

35200

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMENTASYON MERKEZİ

AYÇİÇEK YAĞ ENDÜSTRİSİ YAN ÜRÜNÜNDEN PİROLİZ YÖNTEMİ İLE
SENTETİK YAKIT ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük.Müh. Sait YORGUN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Şubat 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Nisan 1993

Tez Danışmanı : Prof.Dr. H. Sema TÜLBENTÇİ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ

: Doç.Dr. Ersan PÜTÜN

NİSAN 1993

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarında danışmanlığımı üstlenen, anlayış ve yardımını gördüğüm, desteğini her an yanımda hissettiğim hocam Prof.Dr. Sema TÜLBENTCİ'ye,

Çalışmalarında her türlü olanağı sağlayan, büyük ilgi, destek ve yardımlarını gördüğüm hocam Doç.Dr. Ersan PÜTÜN'e,

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ'ye,

Gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarında, her türlü desteği sağlayan, çalışmalarımı en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, her aşamada yardımlarını gördüğüm Yard.Doç.Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a

Ayrıca büyük yardımlarını gördüğüm Arş.Gör. Serpil BEŞLER, Arş.Gör. Ferdi GERÇEL ve Arş.Gör. Savaş KOPARAL olmak üzere, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına, TBAM personeline en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmaların sırasında her türlü fedakarlığı gösteren, her zaman yanımda olan eşim Çiğdem (Yalçın) YORGUN'a minnet borçluyum.

Sait YORGUN

12 Nisan 1993

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. ENERJİ SORUNU	5
2.1. Dünyada da Enerji Kaynaklarının Üretimi ve Tüketimi	5
2.2. Ülkemizde Enerji Kaynaklarının Üretimi ve Tüketimi	7
2.3. Katı Yakıt Kullanımının Çevreye Etkisi	8
2.4. Alternatif Enerji Kaynakları	10
3. BİYOKÜTLEDEN YENİLENEBİLİR ENERJİ ÜRETİMİ	22
3.1. Biyokütle Potansiyeli	22
3.1.1. Dünya'da biyokütle potansiyeli	23
3.1.2. Türkiye'de biyokütle potansiyeli	28
3.2. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	33
3.2.1. Fiziksel süreçler	34
3.2.1.1. Kurutma	35
3.2.1.2. Biriktleme	35
3.2.1.3. Parçacık boyutu küçültülmesi	35
3.2.1.4. Özütleme-ayırma	36
3.2.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler.....	37
3.2.2.1. Biyokimyasal parçalanma	37
3.2.2.2. Fermantasyon ile alkol eldesi	37
3.2.2.3. Biyofotoliz	39
3.2.3. Isıl süreçleri	39

3.2.3.1. Gazlaştırma, sıvılaştırma, yanma	41
3.2.3.2. Piroliz	46
3.2.4. Kimyasal süreçler	64
3.3. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıt Kaynaklarıyla Karşılaştırılması	68
4. AYÇİÇEK YAĞ ENDÜSTRİSİ YAN ÜRÜNÜ PRES KÜSPESİNİN BİYOKÜTLE ENERJİ KAYNAĞI OLARAK KULLANILMASI	
4.1. Ayçiçek Tesislerinin Genel Durumu	76
4.2. Yan Ürün Olan Küspenin Özellikleri ve Değerlendirilmesi.....	78
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	84
5.1. Kullanılan Numunelerin Özellikleri	85
5.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	85
5.1.2.Hammadde de yapılan tayinler.....	85
5.1.3. Elementel analiz.....	85
5.2. Isıl Değerlerinin Belirlenmesi	85
5.3. Hammaddenin Pirolizi	85
5.4. Piroliz Katranının İncelenmesi	89
5.4.1. Piroliz katranlarının infraret spekturumu (IR)	89
5.4.2. Piroliz katranının elementel ve termogravimetrik analizi (TGA) ..	89
5.4.3. Piroliz katranının ¹ HNMR spekturumu	89
5.4.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.....	90
5.4.4.1.Sütun kromatografisi n-pentan eluatının IR spekturumu	90
5.4.4.2. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatoğrafisi	90
5.4.4.3. Eluatların elementel analizleri	91
5.4.5. Piroliz katranının simule edilmiş distilasyonu	91
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR..	93
6.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri	93
6.2. Isıl Değer Ölçüm Sonuçları	94

6.3. Piroliz Sonuçları	94
6.3.1. Normal piroliz ortamında yapılan çalışmalar	95
6.3.2. Sürükleyici gaz ortamında yapılan çalışmalar.....	103
6.4. Piroliz Katranının İncelenmesi.....	115
6.4.1. Piroliz katranının IR spekturumu	115
6.4.2. Piroliz katranının elementel ve termogravimetrik analizi.....	116
6.4.3. Piroliz katranının ¹ HNMR spektroskopisi.....	117
6.4.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması....	119
6.4.4.1. Sütun kromatoğrafisi eluatlarının IR spekturumu.....	120
6.4.4.2. Sütun kromatoğrafisi n-pentan eluatının gaz kromatoğrafisi.....	122
6.4.4.3. Katranın sütun kromatoğrafisi eluatlarının elementel analizi.....	124
6.4.5. Piroliz katranının simule edilmiş distilasyonu.....	125
7. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	132
8. KAYNAKLAR.....	138
ÖZGEÇMİŞ	149

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

3.1. Biyokütleden enerji eldesi.....	23
3.2. Bitkilerin işlenmesinde gerekli temel işlemler.....	35
3.3. Biyokütleden elde edilen ürünler.....	36
3.4. Biyokimyasal parçalama ile metan gazı eldesi.....	37
3.5. Petrol ve alkolden etilen eldesinin karşılaştırılması.....	38
3.6. Biyokütlenin ısı dönüşümü.....	40
3.7. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel akış diyagramı.....	40
3.8. Biyokütleden elde edilen başlıca kimyasal maddeler ve uygulanan yöntemler.....	66
3.9. Etanol kökenli organik maddeler.....	67
3.10. Bitkisel kökenli kimyasal maddeler ve petrol ürünleri arasındaki ilişki....	67
3.11. Farklı hidrokarbon kaynaklarına ait H/C oranları.....	69
5.1. Piroliz deney düzeneği.....	90
5.2. Fraksiyonlama işleminde kullanılan deney düzeneği.....	95
6.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimi.....	99
6.2. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimi.....	100
6.3. Farklı ısıtma hızlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümünün değişimi.....	101
6.4. Farklı ısıtma hızlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürün verimi değişimi.....	102
6.5. Farklı ısıtma hızlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak oluşan su ve gaz ürün veriminin değişimi.....	102

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sekil

Sayfa

6.6. Farklı partikül boyutlarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	104
6.7. Farklı partikül boyutlarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	105
6.8. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	109
6.9. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	109
6.10. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri...	110
6.11. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri...	110
6.12. Farklı partikül boyutlarında, sürükleyici gaz akış hızlarına bağlı olarak oluşan su veriminin değişimi.....	112
6.13. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarından partikül boyutuna bağlı olarak oluşan su veriminin değişimi.....	112
6.14. Farklı partikül boyutlarında, sürükleyici gaz akış hızına bağlı olarak gaz ürün veriminin değişimi.....	114
6.15. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında partikül boyutuna bağlı olarak gaz ürün veriminin değişimi.....	114
6.16. Farklı partikül boyutlarında, sürükleyici gaz akış hızına bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi.....	115
6.17. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında, partikül boyutuna bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi.....	115
6.18. Deney süresince retort sıcaklığının değişimine bağlı olarak gaz ürün akış hızı.....	117
6.19. Deney süresince retort sıcaklığının değişimine bağlı olarak gaz ürün akış hızı.....	117
6.20. Normal ortam ve sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen katranın IR spekturumları.....	118
6.21. Normal ortam pirolizinden elde edilen katranın NMR'ı	120
6.22. Sürükleyici gaz ortamı pirolizinden elde edilen katranın NMR'ı.....	120

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sekil

Sayfa

6.23. n-Pentan eluatının IR spektrumu.....	123
6.24. Toluen eluatının IR spekturumu.....	123
6.25. Eter eluatının IR spekturumu.....	124
6.26. n-pentan eluatının dizel yakıtı ile simüle edilmiş (benzetimli) distilasyon eğrileri.....	125
6.27. n-Pentan eluatının gaz kromatogramı.....	126
6.28. Piroliz katranının simüle edilmiş distilasyonu.....	129
6.29. Piroliz katranının distillenme yüzdesi ile sıcaklık arasındaki ilişki.....	130



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya birincil enerji kaynaklarının üretiminin yıllara göre değişimi.....	6
2.2. Dünya birincil enerji kaynaklarının tüketiminin yıllara göre değişimi.....	6
2.3. Nüfusu 300.000'den fazla olan bir şehirdeki çöplerin analizi.....	21
3.1. ABD'de 1971 ve 1980 yıllarında ortaya çıkan organik atıkların dönüşümü ile sentetik yakıtların miktarı.....	25
3.2. ABD'de 2000'li yıllarda enerji üretimi için yılda bulunabilen biyokütle kaynaklarının tahminleri.....	26
3.3. 1983 Yılında Avrupa Ekonomik Topluluğu ülkelerinde hayvansal atıkların toplam miktarı ve net enerji verimi.....	27
3.4. Dünyada başlıca tarımsal ürünlere atık miktarları.....	28
3.5. Türkiye 1989 yılı itibarıyla orman potansiyeli.....	29
3.6. Enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri.....	30
3.7. Tezek ve bitki atıkları üretim tahminleri.....	30
3.8. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları.....	31
3.9. 1987 yılı üretim değerlerine göre çeşitli bitkisel ürünlerden elde edilebilecek organik atıkların yaş ve kuru temele göre miktarları.....	31
3.10. Çeşitli tarımsal maddelerden elde edilebilecek alkol miktarı.....	32
3.11. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri.....	34
3.12. Farklı maddelerin piroliz ürünlerinin % verimleri.....	52
3.13. Pamuk selülozunun 280 °C yapılan pirolizinde ürün dağılımlarına tuzların etkisi.....	53
3.14. Sıcaklığın fonksiyonu olarak selülozun pirolizi.....	55
3.15. Katı ürün verimine piroliz sıcaklığının etkisi.....	55

TABLÖLER DİZİNİ (Devam)

Tablo

Sayfa

3.16. 450 °C ayar sıcaklığında 0.4 cm çapındaki odun katı ürün verimlerine ön ısıtmanın etkisi.....	56
3.17. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları	68
4.1. Ayçiçeği ekim alanları ve elde edilen ürün miktarları.....	75
4.2. 1980-1981 yılları arasında Dünya, yağlı tohum, yağ ve küspe üretimi.....	76
4.3. Dünya'da yağlı tohumlardan elde edilen küspe miktarının yıllara göre değişimi.....	77
4.4. Ülkemizdeki ayçiçek yağ tesislerinin türü ve sayısı.....	78
4.5. Ayçiçek pres küspesinin bileşimi.....	79
4.6. Ekstraksiyon küspesinin bileşimi.....	79
4.7. Yağ bitkilerinin işlenmesinde ton başına elde edilen yağ ve küspe miktarları.....	80
4.8. Yağlı tohumlardan elde edilebilecek küspe miktarlarının yıllara göre değişimi.....	81
4.9. Yağlı tohum küspelerinin ihracatı.....	83
6.1. Ayçiçek pres küspesinin elementel analiz sonuçları.....	96
6.2. Ayçiçek pres küspesi analiz sonuçları (% ağırlık olarak).....	97
6.3. Ayçiçek sapı ,pres küspesi,ekstraksiyon küspesi,piroliz katranı ve katı ürünün ısı değerleri.....	97
6.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan piroliz deney sonuçları.....	98
6.5. Farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan piroliz deney sonuçları.....	99
6.6. Farklı partikül boyutlarında yapılan piroliz deney sonuçları.....	103
6.7. Farklı partikül boyutlarında yapılan piroliz deney sonuçları.....	104
6.8. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları.....	107
6.9. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları.....	107
6.10 Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları.....	108
6.11. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları.....	108

TABLÖLAR DİZİNİ (Devam)

Tablo

Sayfa

6.12. Normal ortam piroliz katranının elementel ve termogravimetrik analizi.....	119
6.13. Sürükleyici gaz ortam pirolizi katranının elementel ve termogravimetrik analizi.....	119
6.14. Piroliz katranının ¹ HNMR spekturum sonuçları.....	121
6.15. Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (n-pentan, toluen, eter, metanol).....	122
6.16. n-Pentan eluatının elementel analizi ve molar gösterimi.....	127
6.17. Toluene eluatının elementel analizi ve molar gösterimi.....	127
6.18. Eter eluatının elementel analizi ve molar gösterimi.....	128
6.19. Metanol eluatının elementel analizi ve molar gösterimi.....	128
6.20. Piroliz katranı distilasyonunun dört ayrı sıcaklık aralıklarındaki hacim yüzdeleri.....	128

ÖZET

Dünyada genellikle birincil enerji kaynakları olan petrol, doğalgaz ve kömürün hızla tükenmesi, buna karşılık insanın ve geliştirdiği endüstrinin artan gereksinimlerine paralel olarak enerji sorunu insanlığın gündeminde kalmakta ve bu nedenle, yeni enerji kaynakları bulabilmek için araştırmalar büyük bir hızla sürdürülmektedir.

Birincil enerji kaynakları açısından şanslı bir konumda olmayan ülkemizde de alternatif enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar sınırlı düzeyde olsa da sürdürülmektedir. Bu araştırmaların en önemlilerinden biri olan biyokütleden sentetik yakıt üretimi bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, alternatif enerji kaynağı olarak incelenen, ayçiçek yağ endüstrisi yan ürünü pres küspesinin sentetik yakıt üretimi amacıyla değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemlerinin ilk aşaması normal piroliz ortamında (statik) yapılmış ve piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve partikül boyutu gibi piroliz değişkenlerinin, piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır.

Piroliz çalışmalarının ikinci aşamasında ise, sürükleyici gaz akımı (N_2), altında yapılmıştır. Bu grup çalışmada ise, piroliz değişkenleri olarak partikül boyutu ve sürükleyici gaz akım hızları incelenmiştir. Böylece ayçiçek pres küspesi pirolizinde en uygun koşullar araştırılmıştır.

Çalışmada elde edilen sıvı ürünün (katran) IR, ^1H NMR spekturumları alınmış, termogravimetrik ve elementel analizleri gerçekleştirilmiş, kalorifik değeri belirlenmiştir. Ayrıca katran distilasyon ile fraksiyonlarına ayrılmış, fraksiyonların günümüzde yaygın kullanımı olan petrol türevlerinden kerosen ve dizel yakıtla benzetimli distilasyon eğrileri karşılaştırılmıştır. Ayrıca katran sütun kromatografisinde dört farklı fraksiyona ayrılmış, fraksiyonların IR spekturumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konmuştur.

SUMMARY

SYNTHETIC FUEL PRODUCTION FROM BY PRODUCT OF THE SUNFLOWER OIL INDUSTRY VIA PYROLYSIS

Devolopping technology and industry requires more energy but as known that the energy resources in the world are very limited. Therefore, the energy nowadays is becoming more and more important.

In the next century, primary energy resources, petroleum, natural gas and coal may exhaust so there are some plans on haw to meet energy needs. In this area, scientific investigations are carried out with increasing speed all over the world.

Turkey is one of the energy-dependent country. We can not produce satisfactory amount of primary energy resources thus, we have started to import crude petroleum since 1961, coal since 1973 and natural gas since 1987.

We should use energy resources in our country in the optimum way and search for new and renewable energy resources such as sun-energy, wind-energy, jeothermal, biomass and hydrolic energy. Bio mass is of more importance in our country. Turkey has a large of agri cultual and animal biomass resources.

Agricultural waste of our country is equal to 9.5 megaton petroleum which is the second biggest amount in OECD countries.

The energy obtained from biomass energy resources is equal to 17.2 megaton petroleum in terms of 1984 statistics data. As a result, we should develop new suit able processes to produce biomass energy. The researches in the world are already being carried out to produce new and renewable energy from biomass. Especially, USA is

thinking of producing the energy in 11-15 % from biomass in the next century.

Liquid and gas fuels have been produced from biomass by using pyrolysis process in the world. Biomass resources are generally agricultural, animal and industrial wastes. Liquid product obtained from biomass is equal to petroleum. To obtain liquid product from biomass is more economic compared to its other usages.

The lack of the sources of petroleum and the good quality solid fossil fuels in Turkey have prompted us to seek other renewable sources of liquid hydrocarbons. By products and wastes of food industry can be considered as biomass and alternative renewable source for hydrocarbon production.

In this work, a method to obtain liquid fuels from sunflower's oil cake as a new and renewable energy source by retorting in a Heinze retort at various conditions was demonstrated. The liquid products were characterized by several spectroscopic and chromatographic methods and compared with the currently utilized transport fossil fuels.

In this study, the investigations of sunflower's oil cake were carried out in two steps. In the first step, humidity, volatile material, total ash, ash undissolved in HCl, crude protein, crude cellulose amounts, elemental analysis and calorific value of the sample were determined.

In the second step, pyrolysis experiments were carried out under normal pyrolysis atmosphere and sweeping gas (nitrogen) atmosphere. The experimental set up used in this study is a Heinze type retort. Retort was inserted in a special furnace. Pyrolysis device was connected to related places. The voltage was adjusted to the required value. It was operated with 30 gr. sample for sunflower's oil cake. In all the experimental runs the retort was started at room temperature. The system was left for 30 min. at the pyrolysis temperature and a 7 °C/min, 30 °C/min heating rates were used for experiments. The flow rate of gas being produced and nitrogen flow rate were measured at some intervals during this process.

The study conducted under normal pyrolysis atmosphere, was undertaken with 0.425-1.8mm particle size at 300,400,450,520,700 and 900 °C pyrolysis temperatures employing low heating rate of 7 °C/min and high heating rate of 30 °C/min in order to investigate the effect of pyrolysis temperature on pyrolysis yields. Of the experiments

carried out between 300-900 °C, the one at 400-450 °C pyrolysis temperature and particularly with low heating rate of 7 °C /min showed 38 % tar yield with high heating rate 30 °C/min, tar yield was found 34-35 % at all pyrolysis temperatures. However, the gas yield of 16-17 % obtained at low heating rate 7 °C/min increased to the level of 24-25 %. As a result, it was shown that the pyrolysis process of sunflower's oil cake was almost completed at 400-450 °C and tar yield was obtained in the highest level with low heating rate. By using these results, in order to establish the effect of raw material particle size on normal atmosphere pyrolysis, four different particle groups of $0.425 < D_p$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$ and $1.8 < D_p$ mm were chosen and investigated with low (7 °C/min) and high (30 °C/min) heating rates at 450 °C, set point.

As expected at low heating rate the gas yields decreased to 18-20 % and the tar yield increased to 36.8-37 % due to decreasing particle sizes. On the other hand, with high heating rates tar and gas yield reached to 33-34 % and 24-25 %, respectively.

In addition, under normal pyrolysis atmosphere, the particle size of 0.425-1.8 mm 7 °C/min heating rate and 450 °C pyrolysis temperature were found to be effective.

In investigations carried out under sweeping gas atmosphere, 7 °C/min heating rate and 450 °C pyrolysis temperature were used with four different particle size at 50, 100, 200, 400 and 600 cm³/min sweeping gas (N₂) flow rates.

The effect of sweeping gas flow rate and particle size on pyrolysis yields particularly on tar yields were investigated.

The nitrogen gas used as a carrier gas in experiments, increased tar yields for each particle size particularly with 100 cm³/min flow rate.

The experiments, carried out under sweeping gas showed that to obtain higher tar yields with increasing gas flow rates was not possible due to the reactor geometry in which the sweeping gas was fed under the fixed bed.

By the measurement of the flow rate of gas leaving the system, it was observed that most of the volatile components went out of the system between 300-350 °C. Above these temperatures particularly up to 500 °C it was shown that the tar yield increased.

In addition, under sweeping gas atmosphere, the particle size of 0.425-1.8mm, 7°C/min heating rate and 450 °C pyrolysis temperature were found to be effective. On the other hand, the use of sweeping gas particularly at 100 cm³/min flow rate, seems to be very suitable for increasing the tar yield at the pyrolysis of the sunflower's oil cake.

During this study, tar produced under normal atmosphere and the sweeping gas atmosphere was characterized by using spectral and chromatographic methods in order to compare with the other liquid fuels.

Humidity, fixcarbon, volatile material, ash and C,H,N,O elemental analysis of the tar produced under both conditions were determined by using elemental and T.G.A. methods. The elemental analysis and calorific value results of tar produced under normal atmosphere and nitrogen gas atmosphere were found to be very similar.

The H/C ratio of tar is about 1.6, which showed that these is a big similarity with the petroleum and shale oil petroleum whose H/C ratio are 1.5-1.9.

IR and ¹Hnmr spectra of the tar were taken to determine the functional groups. Comparing the nitrogen and normal atmospheric pyrolysis products showed that both had nearly the same amount of n-pentane solubles. However, the distribution of the lower fractions had differences.

In the latter stages of the study, tars were fractionated into aliphatics, aromatics, and polars by eluding them with n-pentane, toluene, ether and methanol using column chromatography. In some of the studies the products were characterized.

To further assess the compatibility of the oil with currently utilized transport fuels, simulated distillation curves of the pyrolysis oil were obtained. Fractions boiling at 140-240 °C and 240-350 °C were compared with kerosene and diesel fuel. The simulated distillation curves showed that the whole 140-240 °C fraction was very similar to kerosene and the 240-350 °C fraction was similar to diesel fuel.

As a conclusion, an excellent agreement between the fraction of pyrolysis oil and common fuels can easily be seen.

In addition, comparison of the H/C ratios of pyrolysis oil with those for conventional fuels indicated that the H/C ratio for the oil obtained from biomass was

in between the H/C rations showed that the energy content of the oil is very close to that of petroleum.

As the everall conclusion of this study the structure of the resultant oil is very similar to natural crude oil. Therefore, there is a great potential for Turkey to exploit these reserves as possible syntetic petroleum sources. The findings of laboratory scale studies should be applied to pilot and industriel scale as soon as possible.



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, bilindiği gibi, üzerinde yaşadığımız dünyada yaşantının vazgeçilmez bir parçasını oluşturmakta ve yaşam için gerekli tüm ihtiyaçlar enerji sayesinde canlılara sunulabilmektedir.

Gelişen ve değişen dünyada, insanın ortak gereksinimleri ve beklentileri, buna koşut olarak, teknoloji ve endüstrinin gelişmesi enerji gereksinimini giderek arttırmış, buna karşın enerji kaynaklarının sınırlı olması ise *enerji sorununu* sürekli olarak tüm insanlığın gündeminde tutmuştur. Önümüzdeki yüzyılda petrol, doğal gaz, kömür gibi birincil enerji kaynaklarının tükenmesi karşısında, enerji ihtiyacının nasıl karşılanacağı şimdiden düşünülmekte ve bu konudaki bilimsel araştırmalar, dünyanın her yerinde giderek artan bir hızla sürdürülmektedir.

Ülkemiz de enerji yönünden önemli ölçüde dışa bağımlı ülkeler arasında yer almaktadır. Söz konusu birincil enerji kaynaklarının ülkemiz tüketimini karşılayamaması nedeniyle, ham petrol 1961 yılından itibaren, taşkömürü 1973 yılından itibaren, doğal gaz da 1987 yılından itibaren ithal edilmektedir.

Ülkemizin *taşkömürü* şansının Zonguldak havzası ile sınırlı olduğu ancak, linyit ve daha genç kömürlerin oluşabilmesi için gerekli ortamı sağlayan havzalar konumunda çok geniş bir alana sahip olduğu bilinmektedir.

Bu nedenle ülkemiz, kömürle ilgili geleceğini daha çok *liniyit* ve onun daha genç olan kömürleri ile yeraltı zenginlikleri üzerine kurmalıdır. Türkiye'nin 2050-2060 yıllarına kadar linyit açısından sıkıntı duymayacağı öngörülmektedir. Ancak düşük kaliteli bu linyitlerin kullanımının yarattığı çevre kirliliği *enerji sorununun* diğer bir boyutu olarak ortaya çıkmaktadır.

Ülkemizin birincil enerji kaynaklarında doğal gaz açısından da önemli bir rezerve sahip olmadığı anlaşılmıştır. Türkiye'de ispatlanan doğal gaz rezervi, 37 milyar m³ olup, bunun ancak 18-19 milyar m³'ü üretilebilir rezervdir. Böylece, ülkemizin doğal gaz kullanımının hemen hemen tümü yurt dışından ithal yoluyla sağlanmaktadır.

Birincil enerji kaynaklarından olan petrol, üretimi, taşınması ve kullanılmasındaki kolaylıklar nedeniyle, 20. yüzyılda hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi olarak, sınırlı rezervlerine karşın tüm dünyada büyük bir hızla tüketilmektedir. Petrol 3000 den fazla kullanım alanıyla insanoğlunun günlük yaşamında vazgeçilmez bir yer tutmaktadır.

Bugün dünyada esas olarak yakıt hammaddesi olarak kullanılan petrol, dünyadaki birincil enerji kaynakları kullanımının yüzde 39'unu oluşturmaktadır. Türkiye'de bu oran son yıllarda yüzde 43'tür. Ancak petrol açısından Türkiye'nin elindeki ulusal kaynaklar ne yazık ki çok büyük değildir. Petrol rezervleri, son iki yılda yeni sahalar bulunmasına rağmen, halen toplam talebin ancak yüzde 10'unu karşılayabilmektedir. Türkiye, bu nedenle yılda 20 milyon tonun üzerinde ithalat yapmak zorunda kalmakta ve ithal edilen mallar içinde en fazla döviz ödenen kalemi *petrol* oluşturmaktadır.

