık ve iklim farklılığına neden olmasıdır. Türkiye Rüzgar Atlası, Ege, Marmara, Akdeniz ve Karadeniz'in deniz cepheleri ile Güneydoğu Anadolu kuşağının bazı yerlerinin incelenmesine göre, ortalama 4,5-10 m/s hızla yüksek rüzgar potansiyeline sahiptir. Türkiye'de doğal gaz, kömür ve petrol rezervi eksikliği bulunmaktadır, enerji talebinin %75'inden fazlası ithal edilmektedir ve yerli kaynaklar Türkiye elektrik üretiminin

yalnızca %40'ını karşılamaktadır. Bu nedenle, sonraki yıllarda rüzgar enerjisinin, Türkiye’de elektrik üretimi üzerinde kayda değer bir etkisi beklenmektedir (Çapık, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012). Türkiye’nin 7 coğrafi bölgesine göre yıllık ortalama rüzgar hızı ve yıllık ortalama rüzgar yoğunluğu Tablo 2.5’te gösterildiği gibidir (Çapık, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012).

Tablo 2.5. Türkiye bölgelerinde rüzgar enerjisi potansiyeli (Çapık, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012)

Bölge	Yıllık ortalama rüzgar hızı (m/s)	Yıllık ortalama rüzgar yoğunluğu (W/m ²)
Marmara	3,29	51,91
Doğu Anadolu	2,69	29,33
Ege	2,65	23,47
İç Anadolu	2,46	20,14
Karadeniz	2,38	21,31
Akdeniz	2,24	21,36
Ortalama	2,58	25,82

Tablo 2.5’de gösterildiği gibi Marmara Bölgesinin yıllık ortalama rüzgar hızı ve yoğunluğu bakımından potansiyelinin yüksek olduğu görülmektedir.

2.1.5. Biyokütle enerjisi

Biyokütle, güneş ışığını kimyasal enerji biçiminde depolayan organik materyaldir. Biyokütle, elektrik üretmek, evleri ısıtmak, araçlara yakıt sağlamak ve endüstriyel tesisler için proses ısısı sağlamak gibi çeşitli enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılabilir. Türkiye’de biyokütle, orman ve tarım kalıntılarına dayalı iyileştirilmiş kırsal enerji hizmetleri sağlamak için büyük bir potansiyeldir. Türkiye’deki yenilenebilir temiz enerji kaynakları arasında biyokütle, Türkiye’deki toplam enerji tüketiminde önemli bir paya sahiptir (Çapık, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012).

Tablo 2.6, Türkiye’nin yıllık biyokütle enerji potansiyelini göstermektedir. Enerji potansiyeli ve yıllık potansiyel miktarı sırasıyla yaklaşık 32 Mtoe (Milyon ton petrol eşdeğeri) ve 117 Mtoe’dur.

Tablo 2.6. Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli (Çapik, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012)

Biyokütle türü	Enerji potansiyeli (Mtoe)	Yıllık potansiyel (Mt)
Yıllık mahsuller	14,9	55
Çok yıllık bitkiler	4,1	16
Hayvan atıkları	1,5	7
Orman kalıntıları	5,4	18
Tarım endüstrisinden kalıntılar	3,0	10
Ağaç endüstrisi artıkları	1,8	6
Diğer	1,3	5
Toplam	32,0	117

Türkiye'nin 45 MW kurulu güce sahip ilk biyokütle enerji projesi Adana ilinde geliştirilmektedir. Diğer iki proje Mersin ve Tarsus illerinde toplam 30 MW kurulu güce sahip fizibilite çalışması aşamasındadır. Bunlara benzer Türkiye'de birçok biyokütle enerji tesisleri ile ilgili yatırımlar planlanmaktadır. Kullanılabilir biyokütleden elektrik üretimi yaklaşık 17 Mtoe / yıl'dır (Çapik, Yılmaz ve Çavuşoğlu, 2012).

3. BİYOKÜTLE

Çevreyi olumsuz olarak etkilemelerine rağmen, küresel enerji kaynağının %81'i fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar geçmişten günümüze dünya ekonomisini beslemektedir. Ancak, dalgalanan fiyatları ve artan çevresel kaygılar göz önüne alındığında, daha ucuz, daha temiz ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine ve değerlendirilmesine acil bir ihtiyaç vardır. Biyokütle, özellikle yakıt ve kimyasal üretim için fosil yakıtlara geçerli bir alternatifi temsil eder. Biyokütle, bol miktarda bulunan tek doğal organik yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütledeki ihmal edilebilir miktarda nitrojen, kükürt ve kül, düşük kurum emisyonları nedeniyle fosillere kıyasla daha temiz bir yakıt olması nedeni ile çevreye daha duyarlı bir enerji kaynağı olarak ifade edilebilir. Fotosentez sırasında bitkiler tarafından salınan CO₂'nin nicel geri dönüşümü nedeniyle biyokütle ile sıfır net CO₂ emisyonu sağlanabilmektedir. (Muh, Tabet ve Amara, 2020). Yenilenebilir enerji kaynaklarının ve teknolojilerinin optimal kullanımı ve uygulamaları, potansiyel olarak atık oluşumunu en aza indirebilir, enerji erişimini ve güvenliğini artırabilir, sürdürülebilir kalkınmayı teşvik edebilir ve hepsinden önemlisi, fosil kullanımı ve bağımlılığı ile ilgili mevcut çevresel endişeleri giderebilir (Panwar, Kothari ve Tyagi, 2012).

Biyokütle enerji kullanımı iki şekilde olabilir: Doğrudan yanma olayı ya da dolaylı olarak katı, sıvı ve gaz yakıtlara veya ara enerji taşıyıcılarına dönüştürülerek bu enerji kullanımı gerçekleştirilebilir. Biyokütleyi çeşitli enerji biçimlerine, ısı, güç, yakıtlar, kimyasallar ve diğer katma değerli ürünlere, dönüştürmek için biyokimyasal, termokimyasal, biyoteknolojik ve fizyokimyasal olarak tanımlanan çeşitli prosesler kullanılmaktadır (Muh, Tabet ve Amara, 2020).

Termokimyasal prosesler, biyokütleyi enerji bakımından zengin ürünlere ayırmak için ısı enerjisi ve kimyasal katalizörlerden yararlanırken, fiziksel yöntemler, biyokütleyi biyoyakıtlara dönüştürmek için kırma, ısı ve basınç uygulamalarını içeren yoğunlaştırma tekniklerini kullanır. Bununla beraber, biyokimyasal proseslerde, biyokütleyi istenilen enerji ürünlerine dönüştürmek için doğal olarak oluşan mikroorganizmalar ve enzimler kullanılır. Biyokütleyi doğrudan yakma prosesi ile elektrik üretimi, kombine ısı ve güç sistemlerindeki enerji ihtiyacının karşılanması ve özellikle gelişmekte olan ülkelerde pişirme ve ısıtma için termal enerji üretimi sağlanır. Dolaylı proseslerde (gazlaştırma ve piroliz) esas olarak sıvı yakıtlar (biyoyakıtlar),

kimyasallar, odun kömürü, elektrik ve içten yanmalı motorlar, türbinler ve kazanlar ile kombine ısı ve güç sistemlerindeki enerji ihtiyacının karşılanması sağlanır. Sıvılaştırma işlemi (hidrotermal), yükseltmeden sonra veya ısı ve güç üretimi için birinci sınıf yakıt olarak kullanılmak üzere biyokütleyi doğrudan ham petrole dönüştürür (Sharma, Pareek ve Zhang, 2015)

Biyokütle genel olarak karbon, hidrojen ve oksijenden, az miktarda nitrojen, kükürt ve bazı minerallerden oluşan herhangi bir hidrokarbon yapısı olarak ifade edilebilir. Biyokütle, biyolojik olarak parçalanabilen atıklar da dahil olmak üzere çok çeşitli bitki ve bitki türevli materyalleri kapsar. Biyolojik atık veya ölü biyokütle dahil tüm biyolojik materyalleri içerir. Tarımsal ürünler ve artıkları, orman ürünleri ve artıkları, ağaç ve ağaç atıkları, kanalizasyon, belediye katı atıkları, endüstriyel artıklar, hayvan artıkları, gıda işleme atıkları, özel mahsuller ve artıklar, deniz yosunları, algler ve su bitkileri bu biyokütle kaynaklarına örnek olarak gösterilebilir. Bu biyokütle kaynakları, atıklar, ormanlar, tarımsal kalıntılar, tohumlu tahıllar ve su bitkileri (yosun, su yosunları, su sümbülü, sazlıklar ve sazlıklar) olarak beş ana başlıkta değerlendirilebilir (Muh, Tabet ve Amara, 2020).

Biyokütle enerjisi, geleneksel veya modern biyokütle olarak sınıflandırılabilir. Geleneksel biyokütle, gelişmekte olan ülkelerde küçük ölçeklerde kullanılan yakacak odun ve odun kömürü, hayvan atıkları, pirinç kabuğu ve bitki artıklarını içerir. Modern biyokütle, odun ve tarımsal atıklar, kentsel atıklar ve biyoyakıtlardan (biyogaz, tohumlu tahıllar, enerji kaynağı bitkiler vb.) oluşur ve yaygın kullanımı ile geleneksel enerji kaynaklarının yerini alması hedeflenir (Demirbas, 2001).

Biyokütle kaynağı üç ana nihai ürün haline getirilebilir: ulaşım yakıtları, kimyasal hammadde ve termokimyasal ve biyokimsal teknolojisi aracılığıyla güç/ısı üretimi. Dört termokimyasal teknoloji arasında, biyokütle gazlaştırma, yenilenebilir kimyasal üretim ve içten yanmalı motorlar veya türbinler yoluyla elektrik üretimi için yenilenebilir enerji kaynakları konusunda gelecek için önemli bir potansiyele sahiptir (Muh, Tabet ve Amara, 2020).

Biyokütle kullanımı, temel olarak düşük enerji yoğunluğu, uygunsuz biçimi ve hacmi nedeniyle oldukça zorlayıcıdır. Biyokütlenin taşınması, depolanması ve taşınması fosillere kıyasla daha maliyetlidir. Biyokütleyi optimum ve verimli bir şekilde değerlendirmek için, biyokütlenin işlenmesini, depolanmasını ve taşınmasını geliştiren

biyokütle özelliklerinin daha iyi bir noktaya getirilebilmesi oldukça kritiktir. Bu nedenle biyokütle dönüştürme teknolojileri, biyokütle özelliklerini geliştirmeye ve biyokütle kullanımındaki bu belirgin aksaklıkları gidermeye çalışır (D. Baruah ve D. C. Baruah, 2014). Fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında, biyokütle kaynaklı yakıtlar, yüksek nem ve oksijen içeriklerine, düşük enerji yoğunluğuna, yüksek uçucu madde içeriğine (yaklaşık %80), yüksek tutuşma kararlılığına, oksijenatların varlığından dolayı yüksek yoğunlukları nedeniyle düşük ısıtma değerlerine sahiptir, asidik, aşındırıcı ve çok viskozdur.

3.1. Biyokütlenin Yapısı

Biyokütle karbonhidratlar (şekerler, selüloz ve hemiselüloz), proteinler, lignin ve lipitler (yağ asitleri, yağlar), özütleyiciler, nişastalar, su, hidrokarbonlar gibi temel biyolojik moleküllerden oluşmaktadır. Örnek bir biyokütle molekülünde, lignin, selüloz ve hemiselüloz yapıları büyük oranda bulunurken, %30'dan azını şekerler ve %10'undan azını ise lipitler kaplar (Muh, Tabet ve Amara, 2020).

Biyokütle, genellikle organik ve inorganik bileşenlerden ve bir miktar sudan oluşur (Zhang, Xu ve Champagne, 2010). Biyokütle türlerinin kimyasal yapıları ve organik bileşenlerine bağlı olarak, yakıt ve kimyasal üretimi proseslerine uygunluk gösterir. Biyokütle, kuru kütle bazında doğal olarak oluşan polimerik malzemelerin üç ana grubundan oluşur. Bunlar selüloz (yaklaşık %50), hemiselüloz (ahşapta %10-30 ve otsu biyokütlerde %10-40) ve lignindir (ahşapta %20-40 ve otsu biyokütlerde %10-40). Ayrıca alkali metal bileşikleri (potasyum, kalsiyum, sodyum, silikon, fosfor, magnezyum ve klor otsu biyokütle) gibi inorganik mineral bileşikleri ve özütleyiciler (genellikle proteinler, tuzlar gibi daha küçük organik moleküller ve polimerler) gibi diğer bileşenleri de içerir. Bununla birlikte, bu inorganik bileşiklerin miktarları bir biyokütle türünden diğerine göre (odun %1'den az, otsu biyokütle %15 civarında ve tarım ve orman kalıntılarında %25) değişiklik gösterir (Sharma, Pareek ve Zhang, 2015). Lipitler, şekerler, proteinler, su, nişastalar, hidrokarbonlar ve bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında ve kabuklarında bulunabilecek yapılardır (Muh, Tabet ve Amara, 2020).

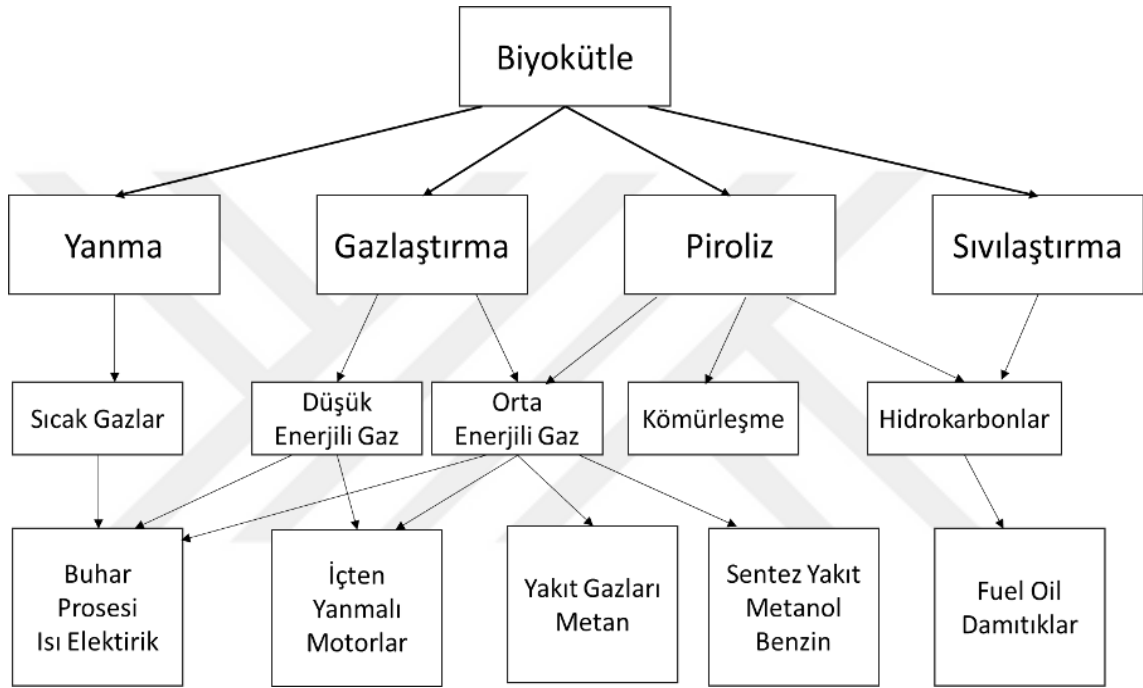
3.2. Biyokütlenin Dönüşümleri

Biyokütleyi bir formdan başka bir forma dönüştürmek, enerjiyi, yüksek değerli ürünleri veya kimyasal ara maddeleri serbest bırakmak için çok çeşitli dönüşüm prosesleri kullanılmaktadır. Biyokütle dönüştürme prosesleri temel enerji üretimi ve çevre temizliğini amaçlamaktadır. Biyokütle işleme için biyokimyasal ve termokimyasal olmak üzere iki ana metod uygulanmaktadır. Termokimyasal metod, düşük reaksiyon süreleri ve biyokütlenin organik bileşenlerini verimli dönüştürme kabiliyetleri nedeniyle genellikle biyolojik işlemlerden daha yüksek verimliliğe sahiptir (Zhang, Xu ve Champagne, 2010). Biyokütle dönüşümü için hammadde, kütle ve enerji yoğunluğu, nem içeriği, boyutları bakımından değişim gösterebilir. Bu nedenle, modern endüstriyel teknolojiler genellikle fosil yakıtla hibritleştirilir, öyle ki biyokütle tedarikindeki düzensizlikler durumunda, fosil yakıt ön ısıtma, kurutma ve yakıt tedarikinin bakımı için kullanılabilir.