Ülkemizdeki temel enerji kaynaklarının kullanımının bu durumu karşısında enerji gereksinimini karşılamada, bu enerji kaynaklarının optimum kullanımının yanında bir seçenek de, tüm dünyada olduğu gibi yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak görülmektedir. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları dendiğinde akla "güneş, rüzgâr, jeotermal, biyokütle ve hidrolik" enerji kaynakları gelmektedir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının tükenmez oluşu, çevre kirliliği yaratmaması, taşıma sorunu olmaması, kaynakların sonsuz olması gibi bir çok avantajları vardır. Günümüze kadar çeşitli nedenlerle bu kaynaklar yaygın olarak kullanılmamaktadır, ancak yakın gelecekte yaygın kullanımı da kaçınılmaz görülmektedir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde *Biyokütle*'nin ülkemiz için özel bir önemi vardır. Türkiye, bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları açısından zengin bir potansiyele sahiptir. Ülkemiz, tarımsal ürün atıkları 9,5 megaton petrol eşdeğeri olarak OECD ülkeleri arasında IV. sırada, atıklardan geri kazanılabilir enerji potansiyeli açısından ise 5,4 megaton petrol eşdeğeri ile II. sırada yer almaktadır. Ülkemizin içinde bulunduğu bu durum, uygun prosesler geliştirilerek biyokütlenin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi alanında yapılan çalışmaların önemini daha da artırmaktadır. Kaldı ki dünyada da yapılmakta olan enerji planlamalarında biyokütleden yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak yararlanılması düşünülmektedir. Özellikle A.B.D de 2000 li yıllarda planlanan enerji tüketiminin %11-15'ini yenilenebilir biyokütle enerjisinden sağlanabileceği beklenmektedir.

Günümüzde biyokütle, uygulanan çeşitli dönüşüm süreçlerine fiziksel, kimyasal, biyolojik bağlı olmak üzere çok farklı şekillerde enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir.

Ancak bunların yanında, biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilebilme yöntemlerinden biri de ısı süreçleri içinde yer alan ve son yıllarda dünyada üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı *piroliz* yöntemidir. Dünya'da yapılan çeşitli çalışmalarda, biyokütleye uygulanan piroliz süreçleri ile sıvı ve gaz yakıt üretilmekte ve bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstriyel atıklar enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Özellikle, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün ham petrol eşdeğeri olması, biyokütlenin diğer kullanım alanlarının yanında bir üstünlük sağlamaktadır.

Biyokütle pirolizi üzerine günümüze kadar yapılan çalışmalar genelde laboratuvar düzeyinde sürdürülmekte ve sonuçların değerlendirilmesiyle uygun piroliz koşulları ve daha etkili retort tasarımları araştırılmaktadır. Bu nedenle biyokütle pirolizi üzerine bu alanda bilgi birikimi sağlayacak sistemli çalışmalara büyük ölçüde gereksimin vardır. Ancak bu konuda ülkemizde yapılan çalışmaların son derece sınırlı sayıda olması düşündürücüdür.

Yapılan çalışmada, ülkemizdeki bu genel enerji sorunu karşısında, yeni ve

yenilenebilir enerji kaynağı, biyokütle adayı ve ülkemizde oldukça büyük bir potansiyele sahip bulunan ayçiçek yağ endüstrisi yan ürünü pres küspesinin, Heinze retordunda değişik piroliz şartlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiş, diğer petrol ürünü sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılarak enerji ve sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Yapılan piroliz çalışmaları , normal piroliz ortamı (statik) ve sürükleyici gaz ortamı olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Normal piroliz ortamında, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve parçacık boyutu parametre olarak seçilmiştir.

Piroliz deneyleri, ilk aşama olan normal piroliz ortamında, öncelikle, 0.425-1.8 mm parçacık boyut aralığındaki numunede, 300, 400, 450, 520, 700, 900 °C pirolizi sıcaklığında, düşük ısıtma hızı (7°C/dk) ve yüksek ısıtma hızı (30°C/dk) olmak üzere iki ayrı ısıtma hızında yürütülmüş, daha sonra, 450 °C piroliz sıcaklığı olarak sabit tutulup yine her iki ısıtma hızında, $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$, $D_p > 1.8$ olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama olan sürükleyici gaz(N_2) ortamındaki çalışmalar ise, piroliz sıcaklığı 450 °C ve ısıtma hızı (7 °C/dk) olarak sabit tutulmuş ve $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$, $D_p > 1.8$ mm parçacık boyutundaki numunelere 50, 100, 200, 400, 600 cm^3/dk olmak üzere beş farklı sürükleyici gaz akım hızında yürütülmüş ve en uygun piroliz koşulları ve reaktör tipi araştırılmıştır.

Çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin ^1H NMR ve IR spektrumları alınmış elementel ve termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiş ve günümüzde yaygın olarak kullanılan kerosen ve dizel ile benzetimli distilasyonları karşılaştırılmıştır. Ayrıca sıvı ürün sütun kromatografisinde alkanlar, aromatikler, esterler ve polarlar olarak fraksiyonlanmış, yine bu fraksiyonların elementel analizleri yapılarak molar gösterimleri ortaya konmuş, IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

ENERJİ SORUNU

Bu bölümde, dünyanın hızla artan nüfusu karşısındaki enerji sorunundan ve bu çerçevede kullanımı oldukça yaygın olan katı yakıtların çevreye etkileri belirtilerek alternatif enerji kaynakları anlatılacaktır.

2.1. Dünyada Enerji Kaynaklarının Üretimi ve Tüketimi

Enerji, yıllardır ülkelerin gündeminde ilk sıralarda yer almakta ve ekonomik gelişmelerde etkinliğini korumaktadır. Önümüzdeki yüzyılda birincil enerji kaynaklarının tükenmesi karşısında enerjinin öneminin daha da artacağı beklenmektedir. Sosyo-ekonomik yaşamın sağlıklı biçimde sürdürülebilmesi ve geliştirilmesi için, gerekli enerjinin sağlanması ve kullanılmasına yönelik, güvenilir, enerji ekonomisi yönünden verimli, çevre ile uyumlu enerji alt yapısının oluşturulabilmesi gereklidir.

Dünyanın genel olarak sahip olduğu enerji potansiyeli 250 Q TEP ($Q=25 \times 10^6$ TPE) civarında olup petrol 134 Q, Gaz 35 Q, Kömür 80 Q oranlarında dağılmıştır.

Dünyanın yıllık enerji tüketim artışı %5 civarındadır. Dünyanın yıllık ortalama nüfus artış oranı ise % 2.2 dir. %5 yıllık tüketim artışı her 14 yıllık dönemde enerji talebini ikiye katlamaktadır.

Dünyanın enerji tüketimi %5 artışla devam ettiğinde, tüm ispatlanmış enerji kaynakları 38 yıl, bilinen tüm konvansiyonel enerji rezervleri 51 yıl sonra tamamen tükenecektir. Genel anlamda, dünyanın sosyal ve ekonomik etkinlikleri için gerekli enerji dengesini oluşturan birincil enerji kaynaklarının üretimi Tablo 2.1'de ve tüketimi ise Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Dünya birincil enerji kaynaklarının üretiminin yıllara göre değişimi
(Enerji istatistikleri, 1990)

Kaynak	Yıllar				
	1970	1975	1980	1985	1987
Kömür (milyon ton/yıl)	2138	2361	2728	3161	3334
Linyit (milyon ton/yıl)	854	924	1042	1202	1239
Ham Petrol (milyon metrik ton/yıl)	2271	2650	2979	2654	2787
Doğal gaz (milyar m ³ /yıl)	985	1189	1382	1576	1709
Elektrik enerjisi ¹² x10 ¹² kwh/yıl (termik, hidrolik, nükleer,jeotermal)	4956	6519	8247	9747	10467

Tablo 2.2. Dünya birincil enerji kaynaklarının tüketiminin yıllara göre değişimi
(Enerji istatistikleri, 1990)

Kaynak	Yıllar				
	1970	1975	1980	1985	1987
Kömür (milyon ton/yıl)	2148	2340	2705	3169	3125
Linyit (milyon ton/yıl)	854	922	1042	1199	1233
Ham Petrol (milyon metrik ton/yıl)	2268	2649	2990	2741	2837
Doğal gaz (milyar m ³ /yıl)	972	1232	1377	1580	1711
Elektrik enerjisi kwh/kışı (termik, hidrolik, nükleer,jeotermal)	1355	1626	1851	2009	2085

Dünya nüfus artışına paralel olarak enerji tüketimi de artmaktadır.Yapılan tahminlere göre dünya nüfusu yüzyılın sonunda yaklaşık yedi milyara ulaşacaktır. Enerji tüketimindeki artış ise sosyo-ekonomik kalkınmadaki gelişmeyi de beraberinde getirecektir. Enerji altyapısında meydana gelebilecek aksaklık (petrol krizi gibi)

üretimi olumsuz yönde etkilemekle kalmayıp toplumsal yaşamı da olumsuz yönde etkileyecektir.

Birincil enerji kaynaklarından olan petrol üretimi, taşınması ve kullanımındaki kolaylıklar nedeniyle, 20 yüzyılda hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi olarak kısıtlı rezervlerine rağmen büyük bir hızla tüketilmektedir. Petrol 3000'den fazla kullanım alanıyla insanoğlunun günlük yaşamında vazgeçilmez bir yer tutmaktadır. Petrol ürünlerinin büyük bir kısmı güç santrallerinde, endüstride, ısınmada ve ulaşım sektöründe sıvı yakıt olarak kullanılmaktadır. Günümüzde organik madde üretiminin %95'inin petrol ve doğal gaz kökenli olduğu ve 1987 üretim/tüketim seviyesine göre petrol rezervlerinin yaklaşık 41 yıl, doğal gaz rezervlerinin ise 58 yıl sonra tamamen tükeneceği tahmin edilmektedir (Aybar, 1990).

Son yıllarda bütün çabalara karşın petrol bulma hızında büyük bir azalma olmuş ve dünya rezervini etkileyecek büyük kaynaklar bulunamamıştır. Yeryüzünde artık kolay bulunabilir büyük petrol rezervlerinin olmaması nedeniyle, denizlerden petrol çıkarılması son derece güç ve pahalı bir yöntem olmasına rağmen, mevcut rezervlerin %24'ünün denizlerde bulunması petrol aramalarını denizlere kaydırmıştır.

Günümüzde fiyat artışı 1973 petrol krizinden sonra yavaşlamış olmasına rağmen her an yeni bir fiyat artışı olası görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı dünyanın dikkati, kullanımı oldukça yaygın, petrole göre daha ucuz ve rezervi daha fazla olan kömüre yönelmiştir. Üretim/tüketim hızı 1987 yılı verilerine göre dünya taşkömürü rezervi 320 yıl, linyit ve yarı bitümler rezervi ise 420 yıl daha dünya talebini karşılayabilecek düzeydedir (Aybar, 1990).

2.2 Ülkemizde Enerji Kaynaklarının Üretimi ve Tüketimi

Türkiye yıllardır batı avrupa ülkelerinin sanayi üretim seviyesine çıkabilmek için uğraş vermektedir. Bu uğraşların en önemli darboğazlarından birisi de enerji açığıdır. Üretim ve tüketim seviyesindeki artışlar mevcut enerji açığının daha uzun yıllar süreceğini göstermektedir. Bu sonuca şu anda, doğal gaz ve mevcut elektrik tüketimimizin avrupanın onda biri kadar olduğu gerçeğini düşünerek varabiliriz.

Üretim ve tüketim arasındaki fark, petrol, kömür ve doğal gaz ithali şeklinde ülkenin ödeme açığının en ağırlıklı kalemleri olmaya devam edecektir. Tüm bu nedenlerle enerji sorununu çözmeye elden geldiğince yerli kaynaklara dayandırmak zorunlu görülmektedir.

Ülkemizde, petrol eşdeğeri olarak 1989'da 27.7 milyon ton olan enerji üretimi 2000 yılında 51 milyon tona, 2010 yılında 77 milyon tona yükseleceği öngörülmektedir. 1989 yılında 52.3 milyon ton olan enerji tüketiminin 2000 yılında 110.5 milyon ton, 2010 yılında ise 202.4 milyon ton petrol eşdeğerine ulaşacağı düşünülmektedir. Halen %53 olan yerli üretim karşılama oranı, 2000 yılında %46, 2010 yılında %39'a düşecektir. Bütün bu değerlerden ülkemizin büyük bir enerji sorunu olduğu göstermektedir. (Enerji Kongresi, 1990).

2.3. Katı Yakıt Kullanımının Çevreye Etkisi

Bol ve ucuz enerji sağlanması endüstrileşmenin, refah düzeyi yüksek toplumlar oluşturmalarının temel koşullarından biridir. Ancak, içinde bulunduğumuz teknoloji çağında, enerji kullanımının yararları yanında çevre yönünden maliyeti çok yüksek olmuştur. Bu maliyet özellikle hava, toprak ve su kirliliği, radyoaktif kirlenmenin oluşturduğu sağlık riski, doğanın bozulması veya yok edilmesi gibi sorunları içermektedir (Enerji Kongresi 1990).

Hatalı çevre yönetimi ve doğadan kısa vadeli amaçlarla yararlanma, çevresel etkileri dikkate almayan teknoloji seçimleri, biosferde oldukça önemli kirlenmelere yol açmıştır. Özellikle kentsel alanlarda hava kirliliğinin başlıca nedenlerini, konutlardaki ısıtma amaçlı tüketilen yakıtların atık ürünleri, taşıtlardan çıkan eksoz gazları ve endüstriyel gazlar oluşturmaktadır.

Dünya çapında çevre kirlenmesi nedeniyle ekonominin uğradığı zarar sağlığa yönelik tehlikeler göz önüne alınmasa da, 30 milyar doları aşmaktadır (Türkiye çevre sorunları vakfı, 1986).

Dünya enerji tüketiminin, 1988 yılı enerji kaynaklarına göre dağılımı, %33 petrol, %26 kömür, %17 doğal gaz, %6 hidrolik, %5 nükleer ve %13 biyogaz enerjisi şeklindedir. Bu verilerden dünya enerji tüketiminin %75'inin fosil enerji kaynakları ile karşılandığı görülmektedir (Kıcıman, 1990).

Çağımızda endüstrinin gelişimi ve insanların sosyal yaşam gereçleri, enerji ve çevre sorununu birlikte getirmiştir. 1950'lerle petrole dayalı endüstri hızla gelişmiş, 1973'e kadar petrol fiyatlarının sabit kalması, sanayii petrole bağımlı hale getirmiştir. 1973'den sonra petrol üretimi sürekli artmış ve fosil yakıtların kısa sürede tükenebileceği gerçeği, yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve bu kaynaklardan etkin yakıt üretiminin geliştirilme gerçeğini ortaya koymuştur.

İyi kalite fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve öncelikle kullanılması nedeniyle, dünya enerji dengesindeki payları gittikçe azalmakta, düşük kalite fosil yakıtlar, dünya enerji dengesinin oluşturulmasında ön plana çıkmaktadır.

Düşük kalite fosil yakıtların enerji üretiminde kullanılması yakma sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Yakma sistemlerinin neden olduğu çevre kirliliği, yakılan yakıt miktarına, yakıt türlerine, yakıt ve yakma sistemi özelliklerine, sistemlerin işletme biçimleri ile topoğrafik ve meteorolojik koşullara bağlıdır.

Hava kirliliğine neden olan gaz ve katı partiküller atmosferdeki subuharı, yağmur ve rüzgarın etkisiyle çökeltilerek doğal suların ve toprağın da kirlenmesine katkıda bulunmaktadır. Bu kirlenme, mevcut bitki örtüsü ve mikroorganizmalara kadar uzayan geniş bir alanda insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yapmaktadır. Fosil yakıtlar ile çalışan termik santrallerde meydana gelen küllerin depolanması sorununun yanında, içerdiği zararlı bileşenlerin yağmur sularıyla toprağa sızması sorununun da beraberinde getirmektedir. Termik ve nükleer santrallerdeki ısı kirlenmesine ek olarak, kömürün doğrudan ve dolaylı olarak yakılması sonucu atmosferde karbondioksit, karbonmonoksit, azot oksitleri, metan, su, klorofloro karbonlar ve benzeri eser gazların oluşturduğu sera etkisi, iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Sadece karbondioksitin 2050 yıllarına doğru iki kat artışı ile dünya yüzey sıcaklığının 1,5-4°C arasında artabileceği ve bu artışın kış aylarında özellikle

kutuplara yakın bölgelerde etkin olabileceği, buzulların erimesiyle deniz seviyesinde 24-140 cm'lik bir yükselme olacağı araştırmalarla ortaya konmuştur. Bu durum bir çok ülkede kıyı kentlerini ve tarımsal alanları sular altında bırakabilecek ve deniz ekosistemlerinde olumsuz etkileri oluşturabilecektir.

Katı yakıt kullanımından doğan diğer bir sorun da asit yağmurlarıdır. Asit yağmurları kükürt ve azot içeriği fazla olan düşük kaliteli katı yakıtların yakılması sonucu çıkan SO_2 ve NO_x gazlarının doğal şartlarda sülfürik ve nitrik asitlere dönüşmesiyle oluşmaktadır. Asit yağmurlarının gerek bölgesel gerekse sınırlar ötesi taşınımıyla canlılara, toprak ve su kaynaklarına zarar vermektedir (Akalın, 1990).

Sonuç olarak, petrol yerine kullanılan düşük kaliteli katı yakıtların yol açtığı birçok olumsuz etkiler yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını gündeme getirmiştir. Kısa vadede fosil kökenli katı yakıt kullanımı tüm sorunlarına rağmen ekonomik görünse de rezervlerinin sınırlı olması, yenilenebilir enerji kaynakları üzerindeki araştırmaları arttırmaktadır.

2.4. Alternatif Enerji Kaynakları

Enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan birincil enerji kaynaklarının tükenme tehlikesi, insanoğlunu öncelikle; eldeki kaynakları daha dikkatli kullanıp, bu kaynaklardan maksimum verimi sağlayabilecek prosesler geliştirmeye, ayrıca bilinen birincil enerji kaynaklarının (linyit, taşkömürü, petrol, doğal gaz, ...vb.) yerini alabilecek yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yöneltmektedir.

Alternatif enerji kaynaklarının üretiminde ve kullanımı sırasında çevreyi daha az kirletmeleri, yenilenebilir olmaları en önemli özellikleridir. Başlıca alternatif enerji kaynakları, özellikleri ve kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.

Güneş; kütlenin enerjiye çevrildiği ve saniyede milyonlarca ton mertebesinde enerjinin üretildiği sonsuz enerji kaynağıdır. Her yıl dünya atmosferinden yaklaşık 700×10^{12} MWh'lik güneş enerjisi geçmektedir. Mevcut güneş enerjisinin çok küçük

bir kısmının dünyaya ulaştığı bilinmektedir. Bu değerin çok küçük olmasına rağmen 1978 yılı itibariyle dünya enerji tüketiminin yaklaşık 2000 katına eşit olduğu bilinmektedir. Güneş enerjisi, günümüz teknolojisiyle çok kısıtlı alanlarda kullanılmaktadır. Bu alanların en önemlileri genel ısıtma, soğutma ve elektrik üretimidir. Güneş enerjisi ile ilgili üretilecek yeni ve gelişmiş teknolojiler bu kullanım alanlarını çok daha yaygınlaştıracaktır. Özellikle güneş enerjisinin yakıt ve elektrik enerjisi yerine kullanılması, depolanma sorununun çözülmesiyle gerçekleşebilecektir. Gelecekte, temiz yakıt olarak tanımlanan hidrojen enerjisinin bir kaynağının da güneş olması planlanmaktadır. Görülen odur ki, güneşin alternatif enerji kaynağı olarak yaygın şekillerde kullanımı ileriki yıllarda mümkün olacaktır (Kirk-Othmer, 1980).

Ülkemiz konumu itibariyle güneş enerjisinden etkin şekilde faydalanabilecek iklim kuşağında bulunmaktadır. Mevcut güneş enerjisi potansiyeli 87,5 milyar TEP'dur. Bu potansiyelin ısı üretimine elverişli kısmı 26,25 milyon TEP, elektrik üretimine elverişli kısmı ise 8,75 milyon TEP'dur (Aybar, 1990).

Rüzgar enerjisi; çok küçük basınç farkları altında hareket eden hava kitlesinden meydana gelmektedir. Dünya çok büyük bir rüzgar gücü potansiyeline sahiptir, güneşin atmosferi farklı derecelerde ısıtması rüzgar enerjisinin önemli bir sebebi olmakta ve devamlılığını sağlamaktadır. Rüzgar enerjisinin eskiden beri su pompalamada, tahıl ürünlerinin öğütülmesinde, kesme ve sıkıştırma işlemlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Rüzgar enerjisi sistemlerinin ana çalışma prensibi; rüzgarın türbin kanatlarını çevirmesiyle elde edilen mekanik enerjinin diğer enerji sistemlerine çevrilmesinden ibarettir. Rüzgar enerjisi, mevcut enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, ekonomik olmamasına rağmen diğer fosil kökenli enerji kaynaklarının tükenilebilirliği karşısında önem taşımaktadır, özellikle çevre sorunlarına yol açmaması önümüzdeki yıllarda alternatif enerji kaynağı olarak ön plana çıkacağını göstermektedir (Kirk-Othmer, 1980).

Jeotermal enerji; yer kabuğunun işletilebilir derinliklerinde olağan dışı birikmiş olan ısıнын yeryüzüne doğrudan doğruya sıcak su yada buhar şeklinde çıkmasıyla meydana gelir. Ucuz ve temiz enerji kaynağı olan jeotermal enerjiden sıcaklığına göre çeşitli kullanım sahalarında yararlanılmaktadır. Jeotermal enerji, seraların ve binaların

ısıtılmasında, elektrik üretiminde, kurutmada, tuz, kuru karbondioksit gibi endüstriyel üretimlerde kullanılmaktadır (Babayiğit, 1985).

Jeotermal enerji açısından ülkemiz, 4500 MW'lık elektrik enerjisi potansiyeline ve 31.100 MW'lık ısı amaçlı kullanıma elverişli enerji potansiyeline sahiptir (Aybar, 1990).

Hidrolik enerji; mevcut akarsu kaynaklarının bir türbin vasıtasıyla enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ile elde edilen ve dünya elektrik üretiminin yaklaşık %21'ini karşılayan alternatif enerji kaynağıdır. Günümüzde en yaygın kullanılan yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı hidrolik enerjidir. Kullanım değeri dünya enerji tüketiminin yaklaşık %2,5'una eşdeğerdir (Kirk-Othmer, 1980).

Coğrafi ve topoğrafik koşullar açısından büyük bir hidrolik enerji üretim şansına sahip olan ülkemiz 1990 yılı itibari ile 216 milyar kwh/yıl hidrolik enerji üretimi ile mevcut kapasitesinin ancak yarısını kullanabilmektedir (Aybar, 1990).

Biyokütle enerjisi; yeşil bitkilerinin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanmaktadır.

Biyokütle enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar 1970'li yıllardan sonra hızlı bir şekilde artmaktadır. 1988 yılında Kanada'da 5 yıllık yenilenebilir enerji kaynakları gelişim programında 380 milyon dolarlık yatırım planlanmıştır. Biyokütleden yakıt üretimi alanlarında 1981 yılında ABD'de 118,9 milyon dolar yatırım yapılmıştır. Yatırım projelerinde odunun gazlaştırılması ve yanma sistemleri, tarımsal biyokütle kaynaklarından enerji üretimi, metanol yakıtlarının dizel motorlarında kullanılması gibi konular bulunmaktadır. Benzer şekilde Brezilya'da şekerkamışından etanol üretilmesi ve biyokütleden enerji üretim olanakları konuları da araştırılmaktadır. Diğer birçok ülkelerde de biyokütle enerjisi üretimiyle ilgili laboratuvar ve pilot ölçekte araştırmalar sürdürülmektedir.

Genel olarak biyokütle, kolay elde edilebilen bir enerji kaynağıdır. Özellikle enerji kaynaklarının kıt ve tarımın ağırlık taşıdığı ülkelerde önem kazanmaktadır. Biyokütle kaynağı olarak tarımsal atıkların, özellikle bitkisel üretimde elde edilen yan ürünlerin kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Ebeling and Jenkins, 1983; Jenkins and Sumner, 1986; Pınar ve Erkmen, 1986; Segal, 1984).

Enerji üretimi amacıyla kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstriyel atıklar olarak üç grupta toplamak mümkündür.

Bitkisel kaynaklar; orman kaynaklı biyokütle enerjisi, yakacak odun, dallar, kökler, ağaç kabuğu, kütük gibi atıklar ve inceltilmiş materyalleri kapsayan tüm ağaçları içermektedir. Kereste fabrikasının atıkları da bu enerjide yararlanılabilecek bir kaynaktır.

Endüstriyel bitkilerin üretiminden elde edilen tarımsal atıklar büyük potansiyel oluşturmaktadır. Atıklardan enerji üretim çalışmaları 1965'den beri devam etmektedir. 1975'lerden sonra organik madde içeren atıkların uygun ve temiz yakıtla dönüştürülmesi üzerinde laboratuvar çalışmaları pilot işletmelerde uygulanmış ve daha sonra büyük işletmelerin kurulmasına geçilmiştir. Bu işletmelerden lignoselülozik yapıdaki katı atıklardan sulu ortamda ham petrole benzer sıvı yakıt üretiminde yaygın şekilde kullanılmaktadır(Appel et al.,1975).

Esas yapıları haloselüloz ve ligninden oluşan odun, odunsu ve otsu bitkilere lignoselülozik maddeler adı verilmektedir.

En önemli alternatif enerji kaynaklarından biri olarak gösterilen lignoselülozik maddelerden optimum yararlanabilme amacıyla yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu amaçla, buğday sapından metan gazı üretimi (Fischer, et al., 1983), domates ve şeftali gıda sanayi atıklarının metan gazına dönüştürülmesi (Hills and Roberts, 1982), tahıl tozlarının subuharı ile gazlaştırılması (Howeland, et al., 1982), odundan fermentasyonla alkole dönüştürülebilecek şekerlerin üretimi (Antonoplis, et al., 1983), odunun hidro pirolizle sıvılaştırılması (Beckman and Boocock, 1983), odundan sıvı yakıt eldesi (Eager and Pepper, 1983; Eager, et al., 1982), odunun

flash pirolizi (Scott and Piskorz, 1982), tahıl sapı gübre karışımlarının metana dönüştürülmesi (Hashimoto, 1983) gibi çalışmalar yapılmıştır.

Lignoselülozik maddelerin birincil enerji kaynaklarıyla rekabet edebilecek yakıtlara dönüştürülmesi çalışmaları yanısıra bu kaynaklardan farklı amaçlarda kullanılabilecek kimyasal hammadde üretimi üzerinde de araştırmalar yapılmaktadır (Eager, et al., 1983).

Dünya yüzeyinin yaklaşık olarak üçte biri orman alanlarıyla kaplıdır, ılıman iklimin hakim olduğu ormanlardan elde edilen ürünler yaklaşık olarak 9-28 ton/hm²yıl, tropikal iklimin hakim olduğu ormanlardan elde edilen ürünler ise yılda 20-50 ton/hm²' dir. Bu verimler 20-50 yıl gibi uzun zaman sürelerinde elde edilebilmektedir (Nichiporovich, 1967).

Orman ürünleri ile çok geniş araştırmalar yapılmıştır. Özellikle *Eucalyptus* ağacı (sıtma ağacı) ile ilgili yapılan çalışmalar, orman ürünlerinin biyokütle kaynağına olan katkılarına ışık tutmaktadır (Klass, 1978). Çok hızlı büyüyen bir ağaç türü olan *Eucalyptus* ağacının 700'ün üstünde türü olduğu bilinmekte ve Avustralya'ya özgü bir ağaç türüdür. Yaklaşık yedi yılda kesime uygun hale gelen *Eucalyptus* ağacı enerji üretiminde en önemli biyokütle kaynağını oluşturmaktadır. Bazı Güney Amerika ülkelerinde *Eucalyptus* ağaçları odun kömürü ve yakıt kaynağı olarak yaygın şekilde değerlendirilmektedir.

A.B.D'de elde edilen odunun yaklaşık olarak hacmen 1/3'ü kullanılamamaktadır. 1968 yılında 55.10⁶ ton odun üretiminde 25.10⁶ ton orman atıkları oluşmuştur. Odun atıklarının miktarı odun ürünlerine talep miktarına bağlı olarak gelecek yıllarda atıkların miktarı artmaya devam edecektir. Orman atıklarının bir kısmı sıvı veya gaz yakıt bir kısmı da elektrik üretiminde hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir. 1973 yılında orman atıkları ve kereste fabrikaları atıklarının miktarı 80 milyon ton/yıl değerindedir (Cliff, 1973).

Yapılan bir çalışmada, metan gibi gaz yakıtların üretiminde yapraklarını döken

ağaçların iğne yapraklı ağaçlara göre daha verimli oldukları gözlenmiştir (Solar SNG, 1975). Bu ağaçlar ABD'nde enerji ormanları için yetiştirilmekte olup kuru biyokütle temelinde 18-22 ton/hm²yıl olarak verime sahiptirler.

Enerji ormanlarının geliştirilmesi ile ilgili teknoloji hala araştırma-geliştirme aşamasında olup söz konusu enerji kaynağının ticari hale getirilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji ormanlarının geliştirilmesinde en önemli kriterler, iklim şartları ve uygun arazi olmaktadır. Enerji ormanlarından elde edilecek odunun maliyeti yetiştirme, geliştirme, ulaşım maliyetleri kadar büyüme hızına da bağlı bulunmaktadır.

Özel olarak biyokütle kaynağı elde etmek amacıyla yetiştirilebilen ormanlar kısa sürede yenilenebilir olmasından dolayı tercih edilmektedir. Bu amaçla yaygın olarak pamuk odunu(cotton wood), kızıl ağaç ve kavak gibi hızlı büyüyen ağaçlar yetiştirilmektedir. Bu ağaç türleri 2-5 yıl arasında 3-6 metre yüksekliğe ulaşmakta ve daha sonra kesilerek yakıt olarak kullanılmaktadır. Kesilen ağaçların kökleri hızlı şekilde filizlenerek büyümektedir. Enerji amaçlı orman ürünleri üretiminde gübreleme, sulama ve hasat işlemleri fazla miktarda enerji kullanmaksızın birim alan başına fazla miktarda biyokütle elde edilmesini sağlamaktadır.

Orman atıklarının yapısında başlıca selülozik ve lignoselülozik bileşenler bulunur. C,H,O moleküler yapıda başlıca bileşenleri oluşturur. Genelde karbon ağırlıkça yaklaşık % 50'sini, oksijen %'40, azot % 5'i dir. Orman atıkları yaklaşık olarak kuru temelde 18610 kJ/kg ısı değeri, kül içerikleri %1'den az kabuklarda ise %2-10 arasında değişmektedir. Yongalama atıklarının yaklaşık 1 3.10¹⁵ kJ/yıl enerji eşdeğerine sahiptir(Samir, et.al.,1981).

Biyokütle kaynaklarının büyük bir kısmını da yeşil bitkiler oluşturmaktadır. Tarımsal ürünler buğday, pirinç, mısır, şeker kamışı, *Sorghum* (süpürge darısı), darı, arpa ve yulaf ürünlerinin artıkları hayvan yemi olarak değerlendirilirken son yıllarda bu kaynaklardan enerji üretim yönünde çalışmalara yönelinmiştir.

Tarımsal atıklardan yakıt eldesinde biyokimyasal yöntemler (biyogaz üretimi,

etanol üretimi) ve termokimyasal yöntemler (piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma) olmak üzere iki genel yöntem uygulanmaktadır.

Bu yöntemlerle elde edilen katı, sıvı ya da gaz yakıtlar pompa, elektrik jeneratörleri, ocak, fırın ve taşıt araçlarında diğer enerji kaynakları gibi kullanılabilirler (NAS, 1981).

A.B.D'de yıllık tarımsal ürün atıklarının miktarı kuru temelde yaklaşık 306-378 milyon ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. Ekonomik olarak atıklardan kuru temelde enerji üretiminde yıllık 90-243 milyon tonu değerlendirilebilmektedir. Tarımsal atıklar homojen bileşime sahip olması yanında diğer önemli özellikleri partikül boyutu, nem ve yığın yoğunluğudur. Kalorifik değeri 11500-18600 kJ/kg arasında değişmekte ve atıkların enerji içeriği $(1,5-4,0) \cdot 10^{15}$ kJ/yıl olarak tahmin edilmektedir. Nüfus artışına bağlı olarak daha fazla gıda üretimine ihtiyaç duyulması ve bilinen katı yakıtların fiyatlarının artması karşısında, tarımsal ürün atıkları gelecekte enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi önerilmektedir (Samir et.al., 1981).

Tarımsal ürün atıklarından farklı şekilde yararlanmada belirli kimyasal elementlerin içeriği (C,H,O,N) analizleri önemli olmaktadır. Bu analizlerden yanma özelliklerinin değerlendirilmesinde de yararlanılmaktadır. Farklı tarımsal atıklarda ortalama karbon %40-50, hidrojen %5-6 ve oksijen içeriği genelde sabit olup %40'ın altındadır. Organik maddedeki azot içeriği bir çok durumlarda %1'in altındadır. Kükürt içeriğinin de çok düşük değerlerde bulunması tarımsal ürün atıklarının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde avantaj sağlamaktadır (Hall and Overend, 1987).

Jenkins ve arkadaşlarının birim alandan kuru ağırlık olarak elde edilen sap miktarı diğer ürünlere göre daha fazla olan çeltikle yaptıkları bir çalışmada 0,404 dekarlık alandan 2,9 ton çeltik sapı elde edildiğini ve diğer tarla bitkilerinin toplam atıklarının miktarının ise 7,2 milyon ton ve bunun enerji değerinin ise 19,2 milyon varil petrole eşdeğer olduğu gösterilmiştir. (Jenkins, et al., 1981).

Tarımsal ürün atıkları, pirinç samanı, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları, pamuk atıkları, mısır koçanı, arpa, buğday, yulaf, çeltik sapları gibi atıkları içermektedir.

Türkiye tahıl üretiminde dünyada tahıl üreticisi ülkeler arasında 9'uncu sırada yer almaktadır. Tahıl sapının ısı değeri iyi kalitede kömürün ısı değeri yaklaşığ yarısına eşdeğerdur. Üretilen her bir kilogram buğdaya karşılık elde edilen buğday sapı verimi 1,5-4 kg arasında değişmektedir. Buğday saplarının enerji değeri $9,2 \times 10^{10}$ kWh'a eşdeğerdur. Bu enerji değeri Türkiye'nin yılda tükettiğı toplam enerjinin üç katı kadardır. Enerji yönünden büyük ölçüde dışa bağımlı olan ülkemiz için lignoselülozik kaynaklarının yeterince değerdendirilmesinin önemi bir kat daha artmaktadır(Gül ve diğerleri, 1985).

Bitkisel ürünlerden enerji eldesinde şeker kamışı küspesi (*Bagasse*) nin buhar ve elektrik üretiminde değerdendirilmesi bir örnek olarak verilebilir. Ancak mevcut olan diğer bitkisel kaynaklardan enerji elde edilmesi imkanı olmasına rağmen henüz bitkisel kaynaklardan enerji eldesi çalışmaları yeterince gelişmemektedir. Birkaç yıllık bitkiler sentetik yakıtlara dönüşümünde hammadde kaynağı olarak önerilmektedir. Bu çeşit bitkilerin ılıman iklimlerde yetiştirilmesi tercih edilmekte, yağmur ve sıcaklığa bağılı olarak hızlı şekilde büyümektedir. Bu bitkiler genellikle yılda birden fazla hasat edilebilirler. Hasat edildikten sonra çabucak filizlenerek tekrar büyümekte olup, kuru hasat verimleri 18-24 ton/hm²yıl olarak hesaplanmıştır. Bu bitkilerin enerji ekinleri üretiminde değerdendirilebileceğı önerilmektedir (Solar SNG, 1975).

Şeker kamışı gıda ve yakıt hammaddesi olup, endüstriyel ve biyokütle kaynağı olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu bitki hızlı bir şekilde büyümekte ve ayrıca yüksek bir hasat verimine de sahiptir. Şeker kamışından şeker ekstraksiyonundan sonra geriye kalan selülozlu artık yakıt olarak değerdendirilmekte ve elde edilen etanol benzin ile birlikte yakıt olarak kullanılmaktadır. Şeker kamışının içerdığı organik maddenin yarısını şeker ve kalanını selülozik yapı oluşturmaktadır. Kuru halde kamış verimi 80-85 ton/hm²yıl'dır (Kirk-Othmer, 1983).

Şeker kamışı küspesi, kullanılan hammaddenin yaklaşık %30'una eşdeğerinde ortaya çıkmaktadır. A.B.D'de şeker kamışı küspesi 1.1 10⁶ kuru ton /yıl değerdinde, kalorifik değeri 18930 kJ/kg ve yıllık enerji eşdeğeri ise 4.54.10¹³ kJ/yıl olarak bulunmuştur. Şeker kamışı küspesi enerji üretiminde değerdendirilmektedir. Hawaide

elektrik üretiminin %50'si küspeden karşılandığı bildirilmektedir(Samri et.al.,1981).

Kıraç arazilerde yetişen bitkilerin sıvı yakıt üretiminde büyük potansiyele sahip olduğu literatürde belirtilmektedir(Laughlin and Hoffman, 1982).

Alternatif enerji kaynağı olarak halen dünyada yaygın olarak incelenen, kıraç arazilerde yabani olarak yetişen, besin ve endüstri bitkisi olarak değerlendirilemeyen *Euphorbia* bitkisinin yaklaşık 2000 türü bulunmaktadır. Bu türlerin hepsi terpenlerin suda yaklaşık %30'luk emülsiyonu olan ve petrol gibi parçalanarak yüksek oktanlı benzine dönüşebilen C₃₀ triterpenlerden oluşan lateks içermektedir. *Euphorbia*

hidrokarbonca zengin lateks içermesiyle sıvı yakıt üretiminde uygun bir potansiyel oluşturmaktadır. *Euphorbia*'dan ekstrakte edilen sıvı hidrokarbonlar, benzin ve benzer yakıtlara dönüştürülebilmektedir (Calvin, 1977; Calvin, 1979.Calvin, 1985; Pütün ve diğerleri, 1988).

Kıraç bölgelerde yetişen *E. lathyris* bitkisinin sıvı yakıt üretiminde toplam enerji değeri 48 MJ/ha/yıl, hidrokarbon ve etanol eşdeğeri olarak sırayla 26MJ, 22MJ dür. Biokütle verimi ise kuru temelde 25 ton/ha/yıl olarak tesbit edilmiştir. Bitki ayrıca enerji çiftliklerinde yetiştirilebilecek en uygun bitki olduğu önerilmektedir(Laughlin and Hoffman, 1982).

Calotropis procera, *Euphorbia lathyris*, *Grindelia comporum*, *Chrysothamnus paniculatus* bitkilerin biokütle verimleri sırayla 20, 14, 11, 7 ton/ha/yıl dır. *Pedilanthus tithymaloides* bitkisi 25,6 ton/ha/yıl, *Euphorbia antisiphilitica* bitkisinin kuru biokütle verimi 12,5 ton/ha/yıl değerinde olduğu tesbit edilmiştir(Bhatia, 1988).

Yüksek verime sahip olan kenaf (*Hibiscus canabinus*), ayçiçeği (*Helianthus annuus*, L) bitkileri yıllık olarak yetiştirilmekte ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak önerilmektedir. Bu bitkilerden kenaf hızlı büyümekte, yüksek verim ve selülozik yapıya sahip olduğundan kağıt üretiminde de hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kenaf 5-6 ay gibi kısa zaman süresi içinde sulama yapılmaksızın 4-5 metre yüksekliğe ulaşmakta ve 45 ton/hm²yıl gibi yüksek hasat verimine sahip olması enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Ayçiçeği bitkisi

de hızlı büyümesi, kuraklığa dayanıklı olması, hasatının kolay olması, 34 ton/hm²yıl gibi yüksek bir verime sahip olması açısından biyokütle enerji kaynağı adayı olarak ilk sıralarda yer almaktadır (Alich and Inman, 1974).

Bazı ülkelerde 1971 yılından sonra, dizel yakıt olarak ayçiçek yağının kullanılması amacı ile ayçiçek üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ayçiçek bitkisinin protein ve çeşitli hidrokarbon kaynağı olarak da değerlendirilmesi önerilmektedir(Adams and Seiler, 1984).

Capaifera, *Langdorfii*, *Simmondsia chimensis*, *Parthenium argentatum*, *Asclepias*, *Squash*, *Sunflower*, *Safflower* gibi diğer biyokütle kaynağı bitkilerden elde edilen yağlar doğrudan dizel motorlarında yakıt olarak da kullanılabilir (Calvin, 1979; Johnson and Heinman, 1980; Peterson, et al., 1980).

Yapılan bir çalışmada soğuk iklim bitkilerinden *Kentucky* ve *Bermuda* bitkisiyle ılıman iklim bitkisi olan *Coastal* bitkisinin anaerobik şartlarda bozundurulması metan üretiminde kullanılabileceği gösterilmiştir(Klass and Ghosh, 1979).Ormanlar ve kara esaslı bitkilerin dışında suda yaşayan bitkiler de biyokütle kaynağı olarak önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.*Phytoplankton*'ların dışındaki suda yaşayan biyokütle kaynakları, karada yaşayan biyokütle kaynaklarına göre organik madde verimlerinin yüksek olduğu bilinmektedir. Bu nedenle suda yaşayan biyokütle kaynaklarının enerji üretiminde verimli şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Chrorella ve *Scenedesmus* gibi tek hücreli su yosunları fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilirler. Yıllık üretim miktarı *Chrorella* bitkisinden 401 ton/hm²yıl olarak bulunmuştur (Retovsky, 1966). Su yosunlarının üretiminde gerekli besin maddeleri atık sulardan sağlanabilmektedir. Tek hücreli su yosunlarının çoğu temiz sularda da yetiştirilebilir. Yetiştirilen su yosunları çiftliklerinden enerji uygulamalarında sınırlı ölçülerde olsa da yararlanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarının fazla su içeriğine sahip olmaları enerji üretiminde kullanımlarını zorlaştırmaktadır.

Makroskopik çok hücreli su yosunlarının yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi üzerinde değişik çalışmalar yapılmaktadır. En önemli su yosunları *Macrocystis pyrifera*, kırmızı su yosunu (*Rhodophyta*) ve *Sargassum* olup sentetik yakıt üretiminde ve ayrıca kimyasal maddelerin üretiminde yenilenebilir enerji kaynakları olarak değerlendirilebilir (Klass and Ghosh, 1977).

Hayvansal atıkların, az gelişmiş ülkelerde katı yakıt olarak doğrudan kullanımları yaygındır. Hayvan atıklarının enerji amaçlı kullanımında, en verimli ve uygun yöntem "Biyogaz" üretimidir. Biyogaz çeşitli hayvan ve insan dışkıları ile tarımsal atıkların oksijensiz ortamda ve belli sıcaklıkta mikro organizmalarla parçalanması ve çürümesi sonucunda meydana gelmektedir. Yanıcı olan bu gazın esas bileşenini metan oluşturmaktadır. Mevcut teknolojik çalışmalar, biyogazın daha ekonomik üretimi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Şehir atıkları, çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek ve diğer kullanım maddelerinin atıklarından oluşmaktadır. Evsel katı atıklar, şehirlere, mevsimlere, hava koşullarına bağlı olarak değişik bileşimlerde olabilir. Çöplerin organik olan kısımları genelde kağıt ve kağıt ürünleri, yiyecek atıkları, plastik, tekstil ve odun atıkları oluşturur. Evsel atıkların üst ısı değeri 9,9-12,2 MJ/kg, kül içeriği %5,8-15,2 nem içeriği %12,6-32, ortalama yoğunluğu 96 kg/m³ değerinde bulunmaktadır.

Çoğu yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı atık içeren şehir çöpleri kuru temel üzerinden %80'e varan oranlarda organik madde içerir. Bu çöpler daha yüksek oranda oksijen ve nem içermesinin dışında bileşimce kömür cinsi yakıtlara benzer, çoğu kömürlerden daha düşük oranda kükürt ve kül içerir. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt ve kağıt ürünleri, %20'den fazlasını yiyecek atıkları, plastik, lastik, tekstil ve odun atıkları oluşturur. Nüfusu 300.000'den fazla olan bir şehirdeki çöplerin analizi Tablo 2.3'de görülmektedir.

Sanayi atıkları, işleme , paketleme, taşıma pazarlama ve diğer atıkları içerir. İşleme yöntemleri, işlenen maddelerin miktarı, çeşidi çok fazla değiştiğinden sanayi atıklarının bileşimleri birbirinden tamamen farklı olabilmektedir. Sanayi atıkları, seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton, plastik, tekstil atıkları gibi atıkları

içerir. Sanayi atıkları minimum %40 organik madde içerir. Yıllık sanayi atıklarından 60 milyon ton organik katı atık elde edilmektedir. 1980 yılında sanayi atıklarının miktarı 2 milyar ton üzerinde olacağı tahmin edilmiştir.

Belediye kanalizasyon atıkları organik katı maddeleri içerir. Atıklar filtre edilerek suyundan uzaklaştırılır. Katı atıklardaki organik maddeler, insan atıkları, kağıt ve gıda atıklarını içerir. Gates evsel atıklardaki organik maddelerin %50 karbonhidrat, %40 azotlu madde ve %10 yağ içerdiğini belirtmektedir(Gates, 1967).

Tablo 2.3 Nüfusu 300.000'den fazla olan bir şehirdeki çöplerin analizi (Tutkun ve Pehlivan, 1986)

Şehir çöpleri	% Bileşim	Sanayi atıkları	% Bileşim
Kağıt	45,6	Kağıt	42,7
Odun	3,0	Odun	7,3
Plastik	2,5	Plastik	12,6
Cam	6,2	Cam	3,0
Taş, kum	7,7	Taş, kum	5,1
Organik maddeler	22,6	Organik maddeler	3,3
Paçavra	4,5	Tekstil, paçavra	3,3
Kimyasal karakteristikleri		Seramikler	1,6
Nem	30,1	İnorganik mad.	0,2
Uçucu maddeler	34,7	Petrokimyasal mad.	0,2
Kül	35,2	Lastik	2,5
Isıl değeri	7600 kJ/kg	Yiyecek	5,0
		Ticari maddeler	4,1
		Diğerleri	4,4

BÖLÜM 3

BIYOKÜTLEDEN YENİLENEBİLİR ENERJİ ÜRETİMİ

Bu bölümde, öncelikle dünyada ve ülkemizdeki biyokütle potansiyeli hakkında genel bir bilgi verilecek, sonra biyokütleden sentetik yakıt üretimi için uygulanan dönüşüm süreçleri özetlenecek ve biyokütle ürünü yapay yakıtların diğer yakıt kaynaklarıyla karşılaştırılması yapılacaktır.

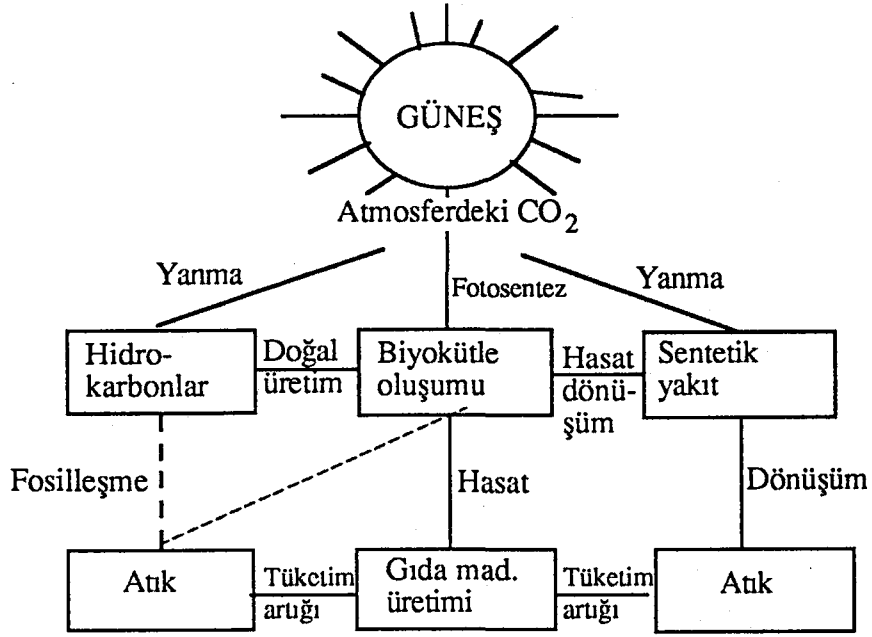
Yakın gelecekte enerji açığını kapatmak ve gittikçe büyüyen yakıt sorununa çözüm olabilecek alternatif enerji kaynaklarını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar gün geçtikçe hız kazanmaktadır. Elde edilen enerjinin az masrafla üretilmesi, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğal dengeyi bozmaması ve en önemlisi çevre kirliliğine neden olmaması istenmektedir. Bu özellikleri taşıması nedeni ile biyokütleden enerji üretimi ile ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır.

Dünya'da mevcut fosil yakıtların tükenmesi sonucu fosil olmayan karbon kaynaklarından yapay yakıt ve kimyasal madde eldesi için çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir. Tükenen fosil kaynakların yerine konabilecek kara ve suda yetişen bitkiler ve fotosentetik organizmaların tümü biyokütle olarak isimlendirilmektedir. Bitkilerin gerçekleştirdikleri fotosentez olayı sonucu oluşan biyokütleden hidrokarbon ve yapay yakıt eldesinin akım şeması Şekil 3.1'de görülmektedir.

Güneş ışığı ve karbondioksit ile gerçekleştirilen fotosentez sonucu oluşan biyokütleden, doğal üretimle hidrokarbon oluşabileceği gibi hasat edilen bitkiye uygulanan çeşitli dönüşümlerle yapay yakıt eldesi de olasıdır.

3.1. Biyokütle Potansiyeli

Enerji üretiminde kullanılacak biyokütle kaynakları, kaynağın kalitesine ve miktarına, mevsimlere göre bulunabilirliğine, teknik ve ekonomik kısıtlamalara, sosyal ve çevresel unsurlara bağlı olmaktadır.



Şekil 3.1. Biyokütleden enerji eldesi (Kirk-Othmer, 1980)

Biyokütle kaynakları bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstri kökenli olarak üç grupta toplanmaktadır. Bu noktadan hareketle her tür tarımsal, ormansal, hayvansal ve endüstriyel atıklar ve şehir çöplerinin biyokütle kaynağı olarak enerji üretiminde kullanılmaları mümkündür.