Biyokütle farklı enerji formlarına dönüşebilmektedir. Uygun bir dönüştürme işlemi belirlenirken, biyokütle miktarına, türüne, istenen enerjiye veya kimyasal son ürüne, hammadde özelliklerine, ekonomik koşullara, politikaya ve çevre standartlarına bağlıdır. İstenen enerji formu ve hammadde durumu bu kriterler arasında en önemlileridir. Biyokütlenin enerjiye, yakıtlara ve kimyasallara dönüşümünü üç temel proses teknolojisi yönetir. Bunlar biyokimyasal, termokimyasal ve fizyokimyasal proseslerdir. Biyokimyasal proseslerde anaerobik çürütme ve fermantasyon, termokimyasal proseslerde yanma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma yöntemleri yer almaktadır. Fizyokimyasal proses esas olarak özütme ve ardından esterleştirmeden oluşur (Muh, Tabet ve Amara, 2020).

Bu dönüşüm süreçleri aracılığıyla, biyokütle, ısı, elektrik, kimyasal enerji üretmek için kullanılabilir. Enerji yoğunluğu genellikle sıvı yakıtlar, odun kömürü, gaz yakıtlar (H_2 , biyogaz, üretici gaz) gibi yakıtların üretimi yoluyla arttırılabilir. Biyokütlenin biyodönüşüm süreçleri, biyo-alkoller, biyo-dimetil eter, sentetik doğal gaz (biyo-metan), Fischer-Tropsch yakıtları gibi biyoyakıtların oluşumunu sağlar. Biyokütle, temel olarak ısı ve güç üretimi için yanma, gaz benzeri yakıtlara (CH_4 , H_2 ve CO) dönüştürme veya sıvı yakıtlara (biyoyakıtlar) dönüştürme yoluyla kullanılır. Şu anda, biyokütle enerjisi toplam küresel enerji tüketiminin yaklaşık %14'üne katkıda bulunurken, bu oran kömür için %12, gaz için %15 ve elektrik için %14'tür.

Biyokütlenin termokimyasal işlenmesi, yanma, gazlaştırma, piroliz, karbonizasyon ve sıvılaştırma işlemleri ile gerçekleştirilir. Bu işlemler, biyokütlenin enerji içeriğini piroliz, gazlaştırma veya sıvılaştırma yoluyla katı (kömür), sıvılar (biyo-yağlar) veya gazlı yakıtlara (sentetik gaz) dönüştürerek, yanma ve/veya birlikte yakma yoluyla doğrudan ısı olarak serbest bırakılmasını sağlar. Biyokütle termokimyasal dönüşümlerinde yer alan aşamalar, işlemler ve ürünler Şekil 3.1’de gösterilmiştir (Muh, Tabet ve Amara, 2020).

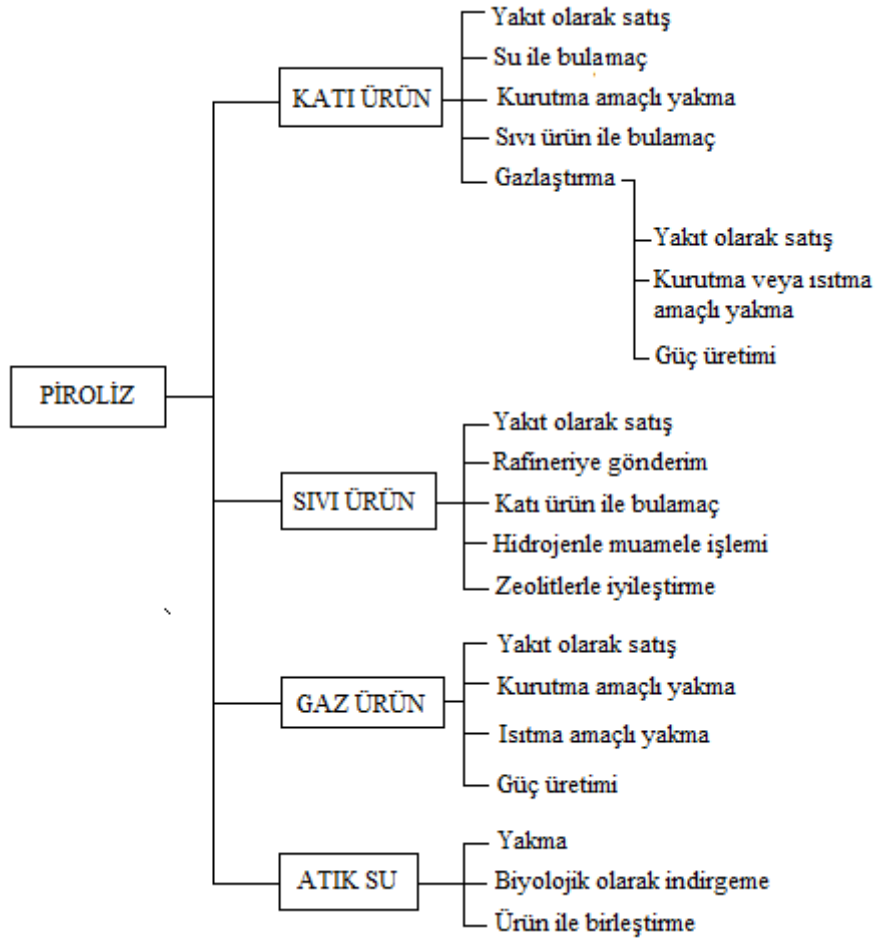


Şekil 3.1. *Biyokütlenin termokimyasal dönüşümleri*

Bu işlemler arasında gazlaştırma, lignoselüloz biyokütlesi ele alındığında biyogaz üretimi için uygun olan en verimli yöntemdir. Bu işlemler, ısıtma hızı, buharda kalma süresi, reaktör konfigürasyonu vb. gibi çalışma koşullarının değiştirilmesiyle meydana gelir. Gazlaştırma işlemi esas olarak, FT sentezi yoluyla sentetik sıvı yakıtların üretimi için hammadde olan veya ısı ve güç üretimi için yakılan sentez gazı ile birlikte baca gazı üretimini sağlar (Sharma, Pareek ve Zhang, 2015). Sıvılaştırma işlemi (hidrotermal) sadece su, aseton, metanol veya bunların karışımları gibi çeşitli çözücülerde yüksek basınç altında sıvı yakıt üretiminin gerçekleştirildiği proseslerdir (Liu, Ma ve Xie, 2017).

4. PİROLİZ

Piroliz, organik hammaddenin oksijen yokluğunda ısı yardımıyla biyo yağ, char ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Biyo yağ, piroliz yönteminde uçucu bileşenlerin yoğunlaştırılmasından elde edilir. Mevcut araştırmaların çoğu ısı, güç kaynağı, biyoyakıtlara ve kimyasallara dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesi bakımından biyo yağın üzerinde yoğunlaşmıştır (Banks ve Bridgwater, 2016). Şekil 4.1’de piroliz ürünleri ve uygulama alanları gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Piroliz ürünleri ve uygulamaları (Bridgwater ve Bridge, 1991)

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin hepsinin yakıt olarak kullanılabilme özelliği olduğu görülmüştür. Biyo-yag viskoz, asidik ve nispeten kararsızdır. İçeriğindeki oksijenli bileşikler nedeniyle yüksek düzeyde oksijen içerir. Hızlı piroliz tekniklerindeki gelişmeler, mevcut fosil yakıt kullanımının yerini alabilmesi veya tamamlayabilmesi için iyileştirilmiş kalitede bir biyo-yag üretmeyi amaçlamaktadır. Biyo-yagın bileşimi,

kullanılan hammaddenin bileşimine, piroliz sıcaklığına, kalış süresine, ısıtma hızına, toplama sistemine ve depolama koşullarına bağlıdır. Biyo-yagın kimyasal bileşimi çok karmaşıktır ve genel olarak su, organik maddeler ve az miktarda külden oluşur. Organik bileşenler esas olarak alkoller, furanlar, fenoller, aldehytler ve organik asitlerden oluşur. Biyo-yag, sulu bir faz ile susuz bir faz bileşiklerinin homojen bir karışımıdır. Sulu faz, düşük moleküler ağırlıklı oksijenli organik bileşiklerden oluşur. Susuz faz, yüksek moleküler ağırlıklı oksijenatlar, aromatikler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşur (Banks ve Bridgwater, 2016; Das, Sreelatha ve Ganesh, 2004).

Katı ürün (char), yüksek karbonlu, düşük miktarda hidrojen ve hammaddede bulunan külün neredeyse tamamını içeren pirolizin bir yan ürünüdür. Pirolizden elde edilen katı ürün, ikincil bir piroliz işleminde ısıtmak amaçlı kullanılabilir (Banks ve Bridgwater, 2016). Bulamaç yakıt, toprak iyileştirici ajan veya endüstriyel uygulamalarda aktif karbon olarak kullanılabilir (Sharma, Pareek ve Zhang, 2015; Patel, Shadangi ve Kar, 2021). Ayrıca belirli işlemler/reaksiyonlar için bir katalizör olarak da kullanılabileceği iddia edilmiştir (Banks ve Bridgwater, 2016).

Gaz ürün (yoğunlaşmayan gaz) çoğunlukla karbon dioksit, karbon monoksit ve metandan oluşur. Piroliz gazı sentez gazının temel bileşenlerini (karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen) içerdiğinden, bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir, ancak diğer teknolojiler (gazlaştırma) sentez gazı üretimi için daha verimlidir. Bazı piroliz sistemlerinde, piroliz gazı akışkanlaştırma için kullanılabilir. Piroliz gazının akışkanlaştırmanın bir parçası olarak kullanılması, piroliz reaktör sistemi içindeki hidrojen/karbon oranını artırabilir, dolayısıyla biyo-yagdaki hidrokarbon içeriğini artırabilir (Banks ve Bridgwater, 2016).

4.1. Piroliz Türleri

Isıtma hızına bağlı olarak, piroliz genel olarak yavaş piroliz ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılabilir. Yakıtın piroliz sıcaklığına ısıtılması için gerekli süre ($t_{ısıtma}$), karakteristik piroliz reaksiyon süresinden (t_r) çok uzunsa hızlı ve kısa ise, yavaş piroliz olarak kabul edilir. Tek bir reaksiyon için karakteristik reaksiyon süresi, t_r , piroliz sıcaklığında değerlendirilen hız sabiti k 'nin tersi olarak alınır (Basu, 2010).

Yavaş piroliz: $t_{\text{ısıtma}} \gg t_r$

Hızlı piroliz: $t_{\text{ısıtma}} \ll t_r$

Karbonizasyon, kömür veya kömür üretiminin birincil hedef olduğu yavaş bir piroliz işlemidir. Binlerce yıldır kullanılan en eski piroliz şeklidir. Biyokütle, oksijenin yokluğunda, uzun bir süre boyunca nispeten düşük bir sıcaklığa (~ 400 °C) kadar yavaşça ısıtılır; bu yöntem, eski zamanlarda kömür oluşumunu en üst düzeye çıkarmak için birkaç gün boyunca sürdürülürdü (Basu, 2010).

Hızlı pirolizin birincil amacı, biyo-yag üretimini en üst düzeye çıkarmaktır. Biyokütle o kadar hızlı ısıtılır ki, bozulmadan önce en yüksek (piroliz) sıcaklığa ulaşır. Isıtma hızı 10.000 °C/sn'ye kadar yükseltilebilir, ilgilenilen ürün biyo-yag ise maksimum sıcaklık 650 °C'ye kadar yükseltilmelidir. Gaz üretimi amaçlanıyorsa, maksimum sıcaklık 1000 °C'ye kadar çıkabilir. Hızlı piroliz için akışkan yataklar kullanılabilir. Hızlı piroliz işleminin sıvı verimini artırmaya yardımcı olan dört önemli özelliği şunlardır:

- Yüksek ısıtma hızı,
- 425 ila 600 °C aralığında reaksiyon sıcaklığı,
- Reaktörde oluşan buharın kısa kalma süresi (<3 s)
- Ürün gazının hızlı yoğunlaştırılması.

4.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Piroliz, biyokütleyi yüksek değerli ürünlere dönüştürmenin gelecek vaadeden bir yoludur (Lazzari, vd., 2018). Pirolizden elde edilen ürün, piroliz düzenek tasarımına, biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve sıcaklık, ısıtma hızı, reaktörde kalma süresi gibi önemli çalışma parametrelerine bağlıdır. Bunun yanı sıra, ürünlerin verimi basınca, ortam gazı bileşimine ve katalizör varlığına bağlıdır (Basu, 2010).

Sıcaklığı ve ısıtma hızını değiştirerek katı, sıvı ve gaz halindeki piroliz ürünlerinin verimlerini değiştirmek mümkündür. Hızlı ısıtma sonucunda, daha yavaş bir ısıtma işlemine göre yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilir (Basu, 2010).

Biyokütlenin bileşimi, özellikle hidrojen-karbon (H/C) oranı, piroliz verimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bir ligno-selülozik biyokütlenin üç ana bileşeninin her biri, tercih edilen ayrışma sıcaklık aralığına sahiptir (Basu, 2010).

Hemiselüloz: 150–350 °C

Selüloz: 275–350 °C

Lignin: 250–500 °

Biyokütlenin bileşimi, boyutu, şekli ve fiziksel yapısı, ısıtma hızı üzerindeki etkileri sebebi ile piroliz ürünü üzerinde de bir etkiye sahiptir. Daha ince biyokütle parçacıkları, yoğunlaşabilir gazların ikincil bir reaksiyona girmeden ayrılmasını kolaylaştırır. Bu durum, daha yüksek bir sıvı verimi ile sonuçlanır. Daha büyük partiküller ise katı ürün verimini arttıracak ikincil kraking reaksiyonlarına neden olmaktadır (Basu, 2010).



5. KATALİTİK PİROLİZ

Yüksek viskozite, yüksek oksijen içeriği ve termal kararsızlık nedeniyle geleneksel fosil sıvı yakıtlar yerine biyo-yag kullanımı uygun görülmemektedir (Jacobson, Maheria ve Dalai, 2013). Bu nedenle, ısıl değerini ve termal kararlılığını iyileştirmek için oksijen ve polimerizasyon içeriği azaltılmış bir biyo-yag ürünü elde etmek üzere piroliz reaksiyon sisteminde katalizörler kullanılmaktadır (Yang, vd., 2014). Katalitik piroliz teknolojisi katı hammaddeleri değerli sıvı ürünlere dönüştürmek için kullanılan en etkili teknolojilerden biridir (Banks ve Bridgwater, 2016). Katalitik hızlı piroliz, biyo-yagın kalitesini yükseltmek için gelecek vaat eden bir teknolojidir ve çeşitli reaksiyonlar yoluyla benzen, toluen, naftalen vb. dahil olmak üzere yenilenebilir aromatikler üretmek için kullanılabilir (Li, vd., 2016). Katalitik piroliz, diğer dönüştürme işlemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Biyokütlenin tek reaktör ile tek adımda hidrokarbonlara ve daha değerli kimyasallara dönüştürülmesi (birden fazla adım ve reaktörü olan diğer piroliz reaksiyon sistemleri kullanılabilir) en büyük avantajlarından biridir. Beş ana petrokimyasalın (benzen, toluen, ksilen, etilen ve propilen) veriminin artmasını sağlar. İkincil reaksiyonları en aza indirmek için kısa kalma süreleriyle (<10 s) çalıştırılabilir. Lignoselülozik malzemelerden atık malzemelere kadar çok çeşitli hammaddeler kullanılabilir ve Ucuz katalizörler kullanılabilir (Banks ve Bridgwater, 2016).

Katalizörler piroliz sistemine dahil edildiğinde ek maliyetler ortaya çıkar. Bu artan işletme maliyeti nedeniyle, iyi performans (istenen ürün oluşumuna yönelik seçicilik) göstermek için kullanılacak olan katalizörler geliştirilmelidir. Daha uzun ömür veya basit rejenerasyon adımları geliştirilebilir. Farklı bir yol izlenip, daha ucuz katalizör alternatifleri olarak doğal olarak oluşan katalizörler (dolomit gibi) veya atık ürünler (kırmızı çamur) kullanılabilir (Banks ve Bridgwater, 2016).

Katalitik piroliz işleminden üretilen piroliz sıvı ürünün, önemli ölçüde oksijen içeriği giderilir ve içeriğindeki ürünlerin hidrojen-karbon oranını artırır (French ve Czernik, 2010). Bu durum, yağın ısıl enerjisini artırır. Ayrıca, yağın oksijen içeriğinin azaltılması, asidik bileşenlerin miktarını azaltır, dolayısıyla katalitik olmayan piroliz yağına kıyasla korozif özelliğini azaltır.