3.1.1. Dünyada biyokütle potansiyeli

Güneş enerjisinin küçük bir kesriyle yeryüzünde yılda 4434 Eton karbon verebilecek bitkisel kaynaklı organik maddelerin yetiştiği hesaplanmış ve bu karbonun yanmasıyla açığa çıkan 443 EJ enerjinin 2000 yılındaki dünya enerji gereksiniminin 100 katından daha fazla olabileceği tahmin edilmiştir. Bu maddelerin toplanma, taşıma sorunu ve düşük enerjili oluşu, sanayileşmiş toplumlarda enerji kaynağı olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Organik madde içeren tarımsal, endüstriyel ve evsel atıkların her yıl tonlarca üretildiği ülkelerde bu maddelerin etkin, temiz, ucuz enerji kaynağı olarak kullanımı gerekmektedir.

Yenilenebilir ve enerji kaynağı olarak bulunan biokütlenin dünyada yıllık üretiminin 10^{11} - 10^{12} ton arasında olduğu tahmin edilmektedir(Stout, 1983).

Dünya enerji tüketiminin %15'ni biokütleden sağlamaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde enerji tüketiminin yaklaşık %43'ü biokütleden sağlanmaktadır (Jones, 1989).

Dünyada yapılmakta olan enerji planlarında, biyokütleden yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak yararlanılması düşünülmektedir. Özellikle ABD'de 2000'li yıllarda planlanan enerji tüketiminin %11-15'inin yenilenebilir biyokütle enerjisinden sağlanabileceği beklenmektedir.

Biyokütle enerjisinin mevcut potansiyelini bitkisel, hayvansal atıklar, şehir çöpleri ve endüstriyel atıklar oluşturmaktadır. Bunlara ilave olarak gelecek yıllarda özel biyokütle kaynaklarının yetiştirilmesi de planlanmaktadır. Başta ABD olmak üzere dünyadaki biyokütle potansiyeli çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Meyers, 1983).

Biyokütle enerjisinin çeşitli atıklardan üretildiği ve bunların başlıcalarının kağıt fabrikalarında ortaya çıkan odun atıkları, kereste fabrikaları atıkları, evsel katı atıklar, şeker kamışı küspesi, tarımsal ürünlerin atıkları ve hayvansal atıkların olduğu bilinmektedir.

ABD'de 1971 ve 1980 yıllarında elde edilen organik atıkların dönüşümü ile sentetik yakıt üretim tahminleri Tablo 3.1'de görülmektedir. Tablo 3.1'de de görüleceği gibi 1971 yılında ABD'de bütün organik atıkların sentetik sıvı yakıtlara dönüşüm değeri, ABD'nin 1971 yılı sıvı yakıt tüketiminin yaklaşık %16'sına eşittir. Benzer şekilde gaz üretimi de 1971 yılı doğal gaz tüketiminin %27'sine eşittir. Artan organik atık miktarına bağlı olarak 1980 yılı tahminlerinde daha fazla sıvı yakıt ve sentetik doğal gaz potansiyelinin mevcut olduğu görülmektedir.

ABD'de 2000'li yıllarda enerji üretiminde toplam biyokütle potansiyelinin yaklaşık olarak 700 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. 2000'li yıllarda enerji üretimi için yılda bulunabilen biyokütle kaynaklarının tahminleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1 ABD'de 1971 ve 1980 yıllarında ortaya çıkan organik atıkların dönüşümü ile sentetik yakıtların miktarı (milyon ton/yıl) (Kirk-Othmer, 1980)

Kaynaklar	1971	1980
Tarımsal artıklar ve gıda artıkları	354	354
Hayvan artıkları	181	241
Şehir artıkları	117	201
Orman ve kereste artıklar	50	54
Çeşitli organik atıklar	45	54
Sanayi atıkları	40	45
Evsel katı atıklar	11	13
Toplam	798	962
Net sıvı yakıt potansiyeli (lt/yıl)	188×10^9	227×10^9
Net gaz yakıt potansiyeli (m^3 /yıl)	182×10^9	219×10^9

A.B.D'de hayvan atıklarının toplam miktarı farklı araştırmacılar tarafından 1.5 milyar ton ile 2 milyar ton/yıl arasında tahmin etmektedirler(Miner, 1971; Knapp,1970).

1983 yılında Avrupa Ekonomik Topluluğu ülkelerinde hayvansal atıkların toplam miktarı ve net enerji verimi Tablo 3.3'de verilmiştir. ABD'nin yıllık kuru hayvansal atıkları yaklaşık 175 milyon ton civarındadır (Miller and Mc Cormac, 1978). Gıda atıkları %70-90 su içermektedir. ABD'de gıda sanayii atıklarının 2000 yılında 17 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu atıklardan elde edilebilecek enerji ise $(0,03-0,06) \times 10^{15}$ Btu olacaktır. Hayvan gübreleri, şehir çöpleri ve tarımsal atıkların organik atık miktarları A.B.D'de 2 milyar ton/yıl değerinde bulunduğu tahmin edilmektedir (White and Plaskett, 1981).

Tablo 3.2. ABD'de 2000'li yıllarda enerji üretimi için yılda bulunabilen biyokütle kaynaklarının tahminleri (Pimental, 1983)

Biyokütle Kaynağı	Direkt yanmada net enerji potansiyeli (Qx10 ¹⁰ Btu)	Sıvı veya gaz yakıtlara net enerji dönüşümü (%)	Sıvı ve gaz yakıtlar için net enerji potansiyeli (Qx10 ¹⁰ Btu)	Toplam biyokütle (kuru milyon ton)	Kuru temele göre (ağırlıkça % nem)	Enerji dönüşümü için kuru biyokütle (milyon ton)	Bütüt enerji potansiyeli kuru temele(Qx10 ¹⁰ Btu)
Odun atıkları	1,00	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	200	50	100	1,7
Odun parçaları	0,50	10-45 (sıvı) 55-75 (gaz)	0,13-0,38 0,47-0,64	205	50	50	0,85
Orman geliştirmek için kesilen dallar	0,35	15-45 (sıvı) 55-75 (gaz)	0,09-0,27 0,33-0,45	70	50	35	0,60
Yakıt odun atıkları	0,55	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	55	50	55	0,94
Orman kesim atıkları	0,30	15-45 (sıvı) 55-75 (gaz)	0,08-0,23 0,28-0,38	310	50	30	0,51
Enerji ormanları	0,10	15-45 (sıvı) 50-70 (gaz)	0,02-0,06 0,08-0,11	10	50	8	0,17
Yem atıkları	0,77	3-33 (sıvı) 44-64 (gaz)	0,04-0,46 0,62-0,90	750	15	80	1,4
Hayvan atıkları	ihmal edilebilir	9-19 (biyogaz)	0,11-0,23	175	85	70	1,2
Yeşil bitki atıkları	ihmal edilebilir	35 (sıvı)	0,06-0,13	440	15	10-22	0,17-0,37
Şeker kamışı küspesi	0,03	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	4	50	4	0,06
Gıda sanayi atıkları	ihmal edilebilir	10-20 (biyogaz)	0,03-0,06	17	70-90	17	0,29
Sanayi atıkları	0,16-0,29	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	100-150	40-60	23-42	0,28-0,50
Evsel katı atıklar	0,45	20-45 (sıvı) 10-20 (biyogaz)	0,18-0,41 0,09-0,18	170-180	40-70	100	0,90
Kentsel sıvı atıklar	ihmal edilebilir	10-20 (biyogaz)	0,02-0,04	15	99	12	0,20
Su büküleri	ihmal edilebilir	7-13 (biyogaz)	0,004-0,03	20	70-95	3-13	0,05-0,22
Tahıl sapları	0,82	16-46 (sıvı) 56-76 (gaz)	0,22-0,64 0,79-1,06	600	50	80	1,4
Toplam	5,11-5,24		0,82-2,58 (sıvı) 2,82-4,08 (gaz)	3066-3126		677-718	10,72-11,31

Tablo 3.3. 1983 yılında Avrupa ekonomik topluluğu ülkelerinde hayvansal atıkların toplam miktarı ve net enerji verimleri (Pellizzi, 1985)

Ülke	Toplam Katı atık miktarı (ton/yıl)	Enerji verimi petrol esdeperi (ton/yıl)
Belçika Lüksemburg	2.240.000	213.000
Danimarka	2.141.000	215.000
Fransa	13.022.000	1.185.000
Almanya	9.993.000	735.000
Yunanistan	773.000	87.000
İrlanda	2.874.000	235.000
İtalya	8.300.000	783.000
Hollanda	3.585.000	363.000
İngiltere	7.970.000	740.000
Toplam	50.900.000	4.750.000

Dünyada başlıca tarımsal ürünlerin atık miktarları Tablo 3.4'de verilmiştir.

A.B.D'de tarımsal atıkların potansiyeli farklı araştırmacılar tarafından (355-809).10⁶ ton/yıl ve potansiyelin toplanabilir kısmı da (52-400) 10⁶ ton/yıl olarak tahmin edilmektedir(Wymon and Hinman, 1990).

ABD'de her yıl 150 milyon ton da sanayi atık potansiyeli olduğu tespit edilmiştir. Bu potansiyelin 20 milyon tonu gıda sanayi atıklarından 130 milyon tonu ise diğer sanayii (kağıt, odun, plastik, organik maddeler, tekstil-paçavra, petrokimya ve kauçuk) atıklarından oluşmaktadır (Anderson, 1977).

Lede ve arkadaşları (1980), tarafından Fransa'da da bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmış ve Fransa'daki odun atıkları potansiyelinin enerji eşdeğerinin toplam enerji tüketiminin yaklaşık %8'ine eşit olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 3.4.1983 yılında Dünyada başlıca tarımsal ürünlerin atık miktarları (1000 ton)
(Hall and Overend, 1987)

Urün	Toplam
Buğday	678.187
Pirinç	657.943
Arpa	205.962
Mısır	449.255
Çavdar	43.576
Yulaf	60.697
Darı	43.217
Hint darısı	100.377
Yerfıstığı	20.611
Kök ve yumru ürünleri	355.945
Yağlı tohumlar	181.629
Baklagiller	192.920
Şeker kamışı	131.008
Kakao	12.418
Toplam atık miktarı	3.133.745

Önemli bir biyokütle potansiyeline sahip olan ayçiçeği ise dünyada 15 milyon hektarlık bir alanda yetiştirilmektedir. Elde edilen yağlı tohum miktarı 21 milyon ton civarındadır. Başlıca üretici ülkeler SSCB, Arjantin, Fransa ve Macaristan'dır. Ortaya çıkan ayçiçek sap ve başlarının yıllık miktarı 42 milyon tondur. Isıl değeri 15,6 MJ/kg olan ayçiçek bitkisi atıklarının bileşimi ise %8 özütlenabilen madde, %14 lignin, %30 α selüloz, %31 hemi selüloz ve %0,14 kükürt şeklindedir (Martin, et al., 1987).

3.1.2. Türkiye'de biyokütle potansiyeli

Ülkemizde biyokütle kaynaklarının büyük potansiyelde olduğu bilinmektedir. 1984 yılı istatistiklerine göre kuru tarımsal atıklar, yaş tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, orman ürünleri, odun atıkları ve şehir çöpleri gibi atıklardan elde edilebilecek enerjinin 17,2 mega ton petrole eşdeğer olduğu hesaplanmıştır (Taşdemiroğlu, 1986).

Biyokütle kaynağı olan odun, ülke yüzölçümünün %11,8'ini ve ormanlık alanların %55,8'ini oluşturan 9,2 milyon hektar tutarındaki bozuk ve normal

baltalıklardan ayrıca koru ormanlarından kesilen ağaçlardan elde edilmektedir. Koru ve baltalık orman ürünü potansiyeli Tablo 3.5'de görülmektedir.

Tablo 3.5. Türkiye 1989 yılı itibariyle orman potansiyeli (1000m³) (Enerji istatistikleri, 1990)

İşletme şekli	Potansiyel	Yıllık ortalama artırım
Normal koru	758.732	20.792
Normal baltalık	83.008	4.813
Toplam	841.740	25.605
Bozuk koru	54.350	1.344
Bozuk baltalık	34.129	1.115
Toplam	88.479	2.459
Genel toplam	930.219	28.064

Ülkemizde üzerinde en çok durulan biyokütle kaynağı odunun eldesi gelecekte üretilmesi planlanan enerji ormanlarından sağlanacaktır. Son yapılan çalışmalarına göre ülkemizde 4 milyon hektar bozuk, 1 milyon hektar verimli olmak üzere toplam 5 milyon hektar enerji orman alanı mevcuttur. Enerji ormanlarından elde edilecek odun potansiyeli tahminleri Tablo 3.6'da görülmektedir.

Biyokütle kaynağı olarak odun, diğer yakıtlara kıyasla daha kısa zamanda yanma ve çabuk ısı verme özelliklerinin yanında kolay sağlanabilmesi ve fiyatının ucuz olması nedeniyle özellikle orman içi köylerde geniş şekilde kullanılmaktadır.

Enerji amacıyla bitki atıkları da değerlendirilebilmektedir. Ülkemizde çeşitli bitki atıkları üretim tahminleri Tablo 3.7'de, bazı tarla bitkilerinden elde edilebilecek enerji miktarları Tablo 3.8'de ve çeşitli bitkisel ürünlerden elde edilebilecek organik atıkların yaş ve kuru temele göre miktarları ise Tablo 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.6. Enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri (Aybar, 1990)

Yıllar	Enerji Ormanlarından Odun Üretimi (Bin ton)
1991	250
1993	1000
1995	4500
1997	8549
1999	8726
2000	8820
2005	9000
2010	10000

Tablo 3.7. Tezek ve bitki atıkları üretim tahminleri (Aybar, 1990)

Yıllar	Tezek (Bin ton)	Bitki artıkları (Bin ton)	Toplam (Bin ton)
1990	8.878	2.200	11.078
1995	8.189	2.493	10.682
2000	7.020	2.819	9.839
2005	6.098	2.918	9.016
2010	5.261	2.999	8.260

Tablo 3.8. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları (Jenkins, et al., 1981)

(1 Amerikan varili petrolün enerji eşdeğeri $6,09 \times 10^6$ kJ'dur)

Tarla Ürün Artığı	Bin ton (Kuru temel)	Enerji Üretimi	
		$\text{kJ} \times 10^{12}$	Milyon varil petrol eşdeğeri
Çeltik sapı	1.584	25,8	4,2
Buğday sapı	1.456	23,7	3,9
Arpa sapı	1.315	21,4	3,5
Mısır sapı	1.101	17,9	2,9
Sorghum sapı	397	6,5	1,1
Pamuk sapı	1.365	22,2	3,6
Toplam	7.218	117,5	19,2

Tablo 3.9. 1987 yılı üretim değerlerine göre çeşitli bitkisel ürünlerden elde edilebilecek organik atıkların yaş ve kuru temele göre miktarları (Alibaş ve Kudal, 1990)

Ürün cinsi	Ürün miktarı (ton /yıl)	Nem oranı (%)	Organik atık ürün oranı	Yaş temele göre org. atık mik.(ton /yıl)	Kuru temele göre organik atık mik. (ton /yıl)
Arpa	6.900.000	14	1,5	10.350.000	8.901.000
Yazlık ve kışlık buğday	18.900.000	14	1,5	28.350.000	24.381.000
Yulaf	325.000	14	2,0	650.000	559.000
Çavdar	380.000	14	1,5	570.000	490.000
Mısır	2.400.000	15,5	1,0	2.400.000	2.028.000
Soya	250.000	13	1,5	375.000	326.250
Şeker pancarı	12.717.000	84	0,4	5.086.800	813.888
Yağ bitkileri	2.343.000	14,5	0,59	1.382.370	1.181.926
Patates	4.000.000	77	0,176	704.000	161.920
Toplam				49.868.170	38.843.184

Tarım ve hayvancılığın önemli bir uğraşı alanı olduğu ülkemiz, hayvan atıkları açısından da zengin bir potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların %25-30'u gübre olarak, %20-25'i tezek yapımında değerlendirilmekte ve geri kalan kısmı ise kullanılmamaktadır. Hayvansal atık potansiyeli 1984 yılı istatistik değerlerine göre çeşitli hayvanlardan elde edilebilecek kuru temele göre 10.413.866 ton/yıl olarak tespit edilmiştir (Alibaş ve Kudal, 1990). Ayrıca yurdumuzda hayvan gübresinden her yıl 2,8-3,9 milyar m³ biyogaz elde edilmesi mümkündür. Bu değer 2-2,8 milyon ton taşkömürüne eşdeğer olmaktadır (Deniz, 1987).

Dünyada üzerinde önemle durulan ve ulaştırma sektöründe petrole alternatif biyokütle enerjisinin bir kaynağı da alkoldür. Alkol çeşitli tarımsal maddelerden üretilmektedir. Bazı maddelerden elde edilebilecek alkol miktarları Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. Çeşitli tarımsal maddelerden elde edilebilecek alkol miktarı (Pala, 1984)

Hammadde	Sakarin içeriği (%)	100 kg'dan elde edilecek alkol (lt)
Şeker pancarı	14-17	9-11
Şeker kamışı	10-12	7-8
Yaş meyvalar	10-16	5-9
Kuru meyvalar	40-60	26-36
Buğday	55-65	33-39
Arpa	55-65	33-39
Çavdar	55-65	33-39
Yulaf	45-55	27-33
Mısır	65-75	39-43
Süpürge darısı	65-70	35-38
Patates	16-22	10-12
selülozlu maddeler	41-60	18-33

Türkiyenin Orta, Güney ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yetiştirilmesi mümkün olan *Sorghum* alkol üretiminde en elverişli kaynak olarak görülmektedir. Bu bitki mısıra göre daha kurak alanlarda yetişmekte ve ürün verimi daha fazla olmaktadır. Yapılan bir araştırmada *Sorghum*'un 400-450 kg/dekar verimlilikte ikinci bir ürün olarak yetiştirilebileceği saptanmıştır.

Sorghum'un 100 kg'ından elde edilebilecek alkol miktarının 35-38 litre olduğu bilindiğine göre, bu teknolojinin geliştirilmesi halinde benzin sorununa önemli bir çözüm olabilecektir (Pala, 1984).

Biyokütle kaynakları olarak endüstriyel ve şehir atıklarından enerji eldesine ilişkin kapsamlı bir çalışma ülkemizde henüz yapılmamıştır. Ege Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü tarafından yapılan bir çalışmada İzmir belediyesinin alanları içerisinde günde 2.950 ton çöp ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Çöplerin ısı değeri yaz ayları ortalaması 2.356 kcal/kg, kış aylarında ise 1.761 kcal/kg değerindedir. Toplanan bu çöplerin yıllık enerji eşdeğeri yaz aylarında 361.000 ton, kış aylarında ise 271.000 ton taşkömürüne eşittir. Endüstriyel ve şehir atıkları ülke genelinde gözönüne alındığında büyük potansiyel oluşturmaktadır (Pala, 1984).

3.2. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıt elde etmek için farklı yöntemler uygulanabilir. Karada ve suda yaşayan biyokütle kaynaklarına uygulanabilecek çeşitli dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler Tablo 3.11'de özetlenmiştir.

Biyokütle ile ilgili çalışmaların güncelleşmesinin önemli nedeni, doğrudan özütleme ile elde edilen ve bazı kaynaklarca "Biocrude" olarak isimlendirilen özütün, lipitler, trigliseridler, vakslar, terpenler, fitosteroller ve diğer isopren bileşikleri içermesi ve bu karışımın katalitik parçalanma ile sıvı yakıta ve kimyasal hammaddelere dönüştürülebilmesidir (Mc Laughlin and Hoffman, 1982).

Tablo 3.11. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri (Kirk-Othmer, 1980)

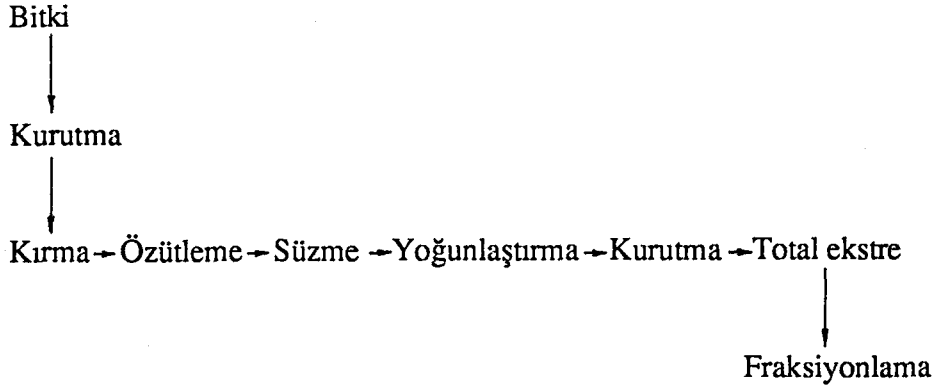
Biyokütle kaynağı	Dönüşüm Süreçleri	Enerji Cinsinden Ürünler	
Kara Kökenli	Ayrırma	Enerji	[Isıl Buhar Elektrik
Ağaçlar,	Yakma		
Bitkiler,	Piroliz		
Otlar.	Hidrojenleme		
Su Kökenli	Fermentasyon	Katı Yakıtlar	[Karbonca zengin madde, Yanabilir maddeler
Tek Hücreli	Biyofotoliz		
Yosunlar,	Kısmi Oksidasyon	Gaz Yakıtlar	[Metan Hidrojen Düşük Isıl değerli gazlar, Orta Isıl değerli gazlar, Hafif Hidrokarbonlar.
Çok Hücreli	Kimyasal Hidroliz		
Yosunlar,	Enzim Hidroliz		
Su Bitkileri.	Diğer Kimyasal Dönüşümler		
	Doğal Süreçler		
		Sıvı Yakıtlar	[Metanol, Etanol, Yüksek Hidrokarbonlar, Yağlar.

Yenilenebilir alternatif yakıt kaynağı olarak biyokütleyle uygulanabilecek dönüşüm süreçleri, fiziksel, biyolojik, biyokimyasal, ısı ve kimyasal olmak üzere dört ana grupta incelenebilir.

3.2.1. Fiziksel süreçler

Genel olarak bir bitkinin işlenmesinde gerekli temel işlemler Şekil 3.2'de

şematik olarak gösterildiği gibi boyut küçültme (kıрма, öğütme), özütleme, süzme, yoğunlaştırma (deriştirme) ve fraksiyonlamadır(Koçkar, 1989).



Şekil 3.2. Bitkilerin işlenmesinde gerekli temel işlemler

3.2.1.1. Kurutma

Kurutma işlemi,biyokütleden suyun uzaklaştırılması işlemi olarak tanımlanır. Biyokütlenin en ucuz kurutma yöntemi açık havada yapılanıdır. Ancak açık havada kurutma yeterli değilse, püskürtmeli kurutucular ve sıcak hava akımlı fırınlar gibi başka kurutucular da kullanılabilir.

3.2.1.2. Birikitleme

Biyokütlenin biriketlenerek katı yakıt halinde tüketime hazırlanmasıdır.

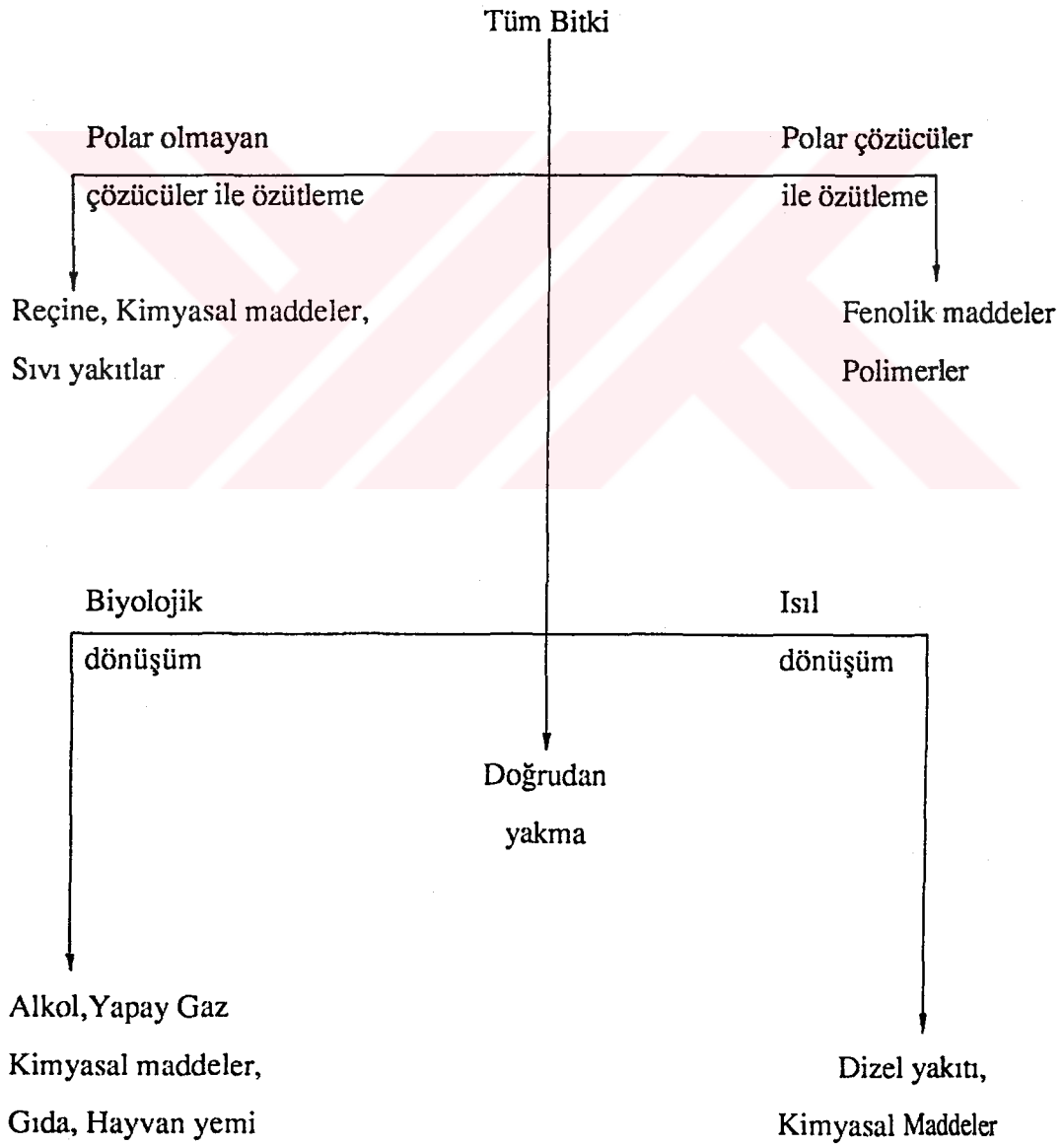
3.2.1.3. Parçacık boyutunun küçültülmesi

Parçacık boyutunun küçültülmesi biyokütlenin, doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak biriketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir. Biyokütlenin son parçacık boyutu, ona uygulanacak dönüşüm sürecine bağlıdır. Örneğin, termal gazlaştırma işlemlerinde parçacık boyutu sürecin oluşum hızını etkiler.

3.2.1.4. Özütleme-Ayırma

Biyokütle için ayırma süreçlerine, özütleme, damıtma, filtrasyon ve kristalizasyon işlemleri örnek verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücülerle, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücülerle polimerler fenolik maddeler kazanılabilir.

Özütleme işlemi artığı bitki küspesinden doğrudan yakmayla enerji elde edilmesinin yanısıra biyolojik ve ısı dönüşümüyle alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi, yapay gaz, ve benzerleri de elde edilebilir (Şekil 3.3).



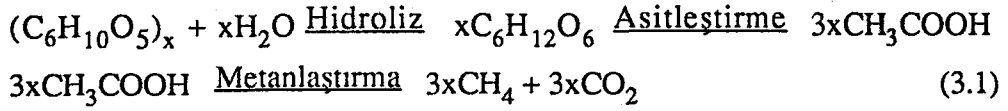
Şekil 3.3. Biyokütleden elde edilen ürünler (Hoffman, 1983)

3.2.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler

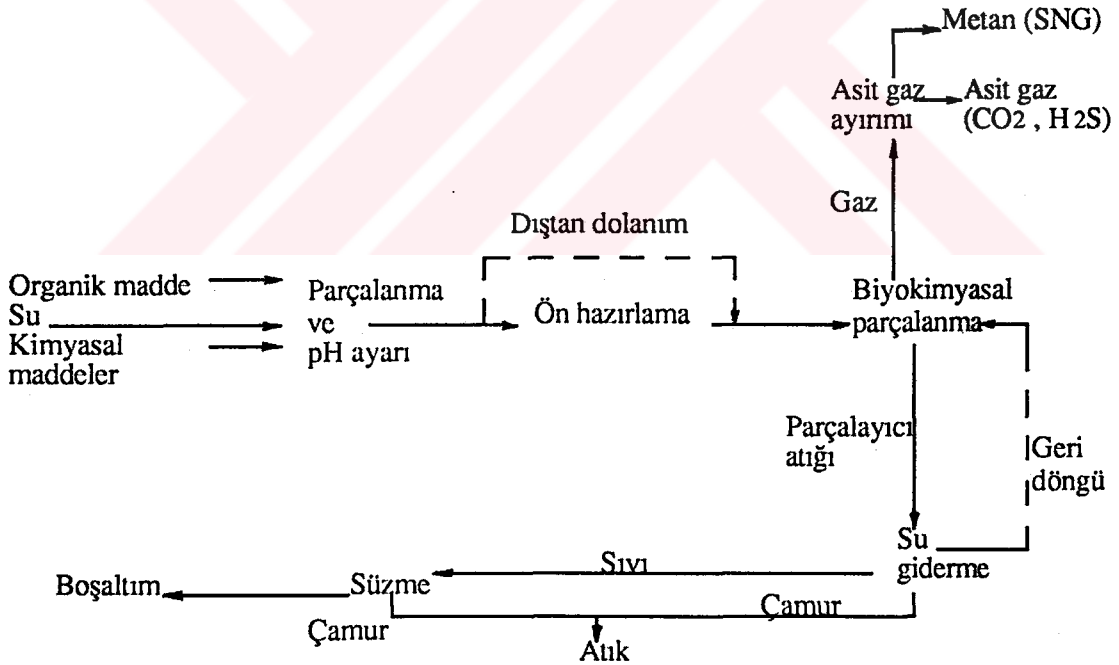
Bitkilere uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler, biyokimyasal parçalama, fermentasyonla alkol eldesi ve biyofotoliz başlıklarında incelenebilir.

3.2.2.1. Biyokimyasal parçalanma

Metan gazının, biyokütlenin sudaki bulamacında oksijensiz ortamda elde edildiği süreç, yıllardır kanalizasyonlarda biriken artıkların parçalanarak yakıt gazı üretilmesi için kullanılmaktadır.



Yukarıdaki tepkime ile oluşan metan gazının elde edildiği bir sürecin akım şeması Şekil 3.4'de görülmektedir (Kirk-Othmer, 1980).



Şekil 3.4. Biyokimyasal parçalama ile metan gazı eldesi (Kirk-Othmer, 1980)

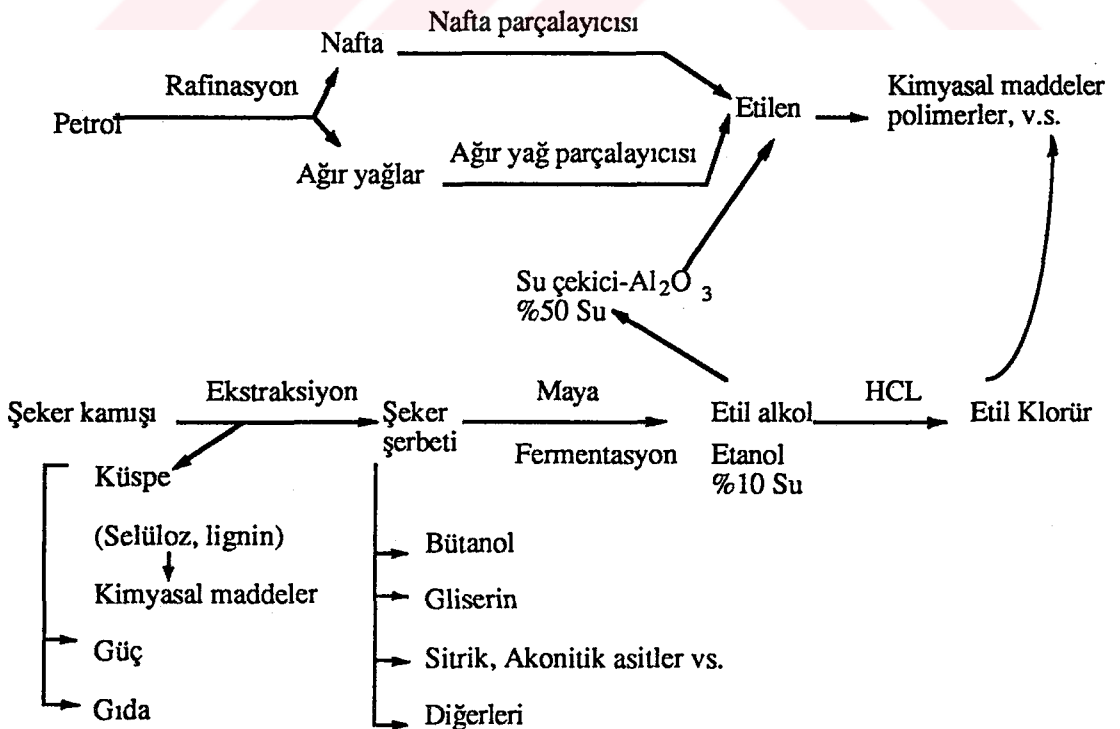
3.2.2.2. Fermentasyonla alkol eldesi

Fermentasyonla alkol ve buna bağlı olarak yakıt eldesi, biyokütlenin en fazla

değerlendirildiği alanlardan biridir. Bu süreçte kullanılan bitkilerden ilk akla geleni şekerkamışıdır. Brezilya, Dünya'da şekerkamışını en fazla üreten ülkelerden biridir, 1974 yılında şekerkamışından 10 milyon ton ham şeker ve şeker melasından da fermentasyonla 700 milyon litre alkol elde edilmiştir.

Şekerkamışından fermentasyonla alkol üretimi 1978'de $2,7 \times 10^9$ litreye, 1981'de $4,4 \times 10^9$ litreye, 1985 yılında ise 7×10^9 litreye ulaşmıştır (Kingsolver, 1982). Brezilya'da kullanılan sıvı yakıtın %20'sinin alkolden elde edilmesi hedef alınmış ve bu enerji kaynağına dayalı kimya endüstrilerini geliştirme çabalarına ağırlık verilmiştir. Ayrıca Brezilya otomotiv endüstrisi de doğrudan alkolle çalışan otomobiller üretmeye ve Brezilya'ya otomobil ihraç eden ülkeler de sattıkları otomobilleri bu yeni yakıta göre tasarlamaya başlamışlardır (Calvin, 1980).

Fermentasyonla elde edilen alkolün önemli bir kullanım şekli de petrokimya endüstrisinin önemli hammaddesi olan etilene dönüştürülerek kullanılmasıdır. Etanol dehidratasyonunun bilinen yöntemi, alkolün alüminyumoksit üzerinden geçirilerek etilen elde edilmesidir (Şekil 3.5). Böylece petrol parçalanması ile elde edilen etilenin bitkilerden de elde edilebileceği kanıtlanmaktadır (Calvin, 1978).



Şekil 3.5. Petrol ve alkolden etilen eldesinin karşılaştırılması (Calvin, 1978)

ABD'de fermentasyon yakıtı alanında çalışmalar yapılmaktadır. ABD'nin bazı eyaletlerinde özellikle Nebraska'da "Gasohol" adı verilen yakıt, mısırdan fermentasyonla üretilmiştir. Bu yakıtın %10'u alkol, %90'ı ise benzindir. Yapılan çalışmada uygulanan programın sadece teknik açıdan değil, ekonomik açısından da başarılı olduğu görülmüştür.

Bitkilerden yakıt üretimi konusundaki son gelişmelerden biri de ABD'de yapılan çalışmalar sonucu bitki tohumlarından elde edilen yağların trans esterleşme yöntemiyle dizel yakıt haline dönüştürülmesidir. Bu işlemde genellikle trigliserit olan ve yakıt olarak doğrudan kullanılmayan tohum yağları metanol ile bir asit katalizörü eşliğinde tepkimeye sokularak ester değişimi sağlanır. Oluşan üründe altta gliserin, üstte ise metil esterleri vardır. Bu iki madde birbirinden kolaylıkla ayrılabilir ve metil esterleri karışımı dizel yakıt olarak doğrudan kullanılabilir. Bu ve benzeri süreçler çeşitli tohum yağlarına uygulanabilir.

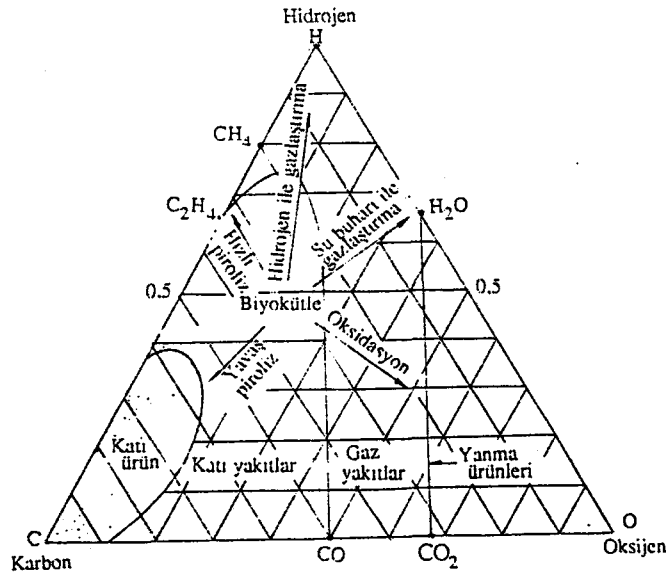
3.2.2.3. Biyofotoliz

Suyun ışık enerjisi kullanılarak hidrojen ve oksijene bozunması, yeşil bitkilerde ve yosunlarda biyofotoliz olarak isimlendirilmektedir. Bu konuda laboratuvar ölçeğinde çalışmalar yapılmaktadır, fakat pratik bir süreç henüz geliştirilememiştir.

3.2.3. Isıl süreçler

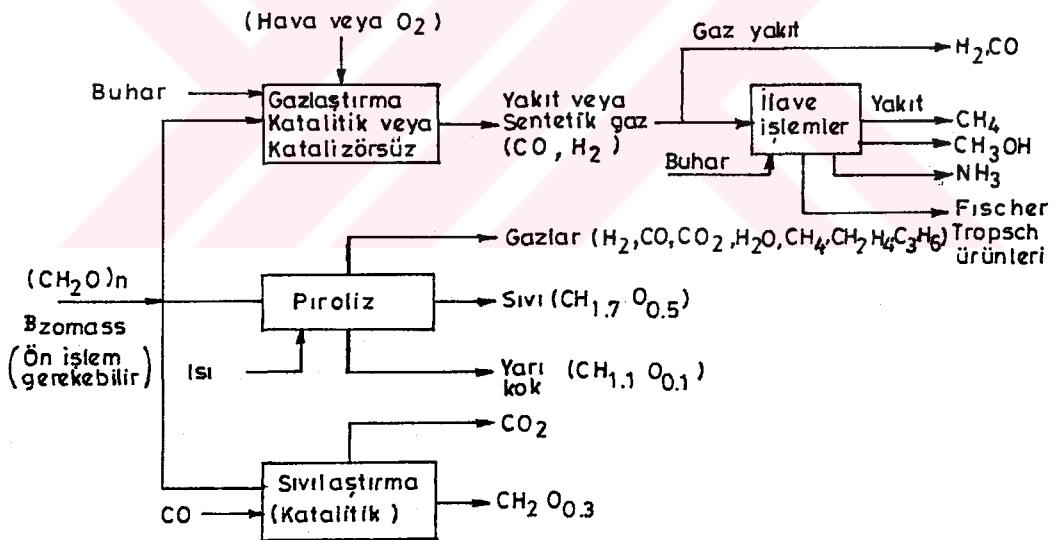
Biyokütleden elde edilecek yakıt ve enerji için, ısı süreçler, genellikle tersinir olmayan tepkimelerle ısı ve kimyasal enerjinin, tepkimeye giren maddelerden ürünlere aktarımını içermektedir. Isıl süreçler yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizden meydana gelmektedir.

Bu süreçlerin grafiksel gösterimi ve bu süreçlerden elde edilen ürünler Şekil 3.6'da üçgen diyagram şeklinde verilmiştir. Şekilde üçgen diyagramın uç noktaları karbon, atomik hidrojen ve atomik oksijeni göstermektedir.



Şekil 3.6. Biyokütlenin ısı dönüşümü (Probstein and Hicks, 1982)

Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel işlem basamakları ve elde edilen ürünler şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün genel akış diyagramı

Genel olarak, piroliz oksijensiz ortamda gerçekleşir ve genelde başka kimyasal maddeler kullanılmazken, gazlaştırma süreçlerinde bir veya daha fazla reaksiyon girdisi örneğin oksijen, buhar veya hidrojen sisteme ilave edilebilir. Bu kimyasal girdiler yüksek gazlaştırma sıcaklığında katı karbon ile reaksiyona girer ve katı ürünün azalmasına bağlı olarak, gaz veriminin de artmasına neden olurlar.

3.2.3.1. Gazlaştırma, sıvılaştırma, yanma

Akışkan yatakta gazlaştırma ve piroliz çalışmalarında, gazlaştırma ortamları(buhar, hava, buhar+O₂, buhar+seyreltici gaz geri döngüleri, N₂, H₂, CO₂) kullanılan biyokütlenin türü, yapısı, nem, biyokütle partiküllerinin boyutu, gazlaştırmada basınç ve sıcaklık değişkenleri buhar/gazlaştırıcı maddenin biyokütleyle oranı, katalizör bulunup bulunmaması, ısıtma hızı, elde edilen gazda katı ürünün miktarı, gazın boş kule hızı, akışkan yatakta ikinci katının(örneğin silika kum) ağırlığı, boyutu, türü, gaz, plakanın türü ve yapısı gibi faktörler ürün dağılımlarına önemli derecede etkili olduğu bilinmektedir(Corella, et.al.,1988).

Bu çalışma sırasında yapılan kaynak taramasında biyokütle üzerinde yapılan gazlaştırma çalışmalarına raslanmıştır. Bu çalışmalardan önemli görülen birkaçı aşağıda özetlenmiştir.

Odun, hindistan cevizi atıkları, pamuk sapları, Downdraft gazlaştırıcıda gazlaştırılmıştır. Çalışmada gazlaştırmada kullanılan hammaddelerin yakıt özellikleri ve gazlaştırıcıda gazlaştırma sonuçları ile birlikte çalışma koşulları belirlenmiştir. Çalışma koşullarında yakıt besleme hızı olarak odun 29kg/h, pamuksapları 26.3 kg/h hindistan cevizi atıkları 28.7 kg/h, hava yakıt oranları sırayla 1.79, 2.17, 1.89, gazlaştırma sıcaklıkları 1000 °C, 975 °C, 907 °C, elde edilen gazın akış hızları da 68.3, 66.6, 71.4 Nm³/h olarak, kalorifik değerleri de 5.21, 4.23, 5.11 MJ/Nm³ sonuçları elde edilmiştir. Aynı gazlaştırıcıda şeker kamışı küspesi, buğday saplarının da gazlaştırma çalışmaları yapılmıştır(Liinanki, et.al.,1985).

Mehriling ve Reimert, (1985), sirkulasyonlu akışkan yatakta(CFB), biyokütleden gazlaştırma prosesi ile elde edilen gaz ürünün yakıt olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Çalışmada, CFB gazlaştırıcı prosesini, gaz üründen tar'ın tamamen ayrılması, farklı partikül boyutlarında çalışılması, ilk yatırım maliyetlerinin düşük olması ve proste kullanılan aletlerin oldukça basit olması gibi avantajları olduğu belirlenmiştir.

Bir çalışmada da West Virginia üniversitesinde geliştirilen akışkan yatak sisteminde odun atıklarının gazlaştırılması incelenmiştir. Dizayn edilen sistemin karbon içeren hammaddelerin gazlaştırılmasında kullanılabileceği önerilmektedir(Wen et.al.,1974).

Diğer bir çalışmada Gallagher ve Harker, (1984), selülozik maddelerden elde edilen char(katı ürün) ın katalitik gazlaştırılması ile ilgili çalışmışlar ve Fe, Co, Ni bileşiklerinin katalitik etkilerini 700-800 °C gazlaşma sıcaklığı ve CO₂ ortamında selüloz char'ın gazlaştırılmasında incelemişler ve katalizörlerin aktivite sırasının Ni > Co > Fe şeklinde olduğunu göstermişlerdir.

Badem kabuklarından gazlaştırma prosesi üzerine yapılan bir çalışma ile aktif karbon eldesinde Ni, Co, Fe katalizörleri kullanılmış ve Ni,Co katalizörlerinin Fe katalizörlerinden daha etkin olduğu belirlenmiştir(Figueiredo,et.al.,1987).

Jack çam kabuklarından elde edilen char'ın buhar ortamında gazlaştırılmasında ise K₂CO₃ katalizör olarak incelemiştir. K₂CO₃'ün gazlaştırılma prosesinde gaz ürün verim artışına neden olduğu belirlenmiştir(Ross, and Fong, 1981).

Keirsse ve arkadaşları (1988) de yapılan çalışmada, odun kömürünün akışkan yataklı reaktörde kısmi gazlaştırma prosesi ile aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışma koşulları reaksiyon süresi 0-50 dakika, gazlaştırma sıcaklığı 730-830 °C olarak belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonu adsorpsiyon özellikleri ve kullanım alanları verilmiştir. Ayrıca aktif karbon üretiminde akışkan yataklı reaktörün kullanılması, değişkenlerin kolayca kontrol edilmesi ve üniform koşulların sağlanması avantajlarını sağladığı görülmüştür. Çalışmada fındık kabukları, kakao kabuklarından aktif karbon üretimi de incelenmiştir.

Sıvılaştırma yönteminde, biyokütle basınç, yüksek sıcaklık, sulu ortam ve katalizörün en uygun koşullarda %2-10 gaz, %40 sıvı ürün ve %5-10 katı ürüne dönüştürülebileceği literatürde belirtilmektedir.

Biyokütlenin sıvılaştırılması üzerine yapılan bazı çalışmalar da aşağıda özetlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada, selülozik maddeler, selüloz ve nişasta gibi polisakkaridli maddelerin odun talaşı, mısır ve pirinç sapları konsantre alkali çözelti ortamında

oksalik ve glikolik asit üretimleri gerçekleştirilmiştir. Su/NaOH oranı 1,28 ve NaOH/Nişasta oranı 16 olan alkali çözelti ortamında 240 °C çalışma sıcaklığında %46 glikolik asit ve %24 oksalik asit verimleri elde edilmiştir. Pirinç saplarındaki selülozik maddelerden glikolik asit ve oksalik asit yüksek verimlerde elde edilebileceği ve bu çalışma ortamında selülozik olmayan bileşenlerden de organik asitlerin elde edileceği önerilmiştir(Krochta, et.al.,1988).

Bir diğer çalışmada, gazlaştırma ve piroliz dönüşümünde yüksek sıcaklıklarda sıvı faz ortamı oluşturmada, organik kimyasalların katalitik dönüşümünde ergimiş alkali metal tuzlarının etkileri incelenmiştir. Deneylerde, ergimiş alkali metal hidroksitlerin 250 °C da manganaz ile katalizlenmiş, bu şartlarda organik kimyasalların oksidasyon reaksiyonları incelenmiştir. Metanol, etanol ve propan-2 ol ile yapılan çalışmalarda bazı oksijenlenmiş organik maddelerin reaksiyona girdiği fakat hidrokarbonların yapısının değişmediği belirlenmiştir. Homojen katalizör olarak manganat kullanılan deneylerde metanolden %100 verimle methanoate(formate), etanolden %99 verimle aset aldehit, propan-2 ol, %90 verimle asetol, ayrıca %10 verimle metan dönüşümü elde edilmiştir(Maund and Earp, 1988).

Çam ve kayın odunu, sıvılaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada ise bunların haloselüloz, selüloz ve lignin bileşenleri, çam kabuğu, şeker kamışı küspesi lignin bileşenleri katalitik (paladyum katalizörü) hidrojen ortamında direkt sıvılaştırılması incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürünler karakterize edilerek, nötral, zayıf ve kuvvetli asidik fraksiyonlara ayrılmış, C/H oranları belirlenerek kalorifik değerleri hesaplanmıştır. Biyokütle örnekleri 0.1-0.5 mm partikül boyutunda sulu ortamda gerçekleştirilen deneylerde hidrojen basıncı 60 bar da en yüksek sıvı ürün koşulları olarak belirlenmiştir(Meier, et.al.,1985).

Pilot ölçekte biyokütleden sıvı yakıt üretimi de gerçekleştirilmiştir. 1-3 ton/gün de odun yongaları kullanılan işletmeler, 275 MPa basınç 625 °K sıcaklıkta 15-25 dakika çalışma süresindeki koşullarda 35 MJ/kg kalorifik değere sahip sıvı yakıt üretilmiştir. Daha sonra sıvı yakıtın hidrojenasyonu ile hidrokarbon türü sıvı yakıtı dönüştürülmesi gerçekleştirilmiştir(Del bel et.al.,1975).

Sallamalı kesikli reaktörde, kayın odunu su varlığında, alkali katalizör($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve CO ortamında ısıtılarak, sıvı ürün, suda çözülen ürünler ve gaz ürünler dönüşümü incelenmiştir. 300°C reaksiyon sıcaklığında kayın odunundan %43 ile en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Sıvı ürünün kalorifik değeri 30000 kJ/kg olarak tesbit edilmiştir. Deneyde CO suz ortamda sıvılaştırma gerçekleştirilmesi durumunda toplam dönüşme ve sıvı ürün verimlerinin daha düşük olduğu görülmüştür(Deglise et.al.,1985).

Kanalizasyon atıkları kuru temelde %80 organik madde içermektedir. Atıklar direkt termokimyasal sıvılaştırma yöntemiyle sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürün daha sonra buhar distilasyonu ile işleme tabi tutulmuş, asit-baz ekstraksiyon işlemiyle nötral, zayıf asidik, asidik fraksiyonlarına ayrılmıştır. Her fraksiyon gaz kromatografisi kütle spektroskopisi ile analiz edilerek maddeler tanımlanmıştır. Zayıf asidik fraksiyon genelde fenolik bileşiklerden oluştuğu, bazik fraksiyonun ise genelde piridin, pirazin, aminler ve metil fenil asit amid içerdiği tesbit edilmiştir. Nötral fraksiyonda alifatik bileşikler, alisiklik bileşikler, alkoller, ketonlar, aromatik bileşikler, sülfür içeren bileşikler, oksijen içeren heterosiklik bileşiklerden meydana geldiği bulunmuştur(Dote, et.al.,1992).