Katalizör seçimi, ürün dağılımı üzerinde bir miktar kontrole ve spesifik bileşiklerin üretimine yönelik seçiciliğe izin verebilir. Bu durum, belirli işlem koşulları seçimiyle (sıcaklık ve ağırlık vb.) daha da geliştirilebilir (Li, Yan ve Ren, 2008).

Bir piroliz sisteminde katalizör kullanımının reaksiyon sıcaklığını düşürdüğü gösterilmiştir (Mertinkat, vd., 1999); bu nedenle katalizör kullanılarak enerji tüketimi ve proses maliyetleri azaltılabilir.

Aromatik bileşenlerin verimleri, geleneksel pirolize kıyasla katalitik pirolizde büyük ölçüde artırılabilir, bazı durumlarda %30-50'lik artışlar görülür. Artan aromatik verimler, termal stabilitede artış nedeniyle yakıt olarak piroliz biyo-yag potansiyeli için çok önemlidir. Aromatik verimi maksimize etmek için gereken üç önemli parametre vardır; yüksek ısıtma hızları, yüksek katalizör/besleme oranı ve uygun katalizör seçimi (aktif bölgeler ve gözenek yapısı) (Banks ve Bridgwater, 2016).

Bir katalizörün uygun şekilde seçilmesi veya geliştirilmesi, yalnızca arzu edilen ürünleri vermekle kalmayıp aynı zamanda üretim maliyetini de azaltarak gelişmiş ve seçici ürünler elde etmemizi sağlar. Biyokütlenin pirolizinde çoğunlukla katı asit (zeolitler, silika-alümina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), FCC, MCM-41, HZSM-5) ve baz katalizörleri (magnezyum oksit (MgO), kalsiyum oksit (CaO), baryum oksit (BaO), titanyum dioksit (TiO_2), potasyum oksit (K_2O), demir oksit (Fe_2O_3), krom oksit (Cr_2O_3), kobalt oksit (Co_3O_4), çinko oksit (ZnO) ve bakır oksit (CuO)) kullanılır. Bu katalizörler kullanılarak, sıvı ürünlerin yüksek verimi ile sonuçlanan çalışmalar mevcuttur, ancak kullanılan reaksiyon koşulları ekonomik olarak uygun olmadığı ve bileşen ürünlerinin seçiciliği de istenilen sonuçları vermediği görülmüştür. Son dönemlerde, piroliz çalışmalarında sıvı ürünü iyileştirmek için modifiye edilmiş veya işlenmiş kil katalizörler kullanılmaktadır. Modifiye edilmiş veya işlenmiş kil katalizörler, ürünlerin aktivitesinde ve seçiciliğinde önemli bir artış sağladığı yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Kil katalizörlere (silika, alümina ve aktif karbon vb. gibi uygun bir destek üzerinde) aktif metal merkezin yüklenmesi ile daha verimli katalizörler hazırlanabilir. Montmorillonit, yüksek gözenekli yapısı, değişebilir katyonları ve şişebilir özellikleri nedeniyle çeşitli amaçlar için destekleyici malzeme olarak yaygın kullanılan önemli kil minerallerinden biridir (Shah ve Jan, 2017).

6. ASPIR TOHUMU

Sürdürülebilir bir biyorafineri elde etmek için kullanılan hammadde türünün önemli rolü göz ardı edilmemelidir. Daha spesifik olarak, kurak ve yarı kurak alanlarda yetiştirilen yüksek verimli, yüksek kuraklığa dayanıklı bitkiler, ideal biyorafineri hammaddeleri olarak hizmet edebilir (Hosseinzadeh-Bandbafha, vd., 2022). Compositae/Asteraceae familyasının bir üyesi olan ve Orta Asya gen merkezinin doğal bir bitkisi olan aspir, 110 ila 160 gün arasında büyüeyebilen kuraklığa dayanıklı, yaz boyu ve uzun gün bitkisidir. Ağırlıklı olarak kendi kendine gübreleme yapar, ayrıca %8-10 oranında yabancı gübreleme potansiyeli de mevcuttur. Kurak ve yarı kurak alanlarda yetiştirilen yüksek verimli, yüksek kuraklığa dayanıklı bitkilerden olması sebebi ile araştırılması ve incelenmesi gereken bu bitkiler kıtlık ve kurak dönemlerde büyük avantaj sağlayacağı belirtilmektedir (Yesilyurt, vd., 2020).

Yalancı safran olarak da bilinen aspir, kurak koşullara oldukça dayanıklı önemli bir sanayi bitkisidir. Sarı, kırmızı, turuncu ve krem renkli çiçekleri, dikenli ve dik formları vardır. Ayrıca tohumların yağ oranı %30-50 civarında olup yemeklik yağ ve biyoyakıt üretiminde kullanılan kurak ve fakir alanların daha verimli kullanılması için önemli bir potansiyele sahiptir (Yesilyurt, vd., 2020).

Aspir, tüm dünyada olduğu gibi Türkiye'de de yem ve bitkisel yağ sektörleri için potansiyel bir hammadde kaynağıdır. Aspir alternatif alanlarda yetiştirilebilir. Nadas alanları, tahıl alanlarının daralması ve gıda güvenliğini tehdit etmesi gibi konularda önemli bir risk oluşturmaz. Bu nedenle dünya genelinde üzerinde önemle durulması gereken bir bitkidir. Hastalık ve zararlılara karşı yüksek dirençli gen özelliklerine sahip olması nedeniyle tarımsal üretim maliyeti göz önüne alındığında çok avantajlı bir bitkidir (Sabzalian, Saeidi ve Mirlohi, 2008). Aspir bitkisi ve tohumlarının, yetiştirilen tarla resimleri Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Görsel 6.1. Aspir bitkisi, yetiştirme alanı ve tohumu (Yesilyurt, vd., 2020)

Sapı, yaprağı, tohumu ve çiçekleri ile oldukça farklı kullanım alanlarına sahip olan aspir (*Carthamus tinctorius* L.), yeterince değere ulaşamayan ihmal edilmiş bir yağ bitkisi olmuştur. Bitkinin tüm parçaları farklı hastalıkların tedavisinde kullanılmak üzere Hindistan ve Pakistan'da satılmaktadır. Aspir yapraklarından yapılan çay, Afganistan ve Hindistan'daki insanlar tarafından kısırlığı ve düşükleri önlemek için tüketilmektedir. Çiçekleri gıda, kozmetik, boya ve ilaç endüstrilerinde değerlendirilmiştir. Aspir tohumunda yaklaşık %40 oranında yağ bulunur. Aspir, biyodizel üretiminde kullanılan diğer hammaddelere göre çok yüksek yağ içeriğine sahiptir. Bu nedenle aspir tohumu yağı biyodizel üretiminde potansiyel bir hammaddedir (Yesilyurt, vd., 2020).

7. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Açıkgöz ve arkadaşları (2004), piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu ve süpürme gazı akış hızının piroliz ürün verimleri ve bileşimleri üzerindeki etkisini belirlemek için keten tohumu (*Linum usitatissimum* L.) numunesinin sabit yataklı hızlı piroliz deneyleri yapılmıştır. Ağırlıkça %57,7'lik maksimum yağ verimi, 550 °C piroliz sıcaklığında, 0,6 mm < dp < 1,8 mm aralığı parçacık boyutunda, 300 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ve 100 cm³ min⁻¹ süpürme gazı akış hızında elde edildiği belirtilmiştir. Elde edilen yağ üzerinde yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar, keten tohumu hızlı pirolizinden elde edilen yağın 38.45 MJ/kg kalorifik değeri ve CH_{1.64}O_{0.11}N_{0.03} ampirik formülü ile yenilenebilir bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Onay ve Koçkar (2003), kolza yağlı tohumunun özellikle piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, partikül boyutunun ve süpürme gazı akış hızının piroliz ürün verimleri ve kimyasal bileşimleri üzerindeki etkilerini belirlemek için piroliz deneyleri yapmışlardır. 550–600 °C piroliz sıcaklığında, +0,6 – 1,25 mm partikül boyutu aralığında ve 100 cm³ dak⁻¹ (N₂) süpürme gazı akış hızında %73'lük maksimum yağ verimi elde edildiğini belirtmişlerdir. Pirolizden elde edilen yağ üzerinde yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar ile kolza tohumundan elde edilen yağın yenilenebilir bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Beis ve arkadaşları (2002), aspir tohumu ile sabit yataklı yavaş piroliz deneylerinde; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu ve süpürme gazı akış hızının piroliz ürün verimleri ve kimyasal bileşimleri üzerindeki etkilerini belirlemişlerdir. Maksimum %44'lük yağ verimi, 500°C'lik nihai piroliz sıcaklığında, +0.425–1.25 mm partikül boyutu aralığında, 5°C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 100 cm³ süpürme gazı (N₂) akış hızında elde edilmiştir. Aspir tohumunun hızlı pirolizinden elde edilen yağ üzerinde yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar, yağın 41.0 MJ/kg kalorifik değeri ve CH_{1.92}O_{0.11}N_{0.02} ampirik formülü ile yenilenebilir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Li ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada, alümina sentezinden elde edilen demir oksit içeren kırmızı çamur kullanılarak mısır sapından piroliz buharlarının katalitik olarak yükseltilmesi araştırılmıştır. Bu çalışmada, fenol ve keton veriminde artış ve genel biyo-yag asitliğinde azalma olduğunu belirtmişlerdir.

Ellison ve Boldor (2021) yaptıkları çalışmada, demir katkı montmorillonitin, hızlı piroliz sıvılarının stabilitesini artırmak için uygun bir katalizör olduğunu göstermişlerdir. Yükseltgenmesinin bir sonucu olarak, metoksi fenoller azalırken, alkil fenollerin oluşumunun artmasıyla piroliz sıvılarının kalitesi iyileştiğini belirtmişlerdir.



8. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada aspir tohumlarından hızlı piroliz yöntemi ile petrol eşdeğeri sentetik sıvı ürün elde edilmesi araştırılmıştır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün içeriğinin iyileştirilmesi amacı ile yağlı tohumlara farklı oranlarda katalizör eklenerek sıvı ürün içeriği incelenmiştir. Çalışmalar katalizörlü ve katalizörsüz olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, aspir tohumu 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarında 100 °C/dk, 200 °C/dk ve 300 °C/dk ısıtma hızlarında, 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk N₂ akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada, %10 Al içeren montmorillonit katalizörü ile yapılan deneyler, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C sıcaklıklarda kütlece %5, %10, %20 katalizör oranları ile sabit 100 cm³/dk N₂ akış hızında, 100 ve 300 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Aspir tohumu ile yapılan piroliz çalışmalarında sıcaklığın, ısıtma hızının, azot akış hızının ve katalizörün sıvı ürüne etkileri incelenmiştir. Aspir tohumu analiz sonuçları tablo 8.1’de verilmiştir.

Tablo 8.1. *Aspir tohumu analiz sonuçları*

Karakteristik	Aspir Tohumu
Nem	5,7
Uçucu Madde	80,80
Sabit Karbon	11,32
Kül	2,18
Elemental analiz* (%)	
Karbon	60,46
Hidrojen	9,08
Oksijen	27,36
Nitrojen	3,10
Ampirik formül	CH _{1,81} O _{0,33} N _{0,04}
H/C (molar)	1,8
O/C (molar)	0,33
Kalorifik değer (MJ/kg)	23,86

* Kuru kül içermeyen ağırlık yüzdesi

Piroliz çalışmalarından önce nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktar tayinleri yapılarak özellikleri belirlenmiş aspir tohumları kullanılmıştır. Aspir tohumlarının nem içeriği, uçucu madde, kül ve sabit karbonu ISO Standartlarına (ISO 749:1977, ISO 665:2020) göre belirlenmiştir. Aspir tohumlarının partikül boyutları $125 < dp < 850 \mu m$ aralığında olup öğütülmüş numune kullanılmıştır. Öğütülmüş aspir tohumu görünümü görsel 8.1’de paylaşılmıştır.



Görsel 8.1. Öğütülmüş aspir tohumu

Çalışmalarda farklı oranlarda Al içeren laboratuvarda üretilmiş katalizörler kullanılmış olup, katalizörün sıvı ürün üzerindeki etkisi incelenmiştir.

8.1. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri katalizörsüz ve katalizörlü olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

8.1.1. Katalizörsüz piroliz deneyleri

Hammaddenin hızlı pirolizinde 2,5 cm iç çapında, 90 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış; uçlarından ısıtmalı bir borusal reaktör kullanılmıştır. Deneyler süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, borusal reaktörün ortasında bulunan K tipinde (2,5 mm dış çapında) ısıl-çift (thermocouple) ile yatağın hemen

üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Piroliz düzeneği Görsel 8.2’de gösterilmiştir.



Görsel 8.2. *Piroliz düzeneği*

Hızlı pirolizde, hammaddeden 3 g tartılmış ve reaktörün içine yerleştirilen 0,3 g çelik yünü üzerine yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantıları yapılmıştır. Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı ayarlanmıştır. Kontrol panelinden istenen sıcaklık, ısıtma hızı ve deney süresi ayarlanıp; piroliz işlemi sabit azot akış hızı ve ısıtma hızında, ayarlanan piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra, tepkimenin tamamlanması için yine kontrol panelinden ayarlanan süre boyunca beklenerek gerçekleştirilmiş ve deney sonlandırılmıştır. Piroliz işlemi sonunda, tuzaklarda buz etkisiyle yoğunlaşıp, birikmiş olan sıvı ürün (katran-su karışımı) diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım sodyum sülfattan geçirilerek içeriğindeki su ayrıştırılmıştır, daha sonra

rotavapor ile elde edilen sıvı üründen diklorometan ayrılmış ve sıvı ürün miktarı hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün verimi tartılarak; gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır. Çalışmalar, aspir tohumu 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarında 100 °C/dk, 200 °C/dk ve 300 °C/dk ısıtma hızlarında, 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk N₂ akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

8.1.2. Katalizörlü piroliz deneyleri

%10 Al içeren montmorillonit katalizör ile yapılan deneyler, katalizörün piroliz sıcaklığına etkisi incelenmesi için 300, 400, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda kütlece %5 katalizör ile sabit 100 cm³/dk N₂ akış hızında, 300 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının etkisini incelemek için % 10 Al içeren kütlece % 5 montmorillonit katalizörü ile 550 ve 600 °C her iki sıcaklıkta 100 ve 300 °C/dk ısıtma hızında sabit 100 cm³/dk N₂ akış hızında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, montmorillonit katalizörüne Al yüklemesi yapılmayan montmorillonit katalizörü 300 °C/dk ısıtma hızında, 100 cm³/dk N₂ akış hızında ve 550 °C sıcaklıkta yapılan çalışma ile Al yüklemesinin sıvı ürün üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

8.2. Sıvı Ürünün Sütun Kromatografisinde Fraksiyonlanması

Aspir tohumu piroliz sıvı ürününün içerdiği alifatik, aromatik ve polar bileşikleri ayırabilmek amacı ile sütun kromatografisi yapılmıştır. 600 °C 'de 70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel 4 saat aktive edilmiştir. Piroliz katranından 1 g örnek alınıp, 250 ml n-pentanda 24 saat bekletilip, n-pentanda çözünebilen kısım çözülmeyen asfaltanlardan ayrılmıştır. Çözünen kısmın çözücüsü uçurularak kalan kısmı tartılmış ve n-pentanda çözünenlerin verimi hesaplanmıştır. Daha sonra önceden silikajel ile hazırlanmış sütuna yüklenmiştir. Bu ayırma işleminden sırasıyla yaklaşık 200 'er ml olmak üzere n-pentan, toluen ve metanol çözücülerini geçirilerek alifatik, aromatik ve polar bileşikler ayrılmıştır. Ayrılan eluatların çözücülerini rotavaporda uzaklaştırılarak yüzde verimler hesaplanmıştır.

kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al içeren montmorillonit katalizörlü ve katalizör kullanılmadan yapılan aspir tohumunun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR analiz sonuçları verilmektedir.

8.3. FTIR (Fourier Transform Infra Red) Analizi

Aspir tohumunun 550 ° C sıcaklık değeriinde 300 ° C/dk ısıtma hızında 100 m³/dk N₂ akış hızı koşullarında hızlı piroliz yöntemi ile katalizör kullanılmadan ve %10 Al içeren montmorillonit katalizörünün kütlece %5, %10, %20 oranlarında kullanımı ile yapılan çalışmalardan elde edilen katı ve sıvı numunelerinin FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri, elde edilen katı ve sıvı ürünlerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen sıvı ürün doğrudan, katı ürün ise pellet haline getirildikten sonra analizi gerçekleştirilmiştir.



Görsel 8.3. FTIR cihazı

FTIR analizleri 8.3’de görseli yer alan Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR-ATR kullanılarak 4000 – 600 cm⁻¹ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al içeren montmorillonit katalizörlü ve katalizör kullanılmadan yapılan aspir tohumunun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR analiz sonuçları verilmektedir.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar tablo ve grafikler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve katalizör etkisi farklı grafiklerle gösterilerek tartışılmıştır.