Çeşitli biyokütleden sıvı yakıt eldesi dönüşümünde, gazlaştırma ve pirolize göre daha etkin olan hidrotermal upgrading(HTU) yöntemi incelenmiştir. HTU prosesinde biyokütle 300-350 °C sıcaklıklar arasında su ortamında 5-15 dakika sürelerle işleme tabi tutulmuştur. HTU prosesinde biyokütlerdeki oksijenin büyük bir kısmı CO_2 şeklinde uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Elde edilen sıvı ürün katalitik iyileştirme ile kerosen ve gazyağına dönüştürülmüştür(Goudriaan and Peferoen, 1990).

Tarımsal hammaddelerden (tahıl sapları, pirinç sapları ve otlar) hareketli karbonizasyon prosesi ile yaklaşık 300 kg/saat miktarda aktif karbon üretilbileceği gösterilmiştir. Elde edilen aktif karbonun temiz yanması, kolayca taşınabilmesi, depolanabilmesi, yüksek kalorifik değere sahip olması gibi özelliklerle düşük maliyette yakıt kaynağı olabilirliği araştırılmıştır.

Ayrıca lignoselülozik atıkların sıvılaştırma yöntemiyle sıvı yakıtı dönüşümü ile ilgili çalışma Appell ve arkadaşları (1975) tarafından yapılmıştır. Miller ve arkadaşları (1980), sıvılaştırmanın kimyasal mekanizmasında aldol kondensasyon tepkimelerinin etkin olduğunu saptamışlardır. Malton ve arkadaşları (1981) mekanizma ile ilgili çalışmalarında ve biyokütlenin sulu ortamda ısı kimyasal işlemlerle sıvı yakıtı dönüşümünde tepkime koşullarının etkisini araştırmışlardır.

Schuchardt ve arkadaşları (1982), şeker kamışının sulu ortamda formiyat/inertgaz, baz/CO ile sıvılaştırılmasını araştırmışlardır. Biyokütlenin direkt sıvılaştırılması ya da piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün oksijen içeriğinin yüksek olduğu ve oksijen içeriğinin %19-30 arasında değiştiğini saptamışlardır. Sıvı ürünlerde oksijen içeriğinin %10'dan fazla olması durumunda sıvı ürün hidrojenlenmesi ile dizel yakıtına eşdeğer yakıtın elde edilebileceği gösterilmiştir(Wilhelm, 1981).

Yapılan bir çok çalışmada, sıvılaştırma ile elde edilen sıvı ürünlerde fenolik bileşiklerin bulunduğu belirlenmiştir. Katalitik hidrojen ortamında sıvılaştırma ile elde edilen sıvı üründe oksijenin bulunmadığı, küçük molekül ağırlıklı hidrokarbon türü sıvı yakıt üretilbileceğini göstermişlerdir(Boocock, 1983; Elliot, 1985).

Kaynak taramasında biyokütlenin yanması ile değerlendirilme çalışmalarına da sınırlı sayıda da olsa rastlanmıştır.

Tam yanma biyokütlenin oksijenle, karbondioksit, su ve ısı şekline dönüşüm tepkimesi olarak tanımlanır. Tarımsal ürünler örneğin, şekerkamışı plantasyonlarında üretilen küspe, odun vb. yakılmak suretiyle enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Porto Rico bu şekilde şekerkamışından önemli ölçüde enerji sağlamaktadır.

Şeker kamışı genellikle lif içeriği az , şeker içeriği fazla olacak şekilde yetiştirilir. Bu içerik yaklaşık %14-15 dolayındadır. Buna karşın Porto Rico'da güç santrallerinde kullanılmak üzere şeker içeriği az (%8-9), lif içeriği fazla olan eski tip şeker kamışı üretimine dönülmüştür. Bu tip şeker kamışına yöresel olarak "enerji kamışı" da denilmektedir (Calvin, 1986). Saman enerji kaynağı olarak son yıllarda geniş biçimde incelenmiştir. Bu amaçla 1983 yılında Danimarka da 30000 Fransa da 3500, İtalya da 20 adet saman yakıcıları kullanılmıştır. 1984 yılından sonra diğer ülkelerde de saman yakma sistemleri yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Pellizzi, 1985).

3.2.3.2. Piroliz

Piroliz (retortlama, bozunmalı distilasyon, karbonizasyon), organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıyla bozunmasıdır. Piroliz, proses olarak yeni değildir. Odunun etenol, metanol içeren çeşitli kimyasallara ve aktif karbona dönüşümünde piroliz yöntemi yıllardan beri uygulanmaktadır. Ancak 1970 li yıllardan sonra pirolizin önemi giderek artmaktadır (Zaror and Pyle, 1982).

Bu bölümde, öncelikle piroliz işlemindeki sistemler hakkında genel bir bilgi verilip, günümüzde kullanılan bazı reaktörler kısaca irdelenmiştir. Daha sonra, biyokütle pirolizini etkileyen faktörler anlatılmış ve kaynak taranmasında karşılaşılan biyokütle pirolizi konusundaki çalışmalar genel olarak verilmiştir.

Pirolizde ısı temel olarak iki yolla aktarılabilir. Bunlar; direk Isıtma (Hamaddenin ya dıştan ısıtılmış gaz döngüsü ile yada yüksek sıcaklıklardaki yanma gazlarının direk teması ile yapılır) ve İndirek Isıtma (Hamaddeye katı yüzeyden kondüksiyon ile ısı aktarılması) dır. Bunun yanında pirolizde, kesikli çalışma, sürekli çalışma ve yarı kesikli çalışma yöntemleri kullanılabilir.

Bu geniş sınıflandırma içinde biyokütlenin pirolizinde kullanılan reaktörler aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

i) Fırın: Biyokütle için pirolitik dönüştürücüler en yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok basit tasarımı olması, kolay şekilde kurulabilmesi, işletilmesi ve ayrıca yatırım

maliyetlerinin çok düşük olmasına rağmen aktif karbon üretimi ve yan ürünlerin toplanması da minimum düzeydedir. Kullanılan hava akım hızı değiştirilerek piroliz işleminde maksimum sıcaklık ve ısıtma hızı kontrol edilebilir.

Son yıllarda taşınabilir metal fırınların gelişmesi ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır. Bu tipte fırınların kullanımı korozyondan dolayı genellikle çok kısa olmaktadır. Bu da maliyet artışına neden olmaktadır. Brezilya'da yapılan bir çalışmada daha küçük yatırım maliyetlerinde sökülüp takılabilen tuğla fırınların da kullanılabileceği gösterilmiştir.

ii) Dikey Retortlar: Katı yatak direk olarak ısıtma gazları ile temasa getirilir.

Bu tip retortların en önemli özellikleri sürekli çalışma yapılabilmesidir. Hammadde, retordun üstünden beslenir ve aşağıya doğru iner. Lambiotte sisteminde olduğu gibi alttan yukarıya doğru çıkan sıcak gazlar ile hammadde önce kurutularak karbonizasyona uğratılır. Üretim kapasitesine bağlı olarak besleme ve boşaltma sistemleri kompleks olabilir. Bunun sonucunda retortların yatırım maliyetleri daha fazladır. Bu retortlarda düşük ısıtma hızlarında çalışılabilir ve iç sıcaklık profili, ısıtma gazlarının sıcaklığı ve değişik akış hızları ile kontrol edilebilir. Kesikli çalışma durumunda benzer bazı kabuller de yapılabilir. En son yapılan tasarımlarda ısıtma gazları retordun üstünden de verilmektedir.

Genelde retortlarda büyük partiküller kullanılabilir. Aktif karbon üretiminde yoğunlaşabilen uçucular kolaylıkla toplanabilir. Bundan başka retort içindeki gazın oksijen içeriğinin minimum düzeyde olması nedeni ile daha yüksek verimlerde aktif karbon elde edilebilir. İndirek ısıtmalı retortlardan bazıları kesikli olarak çalışmaktadır. Constantine taşınabilir fırın, bu tip retortlara örnek verilebilir (Harris, 1978).

iii) Akışkan Yataklı Pirolitik Reaktör: Bu tasarımda, büyük parçacıkların yukarıya doğru çıkan gaz akımıyla dağılımı ve karışması sağlanır. Retortta, katı partiküllerin homojen şekilde karışımının sağlanması, buna bağlı olarak üniform şekilde sıcaklık dağılımının elde edilmesi ile çok hızlı ısıtma hızları elde edilir. Gaz akış hızlarının sağlanabilmesi küçük partiküllerin (Talaş ve pirinç kabukları gibi) hem

flash piroliz (yüksek ısıtma hızları, yüksek sıcaklıklar ($T > 800$) hem de oksidasyon ile gazlaştırma işleminde retort çok uygun olmaktadır.

Küçük ölçekli aktif karbon üretiminde bu tip tasarımlar daha az kullanılmaktadır. Ancak büyük ölçekli piroliz sistemlerinin tasarımı yapıldığında kaynakların daha iyi kullanılması sağlanabilir. Gerekli proses enerjisi, beslemenin yanabilen fraksiyonları ile veya aktif karbon ve uçucular gibi piroliz ürünleri ile sağlanabilir. Broadly iki farklı sistem kullanılabileceğini önermiştir (Bailic ve Done, 1977).

Bunlar;

a) Bir Reaktörlü Sistemler: Besleme veya ürünlerin bir miktarı piroliz reaktörünün içinde yanar. Bu gruba örnek şaft fırın dizaynı verilebilir. Burada kontrollü hava akımı piroliz bölgesine verilir. Katı ürünün bir miktarı ile uçucu maddeler kısmi olarak oksitlenir.

b) İki Reaktörlü Sistemler: Burada ön ısıtma ve piroliz bir reaktörde gerçekleştirilir. Halbuki ürünlerin bir kısmının yanması ayırma ünitelerinde gerçekleştirilir. Yanma ile açığa çıkan ısı daha sonra piroliz reaktörlerine aktarılır. Tipik olarak uçucu ürünlerin bir kısmı fırının dış kısmında yanar ve sıcak yanma ürünleri daha sonra piroliz retorduna geri döngü yapılır (Örnek Lambiotte Sistemi). İki reaktörlü sistemin başlıca teknik avantajları ise bütün oksijenin pirolitik reaktörden ayrı tutulabilmesi ve prosesin daha iyi kontrol edilebilmesidir. Prosesin verimi proses tasarımına son derece bağlıdır. İki reaktörlü piroliz sistemlerinin işletilmesinde ekonomi ve yetişmiş eleman önemli parametreler olmaktadır.

Lambiotte sistemi, 1940'lı yıllarda Fransa'da Lambiotte Şirketi tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde odunun karbonizasyonunda hâlâ yaygın şekilde kullanılmaktadır (Harris, 1978). Bu sistemde, direk ısıtmalı iki reaktör bulunmaktadır. Pirolitik dönüştürücü ön ısıtmalı dış yanma odasından alınan yüksek sıcaklıktaki gazların geri döngüsüyle sürekli çalışabilen dikey bir retortdur. Uzunluklar 30 cm olan ağırlıkça %20-25 nem içeriğine sahip hava ile kurutulan odun blokları retordun üstünden beslenir ve dış yanma odasından gelen gaz akımının sirkülasyonu ile aşağıya doğru inen hammadde öncelikle kurutulur ve çıkan sıcak

gazlar ile ön ısıtılması yapıldıktan sonra karbonizasyon işlemi tamamlanır. Daha sonra retordun altından katı ürün alınır. Yaklaşık 350 °C'de retordun üst kısmından gaz ürünün belirli bir kısmı alınarak tekrar 550-700 °C'ta reaktöre verilir. Reaktörde katı ve sirküle edilen gazların akış hızları ile sıcaklık kontrolü gereklidir. Sistem 20 ton aktif karbon/gün kapasiteli büyük ölçekli proses olarak da tasarlanabilir. Kapasitesi 55 ton aktif karbon/gün olan sistemin birim maliyeti 2 milyon dolar olarak tahmin edilmektedir ve sistemin çalışması için en az dört kişi gerekmektedir. Sistemin termal verimi yüksektir. Yan ürünler kolayca geri kazanılabilir. Retortda uniform ısıtma hızı ve sıcaklık dağılımı sağlanabilir.

Gelişmekte olan ülkelerde de kullanılan diğer bir tasarım Avustralya'da geliştirilen Constantine taşınabilir retortdur (Harris, 1978). Bu retort, kazan üzerine yerleştirilen, kesikli çalışan ve indirek ısıtmalı bir dikey retortdur. Retort çelik silindirik ceket ile kaplanmıştır ve fırından gelen sıcak gazlar ceket içinden geçirilerek retort ısıtılır. Kazanda odun atıkları ve piroliz uçucuları yakıt olarak kullanılır.

En basit piroliz sistemi karbonizasyon fırınıdır. Bu fırınlar hammaddenin yüklendiği veya yan ürünlerin gerekli ısıyı sağlamak için yakıldığı kısımları içerir. Son derece düşük verime sahip karbonizasyon prosesi sonucunda aktif karbon elde edilir. Diğer proseslere göre ilk yatırım maliyetleri düşüktür. Daha iyi verimli piroliz sistemleri kullanılarak yaklaşık olarak kuru hammadde ağırlığının %50'si kadar verim elde edilmesine karşın bu değer karbonizasyon fırınında %15-20 civarındadır. Bir çok III.Dünya ülkelerinde kırsal alanlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Doğal potansiyel enerji kaynaklarının oluşturduğu büyük atıkların kullanımı ekonomik ve ekolojik değerlerin sağlanmasında etkilidir.

Hem endüstriyel hem de gelişme aşamasında olan mevcut farklı piroliz sistemleri Jacobs (1940), Stamm ve Harris (1953), Earl (1975), Pyle (1977), Harris (1978) gibi araştırmacılar tarafından da incelenmiştir.

Hareketli piroliz sistemi(Georgia Tech/Tech-Air) 1973 yılında geliştirilmiştir. Mevsimsel olarak oluşan tarımsal atıklar ile diğer atıkların pirolizi bu hareketli piroliz sisteminde gerçekleştirilmektedir(Knight, et.al.,1974).

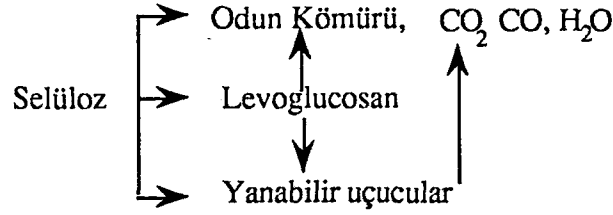
Georgia teknoloji enstitüsü düşük sıcaklıklarda piroliz için sabit yataklı piroliz sistemleri geliştirmiştir. Daha sonra, Georgia-Tech prosesi Tech-Air şirketi tarafından ticari ölçekte geliştirilmiştir. Bu sistemin kapasitesi 50 ton/gündür. Kereste atıkları ile kabuklar piroliz sisteminde incelenmiştir. Benzer şekilde sabit yataklı sistemler Union Carbide Corporation Purox tarafından da geliştirilmiş ve odun atıklarından yakıt üretiminde yaygın şekilde uygulanmaktadır. Biyokütleden sıvı ve katı ürün eldesinde uygulanan piroliz teknolojileri Tech-Air, Energy Resources Company Inc, ve Occidental Petroleum tarafından geliştirilmiştir(Bowen, et.al.,1978; Howard, 1978; Boucher and Knell, 1977).

Benzer şekilde pilot-ölçekte piroliz sistemleri Gana, Endonezya, Papua, New Guinea, Kosta Rika, Filipinler, Tayvan gibi ülkelerde kurulmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda hareketli yatak, kısmi oksidasyonlu piroliz sistemleri de geliştirilmiştir. Filipinlerde kurulan kısmi oksidasyon piroliz sistemi 100 kg/saat kuru besleme kapasitesinde çalışmaktadır. Bu sistemin maliyeti 1982 fiyatlarıyla 15000 dolardır(Talom and Bota, 1985).

Çeşitli çöpler, yarfıstığı kabukları, odun atıkları, çam kabukları, metalik olmayan otomobil atıkları belediye katı atıkları, pamuk sapları The Tech-Air piroliz prosesinde piroliz işlemiyle yakıt üretiminde değerlendirilmiştir(Donald and Emert, 1981).

Böylece, biyokütle pirolizinde kullanılan bazı piroliz sistemlerine değinildikten sonra, biyokütle pirolizini genelde etkileyen faktörler aşağıda açıklanmıştır.

Selülozik maddelerin ısı bozunumu kütle ve ısı transfer proseslerini birlikte içeren kompleks kimyasal reaksiyonlar şeklinde oluşur. Piroliz kimyası tam olarak anlaşılamamıştır ve maddelerin heterojen yapısı da bu işi daha da zorlaştırmaktadır. Shafizadeh tarafından selülozun pirolizinde oluşan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Selülozik maddeleri direkt olarak etkileyen bu reaksiyonlar birincil piroliz reaksiyonları olarak isimlendirilir. Bunun yanında, ikincil piroliz reaksiyonları ara parçalanma ürünlerini içermektedir (Örneğin uçucular ve levoglucosan'ın parçalanması gibi). Literatürde iki genel piroliz yöntemi tanımlanmıştır. Birincisi su giderilmesi ve karbonlaşma reaksiyonlarını içermektedir. Bunun sonucunda aktif karbon, CO_2 ve H_2O oluşur. İkincisi, polimer yapının bozulması ve gazlaştırma kademelerini içermekte ve sonuçta yanabilen maddelerin oluşumu gerçekleşmektedir. Bu piroliz yöntemleri, proses koşulları ve hammaddenin cinsine bağlı olan piroliz ürün dağılımlarının genel olarak açıklanmasına yardım eder.

Pirolitik dönüşüm sistemlerinde en yaygın hammaddeler orman ve tarımsal atık ürünleridir. Doğal ürünlerde olduğu gibi heterojen bir yapıya sahip olan orman ve tarımsal atıkların, fiziksel ve kimyasal yapıları büyük değişim gösterir. Odunsu doku, lifli yapı özelliği göstermektedir ve farklı fiziksel şartların etkilediği bitki çeşitli türde küçük hücrelerden oluşur. Hücreler kompleks gözenekli bir yapıya sahiptir. Hücre çeperi başlıca selüloz, yarı selüloz ve lignin (odunözü)'den oluşur. Hücre duvarları ve hücre delikleri içinde tanen, nişasta, reçine, yağlar, boyalar gibi diğer kompleks maddeler bulunur. Selüloz, bitki yapısının esas maddesidir. Örneğin kuru odunun ağırlıkça %40-50'sini selüloz oluşturur. Yarı selüloz gibi karbonhidrat ve nişastalar bir çok maddelerde de bulunur. Fenolik maddeler de odun yapısının yaklaşık %20-30'unu oluşturmaktadır (Browning, 1963).

Bu bileşikler sıcaklık artışıyla kararsız bir yapıda bulunurlar ve bunların kimyasal yapıları yaklaşık olarak 250°C 'de parçalanmaya başlar. Bu parçalanma sonucunda birçok kimyasal ürün oluşur. Selüloz ve yarı selüloz uçucu ürünlerin başlıca kaynağını oluşturmaktadır (yaklaşık olarak %8-15 katı ürün oluşmaktadır). Halbuki ligninden belirli piroliz koşulları altında (max sıcaklık $400-550^\circ\text{C}$,

atmosferik basınç, yavaş ısıtma hızı) beslemenin ağırlıkça %50'si kadar aktif karbon elde edilmektedir. Yoğunlaşabilen uçucu maddelerin fraksiyonu hammadde ve piroliz koşullarına bağlıdır. Uçucu ürün fraksiyonları iki faz içinde bulunabilir. Birincisi fenoller, ketonlar ve aldehitlerin kompleks karışımını içeren fenolik katran fazıdır. İkincisi aseton, metanol ve asetik asitten oluşan sulu faz veya pyroligneous asit (odun sirkesi asidi) fazıdır. Farklı maddeler için ürün verimleri Tablo 3.12'de görülmektedir.

Tablo 3.12. Farklı maddelerin piroliz ürünlerinin % verimleri (Finney ve Sotter, 1975; Pyle, 1977).

	% Aktif Karbon	% Sıvı Ürün	% Gaz Ürün	% Su
Kökner Ağacı Kabuğu	50-25	35-50	5-15	10
Pirinç Kabuğu	35	40	10	15
Saman	20	20	15	5
Hayvan Gübresi	45	45	15	10

Piroliz esnasında başlıca parçalanma ürünleri yanında yüksek sıcaklıklarda alıkonma süresine bağlı kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler de katılır. Sıcak katı ürünün (aktif karbon) çok ekzotermik ikincil piroliz reaksiyonlarında katalizör görevi yaptığı bilinmektedir. Böylece büyük ve reaktif uçucu moleküller parçalanmaya uğrar. Bunun sonucunda daha küçük uçucu moleküller ve aktif karbon oluşur. Partikül boyutu arttıkça katının gaz ürünlerine karşı iç direnci daha büyük olacaktır. Sonuçta ikincil piroliz oluşumları daha fazla olacaktır. Katı yapı içinde gaz ürünlerin alıkonma süresi yalnızca piroliz edilen maddenin partikül boyutuna ve gözenekli yapısına bağlı değildir. Moleküller difüzyon ile iç basınç gradientlerinin oluşumu katı yapıda iç konvektif kuvvetleri oluşturmaktadır. Piroliz esnasında katı içinde uçucuların ayrılma miktarları gözönüne alınamayacak kadar küçüktür. Katı içindeki uçucuların alıkonma süresini hesaplamak için katı içinde oluşan reaksiyon kinetikleri, ısı ve kütle transferlerini tanımlayarak oluşturulan eşitliklerin ortak çözümü gerekir.

Beslemenin nem içeriği hem katının iç sıcaklığını (endotermik buharlaşma) hem de piroliz sıcaklığının sağlanması için gereken toplam enerjiyi etkiler. Düşük ısıtma hızı ve küçük partikül boyutlarında ($10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$, $D_p < 5\text{ cm}$) suyun çoğu piroliz reaksiyonlarının başlangıçtaki nem içeriğinden etkilenmez.

Odun ve karbonca zengin katı ürünlerin düşük ısıl iletkenliklere sahip olmasından dolayı piroliz katısı içinde oluşan sıcaklık değişimi maddenin kalınlığı ile belirgin şekilde artar. Bu nedenle büyük partikül boyutundaki (20 cm 'den daha büyük çaptaki) yüzeylerin karbonlaşması, iç bölgeler tamamen kurumadan önce katranın sıcak dış yüzeyi içinden su buharı hızlı bir şekilde ayrılır. Aktif karbonun dış yüzey yapısının bozulması sonucunda daha gözenekli bir yapı oluşumu gerçekleşir.

Piroliz edilen katı üründe bulunan inorganik maddeler hem birincil hem de ikincil piroliz esnasında karbonlaşma reaksiyonlarını ve dehidratasyonu hızlandırır. Sonuçta aktif karbon (Charcoal) miktarının artışı ile daha düşük miktarda katran oluşumuna neden olur. Ayrıca inorganik tuzların ilavesi, piroliz süresince bulunan tuz miktarı ve türüne bağlı olarak Tablo 3.13'de görüldüğü gibi piroliz ürün dağılımlarında büyük değişiklikler meydana gelmektedir. Ürün verimlerine farklı türdeki tuzların etkileri üzerine sistematik ve deneysel verilere büyük ihtiyaç duyulmaktadır.

Tablo 3.13. Pamuk selülozunun 280°C 'de yapılan pirolizinde ürün dağılımlarına tuzların etkisi (Kuru temelde ağırlıkça %) (Madorsky, 1964).

Ağırlıkça ilave edilen tuz (%)	Aktif Karbon (%)	Katran (%)	H_2O (%)	CO_2 (%)	CO (%)
Hiç ilave edilmiyor	30	46	19	4	1
% 0-14 Na_2CO_3	85	3	8	2	2
% 8 NaCl	51	6	29	7	7

Pratik uygulamaların çoğunda, piroliz içinde kullanılan hammadde yalnız

bileşimce değil aynı zamanda fiziksel yapı, boyut ve nem içeriği (genellikle kuru temel üzerinden yaklaşık olarak %30 kadar) yüksek olması gibi çok farklı bir yapı gösterir. Partikül boyutu ve nem içeriği yalnızca hammadde ile ilgili parametreler olup bunları değiştirmek mümkündür. Boyut dağılımı kesme, parçalama ve eleme işlemi kontrol edilebilirken nem içeriği kurutma işlemi ile azaltılabilir (Açık havada kurutma ile nem içeriği yaklaşık olarak %10-20'ye düşürülebilir).

Piroliz sonuçları prosesin ısı koşullarına sıkı sıkıya bağlıdır. Isıtma hızı ve pirolizin yapıldığı sıcaklık proses verimlerini kuvvetli şekilde etkileyen değişkenlerdir (Leweilen, et al, 1976).

Biyokütle ve atıklarda piroliz işlemi genelde 300-375°C'de başlar. Karbonca zengin artık madde, organik sıvılar, gazlar ve su, biyokütlenin bileşimine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde kalış süresine bağlı olarak farklı miktarlarda elde edilir.

Sıcaklığın yüksek olması ve reaktörde kalış süresinin uzun olması gaz verimini artırır. Sıvı ürün veriminin artması için ise daha düşük sıcaklık ve kısa alıkonma süresi gereklidir. Genelde reaktörde kalış süresi 30-60 dakika olarak farklı miktarlarda elde edilir.

Yüksek sıcaklıklarda (700 °C'nin üzeri) ve hızlı ısıtma hızında (110 °C/dak) yapılan pirolizde (Flash piroliz) moleküler parçalanma çok hızlı olur. Selülozik maddeler yaklaşık olarak 150 °C'de başlayan dehidratasyonun olduğu bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda odunun uçucu bileşenleri (eter ekstraktifleri) kolayca gazlaşır. Selülozik maddelerin polimer yapısı yaklaşık olarak 300 °C'ta bozunmaya başlar ve kullanılabilir katı ürün (ağırlıkça yaklaşık %75 C içeren) 350°C'tan daha yüksek sıcaklıklarda hammaddenin pirolizinden sonra elde edilir. Katı ürün verimi artan karbon içeriğine rağmen artan proses sıcaklığı (set point) ile azalır. Çok yüksek sıcaklıklarda gaz ürün verimi artar. Halbuki orta sıcaklıklarda yapılan pirolizde (450-550 °C arasında) uçucu fraksiyon yoğunlaşabilen ürünlerin önemli miktarını (kuru hammadde temeline göre yaklaşık olarak ağırlıkça %25) içerir.

Tablo 3.14 Sıcaklığın fonksiyonu olarak selülozun pirolizi (Buekens, 1977)

Sıcaklık aralığı ($^{\circ}\text{C}$)	Kimyasal Prosesler
25-150	Kurutma
150-240	Kimyasal bağlı su ve yüksek oksijenli hidro karbonların ayrılması
240-400	Polimer yapının bozulması, levoglucasan, katran yoğunlaşabilen sıvı ürünler, CO_2 , CO , H_2 , CH_4 ve etilenin oluşumu
400-700	Dehidrogenation, polisiklik aromatik bileşiklerin dehidrojenasyonu ile karbonca zengin katı ürünün ve CO_2 , H_2 , CH_4 gazlarının oluşumu

Tablo 3.15'de piroliz sıcaklığının (set point) fonksiyonu olarak katı ürün verimleri gösterilmiştir.

Tablo 3.15 Katı ürün verimine piroliz sıcaklığının etkisi (Pyle, 1977).

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Ağırlıkça (%) Aktif Karbon Verimi	Aktif Karbondaki (%C)
300	51.4	73.2
400	40.6	77.7
500	31.0	89.2
600	29.1	92.2
800	26.7	95.7
1000	26.8	96.7
1100	26.1	96.4

Yavaş ısıtma hızlarının katı ürün oluşumunu arttırdığı söylenebilir. Halbuki çok yüksek ısıtma hızlarında toplam dönüşüm verimi artmakta ve bunun yanında uçucu ürünlerin daha fazla miktarda oluşması sağlanmaktadır. (Leweilen, et al, 1976).

Literatürde, yüksek sıcaklıklarda proses tanımlanmadan hammadde öncelikle

düşük sıcaklıklarda (250°C) piroliz edildiğinde katı ürün veriminin arttığı verilmektedir (Broldove Nelson, 1975).

Bu sonuçların çoğu çok küçük saf selüloz örnekleri ile (0.01 cm kalınlığında filtre kağıdı) yapılan çalışmalara dayanmaktadır. Ancak odun pirolizi ile ilgili bulunan sonuçlarla uygunluk sağlamamaktadır. Gerçekten 100 °C/dak'nın altındaki ısıtma hızlarında, farklı sıcaklıklarda yapılan odun pirolizinde katı ürün veriminde büyük bir değişiklikliğin gözlenmediği Tablo 3.16'da görülmektedir.

Tablo 3.16 450°C ayar sıcaklığında 0.4 cm çapındaki odun katı ürün verimine ön ısıtmanın etkisi (Zaror, 1982).

On Isıtma Şartları	450°C'da yapılan pirolizde elde edilen % katı ürün verimi
Hiç ısıtmadan	26.7 ± 0.3
205 ⁰ C'ta 3 saat	26.8 ± 0.6
260 ⁰ C'ta 3 saat	25.9 ± 1.3
330 ⁰ C'ta 3 saat	27.0 ± 0.8
112 ⁰ C'ta 12 hafta	26.4 ± 0.7

Odun, hızlı ısıtma hızları, kısa alıkonma süresi, yüksek sıcaklık ve hızlı soğuma koşulları altında piroliz edilmiştir. Ürün dağılımlarına son sıcaklık, ısıtma hızı, partikül boyutu geometrisi, nem içeriği gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Isıtma hızı 20°C/ms de 600-900 °C arasındaki son sıcaklığın char, tar ve gaz ürün dağılımlarına etkisinde artan sıcaklıklarda katı ve sıvı ürün verimleri azalırken gaz ürün verimlerinde artış görülmüştür. Odunun 400°C'da başlayan parçalanması 600°C pirolizde devam etmektedir. 600°C odun %75 uçuculara dönüştürülürken bu artış 900°C'da yaklaşık %82 olacak şekilde artar. 600°C'da gaz verimi %30 iken 900°C'da %47'e kadar sıcaklıkla birlikte artmıştır. Verimdeki bu artışın hızı yaklaşık 800°C'dan sonra çok hızlı şekilde artmaya başlamıştır. En yüksek sıvı ürün verimi %45 ile 600°C'da elde edilmiş bu sıcaklıktan sonra artan sıcaklıkla azalmaya başlamıştır. Piroliz sıcaklığı gaz ürün verimlerine etkilerinin incelenmesinde 700°C'dan sonra gaz verimlerinde CO₂, H₂O'da azalma ve CO₂ ise artış

görülmüştür. Piroliz son sıcaklığın hidrokarbon gazlarına etkileri de incelenmiş genelde artan piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak propan, etan, etilen, metan gaz ürün verimlerinde artış görülürken 800°C'dan sonra C₃H₆ hidrokarbon gazında verimde azalma görülmüştür.

Odun pirolizinde partikül boyutu etkisinin incelenmesinde numunelerin çapları 1.5 den 2.5 mm arasında değişmekte katı ürün ve sıvı ürün verimleri artarken gaz ürün verimi %39 dan %32'e düşmektedir. Partikül boyutunun etkisi yanında hammaddenin uzunluğunun piroliz ürün verimlerine etkisi de incelenmiştir. 0.5-1 cm arasında değişen numunelerle yapılan deneylerde ürün dağılımlarına etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca partiküllerin geometri etkisinin ürün dağılımlarına etkisi de incelenmiştir. Çapı 1.4mm olan silindirik, 1.4x1.4 dikdörtgen ve 0.5x1.4 mm düz numunelerle yapılan deneylerde de ürün dağılımlarını fazla etkilemediği görülmüştür. Hammadde neminin piroliz ürün dağılımlarına etkisinde nem içeriği arttıkça katı ve sıvı ürün veriminde azalma görülürken gaz ürün veriminde artış olduğu bulunmuştur. Odunun pirolizinde ısıtma hızlarının etkisi 0.5-20°C/ms ısıtma hızlarında, piroliz sıcaklığı 800°C silindirik geometrik yapıdaki numunelerle çalışılmış ve ısıtma hızının gaz, katı ve sıvı ürün verimlerine etkisinin çok az olduğu belirlenmiştir(Maniatis and Buekens, 1988).

Başka bir çalışmada da partikül boyutunun piroliz ürünlerine etkisi incelenmiştir. Partikül boyutu 0.5-0.9mm aralığında değişmekte olup çam kabuklarının 765°C'daki pirolizinde, artan partikül boyutuna bağlı olarak katı ve sıvı ürün verimlerinde fazla etki yapmadığı gaz üründe ise çok az verim artışına neden olduğu görülmüştür. Gaz ürün bileşimine ise etkisi görülmemiştir. Çam kabuklarında piroliz sıcaklıklarının 600-800°C arasında ürün dağılımlarına etkisinde sıcaklık arttıkça sıvı, katı ürün veriminde azalma, gaz ürün veriminde ise artış görülmüştür. Aynı çalışmada şeker kamış küspesi ve kavak odunu piroliz edilmiş partikül boyutu, piroliz sıcaklığı gibi değişkenlerinin ürün dağılımlarına etkileri de araştırılmıştır. Çam kabuklarının pirolizinde olduğu gibi benzer sonuçlar elde edilmiştir(Rodriguez, Magne, Deglise, 1987) Evsel katı atıklarındaki yanabilen fraksiyonları farklı piroliz sıcaklıklarında (500,650,800,900°C) piroliz ürünlerinin verimleri ve bu ürünlerdeki gaz, katı ürün bileşimleri(Hofman ve Fitz, 1968) tarafından incelenmiştir.

Çevre atmosferinde veya katı içinde tutulan oksijenin bulunması durumundaki, sıcak katı ürününün kendisi veya uçucu maddelerle oksidasyon reaksiyonlarına katılır. Bu reaksiyonların devam etmesi oksijen konsantrasyonuna, ortam sıcaklığına ve katıdan gaz oluşum hızına büyük ölçüde bağlıdır. Bundan başka oksidasyon reaksiyonları, katı yakıtların kısmi yanmasıyla yanabilen gazların eldesi gibi biyokütlenin pirolitik gazlaştırılması halinde çok önemli olmaktadır ve ürünlerin aşırı oksidasyonunu önlemek için oksijen miktarı dikkatlice kontrol edilmelidir. Oksijen, katı ürün verimini oksidasyonla azalttığından dolayı katı ürün üretim sistemlerindeki reaktör içinde oksijenin minimum durumda olması gerekmektedir. Ancak, aşağıda belirtildiği gibi pirolitik reaktörlerin bazı dizaynlarında ön ısıtmada gerekli enerjinin sağlanması ve piroliz ürünlerinin ekzotermik olarak kısmi oksidasyonunda, reaktöre hava beslemesi yapılır.

Biyokütlenin pirolizinde istenilen ürün dağılımını elde etmek kimyasal reaksiyonların kontrolünün güçlüğü nedeniyle her zaman mümkün olmamaktadır. Ancak hammaddenin hazırlanması ve proses koşullarının çok iyi seçilmesiyle istenilen ürünler elde edilebilir.

Piroliz çalışmalarında, literatürde biyokütle pirolizi üzerine yapılmış eski çalışmaların koşullarını dikkate almak ya da sonuçlarına güvenmek, bu çalışmalarda deneysel şartların iyi sağlanamamış olması nedeniyle pek gerçekçi olmayacaktır. Özellikle, literatürde piroliz ürün verimlerini ortamdaki oksijenin ve hammaddenin partükül boyutunun etkisi hakkındaki bilgiler son derece yetersizdir. Bu nedenle, piroliz sistemlerinin tasarlanması ve piroliz koşullarının belirlenmesi amacıyla biyokütle pirolizi hakkında son derece ciddi ve güvenilir sonuçlar elde edilebilen sistemli deneysel çalışmalara gereksinim vardır.

Ayrıca, ayırma yöntemleri genel proses maliyetlerinde büyük artışa neden olmaktadır. Aşağıda belirtildiği gibi odunun potansiyel enerjisinin yaklaşık %50'si aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Aktif karbon, biyokütlenin pirolitik dönüşüm verimini arttırmada kullanılır. Bu şekilde biyokütleden kimyasal maddeler veya yakıt olarak yan ürünler daha fazla edilir. Piroliz uçucu ürünleri ile ilgili daha ayrıntılı

araştırmalara ve ayırma yöntemlerine gerek duyulmaktadır. Katalizörün kullanılması ile biyokütlenin pirolitik dönüşüm verimlerinin artırılması da araştırılmaktadır.

Literatürde, biyokütle pirolizi ile ilgili bir çok çalışma bulunmakla beraber çalışmaların büyük bölümü odun pirolizi üzerine olduğu görülmüştür. Aşağıda bu çalışmalardan önemli görülen birkaçı verilmiştir.

Maniatis ve Buekens, (1988) tarafından yürütülen bir çalışmada odun, hızlı ısıtma hızlarında kısa alıkonma süresi, yüksek sıcaklık, hızlı soğuma koşulları altında piroliz edilmiştir. Deneysel çalışmada son sıcaklık, ısıtma hızı, partikül boyutu ve geometrisinin ürün dağılımlarına etkileri incelenmiştir. Piroliz sıcaklığı 600-900°C sıcaklıkları arasında yapılan deneylerde artan sıcaklıklarda katı ve sıvı ürün verimleri azalırken gaz verimi artmıştır. Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine genelde etkisinin az olduğu bulunmuştur. Partikül boyutu katı ürün verimine çok az etki yapmış bunun yanında sıvı ürün verimi gaz ürün veriminin azalmasına bağlı olarak artmıştır.

Scott, Piskorz, Radlein (1990) yürüttüğü biyokütleden flash piroliz yöntemiyle maksimum sıvı ürün verimleri için deneysel koşullar incelendiği bir çalışma iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada Aspen, poplar (kavak) ve akçaağaç kuru temelde 0.5 saniye alıkonma süresinde %60-70 organik sıvı ürün verimleri elde edilmiştir. İkinci aşamada, buğday sapsı, mısır sapsı ve şeker kamışı küspesi -295+104 µm parçacık boyut aralığında, azot atmosferinde piroliz sıcaklık aralıkları 450-650 °C deneysel koşullar altında elde edilen sıvı ürün verimleri kuru temelde %40-60 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün H/C oranı ile kalorifik değerinin yüksek olduğu bulunmuştur.

Aynı çalışmacılar buğday, ayçiçek sapsı ile keten bitkisi atıklarını Waterloo hızlı piroliz prosesinde pirolizlemişler. Sırayla nem içerikleri %6.9, %11.1, %16.3; partikül boyutları da <0.1 mm ve <2 mm altındaki hammaddelerin 500°C piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün verimleri kuru temelde sırayla %51, %44.4 ve %42.4 elde etmişlerdir.

Odun atıklarının vortex reaktöründe pirolizi Diebold ve Power (1988)

tarafından yapılmış, ve deneylerle piroliz değişkenleri olarak ısıtma hızı, partikül boyutu, kısa alıkonma süresi incelenmiştir. Ayrıca reaktör geometrisi, reaktör performansının piroliz ürün dağılımlarına etkisi de çalışılmıştır. Piroliz sıvı ürününe ekstraksiyon işlemi yapılarak fenolik fraksiyon elde edilmiş, fraksiyonun fenol-formaldehit tipi reçine ve yapıştırıcılarda kullanılabileceği gösterilmiştir. Vortex reaktörü sanayide yaygın kullanılmamasına karşın özellikle biyokütleden sıvı ürün eldesinde avantajları bulunduğu belirtilmiştir.

Odun pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada da, çam kabukları sirkülasyonlu akışkan yatakta piroliz edilerek gaz, katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmüştür. Deneylerde çam kabukları 1-1.25mm boyutlarında, 0.35 gr/dakika akış hızında reaktöre besleme yapılmıştır. Reaktör sıcaklığı 650°C olup elde edilen gaz ve sıvı buharlarının bir kısmı ya da hepsi helyum gazı ile seyreltilerek katran piroliz reaktörüne gönderilmiştir. Katran piroliz reaktörünün üç farklı reaksiyon hücresinde (Kum, dalomit ve kum ile birlikte dalomit) deneyler gerçekleştirilmiş ve dalomitin çok etkin katalizör olduğu bulunmuştur(Magne, et.al.,1985).

Bir diğer çalışmada ise, köknar odunu, spesifik partikül boyut dağılımı(300-425 μm ile 500-600 μm)'ndaki hammadde akışkan yataklı reaktörde piroliz edilmiştir. Pirolizde inert gaz olarak azot, silika kumu akışkan partiküller olarak kullanılmış, 400-750°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde partikül boyutu ve piroliz sıcaklıklarının sıvı ürün verimine etkileri araştırılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimi %40 ile elde edilmiş ayrıca sıvı ürünün fenolik fraksiyonları incelenmiştir(Vasolos, et.al.,1988).

Donald, Piskors, Radlein,(1985) tarafından yürütülen bir çalışmada, laboratuvar ölçekli sürekli flash pirolizi akışkan yatakta atmosferik basınçta çeşitli biyokütle kaynaklarından maksimum organik sıvı ürün verimlerinin koşulları araştırılmıştır. Akçakavak ağacı, çınar ağacı odunu, kavak kabuklarının pirolizinde kuru temelde organik sıvı verimleri %60-70 dir. Şeker kamışı küspesi, pirinç sapları ve buğday sapları ile yapılan piroliz deneylerinde kuru temelde %40-50 sıvı ürünleri verimleri elde edilmiştir. Deneylerde kireç ve nikel katalizörlerin etkisi de incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin doğrudan ya da iyileştirme yapılarak sıvı

yakıt olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Sıvı ürünlerin kimyasalların üretimi ile hammadde kaynağı olarak da değerlendirilebileceği önerilmektedir.

Selülozun pirolizinde NaCl kullanılmış ve piroliz ürünlerinde katı üründe ve düşük molekül ağırlıklı sıvı ürünlerde artış sağlanmıştır. Sukroz'un piroliz deneylerinde 0.05 mol NaCl/mol sukroz oranında kullanılması durumunda katalizör etkisi gösterdiği bulunmuştur(Essig,et.al.,1988).

Kavak ve selülozun hızlı pirolizi Graham ve Freed(1988) tarafından gerçekleştirilmiştir. Selülozun pirolizinde maksimum sıvı ürün verimleri(su dahil) ağırlıkça %88 dir. Gaz ürün verimi %35 olup katı ürün verimi ise ihmal edilecek düzeydedir. Kavak pirolizinden elde edilen maksimum sıvı ürünlerini(su dahil) ağırlıkça %78 dir. Gaz ürün verimi ise %29 dur. Katı ürün verimi 500°C da %18 iken 800°C da %3 değerine düşmektedir.

Selüloz üzerine yapılan bir diğer çalışmada, selülozun düşük sıcaklıktaki pirolizinde kısa zincirli oksijenli hidrokarbonların eldesi araştırılmıştır. Atmosferik basınçta helyum gaz ortamında sabit yataklı reaktörlerde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Saf selüloz pirolizinde sıvı ürün az miktarda furan içeren levoglukosan karbonhidrat türevlerini içermektedir. NaOH- selüloz karışımları pirolizlendiğinde elde edilen organik ürünler metanol, etiler, 2 metil-2propen-1 ol içermektedir. Çalışmalarda yüksek basınç (hidrojen, CO, tetralin) da piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürün düşük molekül ağırlıklı oksijenli bileşikler içerdiği belirlenmiş, deneylerde Ni,Zn ve Co katalizörleri kullanılmıştır(Chung, et.al.,1981).

Bir çalışmada da badem kabuklarının pirolizi akışkan yataklı reaktör ve flash piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Flash piroliz deneylerinde NaOH, MnCl₂ ve CoCl₂ katalizörleri farklı katalizör/badem kabukları oranlarında incelenmiştir. MnCl₂ ve CoCl₂ katalizörlerle yapılan deneylerde yüksek verimde 2-furaldehit elde edilmiştir. Akışkan yataklı reaktörde 425-610°C piroliz sıcaklıklarından 14.1 gr CoCl₂/badem kabukları oranında yapılan deneylerde %6.9-7.2 2- furaldehit, %5.5 7.2 asetik asit verimleri elde edilmiştir (Font, et.al.,1990).

Bir diğerk çalışmada da %26.5 lignin ve %70 selüloz içeren ayçiçek yağlı tohum kabukları farklı piroliz sıcaklıklarında ve sürelerinde HCl ve $ZnCl_2$ varlığında pirolizi yapılmıştır. Elde edilen katı ürün iyot, metilen mavisi, permanganat ile adsorpsiyonları incelenmiştir. $ZnCl_2$ /kabuk oranı 3 ve HCl nin artan miktarı ile, iyot ve metilen mavisi sırasıyla HCl/kabuk oranları 0.06 ve 0.5 olduğundan elde edilen katı ürünün maksimum adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Oran 0.35 olduğunda permanganat adsorpsiyonu yavaşca artar. İyot ve metilen mavisi adsorpsiyonlarının en yüksek verimleri 700°C da elde edilen katı ürün ile sağlanmıştır. 500-600°C elde edilen katı ürünün permanganat adsorpsiyonu sabit kalır. Piroliz süreleri 15-90 dakika arasında değişmekte ve bu sürelerin adsorpsiyona etkisinin az olduğu belirlenmiştir. Ayçiçek tohum kabuklarından $ZnCl_2$ ile en yüksek katı ürün verimi %34 ile elde edilmiştir. Gaz ürün verimi çinko klorür ve hidrojen klorür ile yapılan deneylerde %27.7 dir. Kabuklardan aktif karbon eldesinin 460-700°C piroliz sıcaklıklarında yapılan deneylerde katı ürünün verimi yaklaşık %37 dir. Aktif karbonun melas çözeltisi ve metilen mavisinin renk giderilmesinde yüksek aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir(Eusuf,et.al.,1978).

Lucchesi ve arkadaşları(1988) tarafından yapılan çalışmada ise fındık kabukları, fındık ağacı parçaları, zeytin kabukları, kayısı ve şeftali çekirdeklerinin hızlı pirolizi ve piroliz-gazlaştırma denemeleri pilot ölçekli deney düzeneğinde yapılmıştır. Piroliz sıcaklığı 450°C da sıvı ürün verimleri ağırlıkça %17-19, %20-22 su, %25-27 gaz, %34-36 katı ürün verimleri elde edilmiştir. Piroliz-gazlaştırma deneylerinde yaklaşık hidrojen/karbonmonoksit oranı 3 olduğunda hidrojen zengin sentetik gaz yakıt üretilebileceği gösterilmiştir.

Belediye katı atıkları üzerine yapılan bir çalışmada, çöpler ön işlem yapılarak(RDF) pellet şekline getirilmiş ve piroliz deneylerinde kullanılmıştır. Deneylerde ön işlem yapılan çöp(RDF), Kraft kağıt(KPPA), kraft kağıt/polietilen(KPP), kraft kağıt/polietilen/aliminyum(KPPA), ve kraft kağıt/polietilen /aliminyum/borik asit(KPPAB), numuneleri kullanılmıştır. Aliminyum çöp karışımlarında bulunmakta, selüloz/plastik karışımlarına ilavesinde katalitik etki yapmaktadır. Piroliz mekanizmasında asidik ortamın etkisini incelemede borik asit kullanılmıştır. İkili besleme karışımlarına aliminyum ilavesi, char da daha

az oksijen ve hidrojen içeriğine neden olmaktadır. Char da karbon içeriği artırılmakta ve daha yüksek kalorifik değerde katı ürün elde edilmektedir. Çöplerin pirolizi sürükleyici gaz helyum ortamında ve 700°C piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Ayrıca ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri viskozite, kalorifik değeri, elementel analizi, asidik grupların konsantrasyonları bulunmuştur. Pirolitik parçalanma ile ilgili tüm kimyasal mekanizmalar tartışılmış, çöplerin enerji kaynağı veya kimyasal hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesinde potansiyel oluşturduğu önerilmiştir(Bridgwater and Kuester, 1988).

Aynı konuda yapılan bir diğer çalışmada ise, belediye katı atıklarından, cam ve metallerin ayrılmasından sonra çöplerin organik kısmının flash pirolizi laboratuvar ölçekli reaktörde gerçekleştirilerek sıvı yakıt elde edilmiştir. Aynı sistemde ağaç kabukları, pirinç sapları, hayvan atıkları, kauçuk ve kanalizasyon katı atıkları da pirolizlenmiştir. Denemelerde proses değişkenleri araştırılmış, elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu yapılarak 6 nolu fuel oil ile karşılaştırılmıştır. Sıvı ürünlerin yanma testleri yapılarak petrol türevli sıvı yakıtlar yerine kullanılacağı gösterilmiştir(Donald and Emert, 1981).

Son yıllarda biyokütle pirolizi üzerine ülkemizde de az sayıda da araştırmalar başlatılmıştır.

Ülkemizde büyük bir potansiyel oluşturan pamuk sapını sıvılaştırarak sıvı yakıt üretiminin dönüşüm koşulları araştırılmıştır. Bu çalışmada pamuk sapının sulu karışımına, çeşitli derişimlerde, NaOH ve asetik asit ilavesiyle farklı sıcaklıklarda, N₂ gazı ortamında, otoklavda sıvılaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir (Taner, 1990).

Pütün ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada *E. rigida* ve *E. macroclada* klasik Heinze retordun da 4 C/dak ısıtma hızı ve 520 °C piroliz sıcaklığı koşullarında pirolizlenmiş ve %18.13 *E. rigida*, %12.56 *E. macroclada* sıvı ürün verimleri belirlenmiştir(Pütün ve diğerleri, 1989).

E.rigida pirolizi üzerine Beşler ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise pirolizde sıvı ürün verimine piroliz sıcaklığının etkisini incelemiştir. Elde edilen sıvı ürün benzetimli(simulated) distilasyonu ile petrol ürünü diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılmış ve aralarında tam bir uyum görülmüştür(Beşler,et.al.,1992).

3.2.4. Kimyasal süreçler

Biyokütlenin tam yanması için gerekli oksijenin stokiyometrik miktarından daha az oksijenle yürüyen çeşitli ısı dönüşüm süreçleri, kısmi yükseltgenme süreci olarak tanımlanır. Bu süreçlerde, düşük ısı değerli gazlar, piroliz gazlarına benzer şekilde, yüksek hidrojen ve karbonmonoksit içerecek hale getirilir. Bu gaz karışımları sentez gazı olarak adlandırılır ve pekçok kimyasal maddeye ve yapay yakıtlara dönüştürülebilir.