9.1. Katalizör Kullanılmadan Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Biyokütle pirolizinde, piroliz sıcaklığı, piroliz reaksiyonlarının işleyişini belirleyen en önemli etkenlerden biridir. Hızlı piroliz için 400, 500, 550, 600 ve 700 °C sıcaklık değerlerinde ve 100 cm³/dk N₂ akış hızında 300 °C /dk ısıtma hızında aspir yağlı tohumunun piroliz değerleri Tablo 9.1’ de verilmiştir.

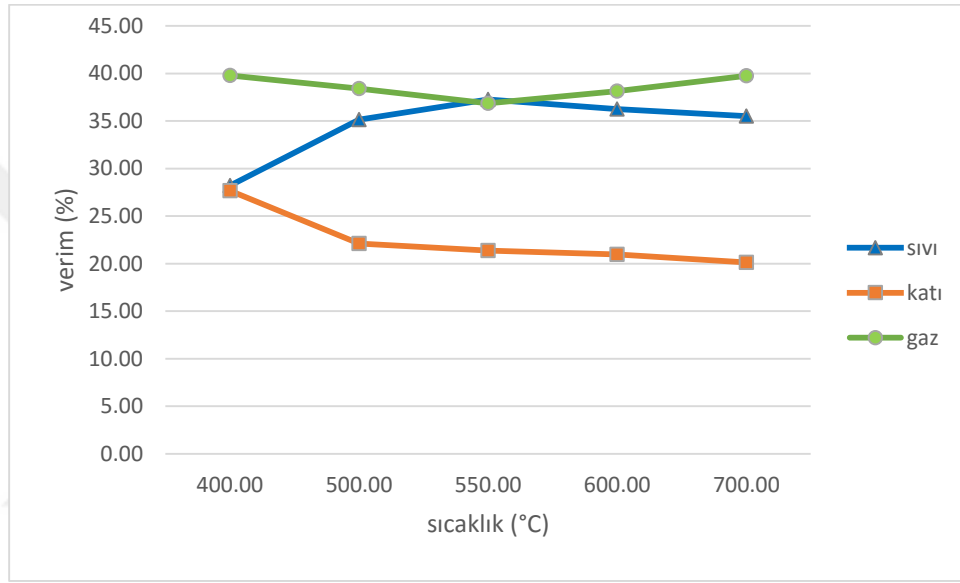
Tablo 9.1. Katalizör kullanılmadan farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürün verimleri

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	72,32	27,68	28,22	39,80
500	77,87	22,13	35,15	38,42
550	78,64	21,36	37,26	36,87
600	79,04	20,96	36,25	38,15
700	79,88	20,12	35,53	39,76

Tablo 9.1 incelendiğinde sıcaklık değerinin artmasıyla piroliz dönüşümünün de arttığı ve %79,88 ile en yüksek değerini 700°C sıcaklıkta aldığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümünün arttığı, bununla birlikte katı ürün veriminin azaldığı gözlenmiştir. En yüksek katı ürün verimi 400°C sıcaklıkta %27,68 olarak, en düşük verim 700 °C ise %20,12 olarak bulunmuştur. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde en düşük verimin 400°C’de %28,22 olduğu görülmüştür. Sıcaklığın 400°C’den 500°C’ye artırılmasıyla sıvı ürün veriminin %35,15’e, 550°C sıcaklığa arttırıldığında ise sıvı ürün veriminin %37,26’ya artarak olarak en yüksek değeri aldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın 600°C ve 700°C’a arttırılmasıyla sıvı ürün veriminin sırasıyla %36,25 ve %35,53’e azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 9.1’de aspir yağlı tohumunun 100 cm³/dk N₂ akış hızında 300 °C /dk ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda piroliz ürün verimlerinin değişimi verilmiştir. Şekilden

görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile katı ürün verimi azalmıştır. Sıvı ürün veriminin 550°C sıcaklığa kadar arttığı, sıcaklığın daha da arttırılması ile verimin azaldığı gözlenmiştir. Gaz ürün veriminin ise sıvı ürün verimi ile ters orantılı olarak 550°C piroliz sıcaklığına kadar azaldığı, sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminin arttığı belirlenmiştir. En düşük gaz ürün verimi 550°C’de %36,87 olarak bulunmuştur. Şekilden görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile katı ürün verimi azalmıştır. Sıvı ürün veriminin 550°C sıcaklığa kadar arttığı, sıcaklığın daha da arttırılması ile verimin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 9.1. Katalizör kullanılmadan farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

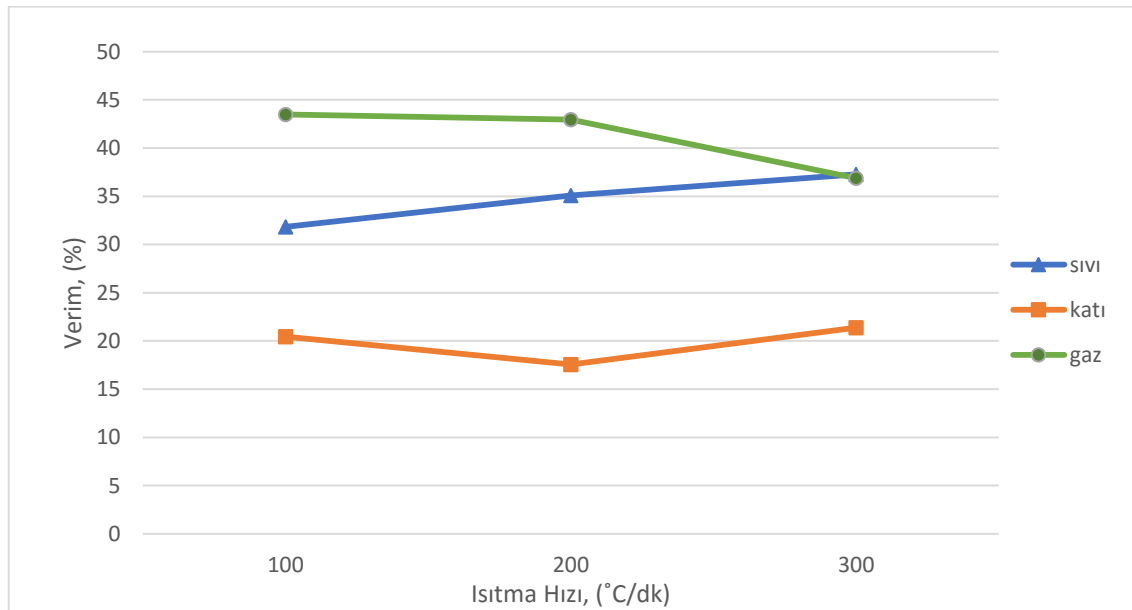
Sıvı ürün verimi en yüksek 300°C/dk ısıtma hızı, 100 cm³/dk azot akış hızı ve 550°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Isıtma hızının ve azot akış hızının etkilerinin belirlenmesi amacı ile deneyler sabit sıcaklık 550°C’de gerçekleştirilmiştir. Sabit 550°C piroliz sıcaklığında ilk aşamada 100 cm³/dk azot akış hızında 100°C/dk ile 200°C/dk ısıtma hızlarında, ikinci aşamada ise sabit 300°C/dk ısıtma hızında azot akış hızının 200 cm³/dk’ya arttırılması ile elde edilen piroliz ürün verimleri Tablo 9.2’de verilmektedir. Tablo 9.2’de ısıtma hızının, piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün verimini arttırdığı görülmüştür. Sıcaklık ve ısıtma hızları sabit tutularak 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk azot akış hızlarında çalışma yapılmıştır. Azot akış hızının artması ile sıvı ürün veriminin %37,26’dan %35,46’ya düştüğü görülmüştür. Gaz ürün veriminin ise %36,87’den %37,25’e arttığı görülmektedir. Azot akış hızının artması sıvı ürün verimini düşürürken

gaz ürün verimini arttırdığı gözlenmiştir. Bu durumun, sürükleyici gazın hızının fazla olması sıvı ürün buharının yoğunlaşmadan gaz ürüne geçtiği sonucunu göstermektedir.

Tablo 9.2. Katalizör kullanılmadan sabit 550 °C sıcaklıkta farklı ısıtma hızı ve azot akış hızında elde edilen ürün verimleri

Isıtma Hızı (°C/dk)	Azot Akış Hızı (cm ³ /dk)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
100	100	79,56	20,44	31,84	43,49
200	100	82,45	17,55	35,1	42,94
300	100	78,64	21,36	37,26	36,87
300	200	76,84	23,06	35,46	37,25

Tablo 9.2’de ısıtma hızının, piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün verimini arttırdığı görülmüştür. Sıcaklık ve ısıtma hızları sabit tutularak 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk azot akış hızlarında çalışma yapılmıştır. Azot akış hızının artması ile sıvı ürün veriminin %37,26’dan %35,46’ya düştüğü görülmüştür. Azot akış hızının artması sonucunda gaz ürün veriminin ise %36,87’den %37,25’e arttığı görülmektedir. Şekil 9.2’de ısıtma hızı arttırıldığında, sıvı ürün verimindeki değişim görülmektedir.



Şekil 9.2. Farklı ısıtma hızında elde edilen piroliz ürün verimleri

Aspir tohumunun hızlı pirolizi ile katalizör kullanmadan elde edilen sonuçlardan en yüksek sıvı ürün veriminin 550 ° C sıcaklık, 300 °C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk azot akış hızında elde edildiği belirlenmiştir.

9.2. Katalizör Kullanılarak Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Çalışmaların ikinci aşamasında, laboratuvar ortamında üretilmiş Al içeren montmorillonit katalizörünün aspir tohumunun hızlı pirolizinde sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir. İlk olarak %10 Al içeren montmorillonit katalizörün piroliz sıcaklığına etkisi incelenmesi için 300, 400, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda kütlece %5 katalizör ile sabit 100 cm³/dk N₂ akış hızında ve 300 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Tablo 9.3'te yapılan deneylerin sonuçları verilmiştir.

Tablo 9.3. Katalizörlü farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları

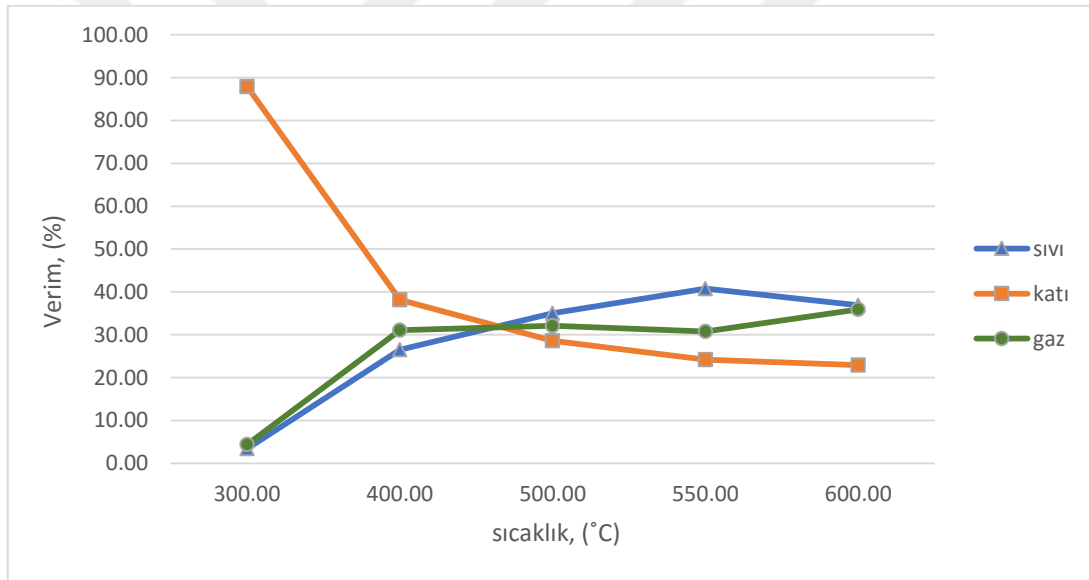
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
300	12,11	87,89	3,43	4,39
400	61,85	38,15	26,50	31,04
500	71,41	28,59	35,03	32,07
550	75,84	24,16	40,75	30,79
600	77,09	22,91	36,89	35,90

Tablo 9.3'te piroliz sıcaklığının artması ile piroliz dönüşümünün arttığı, en yüksek piroliz dönüşümünün %77,09 olarak 600°C sıcaklıkta elde edildiği görülmüştür. Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarının katalizör kullanılmadan yapılan piroliz çalışmalarıyla elde sonuçların paralel olduğu gözlenmektedir. Sıvı ürün veriminin 550°C'ye kadar arttığı, sıcaklığın 600°C'ye artırılmasıyla azaldığı görülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimi %40,75 olarak elde edilmiştir.

300°C sıcaklıkta sıvı ürün verimi %3,43 ve katı ürün verimi ise %87,89 olarak bulunmuştur. Piroliz dönüşümü ise %12,11 olarak elde edilmiştir. 300°C sıcaklık ve 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk N₂ akış hızında kütlece %5 oranında %10 Al-MMT katalizör kullanılarak yapılan çalışmada piroliz işleminin tam gerçekleşmediği belirlenmiştir. 400°C sıcaklıkta yapılan çalışmada ise sıvı ürün verimi %26,50 olarak, katı

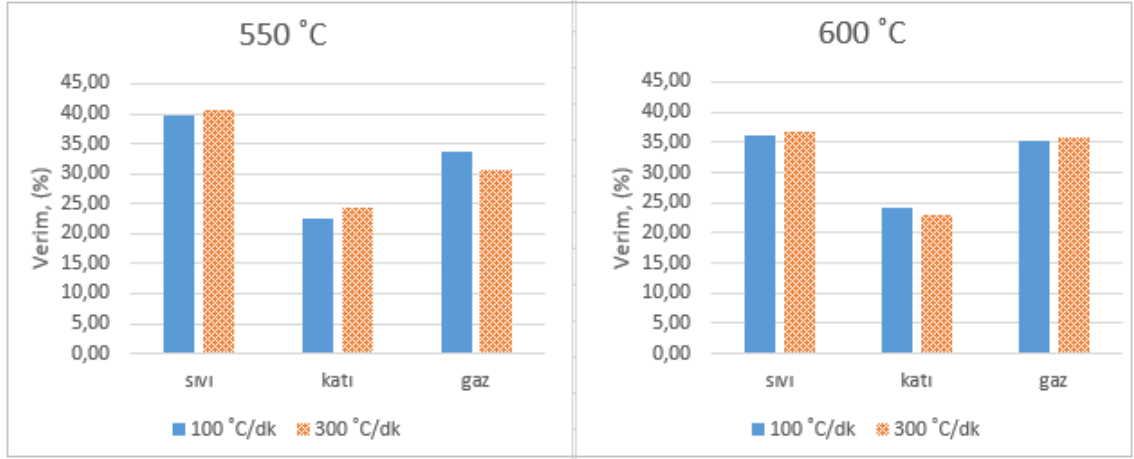
ürün verimi %38,15 olarak, gaz ürün verimi ise %31,04 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 500°C'ye artırılmasıyla sıvı ürün veriminin %35,03'e arttığı, katı ürün veriminin ise %28,59'a azaldığı gözlenmiştir. Gaz ürün verimi incelendiğinde sıcaklığın artması ile verimin arttığı görülmüştür. 400°C sıcaklıkta gaz ürün verimi %31,04 iken 600°C sıcaklıkta %35,90 olarak elde edilmiştir. %10 Al içerikli montmorillonit katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen en yüksek sıvı ürün verimi 550°C'de %40,75 olarak elde edilmiştir.

Şekil 9.3'de 300 °C için dönüşümün tam gerçekleşmediğinden katı ürün veriminin yüksek olduğu ve sıcaklık arttıkça katı ürün verimini düşüğü görülmektedir. Sıcaklığın 400°C'den 550°C'ye artmasıyla sıvı ürün veriminin arttığı, daha sonra azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 9.3. Kütlece %5 oranında %10 Al-MMT katalizörü ile gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürün verimleri

Şekil 9.4'de 100 cm³/dk sabit azot akış hızında 550 °C ve 600 °C sıcaklıklarda 100 °C /dk ve 300 °C /dk ısıtma hızlarının %10 Al içeren montmorillonit katalizörü ile hızlı pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin verimleri verilmiştir.



Şekil 9.4. *Katalizörü ile 550 °C ve 600 °C sıcaklıklarda farklı ısıtma hızları ile gerçekleştirilen piroliz ürün verimleri*

Şekilde ısıtma hızının 100°C/dk'dan 300°C/dk'ya artırılması ile sıvı ürün verimlerinin arttığı görülmektedir. Her iki ısıtma hızında gerçekleştirilen deneylerde 550 °C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün verimlerinin, 600°C'de elde edilen verimlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak %10 Al içerikli kütlece %5 montmorillonit katalizörü kullanılarak yapılan aspir tohumunun katalitik hızlı pirolizi için en uygun koşullar 550 °C sıcaklık, 300 °C /dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk N₂ akış hızı olarak belirlenmiştir.

Tablo 9.4'de 550°C piroliz sıcaklığında 300°C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk N₂ akış hızında katalizörsüz, montmorillonit kili ve %10 Al yüklü montmorillonit katalizörü kullanılarak yapılan deney sonuçları verilmiştir. %10 Al içeren montmorillonit katalizörünün aspir tohumuna farklı oranlarda eklenerek yapılan deney sonuçları incelendiğinde, kütlece %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün verimi %40,75 olarak bulunmuştur. Kütlece %5 oranında katalizör kullanımı ile kütlece %10 ve %20 oranlarında kullanımına göre daha yüksek sıvı ürün elde edildiği görülmektedir. 550°C piroliz sıcaklığında 300°C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk N₂ akış hızında katalizörsüz, montmorillonit kili ve %10 Al yüklü montmorillonit katalizörü kullanılarak yapılan deney sonuçlarına göre monmorillonit katalizörüne %10 Al yüklenmesi sıvı ürün verimini arttırmaktadır.

Tablo 9.4. *Kütlece farklı oranlarda katalizör kullanılmayan, Al içermeyen MMT katalizörlü ve %10 Al-MMT katalizörlü yapılan deneylerin sonuçları*

Al Oranı	Katalizör Oranı, A/A	Piroliz dönüşümü	Katı Verimi	Sıvı	Gaz
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0	0	78,64	21,36	37,26	36,87
0	5	77,23	23,27	38,98	33,45
10	5	75,84	24,16	40,75	30,79
10	10	69,48	30,52	39,01	26,17
10	20	58,04	41,96	36,86	16,88

Aynı koşullarda yapılan deneyler kıyaslandığında ise katalizörsüz deneylerde elde edilen sıvı ürün verimi %37,26 iken %10 Al yüklü kütlece %5 montmorillonit katalizör kullanımı ile %40,75 sıvı ürün verimi elde edildiği görülmüştür. Montmorillonit katalizörünün Al yüklenmeden de sıvı ürün verimini arttırdığı gözlenmiştir.

9.3. FTIR Analiz Sonuçları

Katalizörün katı ve sıvı ürünün içeriğine etkisini incelemek amacıyla katalizör kullanılmayan ve farklı oranlarda Al içeren montmorillonit katalizörü kullanılarak yapılan piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ve katı ürünlerin FTIR analizi yapılmıştır.

9.3.1. Sıvı ürünün FTIR analiz sonuçları

Şekil 9.5’de 550 ° C sıcaklık değerinde 300 ° C/dk ısıtma hızında 100 m³/dk N₂ akış hızı koşullarında kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al içeren montmorillonit katalizörlü ve katalizör kullanılmadan yapılan aspir tohumun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR analiz sonuçları verilmektedir. 4000-1330 cm⁻¹ aralığında oluşan pikler temel olarak grubun germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu alanda grup absorpsiyon piklerinin karakteristiği oldukça kuvvetlidir. Bu durum, fonksiyonel grupların belirlenmesi ve karakterizasyonu için daha uygun olmasını sağlamaktadır. 1330-400 cm⁻¹ aralığında oluşan absorpsiyon pikleri çok sayıda ve karmaşıktır. Bu aralıkta grupların germe titreşimine ve bükülme titreşimine sahip olduğu yorumlanmaktadır. Bu aralıktaki

piklerin zayıf karakteristik özelliği ile karışık ve düzensiz olduğu bilinmektedir (Bi, vd., 2021)

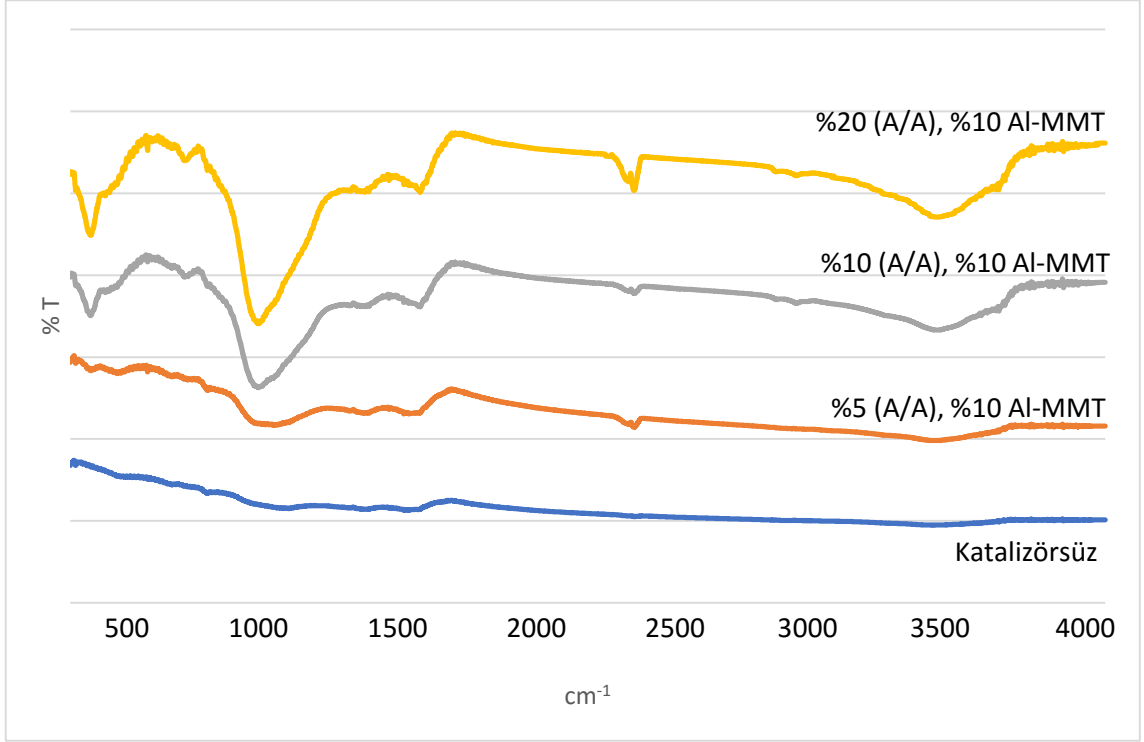
FTIR absorpsiyon pikleri $3650-3200\text{ cm}^{-1}$, $1700-1550\text{ cm}^{-1}$, $1500-1350\text{ cm}^{-1}$, $1280-950\text{ cm}^{-1}$, $820-730\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Tablo 9.5' de titreşim frekanslarına karşılık gelen karakteristik grupların listesi verilmiştir. Aspir tohumunun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı üründe $3650-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında titreşimi görülen pikler O-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Bu pikler fenoller ve alkollerin varlığını gösterir (Onay Ö., 2007). $1700-1550\text{ cm}^{-1}$ arasında oluşan pik karbonilin (C=O) karakteristik zirvesi olduğu görülmektedir. C=O geriliminin ortaya çıkması, sıvı ürünlerde ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitlerin olabileceğini göstermektedir (Onay Ö., 2007; Acıkgoz, Onay ve Kockar, 2004; Bi, vd., 2021). $1700-1550\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C gerilimi, bu aralıkta alkenlerin varlığını da göstermektedir. $1500-1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında oluşan C-H gerilimi kaynaklı pik alkan varlığını göstermektedir (Beis, Onay ve Koçkar, 2002; Jiang, vd., 2012). $1280-950\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilimi alkoller, eterler ve fenollerin varlığını göstermektedir (Bi, vd., 2021; Onay Ö., 2007). $820-730\text{ cm}^{-1}$ aralığında oluşan pikler aromatik grupların varlığını işaret etmektedir (Beis, Onay ve Koçkar, 2002; Li, vd., 2021).

Tablo 9.5. Sıvı ürün titreşim dalga numarasına karşılık gelen ana fonksiyonel gruplar ve olası ürünler

Dalga Numarası	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Olası Ürünler
3650 – 3200	O-H gerilimi	Fenoller ve Alkoller
1700-1550	C=O gerilimi C=C gerilimi	Ketonlar, Aldehitler, Karboksilik asitler, Alkenler
1500-1350	C-H gerilimi	Alkan
1280-950	C-O gerilimi	Alkoller, Eterler, Fenoller
820-730	C-H bükümesi	Aromatik hidrokarbonlar

Katalizörsüz olan çalışmada katalizörlü olan çalışmalara göre belirgin bir pik gözlenmemiştir. Bu durum, kullanılan Al-MMT katalizörün aspir tohumunun pirolizinden elde edilen sıvı ürün içerisinde ketonlar, aldehitler, karboksilik asitler, alkoller, eterler ve fenollerin içeriğini önemli derecede arttırdığını göstermektedir. Kütlece %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışma, kütlece %10 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışmaya göre düşük şiddette pik görünümü vermektedir.

Bu farkın özellikle fenol gruplarının varlığını gösteren 1500-1350 ve 1280-950 cm^{-1} spektrumların şiddetlerinde daha belirgin olduğu görülmektedir. En yoğun pik şiddetinin kütlece %20 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışma olduğu görülmektedir. Piklerin şiddetindeki artış sıvı ürün içeriğinde piklere karşılık gelen yapıların daha yoğun olduğunu göstermektedir.



Şekil 9.5. Sabit koşullarda kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al-MMT katalizörlü ve katalizör kullanılmadan yapılan piroliz sunucunda elde edilen sıvı ürünün FTIR sonuçları

Aspir tohumunun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR sonuçlarına göre, 3650-3200 cm^{-1} spektrum aralığında oluşan O-H gerilimi kaynaklı fenol ve alkollerin oluşumunun katalizör kullanımı ile artış gösterdiği görülmektedir. Biyokütlece %20 oranında eklenen katalizör ile yapılan çalışmanın 3650-3200 cm^{-1} aralığında maksimum pik oluşturduğu gözlenmektedir. 1700-1689 cm^{-1} aralığında katalizörsüz yapılan çalışmalarda hafif bir dalgalanma oluşumu gözlenirken kütlece %5 oranında katalizör kullanılan çalışmalarda belirgin bir pik oluşumu gözlenmiştir ve katalizör kullanımındaki oran arttıkça oluşan pikin şiddeti artmıştır. Kütlece %20 oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen piroliz deneyleri, kütlece %10 katalizör kullanılarak gerçekleştirilen

piroliz deneylerine göre; kütlece %10 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışma, kütlece %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışmaya göre pik şiddetinde hafif derecede artış gözlenmektedir. Bu durum katalizör kullanımı ve kullanım oranındaki artışın keton, aldehit ve karboksilik asit gruplarının artışını sağladığı şeklinde yorumlanmaktadır. 1700-1550 cm^{-1} aralığında C=C gerilimi kaynaklı oluşan alken gruplarının piki katalizör kullanılmayan çalışmada hafif dalgalanma şeklinde görülürken, kütlece %5 oranında katalizör kullanımı ile bir pik haline geldiği gözlenmektedir. Kütlece %10 katalizör kullanımı pik şiddetinde kütlece %5 katalizör kullanımına göre artışa neden olurken, kütlece %20 katalizör kullanımı pik şiddetinde belirgin bir değişime neden olmamıştır. Bu durum 1700-1550 cm^{-1} aralığında oluşabilecek maksimum pik şiddetinin kütlece %10 katalizör kullanımı ile oluşturulabileceğini göstermektedir. 1500-1350 cm^{-1} aralığında gözlemlenen C-H gerilimi sebebi ile alkan varlığını gösteren pik katalizör kullanılmayan çalışmada görülüyorken, katalizör kullanılan çalışmalarda görülmüştür. Katalizörlü çalışmalarda 1500-1350 cm^{-1} aralığında oluşan pik şiddetinin kullanılan katalizör oranı ile çok fazla değişmediği görülmektedir. 1280-950 cm^{-1} aralığında oluşan pik C-O gerilimi kaynaklı alkol, eter, fenol gruplarının piki katalizör kullanılmayan çalışmada hafif bir dalgalanma şeklinde iken kütlece %5 katalizör kullanarak yapılan çalışmada belirgin bir pik görünümünü almıştır. Bu aralıkta sırasıyla kütlece %5 katalizör ile yapılan çalışma, kütlece %10 katalizör kullanımı ile yapılan çalışma ve kütlece %20 kullanım ile yapılan çalışma pik şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum katalizör kullanımı oranının alkol, eter, fenol oluşumunda önemli olduğunu göstermektedir. 820-730 cm^{-1} aralığında oluşan ve aromatik grupların varlığını gösteren pik katalizör kullanılmayan ve kütlece %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışmada görülmemektedir. Pik oluşumu kütlece %10 katalizör kullanımı ile başlamıştır. Kütlece %20 katalizör kullanımı ile pik şiddetinin artış gösterdiği görülmüştür.

9.3.2. Katı ürünün FTIR analiz sonuçları

Şekil 9.6'da 550 ° C sıcaklık değerinde 300 ° C/dk ısıtma hızında 100 m^3/dk N_2 akış hızı koşullarında kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al içeren montmorillonit katalizörlü ve katalizörkullanılmadan yapılan aspir tohumunun hızlı pirolizinden elde edilen katı ürünün FTIR spektrumları verilmektedir. FTIR absorpsiyon pikleri 3050-2748 cm^{-1} , 2748-2638 cm^{-1} , 1860-1639 cm^{-1} , 1589-1520 cm^{-1} , 1557-1502 cm^{-1} , 1512-

1511 cm^{-1} , 1426-1381 cm^{-1} , 1381-1293 cm^{-1} , 1293-1164 cm^{-1} , 1164-839 cm^{-1} , 839-663 cm^{-1} , 487-445 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Tablo 9.6' de titreşim frekanslarına karşılık gelen karakteristik grupların listesi verilmiştir. 3050- 2748 ve 2748-2638 cm^{-1} , aralığında görülen pikler, C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. C-H gerilimi hidrokarbon varlığını işaret etmektedir. 1860-1639 cm^{-1} aralığında görülen pik C=O ve C-C gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pik katı ürün içeriğinde benzen halkası ve aromatiklerin olduğunu göstermektedir. 1589-1520, 1557-1502, 1512-1511 cm^{-1} aralıklarında görülen C=C, C=O gerilimleri benzen halkası ve aromatiklerin varlığını göstermektedir. 1426-1381, 1381-1293, 1293-1164, 1164-839 cm^{-1} aralıklarında görülen C-O gerilimleri alkoller, eterler, fenoller ve aromatiklerin varlığını göstermektedir. 839-663, 487-445 cm^{-1} aralıklarında C-H bükülmesi alkenlerin ve aromatiklerin varlığını göstermektedir (Cole, vd., 2019).

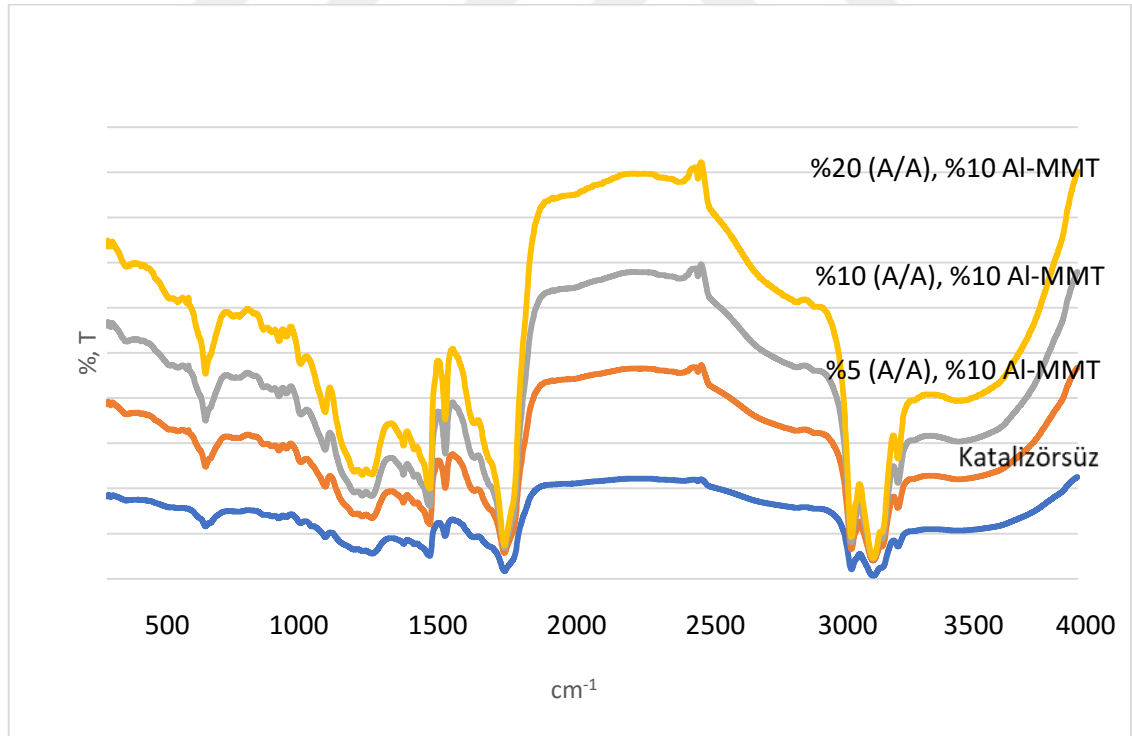
Katalizörsüz ve kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al-MMT katalizör kullanarak yapılan piroliz sunucunda elde edilen katı ürünün FTIR piklerinin oluşumunda farklılık gözlenmemiştir. 1939-1473 ve 3050-2748 cm^{-1} piklerin şiddetinde sırasıyla katalizörsüz, kütlece %5 Al-MMT, kütlece %10 Al-MMT, kütlece %20 Al-MMT artış gözlenmektedir.

Tablo 9.6. Katı Ürün titreşim dalga numarasına karşılık gelen ana fonksiyonel gruplar ve olası ürünler

Dalga Numarası	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Olası Ürünler
3050-2748, 2748-2638	C-H gerilimi	Hidrokarbonlar
2377-2271	C=O gerilimi	CO ₂
1860-1639	C=O, C-C gerilimi	Aromatikler, Benzen halkası
1589-1520, 1557-1502, 1512-1511	C=C, C-O gerilimi	Aromatikler, Benzen halkası
1426-1381, 1381-1293, 1293-1164, 1164-839	C-O gerilimi	Alkoller, Eterler, Fenoller, Aromatikler
839-663, 487-445	C-H bükülmesi	Alkenler, Aromatikler

Biyokütleyle karıştırılan katalizörün katı ürün içeriğinde $1939-1473\text{ cm}^{-1}$ spektruma karşılık gelen aromatikler, benzen halkası türevleri ve $3050-2748\text{ cm}^{-1}$ spektrumuna karşılık gelen hidrokarbonların oranını arttırdığı görülmektedir.

$3050-2748\text{ cm}^{-1}$ ve $2748-2638\text{ cm}^{-1}$ aralığında oluşan pik şiddeti katalizör kullanılmayan çalışmada kütlece %5 oranında yapılan çalışmaya göre daha düşük olduğu görülmektedir ve kütlece %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışmanın pik şiddetinin kütlece %10 katalizör kullanılarak yapılan çalışmaya göre daha düşük olduğu görülmektedir. C-H gerilimi sebebi ile hidrokarbonların varlığını gösteren $3050-2748\text{ cm}^{-1}$ ve $2748-2638\text{ cm}^{-1}$ aralığında maksimum pik şiddetinin kütlece %20 katalizör kullanarak yapılan çalışmada görülmektedir. $1860-1639\text{ cm}^{-1}$ aralığında C=O, C-C gerilimleri kaynaklı aromatikler ve benzen halkası gruplarının oluşumunu gösteren pik şiddetinin katalizör kullanımı ve katalizör kullanım oranındaki artış ile arttığı görülmektedir. $1589-1520\text{ cm}^{-1}$, $1557-1502\text{ cm}^{-1}$, $1512-1511\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında oluşan pik şiddetleri katalizör kullanılmayan çalışmada en düşük değerini vermişken kütlece katalizör kullanımındaki artış ile artmıştır.



Şekil 9.6. Sabit koşullarda katalizör kullanılmadan ve kütlece farklı oranlarda katalizörlü yapılan piroliz sunucunda elde edilen katı ürünün FTIR sonuçları

C=C, C-O gerilimleri kaynaklı aromatikler ve benzen halkası gruplarının oluşumunun kütlece %20 oranında katalizör kullanılan çalışmada maksimum olduğu görülmektedir. 1426-1381 cm^{-1} aralığında oluşan pik şiddeti katalizör kullanılmayan çalışmada kütlece %5 oranında yapılan çalışmaya göre daha düşük olduğu görülmektedir ve kütlece %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışmanın pik şiddetinin kütlece %10 katalizör kullanılarak yapılan çalışmaya göre daha düşük olduğu görülmektedir. Kütlece %10 oranında katalizör kullanılarak yapılan çalışmanın pik şiddetinin kütlece %20 katalizör kullanılarak yapılan çalışmaya göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum 1426-1381 cm^{-1} aralığında C-O gerilimi sebebi ile alkoller, eterler, fenoller, aromatiklerin oluşumunun kütlece %20 oranında katalizör kullanımında en çok olduğunu göstermektedir. 1381-1293 cm^{-1} , 1293-1164 cm^{-1} , 1164-839 cm^{-1} aralıklarında oluşan pik şiddetinin katalizör kullanımı ile arttığını ama katalizör kullanım oranı ile değişmediğini göstermektedir. 839-663 cm^{-1} ve 487-445 cm^{-1} aralıklarında piklerin şiddetinde sırasıyla katalizör kullanılmayan, kütlece %5 oranında katalizör, kütlece %10 oranında katalizör, kütlece %20 oranında katalizör ile yapılan çalışmalarda artış gözlenmektedir. Bu durum 839-663 cm^{-1} ve 487-445 cm^{-1} spektrumlarına karşılık gelen C-H bükülmesi sebebi ile alkenler ve aromatiklerin oranının arttırdığını göstermektedir.

9.4. Sıvı Ürünün Sütun Kromatografisinde Fraksiyon Sonuçları

Aspir tohumunun hızlı pirolizinden katalizör kullanılmayan ve kütlece %5 katalizör kullanarak elde edilen sıvı ürüne sütun kromatografisi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 9.7 'de verilmiştir.

Tablo 9.7. Sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçları

Yapılan Çalışma	Asfaltenler (%)	n-Pentanda Çözünenler (%)	n-Pentan Fraksiyonu (%)	Toluen Fraksiyonu (%)	Metanol Fraksiyonu (%)
Katalizörsüz	27	73	30,62	31,29	38,09
%5 (A/A), %10 Al	24	76	19,24	32,5	48,26

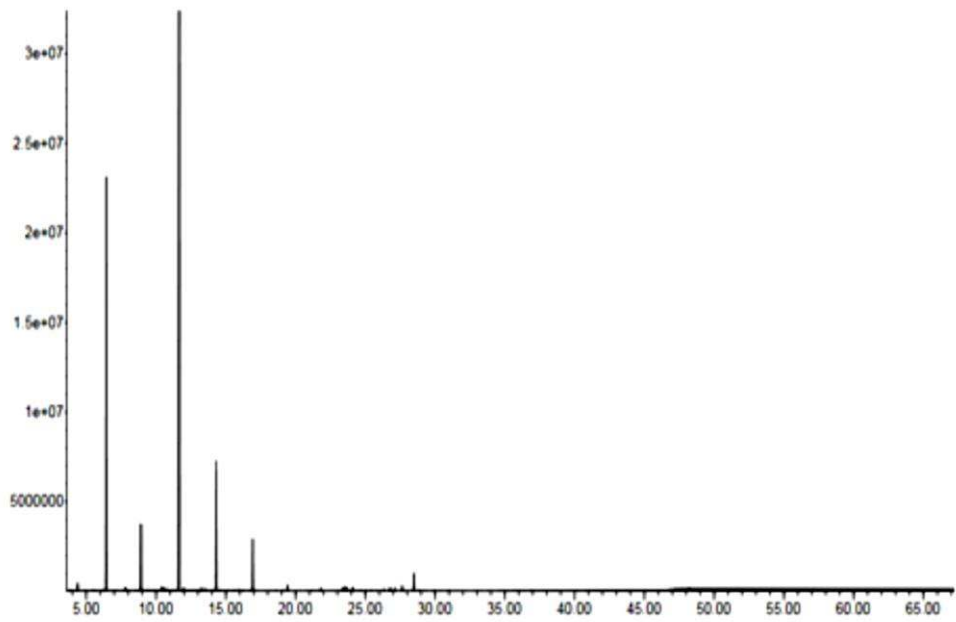
Yapılan çalışmada, öncelikle sıvı ürünün pentanda çözünebilen kısmı ayrılmıştır. Pentanda çözünebilen ve çözünemeyen kısımlarının yüzdelik oranları hesaplanmıştır. Katalizör kullanılmadan yapılan çalışmanın sıvı ürününü için pentanda çözünmeyen

asfaltlenlerin, sıvı ürünün %27 'sini oluşturduğu görülmüştür. Geriye kalan kısım sırasıyla n-pentan, toluen ve metanol eluatlarına ayrılmıştır. Ayrılan eluatlardan parafinleri içeren pentan fraksiyonu %30,62, aromatik hidrokarbonları içeren toluen fraksiyonu %31,29 ve polar bileşikleri içeren metanol fraksiyonu %38,09 olarak bulunmuştur.

% 10 Al-MMT katalizörü kütlece % 5 kullanılarak yapılan aspir tohumunun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içeriğinde asfaltlenlerin %24 oranında olduğu belirlenmiştir. Ayrılan eluatların verimleri sırasıyla parafinler için %19,24, aromatik hidrokarbonların %32,50 ve polar bileşikler için %48,26 olarak bulunmuştur.

9.5. GC-MS Analiz Sonuçları

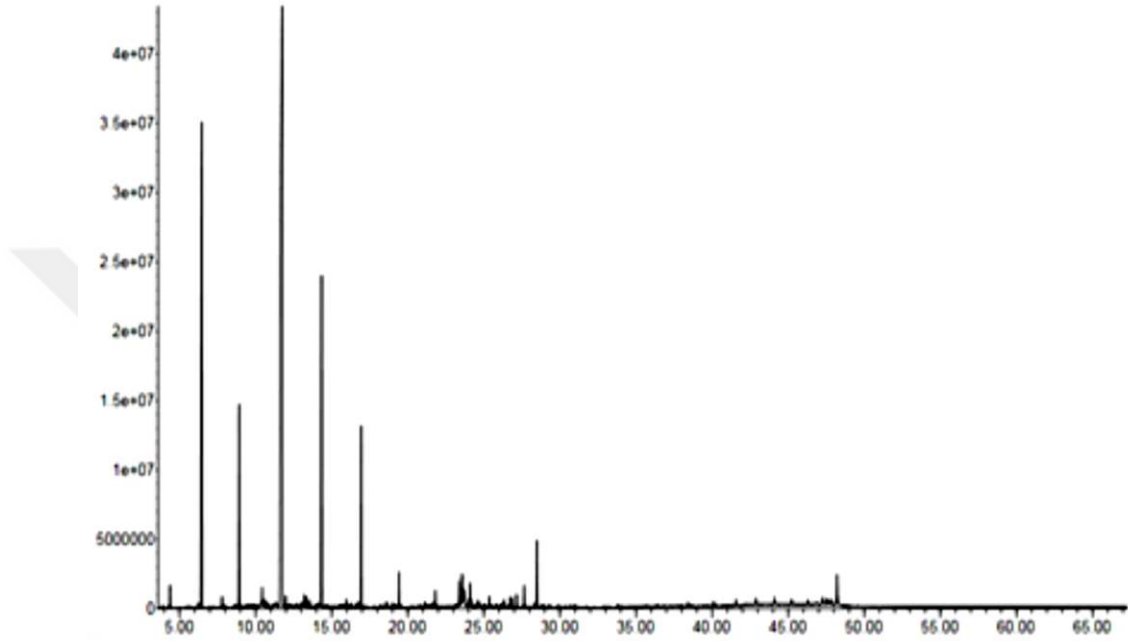
Aspir tohumunun katalizör kullanılmayan hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün gaz kromotogramı şekil 9.7 'de verilmiştir. Gaz kromotogramında sıvı ürünün karbon sayısının genel olarak C₈-C₁₃ aralığında olduğu görülmüştür.



Şekil 9.7. Aspir tohumunun hızlı pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün GC kromotogramı

Şekil 9.8 'de %10 Al içeren kütlece %5 katalizör kullanılan sıvı ürünün gaz kromotogramı verilmiştir. Kullanılan %10 Al içeren montmorillonit katalizörün sıvı üründe alkan, alken ve benzen içeriğinin arttırdığı görülmektedir. 550 °C sıcaklıkta, 300 °C/dk ısıtma hızında, 100 cm³/dk N₂ akış hızında yapılan katalizör kullanılmayan ve

kütlece %5 oranında %10 alüminyum içeren montmorillonit katalizörü ile yapılan çalışmalardan elde edilen sıvı ürün GC sonuçlarına göre katalizör kullanımının sıvı ürün içeriğinde 5 ve 25 tutma zamanı arasında C₈ ve C₁₃ karbon sayılı alkanların oranının arttırdığı görülmüştür.



Şekil 9.8. Katalizör kullanılarak yapılan piroliz deneyinden elde edilen sıvı ürünün GC kromatogramı

Tablo 9.8’de aspir tohumunun %10 Al içeren kütlece % 5 montmorillonit katalizörü kullanılarak 550 °C sıcaklıkta, 300 °C/dk ısıtma hızında, 100 cm³/dk N₂ akış hızında yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün içeriğindeki kimyasal bileşenler verilmiştir. Bileşenler 3,8 ve 26,8 tutulma zamanı aralığında oluşumlarına karşılık verilmiştir kimyasal formülleri ile verilmiştir. Bileşenler incelendiğinde sıvı ürünün başlıca alkanlar, alkenler, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, fenoller, esterler, ve alkoller gibi kimyasal gruplarından oluştuğu görülmektedir. FTIR analizinde oluşan pikler sonucunda belirlenen fonksiyonel grupların sonuçları ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar FTIR analizlerinde de elde edilmiştir.

Tablo 9.8. Sıvı ürün içeriğindeki kimyasallar

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
3,811	Benzen, etil-	C_8H_{10}
3,938	Benzen, 1,4-dimetil-	C_8H_{10}
4,105	Sikloheksan, 1,2,3-trimetil-	C_9H_{18}
4,310	Benzen, 1,2-dimetil-	C_8H_{10}
4,381	Nonan	C_9H_{18}
4,612	1-Etil-4-metilsikloheksan	C_9H_{18}
4,671	Oktanal	$C_8H_{16}O$
4,850	1H-Indene, oktahidro-, cis-	C_9H_{16}
5,027	Sikloheksan, propil-	C_6H_{12}
5,128	Oktan, 2,3-dimetil-	$C_{10}H_{22}$
5,190	2-Heksen, 4-etil-2,3-dimetil-	$C_{10}H_{20}$
5,271	Benzen, 2-propenil-	C_9H_{10}
5,442	Benzen, propil-	C_9H_{12}
5,509	Nonan, 5-Metil	$C_{10}H_{22}$
5,631	Nonan, 2-metil-	$C_{10}H_{22}$
5,773	Nonan, 3-metil-	$C_{10}H_{22}$
5,902	1H-Floren, dodekahidro-	$C_{13}H_{22}$
5,967	Benzen, 1-etil-2-metil-	C_9H_{12}
6,025	7-Oksabisiklo[4.1.0]heptan,3-metil-	C_9H_{12}
6,131	m-Mentan, (1S,3R)-(+)-	$C_{10}H_{20}$

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
6,230	Heptan, 2,2,4,6,6-pentametil-	C ₁₂ H ₂₆
6,329	Benzen, 1,2,3-trimetil-	C ₉ H ₁₂
6,470	Dekan	C ₁₀ H ₂₂
6,548	2-Deken, (Z)-	C ₁₀ H ₂₀
6,733	Siklooktan, 1,2-dimetil-	C ₁₀ H ₂₀
6,826	Benzen, 1,3-dikloro-	C ₆ H ₄ Cl ₂
6,941	Dekan, 4-metil-	C ₁₁ H ₂₄
7,008	1H-Inden-1-on, oktahidro-, trans-	C ₉ H ₁₄ O
7,085	Benzen, 2-propenil-	C ₉ H ₁₀
7,166	dl-Limonen Sikloheksen, 1-metil-4-(1-metiletenil)-	C ₁₀ H ₁₆
7,274	Sikloheksan, (2-metilpropil)-	C ₁₁ H ₂₂
7,530	Inden	C ₉ H ₈
7,616	Sikloheksanon,5-metil-2-(metiletil)-,cis-	C ₁₀ H ₁₈ O
7,670	Benzen, (1-metilpropil)-	C ₁₀ H ₁₄
7,804	Benzen, bütil-	C ₁₀ H ₁₄
7,884	Dekan, 4-metil-	C ₁₁ H ₂₄
7,973	Naftalin, dekahidro-, trans-	C ₁₀ H ₁₈
8,148	Dekan, 3-metil-	C ₁₁ H ₂₄
8,230	Siklopentan,1,1,3-trimetil-3-(2-metil-2-propenil)-	C ₁₂ H ₂₂
8,283	Benzen, 1-etil-3,5-dimetil-	C ₁₀ H ₂₄

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
8,352	Benzen, metil(1-metiletil)	C ₉ H ₁₀
8,458	(S)-2-Methyl-6-heptenal	C ₈ H ₁₄ O
8,696	4-Heptafloro Butiril Oksi Heksadekan	-
8,810	Siklopentan, heksil-	C ₁₁ H ₂₂
8,930	Undekan	C ₁₁ H ₂₄
9,037	5-Undeken	C ₁₁ H ₂₂
9,263	4-Undeken, (E)-	C ₁₁ H ₂₂
9,404	trans-Dekalin, 2-metil-	C ₁₁ H ₂₀
9,517	3-(But-3-enil)-sikloheksanon	C ₁₀ H ₁₆ O
9,609	Siklopenten, 3-heksil-	C ₁₁ H ₂₀
9,729	Bisiklo[3.1.1]heptan,2,6,6-trimetil- ,[1R-(1.alfa.,2.beta.,5.alfa.)]-	C ₁₀ H ₁₈
9,816	Naftalin, dekahidro-2-metil-	C ₁₁ H ₂₀
9,908	Sikloheksan, pentil-	C ₁₁ H ₂₂
9,998	3-Hekzadesen, (Z)-	C ₁₆ H ₃₂
10,034	Sikloprop-2-enkarbonik asit, 2-(2-propenil)-, metil ester	C ₄ H ₄ O ₂
10,126	Bisiklo[3.1.1]heptan-3-on, 2,6,6-trimetil-, (1.alfa.,2.beta.,5.alfa.)-	C ₁₀ H ₁₈
10,224	1H-inden, 3-metil-	C ₁₀ H ₁₀
10,440	Benzen, pentil-	C ₁₁ H ₁₆
10,569	cis-Decalin, 2-syn-metil-	C ₁₁ H ₂₀
10,641	1-Undesen, 4-metil-	C ₁₂ H ₂₄

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
10,807	Undekan, 3-metil-	C ₁₂ H ₂₆
10,906	4,7-Metano-5H-inden-5-on, oktahidro-	C ₁₀ H ₁₄ O
11,183	6-Bütil-1,4-sikloheptadien	C ₁₁ H ₁₈
11,283	Bisiklo[3.1.1]heptan-3-on,2-etil-6,6- dimetil-,	C ₁₁ H ₁₈
11,390	7-Tetradesen	C ₁₄ H ₂₈
11,468	Pentanoik asit, 10-undesenil ester	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
11,749	Dodekan	C ₁₂ H ₂₆
11,895	Sikloktan, 1,2-dietil-	C ₁₂ H ₂₄
11,979	Undekan, 2,6-dimetil-	C ₁₃ H ₂₈
12,084	Oksalik asit, siklobütil pentadesil ester	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
12,173	Oksalik asit, dodesil heksil ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₄
12,274	trans-1-Fenil-1-penten	C ₁₁ H ₁₄
12,371	Sülfürik asit, butil tetradesil ester	C ₁₈ H ₃₈ O ₃ S
12,487	Naftalin,dekahidro-2,6-dimetil-	C ₁₂ H ₂₂
12,659	Bisiklo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-on, 1,5- dimetil-	C ₉ H ₁₀ O
12,722	Sikloheksan, heksil-	C ₁₂ H ₂₄
12,867	(8Z)-14-Metil-8-heksadesen-1-ol	C ₁₇ H ₃₄ O
12,997	Undekan, 2,6-dimetil-	C ₁₃ H ₂₈
13,053	Dekandioik asit, didesil ester	C ₃₀ H ₅₈ O ₄
13,120	1,E-8,Z-10-Dodekatrien	C ₁₂ H ₂₀

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
13,209	Benzen, heksil-	C ₁₂ H ₁₈
13,345	2-Metil-3-para-tolil propionaldehit	C ₁₁ H ₁₄ O
13,550	Heksadekan, 2,6,11,15-tetrametil-	C ₂₀ H ₄₂
13,707	Siklotetradekan	C ₁₄ H ₂₈
13,911	6-Tridecen, (E)-	C ₁₃ H ₂₆
13,994	6-Tridecen, (E)-	C ₁₃ H ₂₆
14,082	1- Tridecen	C ₁₃ H ₂₆
14,205	Naftalin, 2-metil-	C ₁₁ H ₁₀
14,341	Tridekan	C ₁₃ H ₂₈
14,428	1- Tridecen	C ₁₃ H ₂₆
14,543	Siklopentilsikloheksan	C ₁₁ H ₂₀
14,603	Naftalin, 2-metil-	C ₁₁ H ₁₀
14,673	1- Tridecen	C ₁₃ H ₂₆
14,744	Tetracontane, 3,5,24-trimetil-	C ₄₃ H ₈₈
14,884	Siklotetradekan	C ₁₄ H ₂₈
15,016	3-(But-3-enil)-Sikloheksanon	C ₁₀ H ₁₆ O
15,127	Hex-1-enil benzen	C ₁₂ H ₁₆
15,191	6,6-Dimetil-2,3-diazabisiklo[3.1. 0]heks-2-en	C ₈ H ₁₂ N ₂
15,280	Pentasiklo[6.4.0.0(2,10).0(3,7).0(5,9)]dodekan-endo-4-ol	-
15,361	7-13C-Metilen-sikloheksan	C ₇ H ₁₂

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
15,499	Heptilsikloheksan	$C_{13}H_{26}$
15,615	Nonan, 2-metil-	$C_{10}H_{22}$
15,694	Tridekan, 5-metil-	$C_{14}H_{30}$
15,830	Tridekan, 4-metil-	$C_{14}H_{30}$
15,961	Benzen, heptil-	$C_{13}H_{20}$
16,043	1-Metil-2-n-heksilbenzen	C_7H_{14}
16,157	Tridekan, 3-metil-	$C_{14}H_{30}$
16,285	Dodekan, 2,6,10-trimetil-	$C_{15}H_{32}$
16,376	1,9-Tetradekadien	$C_{14}H_{26}$
16,447	7-Tetradesen	$C_{14}H_{28}$
16,585	7-Tetradesen	$C_{14}H_{28}$
16,645	Siklotetradekan	$C_{14}H_{28}$
16,716	1-Tetradesen	$C_{14}H_{28}$
16,943	Tetradekan	$C_{14}H_{30}$
17,039	1-Tetradesen	$C_{14}H_{28}$
17,173	1-Fenil-heksa-1,5-dion	$C_{12}H_{14}O_2$
17,237	Dietilbenzen	$C_{10}H_{14}$
17,290	1-Tetradesen	$C_{14}H_{28}$
17,400	Naftalin, 2,7-dimetil-	$C_{12}H_{12}$
17,509	Naftalin, 2,6-dimetil-	$C_{12}H_{12}$

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
17,587	1,2-Epoksi-1-vinilsiklododesen	C ₈ H ₁₂ O
17,730	1-Pentadesin	C ₁₅ H ₂₈
17,802	Benzen, 2-heptenil-	C ₁₃ H ₁₈
17,869	3-Pyridinecarbonitrile, 1,4-dihydro-1-methyl-	C ₇ H ₈ N ₂
17,922	Dodeca-1,6-dien-12-ol, 6,10-dimetil-	C ₁₄ H ₂₆ O
18,057	2(1H)-Naftalenon,oktahidro-4a-metil-7-(1-metiletil)-. (4aalfa,7beta,8abeta)-	C ₁₄ H ₂₄ O
18,171	Siklopentan, nonil-	C ₁₄ H ₂₈
18,297	Siklopenten, 1-pentil-	C ₁₀ H ₁₈
18,448	Tetratetrakontan	C ₄₄ H ₉₀
18,595	Benzen, oktil-	C ₁₄ H ₂₂
18,671	Heksan, 2-fenil-3-propil-	C ₁₅ H ₂₄
18,805	H1,11-Dodekadien	C ₁₂ H ₂₂
18,942	Siklopentadekan	C ₁₅ H ₃₀
19,021	(Z,Z)-heptadeca-8,11-dien-1-il bromür	C ₁₇ H ₃₁ Br
19,239	Siklopentadekan	C ₁₅ H ₃₀
19,437	Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
19,542	Longifolen-(V4)	C ₁₅ H ₂₄
19,629	3-(3'-butenil)sikloheksanon	C ₁₀ H ₁₆ O
19,717	Naftalin, 1,2,4a,5,6,8a-heksahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-	C ₁₅ H ₂₄
19,806	Siklopentadekan	C ₁₅ H ₃₀

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
19,873	Sikloheksen, 6-bütil-1-nitro-	C ₁₀ H ₁₂ NO ₂
20,150	6,8-Dodecadien-1-ol (6Z,8E)	C ₁₂ H ₂₂ O
20,263	1-Metil-2-metilsikloheksan	C ₈ H ₁₄
20,377	Benzen, 1-oktenil-	C ₁₄ H ₂₀
20,488	1,13-Dimetilsiklotridesen	C ₁₃ H ₂₂
20,593	dl-Isopulegol	C ₁₀ H ₁₈ O
20,719	Sikloheksan,1,1'-(1,3-propandiil)bis-	C ₁₅ H ₂₈
20,785	9,12-Oktadekadienoik asit, metil ester, (E,E)-	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
21,015	Trisiklo[20.8.0.0(7,16)]triacontane, 1(22),7(16)-diepoksi-	C ₃₀ H ₅₂ O ₂
21,127	Benzen, nonil-	C ₁₅ H ₂₄
21,323	3-Hekzadesen, (Z)-	C ₁₆ H ₃₂
21,445	3-Hekzadesen, (Z)-	C ₁₆ H ₃₂
21,640	Seten	C ₁₆ H ₃₄
21,822	Heksadekan	C ₁₆ H ₃₄
21,898	Benzen, (1-metilnonil)-	C ₁₇ H ₂₈
21,997	Bisiklo[3.1.1]heptan,2,6,6-trimetil- ,[1R (1.alfa.,2.alfa.,5.alfa.)]-	C ₁₀ H ₁₈
22,120	Benzen,1-metil-2-(1 etilpropil)	C ₁₁ H ₁₆
22,178	Trikloroasetik asit, pentadesil ester	C ₁₇ H ₃₁ Cl ₃ O ₂
22,292	2(1H)-Naftalenon,oktahidro-4a metil-7-(1-metiletil)-.(4aalfa,7beta,8abeta)-	C ₁₄ H ₂₄ O

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
22,349	1,2-Dimetilpirazolyum bromür	C ₅ H ₁₁ Br
22,428	9,12-Oktadekadienoik asit (Z,Z)-	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
22,510	Benzen, (1-butilheptil)-	C ₁₆ H ₂₆
22,652	4-Siklopenten-1-bir	C ₉ H ₁₄ O
22,788	Bisiklo[2.2.1] heptan, 1,3,3-trimetil-	C ₁₂ H ₂₂ O
22,915	1-Heksadesin	C ₁₆ H ₃₀
23,135	6(Z),9(E)-Heptadekadien	C ₁₇ H ₃₂
23,264	Z,Z-11,13-Heksadecadien-1-ol	C ₁₆ H ₃₀ O
23,393	6(Z),9(E)-Heptadekadien	C ₁₇ H ₃₂
23,577	8-Heptadeken	C ₁₇ H ₃₄
23,713	8-Heptadeken	C ₁₇ H ₃₄
23,928	1-Heptadeken	C ₁₇ H ₃₄
23,998	2-Metil-3-(p-tolil) propionaldehit	C ₁₁ H ₁₄ O
24,094	Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆
24,178	2-Metil-1-fenil-4-trimetilsililbut-3-en-1-on	C ₁₁ H ₁₄ O
24,340	11-Heksadesinal	C ₁₆ H ₂₈ O
24,428	2-Toliloksiran	C ₉ H ₁₀ O
24,544	1-Oktadesin	C ₁₈ H ₃₄
24,624	6(Z),9(E)-Heptadekadien	C ₁₇ H ₃₂
24,693	Bisiklo[3.3.2]dekan-9-on	C ₁₀ H ₁₆ O

Tutulma süresi	Fonksiyonel Grup Titreşimi	Formül
24,889	Etil Linoleat	C ₂₀ H ₃₆ O ₂
25,011	Benzen, (1-propilnonil)-	C ₁₉ H ₃₂
25,089	2-(1-Propenil)Pirazın	C ₇ H ₈ N ₂
25,208	1,E-11,Z-13-Heptadekatrien	C ₁₇ H ₃₀
25,359	6(E),8(E)-Heptadekadien	C ₁₇ H ₃₂
25,493	Benzen, (1-etildesil)-	C ₁₈ H ₃₀
25,582	R)-(-)-14-Metil-8-heksadesin-1-ol	C ₁₇ H ₃₂ O
25,730	E-15-Heptadesenal	C ₁₇ H ₃₂ O
25,838	Benzen, (1,3-dimetilbutil)-	C ₁₂ H ₁₈
25,965	2-Metil-Z,Z-3,13-oktadekadienol	C ₁₉ H ₃₆ O
26,106	1-Oktadesen	C ₁₈ H ₃₆
26,252	Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈
26,341	Benzen, (1-metilundesil)-	C ₁₇ H ₂₈
26,488	7-Hidroksi-3-(1,1-dimetilprop-2-enil)kumarin	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
26,607	1-Oktasen (CAS)	C ₁₈ H ₃₆
26,735	Benzen, (1-pentiloktil)-	C ₁₉ H ₃₂
26,875	Benzen, (1-butilnonil)-	C ₁₉ H ₃₂

Tablo sıvı ürünün içeriğinde başlıca alkanlar, alkenler, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, fenoller, esterler, ve alkoller gibi kimyasal gruplarından olduğunu göstermektedir.

10. SONUÇ, TARTIŞMA VE YORUMLAR

Günümüzde enerjiye olan artan talep ve bağımlılık yaygın olarak kullanılan fosil yakıt rezervlerinin giderek azalmasıyla beraber, bu yakıt türlerinin çevreye karşı olumsuz etkileri sebebi ile yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı giderek önem kazanmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından en önemlilerinden biri olan biyokütle sürdürülebilir olması, sıfır karbon emisyonunun olması, ucuz ve bol olması nedenleri ile kullanımının giderek yaygınlaştırılması hedeflenmektedir. Biyokütle dönüşümü için biyokimyasal ve termokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Termokimyasal yöntemler biyokütlenin dönüşümünü kısa sürelerde gerçekleştirmesi sebebi ile avantaj sağlamaktadır. Yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz gibi farklı dönüşüm prosesleri hedeflenen final ürüne göre belirlenebilir.

Piroliz yöntemi ile biyokütleden değerli kimyasal içeriği olan sıvı ürün elde edilebilir. Piroliz yönteminin farklı ısıtma hızlarına göre temel olarak hızlı ve yavaş olmak üzere iki çeşit piroliz türleri vardır. Hızlı piroliz, biyokütlenin sıvı ürün veriminin artması, reaksiyon süresinin kısılması gibi avantajlara sahiptir.

Hızlı pirolizde katalizör kullanılarak sıvı ürünün verimini ve içeriğini iyileştirmek (alkanlar, alkenler, karboksilik asitler, aldehytler, ketonlar, fenoller, esterler, ve alkoller gibi değerli kimyasal içeriğinin artması) hedeflenmektedir. Doğal kil katalizörler bol ve ucuz olması sebebi ile kullanımı öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, %10 Al yüklenmiş montmorillonit katalizörü kullanılmıştır.

Hızlı pirolizde kullanılan biyokütlenin seçimi nihai ürüne etkisi sebebi ile oldukça önemlidir. Yağlı tohumlar daha verimli sıvı ürün elde edilmesi sebebi ile piroliz yönteminde tercih edilen biyokütle kaynaklarındanıdır. Bu çalışmada, aspir tohumu kurak alanda yetişebilen, zor şartlara dirençli ve yüksek yağ içeriği gibi önemli avantajlara sahip olması sebebi ile hammadde olarak kullanılmıştır.

Aspir tohumunun hızlı pirolizi ile yapılan çalışmalar iki aşamada gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmaların ilk aşamasında aspir tohumu 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarında 100 °C/dk, 200 °C/dk ve 300 °C/dk ısıtma hızlarında, 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk N₂ akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda aspir tohumunun hızlı pirolizi için en uygun koşulların en yüksek sıvı ürün

veriminin %37,26 olarak elde edildiği 550 ° C sıcaklık, 300 °C/dk ısıtma hızı, 100 cm³/dk azot akış hızı olarak belirlenmiştir.

%10 Al içeren montmorillonit katalizör ile yapılan ikinci aşama deneyler, katalizörün piroliz sıcaklığına etkisi incelenmesi için 300, 400, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda kütlece %5 katalizör ile sabit 100 cm³/dk N₂ akış hızında, 300 °C/dk ısıtma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda %40,75 olarak maksimum sıvı ürünün elde edildiği sıcaklık olarak 550 °C değeri olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar biyokütle olarak aspir tohumuna %10 Al içeren montmorillonit katalizör ilave edilmesinin sıvı ürün verimine yönelik sıcaklık maksimum değerini değiştirmedeği göstermektedir.

550 ve 600 °C olarak iki farklı sıcaklık değerinde 100 cm³/dk sabit azot akış hızında 100 °C /dk ve 300 °C /dk ısıtma hızlarının %10 Al içeren montmorillonit katalizörü ile hızlı pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin verimleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda 300 °C /dk ısıtma hızının, 550 °C sıcaklıkta, %10 Al içeren montmorillonit katalizörlü aspir tohumu hızlı pirolizinde en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği ısıtma hızı olduğu belirlenmiştir.

Sabit koşullarda, 550 °C sıcaklık, 300 °C/dk ısıtma hızında, 100 cm³/dk N₂ akış hızında katalizör kullanılmayan, montmorillonit kil katalizörü ve kütlece farklı oranlarda %10 Al yüklü montmorillonit katalizörü kullanılarak deneyler yapılmıştır. Kütlece %5 oranında katalizör eklenerek elde edilen sıvı ürün verimi %40,75 olarak katalizör kullanılmayan, Al yüklenmemiş montmorillonit kil katalizör kullanılan, kütlece %10, %20 oranlarında %10 Al yüklü montmorillonit katalizör kullanılan çalışmalara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, montmorillonit kili aspir tohumunun hızlı pirolizinde sıvı ürünün verimin arttırmak için kullanılabilecek bir katalizör olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda, montmorillonit kiline Al eklenmesi katalizör verimini arttırdığı sonucu gözlenmiştir.

Sıvı ürün içeriğinde muhtemel fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi için 550 ° C sıcaklık değerinde 300 ° C/dk ısıtma hızında 100 m³/dk N₂ akış hızı koşullarında kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al içeren montmorillonit katalizörlü ve katalizörsüz yapılan aspir tohumunun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün örnekleri incelenmiştir. %20 oranında katalizör kullanımı ile FTIR absorpsiyon pikleri 3650- 3200 cm⁻¹, 1700-1550 cm⁻¹, 1500-1350 cm⁻¹, 1280-950 cm⁻¹,

820-730 cm^{-1} 'de diğerk çalışmalara göre şiddetinin daha yüksek olduğu gözlemlendi. C-H gerilimi sebebi ile alkan varlığını gösteren 1500-1350 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pik katalizör kullanılmayan çalışmada görülmüyorken, katalizör kullanılan çalışmalarda görülmüştür. Bu aralıkta, katalizörlü çalışmalarda oluşan pik şiddetinin kullanılan katalizör oranı ile çok değişmediğı gözlemlenmiştir. C-O gerilimi kaynaklı 1280-950 cm^{-1} aralığında oluşan pik, alkol, eter, fenol gruplarının katalizör kullanılmayan çalışmada oluşan pik hafif bir dalgalanma şeklinde iken kütlece %5 katalizör kullanarak yapılan çalışmada belirgin bir pik görünümünü almıştır. Bu aralıkta sırasıyla kütlece %5 katalizör ile yapılan piroliz deneylerinde, kütlece %10 katalizör kullanımı ile yapılan piroliz deneylerinde ve kütlece %20 kullanım ile yapılan piroliz deneylerinde pik şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum katalizör kullanımı oranının alkol, eter, fenol oluşumunda önemli olduğunu göstermektedir.

Montmorillonit katalizör kullanımının özellikle fenol gruplarının arttırması beklenmektedir (Tahir, vd., 2020). Fenol gruplarının varlığını gösteren 1500-1350 ve 1280-950 cm^{-1} spcctrumların şiddetlerinde artışın daha belirgin olması ile montmorillonit katalizör kullanımının sıvı ürün içeriğindeki fenol gruplarını arttırması bakımından uygun sonuç verdiği gözlenmiştir.

Montmorillonit katalizör kullanımının özellikle fenol gruplarının arttırması beklenmektedir (Tahir, vd., 2020). Fenol gruplarının varlığını gösteren 1500-1350 ve 1280-950 cm^{-1} spcctrumların şiddetlerinde artışın daha belirgin olması ile montmorillonit katalizör kullanımının sıvı ürün içeriğindeki fenol gruplarını arttırması bakımından uygun sonuç verdiği gözlenmiştir.

Katı ürün içeriğinde muhtemel fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi için 550 ° C sıcaklık değeriinde 300 ° C/dk ısıtma hızında 100 m^3/dk N_2 akış hızı koşullarında kütlece %5, %10, %20 oranlarında %10 Al içeren montmorillonit katalizörlü ve katalizörsüz yapılan aspir tohumun hızlı pirolizinden elde edilen katı ürün örnekleri incelenmiştir. Analiz sonucunda farklı çalışmaların aynı spektrumlarda benzer görünümü verdiği görülmektedir. Kütlece % 20 katalizör kullanımının oluşan piklerin şiddetinde genel bir artışa neden olduğu görülmektedir. Özellikle C-H gerilimi sebebi ile hidrokarbonların varlığını gösteren 3050- 2748 cm^{-1} ve 2748-2638 cm^{-1} aralığında pik şiddetinin. 1860-1639 cm^{-1} aralığında C=O, C-C gerilimleri kaynaklı aromatikler ve benzen halkası gruplarının oluşumunu gösteren pik

şiddetinin katalizör kullanımı ve katalizör kullanım oranındaki artış ile arttığı görülmektedir.

Katalizör kullanılmayan GC-MS sonuçlarına göre % 10 Al içeren montmorillonit katalizörünün kullanımı sıvı üründe parafinlerin içeriği arttırdığı sonucunu vermektedir. Sıvı ürün içeriğinde tespit edilen başlıca bileşenler alkanlar, alkenler, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, fenoller, esterler, ve alkoller gibi kimyasal gruplarından oluştuğu görülmektedir. Bu durum FTIR analizinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, %10 Al içeren montmorillonit katalizörünün kütlece %5 oranında kullanılması ile elde edilen sıvı ürün verimini arttırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen ürün içeriği incelendiğinde alkanlar, alkenler, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, fenoller, esterler, ve alkoller gibi değerli kimyasalların oluşumu GC-MS sonucunda görülmüştür. Yapılan FTIR sonucu GC sonucundan elde edilen verileri desteklemiştir. Bu çalışma, %10 Al yüklü montmorillonit kilinin aspir tohumu hızlı pirolizinde etkili bir katalizör olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmanın, aspir yağlı tohumunun hızlı pirolizinden elde edilecek değerli kimyasalların petrol eşdeğeri ürün elde etmek için uygun bir hammadde olduğu değerlendirilmektedir. Gelecek çalışmalarda, montmorillonit katalizörüne farklı metal gruplarının yüklenmesi ile sıvı ürüne etkisi incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- Acıkgöz, C., Onay, O., & Kockar, O. M. (2004). *Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions* (Cilt 71). Eskişehir: Journal of analytical and applied pyrolysis.
- Akpınar, A., Kömürcü, M. İ., Önsöy, H., & Kaygusuz, K. (2008). Status of geothermal energy amongst Turkey's energy sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1148-1161.
- Anand, V., Sunjeev, V., & Vinu, R. (2016). Catalytic fast pyrolysis of *Arthrospira platensis* (spirulina) algae using zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 298-307.
- Archetti, R. (2011). Micro hydroelectric power: feasibility of a domestic plant. *Procedia engineering*, 8-15.
- Banks, S. W., & Bridgwater, A. V. (2016). *Catalytic fast pyrolysis for improved liquid quality*. Birmingham: Handbook of biofuels production.
- Baruah, D., & Baruah, D. C. (2014). Modeling of biomass gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 806-815.
- Basu, P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. San Diego: Academic press.
- Beis, S., Onay, Ö., & Koçkar, Ö. .. (2002). Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable energy*, 21-32.
- Bi, H., Ni, Z., Tian, J., Wang, C., Jiang, C., Zhou, W., . . . Lin, Q. (2021). *The effect of biomass addition on pyrolysis characteristics and gas emission of coal gangue by multi-component reaction model and TG-FTIR-MS*. Hefei: Science of The Total Environment.

- Bilgili, F., & Ozturk, I. (2015). Biomass energy and economic growth nexus in G7 countries: Evidence from dynamic panel data. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 132-138.
- Bridgwater, A. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 68-94.
- Bridgwater, A. V., & Bridge, S. A. (1991). *A Review Of Biomass Pyrolysis And Pyrolysis Technologies. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading And Utilisation*. Birmingham: Elsevier Science Publishers.
- Chaudhry, M. A., Raza, R., & Hayat, S. A. (2009). Renewable energy technologies in Pakistan: prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1657-1662.
- Cole, E. J., Zandvakili, O. R., Xing, B., Hashemi, M., Herbert, S., & Mashayekhi, H. H. (2019). *Dataset on the effect of hardwood biochar on soil gravimetric moisture content and nitrate dynamics at different soil depths with FTIR analysis of fresh and aged biochar*. Amherst: Data in brief.
- Çapik, M., Yılmaz, A. O., & Çavuşoğlu, İ. (2012). Present situation and potential role of renewable energy in Turkey. *Renewable Energy*, 1-13.
- de Siqueira, L. M., & Peng, W. (2021). Control strategy to smooth wind power output using battery energy storage system: A review. (2021). Control strategy to smooth wind power output using battery energy storage system: A review. *Journal of Energy Storage*, 102252.
- Demirbas, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Convers. Manage.*, 1357-1378.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable energy*, 695-716.
- Ellison, C. R., & Boldor, D. (2021). Mild upgrading of biomass pyrolysis vapors via ex-situ catalytic pyrolysis over an iron-montmorillonite catalyst. *Fuel*, 120226.

- Fan, L., Zhang, Y., Liu, S., Zhou, N., Chen, P., Cheng, Y., . . . Ruan, R. (2017). Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: effects of process and upgrading parameters. *Bioresource Technology*, 1118-1126.
- French, R., & Czernik, S. (2010). Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, 25-32.
- Gorjian, S., Calise, F., Kant, K., Ahamed, M. S., Copertaro, B., Najafi, G., & ... & Shamshiri, R. R. (2020). A review on opportunities for implementation of solar energy technologies in agricultural greenhouses. *Journal of Cleaner Production*, 124807.
- Guedes, R. A., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134-149.
- Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Nazemi, F., Khounani, Z., Ghanavati, H., Shafiei, M., Karimi, K., . . . Tabatabaei, M. (2022). Safflower-based biorefinery producing a broad spectrum of biofuels and biochemicals: A life cycle assessment perspective. *Science of The Total Environment*, 149842.
- Jacobson, K., Maheria, K. C., & Dalai, A. K. (2013). Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91-106.
- Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., & Kim, K. H. (2018). Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 894-900.
- Kabir, G., & Hameed, B. H. (2017). Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 945-967.
- Kaygusuz, K. (2010). Wind energy status in renewable electrical energy production in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2104-2112.
- Kaygusuz, K., & Kaygusuz, A. (2004). Geothermal energy in Turkey: the sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 545-563.

- Koç, E., & Kaya, K. (2015). Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu. *Mühendis Ve Makina*, 36-47.
- Kordulis, C., Bourikas, K., Gousi, M., Kordouli, E., & Lycourghiotis, A. (2016). Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-196.
- Li, H. Y., Yan, Y. J., & Ren, Z. W. (2008). Online upgrading of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 666-671.
- Li, P., Li, D., Yang, H., Wang, X., & Chen, H. (2016). Effects of Fe-, Zr-, and Co-modified zeolites and pretreatments on catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors. *Energy & Fuels*, 3004-3013.
- Li, Y., Yellezuome, D., Chai, M., Li, C., & Liu, R. (2021). *Catalytic pyrolysis of biomass over Fe-modified hierarchical ZSM-5: Insights into mono-aromatics selectivity and pyrolysis behavior using Py-GC/MS and TG-FTIR*. Shanghai: Journal of the Energy Institute.
- Liu, H., Ma, M., & Xie, X. A. (2017). New materials from solid residues for investigation the mechanism of biomass hydrothermal liquefaction. *Industrial Crops and Products*, 63-71.
- Mertinkat, J., Kirsten, A., Predel, M., & Kaminsky, W. (1999). Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 87-95.
- Muh, E., Tabet, F., & Amara, S. (2020). Biomass Conversion to Fuels and Value-Added Chemicals: A Comprehensive Review of the Thermochemical Processes. *Current Alternative Energy*, 3-25.
- Onay, O., & Kockar, O. M. (2003). Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable energy*, 2417-2433.
- Onay, Ö. (2007). Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel processing technology*, 523-531.

- Panwar, N. L., Kothari, R., & Tyagi, V. V. (2012). Thermo chemical conversion of biomass—Eco friendly energy routes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1801-1816.
- Patel, N., Shadangi, K. P., & Kar, P. K. (2021). *Characterization of waste engine oil derived pyrolytic char (WEOPC): SEM, EDX and FTIR analysis*. Burla: Materials Today: Proceedings.
- Pattanaik, B., & Misra, R. (2017). Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 545–557.
- Pütün, A. E., Özcan, A., & Pütün, E. (1999). *Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil*. Eskişehir: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.
- Roy, P., & Dias, G. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59-69.
- Sabzalian, M. R., Saeidi, G., & Mirlohi, A. (2008). Oil content and fatty acid composition in seeds of three safflower species. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 717-721.
- Shah, J., & Jan, M. R. (2017). Metal decorated montmorillonite as a catalyst for the degradation of polystyrene. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 391-398.
- Shah, J., & Jan, M. R. (2017). Metal decorated montmorillonite as a catalyst for the degradation of polystyrene. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 391-398.
- Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 1081-1096.
- Shen, Y., Jarboe, L., Brown, R., & Wen, Z. (2015). A thermochemical–biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals. *Biotechnology advances*, 1799-1813.

- Syed-Hassan, S. S., Wang, Y., Hu, S., Su, S., & Xiang, J. (2017). Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 888-913.
- Şensöz, S., & Angin, D. (2008). Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils. *Bioresource technology*, 5498-5504.
- Tahir, M. H., Cheng, X., Irfan, R. M., Ashraf, R., & Zhang, Y. (2020). Comparative chemical analysis of pyrolyzed bio oil using online TGA-FTIR and GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 150.
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and sustainable Energy reviews*, 673-687.
- Tkáč, Š. (2018). Hydro power plants, an overview of the current types and technology. *Selected Scientific Papers-Journal of Civil Engineering*, 115-126.
- Toklu, E. (2017). Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy*, 235-244.
- Tükenmez, M., & Demireli, E. (2012). Renewable energy policy in Turkey with the new legal regulations. *Renewable Energy*, 1-9.
- Uğurlu, A., & Gokcol, C. (2017). An overview of Turkey's renewable energy trend. *Journal of energy systems*, 148-158.
- Uluşahin, A. (2009). Enerji Gereksiniminde Bazı Gerçekler, Jeotermal Enerji Ve Yasal Durum. 5. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı* (s. 155-160). Diyarbakır: Tmmob Elektrik Mühendisleri Odası.
- Yang, H. Y. (2014). Overview of upgrading of pyrolysis oil of biomass. *Energy Procedia*, 1306-1309.
- Yesilyurt, M. K., Cesur, C., Aslan, V., & Yilbasi, Z. (2020). The production of biodiesel from safflower (*Carthamus tinctorius* L.) oil as a potential feedstock and its usage in compression ignition engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109574.

- Yüksel, I. (2010). Hydropower for sustainable water and energy development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 462-469.
- Yürekli, A. (2019). Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, 1-12.
- Zhang, L., Xu, C. C., & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy conversion and management*, 969-982.



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO:

Adı Soyadı : Büşra KURTUL

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : -

E-Posta : -

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2017, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- 2020-..., Kalite Mühendisliği, SVB Kataforez Yüzey Kaplama Metal Plastik San. ve Tic. A.Ş., Kalite

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- 2020, 15th International Combustion Symposium, Catalytic Fast Pyrolysis of Safflower Biomass for Synthetic Bio-Oil Production, Kayseri.
- Ariöz, E., Kurtul, B. ve Koçkar, Ö. M. (2022). Catalytic Fast Pyrolysis of Safflower Biomass for Synthetic Bio-Oil Production. International Journal of Energy for a Clean Environment, 23(1).