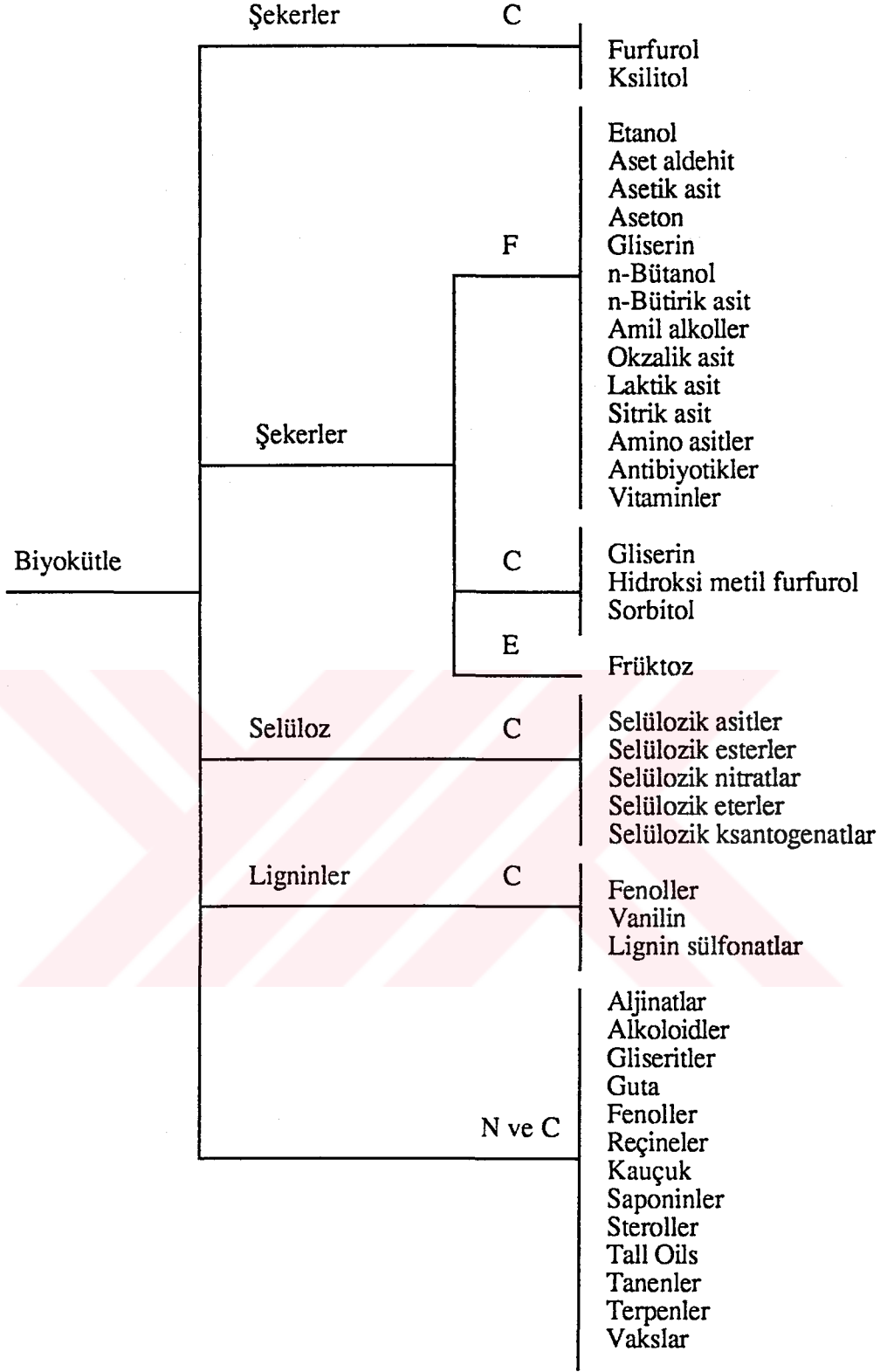
Biyokütleden kimyasal maddelerin üretiminde, fosil yakıtlardan elde edilen kimyasal maddelerin çoğu ile rekabet şansı olmamasına rağmen, hala odun hammadde kaynağı olarak tercih edilmektedir. Odunun yaklaşık olarak %50 selüloz, %25 hemi selüloz, %25 lignin içeren kimyasal bileşime sahip olması tercih nedeni olmaktadır. Bununla beraber odunun dışındaki diğer biyokütle kaynaklarından da spesifik kimyasal maddeler üretilmektedir. Alginik asitlerin *Macrocystis pyrifera* bitkisinden elde edilmesi ve etanolün, fermentasyon ile nişastalı biyokütle kaynaklarından kimyasal yöntemlerle elde edilmesi örnek olarak verilebilir. Biyokütleden elde edilen başlıca kimyasal maddeler ve eldesi için uygulanan yöntemler Şekil 3.8'de görülmektedir.

Biyokütleden elde edilen kimyasal maddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması halinde bu maddeler başka organik kimyasal maddelere dönüştürülebilir. Örneğin etanol, etilen, aset aldehit ve asetik asite dönüştürülebilir. Bu ürünlerin diğer organik kimyasal maddelere dönüşümü ise Şekil 3.9'da görülmektedir.

Bitkilerden elde edilen kimyasal maddelerle petrol ürünleri arasındaki ilişki Şekil 3.10'da açıklanmıştır. Alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olan bitkilerden elde edilen maddeler petrol ürünleri ile aynı karakterdedir. Tarih boyunca bitki

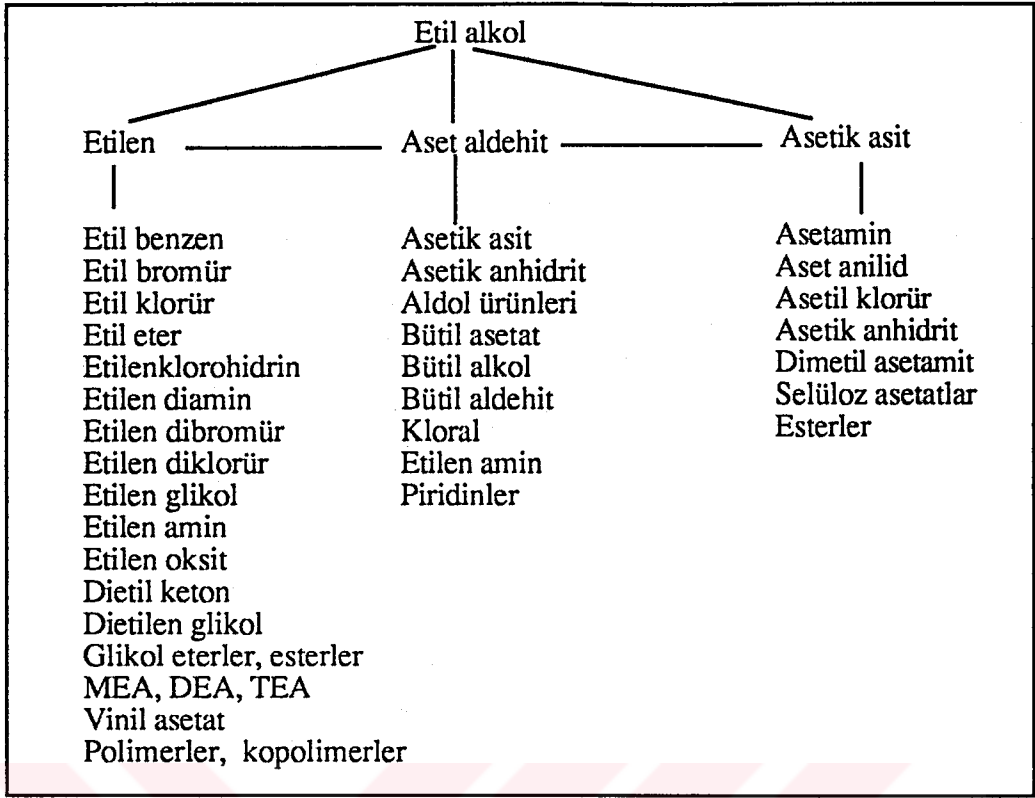
kökenli maddeler, ticari ürün kaynağı olarak geniş kullanım alanına sahip olmuş doğal kauçuklar, antioksidanlar ve kumaş hammaddeleri de bitki kökenli doğal ürünlerden üretilmiştir.



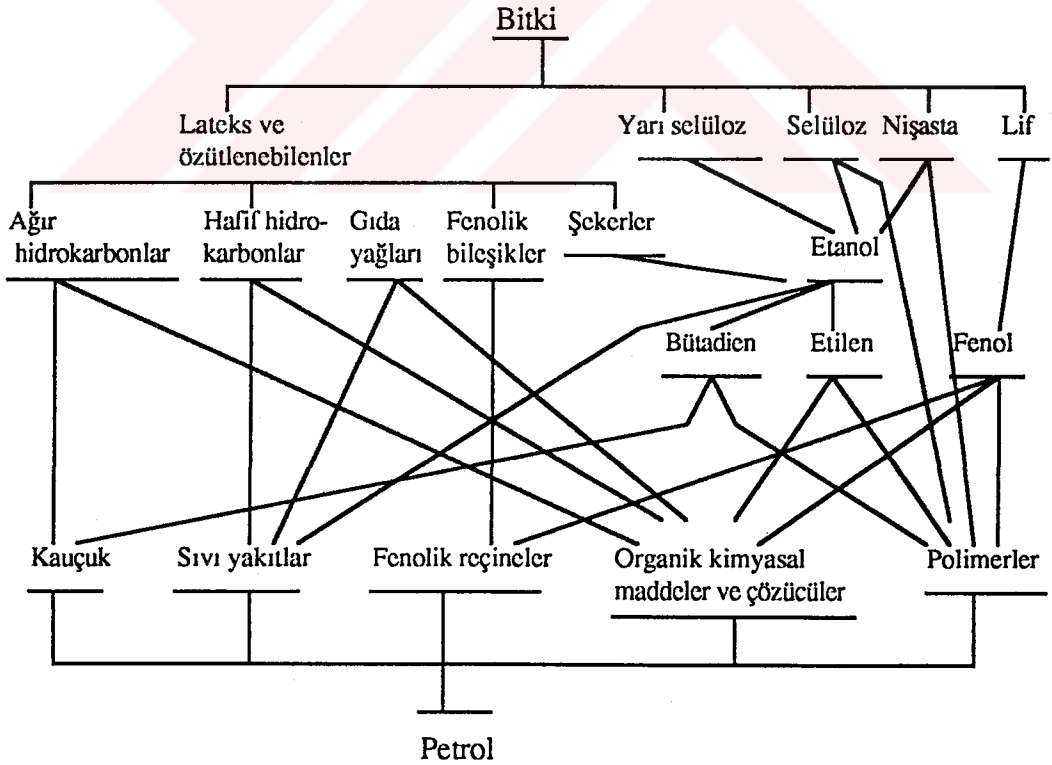


C :Kimyasal yöntemler; F: Fermentasyon yöntemi; E: Enzimatik yöntemler
N: Doğal yöntemler

Şekil 3.8. Biyokütleden elde edilen başlıca kimyasal maddeler ve uygulanan yöntemler(Klass, 1983).



Şekil 3.9. Etanol kökenli organik maddeler (Katzen, 1975)



Şekil 3.10. Bitkisel kökenli kimyasal maddeler ve petrol ürünleri arasındaki ilişki (Hoffman, 1983)

Biyokütleden yakıt eldesinde, besin ve endüstri bitkileri yerine, bu bitkilerin yetişmediği kıraç, çölümsü arazilerde yetişen bitkilerin kullanılması çalışmaları geliştirilmektedir. Alternatif enerji kaynağı olarak bu bitkilerin önerilmesi, adı geçen bitkilerin besin ve endüstri alanında doğrudan kullanılamaması ve kıraç arazilerin enerji üretimi için yararlı hale getirilmesi açısından önemlidir.

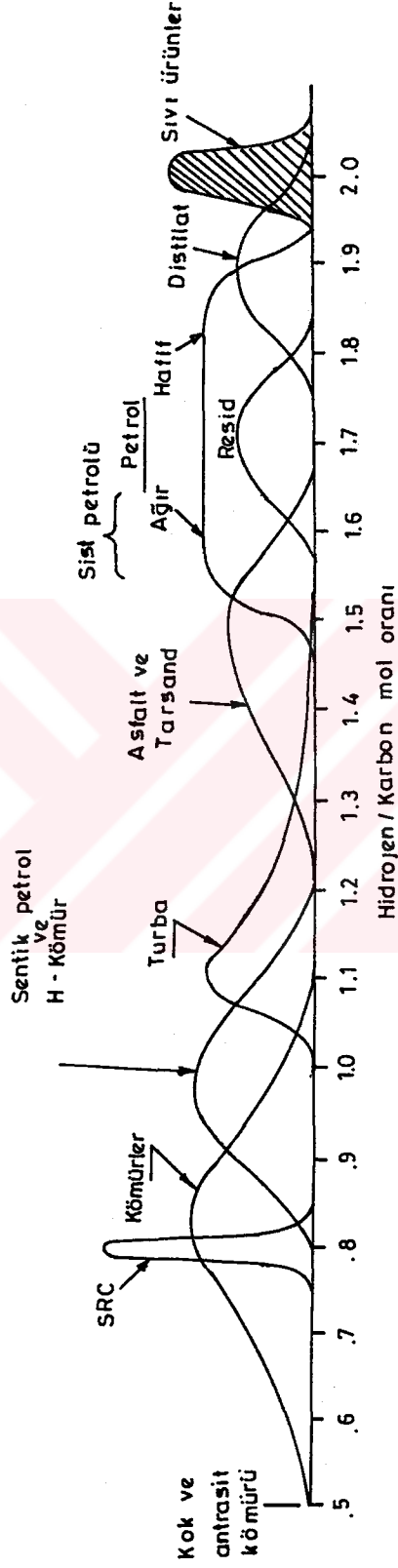
Tarım ve endüstri için elverişsiz arazilerde yetişen ve fotosentez yapan yeşil bitkilerden yakıt eldesi için tasarlanan tesisten yakıt eldesinin yanısıra, bitkinin özütlmesi sonunda geriye kalan küspe de güç santrallerinde elektrik enerjisi üretilmek üzere kullanılabilir (Mc Laughlin, et al., 1983).

3.3. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıt Kaynaklarıyla Karşılaştırılması

Biyokütleden özütlenen ve biyolojik ham petrol olarak tanımlanan özüt ve piroliz katranının yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin saptanması amacıyla, ticari yakıtlarla karşılaştırılmasında ilk olarak H/C oranları, sonra da ısı değerlerinin incelenmesi yararlı olacaktır. Farklı yakıt kaynaklarının yaklaşık olarak H/C oranları ve molar gösterimleri Tablo 3.17'de, grafiksel gösterimi Şekil 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.17. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları (Probstein and Hicks, 1982)

Yakıt	H/C	Molar Gösterim
Kömür	0,8	CH _{0,8}
Benzen	1,0	CH _{1,0}
Ham Petrol	1,33	CH _{1,33}
Benzin	2,0	CH ₂
Metan	4,0	CH ₄



Şekil 3.11. Farklı hidrokarbon kaynaklarına ait H/C oranları
(Whitehurst, et. all, 1980)

Katı yakıtlarda, H/C oranı arttıkça yakıt, sıvı yakıt özelliğine yaklaşmaktadır. Karbon içeren maddelerin dönüşümü ile gaz ve sıvı yapay yakıtlar elde edilebilmektedir. Bu maddeler içinde en uygun olanları ise kömür ve bitümlü şistlerdir. Bu hammaddelerin bileşimi, uçucu madde ve H/C oranı veriminin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Daha yüksek H/C oranına sahip bir yakıt üretmek için yapılan dönüşümde, ham fosil yakıt direk, indirekt ve piroliz yoluyla hidrojenlendirilebilir. Direk hidrojenlemede, hammadde yüksek basınçta hidrojenle reaksiyona sokulmaktadır. İndirekt hidrojenlemede, hammadde buharla reaksiyona sokulmaktadır. Piroliz işleminde karbon içeren madde ısıtılır ve ısı olarak bozundurulur, sonuçta, katı karbon ve ürün olarak gazlar ile orjinal maddeden daha fazla hidrojen oranına sahip sıvı elde edilmektedir. H/C oranı arttıkça sıvı ürün verimi artmaktadır (Probstein and Hicks, 1982).

Böylece, elde edilen biyolojik ham petrolün ve piroliz katranının ısı değerleri de bilinen yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri ile karşılaştırılabilir. Bazı yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri Tablo 3.18'de görülmektedir.

Biyokütle piroliz katranına ayrımsal damıtma ile yapılacak ayırmada, elde edilecek fraksiyonlarının benzin, gazyağı, dizel ve fuel-oil yakıtlarının kaynama eğrileri ile karşılaştırılarak, elde edilen biyolojik ham petrolün yakıt ve kimyasal hammadde olarak değerlendirilebilirliği incelenebilir.

Biyokütlenin düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonları doğrudan sıvı yakıt olarak kullanılırken çoğunlukla trigliseritlerden oluşan yağlar, ise dizel yakıtı olarak kullanılır. Lateks ve reçine içeren bitkilerin özütleri ise iyileştirildikten sonra kullanılabilir. "Mobil Research Company" ZSM-5 zeolit katalizörü ile bitki özütlerinden benzin üretilebileceğini kanıtlamış ve bu çalışma çeşitli bitki türlerinde denenmiştir. Örneğin mısır ve hint yağı ile özellikle jojoba yağının uzun zincirli esterlerinin yüksek kalitede kimyasal bileşenlere ve yakıta dönüşebileceği yapılan deneylerle doğrulanmıştır (Haag, et al., 1980).

Tablo 3.18 Bazı yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri (White and Plaskett, 1981).

Madde	Isıl Değer (kcal/kg)
Saman	4.200
Ot	4.400
Yerfıstığı	7.050
Odun	4.200
Antrasit	8.700
Bitümlü kömür	8.000
Linyit	3.889
Petrol	10.500
Şekerler	4.000
Selüloz	4.500
Lignin	6.100
Karbonhidrat	4.200
Nişasta	4.500
Yağlar	9.300
Protein	5.600

Conola yağı HZSM-5 katalizör üzerinden geçirilerek yağın, ağırlıkça %65-95'i gaz yağı kaynama aralığındaki hidrokarbonlara dönüştürülmüştür. Bu hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonların ağırlıkça %60-70'ini oluşturmaktadır. Gaz olarak da C_3 ve C_4 parafinler elde edilmektedir (Prasad, 1986).

Euphorbia, *Asclepias* ve *Grindelia* gibi bitkilerden elde edilen di ve triterpenler modifiye edilen bir akışkan yatak süreci ile iyileştirilerek benzer ürünler elde edilmiştir (Nemethy, 1984).

Euphorbia lathyris'den elde edilen yağ, özel zeolit katalizör ile katalitik olarak

parçalanmaya tabi tutulmuş, sonuçta %10 etilen, %10 propilen, %20 toluen, %15 ksilen, %21 C₅-C₂₀ aromatik olmayanlar, %5 kok, %10 C₁-C₄ alkanlar ve %10 fuel-oil bulunduğu gözlenmiştir (Calvin, 1983).

Son çalışmalarda, biyokütlenin polar olmayan küçük molekül ağırlıklı bileşenlerinin doğrudan ekstraksiyonu, sıvı yakıtların üretilmesinde, tercih edilen yollardan birisi olmuştur. Elde edilen özütler katalizör eşliğinde yapısal değişikliğe uğrattırılır. Jojoba yağı, hint yağı, mısır yağı, *Hevea braziliensis*, hidrojen ortamında HZSM katalizörü ile (Kirk-Othmer, 1983), *E. tirucalli*, *Asclepias speciosa*, *E. lathyrus*, *Grindelia squarrosa* özütleri mobil ZSM-5 zeolit katalizörleri ile (Adams, et al., 1984), *E. lathyrus* ve *Synadenium grantii* özütleri ise hidrojen ortamında kobalt/molibden katalizörü ile benzine benzer hidrokarbon yakıtlara dönüştürülmesi başarılmıştır (Held, et al., 1985).

Biyokütleden elde edilen fazla oksijenli sıvı ürünler katalitik hidrojenleme ile yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları elde edilmektedir. Pasifik Northwest laboratuvarında hem yüksük basınçlı sıvılaştırma ürünleri hem de düşük basınçlı piroliz sıvı ürünlerini aromatik, benzin kaynama aralığındaki sıvı yakıtlara dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Deneylerde bir litre kapasiteli sürekli akış reaktöründe altı farklı biyokütle maddelerinden sıvı ürünler elde edilmiş ve incelenmiştir. Çalışmalarda yüksek basınçlı sıvılaştırma ürünleri için Harshaw HT-400, %3 CaO ve %15 alimuna katalizörü kullanılmıştır. Piroliz sıvı ürünleri içinde katalco KAT-479, %4.4 CaO ve %19 MnO alimünalı katalizör kullanılmıştır (Baker and Elliott, 1988).

Pilot ölçekte, sabit yataklı reaktörde odun piroliz buharları H-ZSM-5 zeolit katalizörü ile temas ettirilmiştir. Ürün verimlerine, reaksiyon sıcaklığının ısıtma hızının etkileri incelenmiştir. C₅-C₁₀ hidrokarbon ürünlerinin bileşimlerine sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır. Odundan elde edilen hidrokarbon sıvı ürün verimleri %20 olup ayrıca prosesin teknik ve ekonomik çalışmaları yapılarak potansiyel benzin üretim maliyetleri de araştırılmıştır (Scahill and Diebold, 1988).

Doğal gliseridler, hint yağı, mısır yağı, yer fıstığı yağı ve jojoba yağı 400°C ve 1-2.5 h⁻¹ (WHSW) deki çalışma koşullarında sabit yataklı reaktörlerde esterlere,

hidrokarbonlara, su ve karbondioksit H-ZSM-5 katalizörü kullanılarak dönüştürülmüştür. Aynı çalışmada, canola, palmye yağı ve hardal yağı da H-ZSM-5 katalizörlü sabit yatakta 342-401°C sıcaklıkta ve 1.9-3.9 h⁻¹ (WHSV) hızlarında ağırlıkça %60-95'i benzin kaynama aralığındaki hidrokarbonlara, hafif gazlara, suya dönüşümü incelenmiştir(Furrer and Bakhshi, 1988).

Keten, ayçiçek, soya, canola, hardal ve kolza yağının direkt katalitik dönüşümü ile kimyasallara ve benzin kaynama aralığındaki hidrokarbonlara dönüşümü incelenmiştir. Çalışmalarda H-ZSM-5 katalizörlü sabit yataklı mikro reaktör kullanılmış deneysel koşullar sıcaklık 370°C, yağ besleme akım hızı 7ml/h ve 1 atmosfer basınçtır. Toplam dönüşüm beslemenin %73-89 arasında değişmektedir. Sıvı ürün verimi ağırlıkça %64-79 arasında iken gaz ürün verimi ise ağırlıkça %8-10 olup genelde C₃-C₄ parafinleri içermektedir. Benzin kaynama aralığındaki sıvı hidrokarbon ürünlerinde C₆-C₉ aralığındaki aromatik hidrokarbonlar %57-80'ini içermekte olduğu görülmüştür(Furrer and Bakhshi, 1988).

%22-45 reçine asitleri, %28-52 yağ asitleri, %22-35 nötr sabunlaşmayan madde ve %2 den az su içeren Tall oil yağı HZSM-5 katalizörlü sabit yataklı reaktörde bir atmosfer basınçta 350-520°C sıcaklıklar arasında çalışılmıştır. Ağırlıkça yağın %71-93'ü sıvı yakıtlara hafif gazlara ve suya dönüştürülmüştür. Maksimum sıvı yakıt verimi 420°C dan %67-70 değerinde elde edilmiştir. Gaz ürünlerin başlıcaları C₂-C₄ olefilleri oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen gaz ürünlerinde %38 oranında propilen içerdiği bulunmuştur(Furrer and Bakhshi, 1988).

Euphorbia lathyris bitkisinin ekstraktlarından elde edilen biocurudeler ZSM-5 katalizörü ile katalitik parçalanmasıyla %10 etilen %10 propilen, %20 toluen, %15 ksilen, %21 C₅-C₂₀ aromatik olmayan hidrokarbonlar, %5 kok, C₁-C₄ alkenler %10 ayrıca %10 da fuel oil içermektedir. Bütün bu maddelerin petrokimyasal endüstri proseslerinde kullanılabileceği önerilmektedir(Bhatia, 1988).

Euphorbia neriifolia, *E. royleana*, *calotropis gigantea*, *cyplostegia grandiflora* dan elde edilen biocrude lerin dönüşümü ile hidrokarbon yakıtlar(orta distilatlar) elde edilmiştir. Dönüşümde Pd, Ni-W esaslı katalizörler alimuna silikat üzerine

desteklenmiş ve hidrokraking katalizörleri, reaksiyon sıcaklığı 425 °C, basınç 50-200 kg/cm² reaksiyon süresi 90 dakika olan deney koşullarında kullanılmıştır. Ürün verimleri ağırlıkça hammaddenin yüzdesi olarak gaz ürünler %6.42-13.2 Nafta %18.37-23.85 Kerosen %14.33-35.06, gazyağı %13.29-14.42, su %0.43-11.3 kok artı kayıplar %1.93-9.06, kalıntı %13.86-32.24 arasında değişmektedir(Bhatia, 1988).

Asclepias speciosa, *Calotropis procera* bitkilerinin ekstraktları ile yapılan bir çalışmada, ekstratların elementel analizleri fosil yakıtlar ile karşılaştırılmıştır. Hekzan ekstraktının kalorifik değeri hampetrol ve benzin ile karşılaştırılmış ve yakın değerde olduğu bulunmuştur. Ekstrakt da oksijen miktarın hampetrolde daha fazla olduğu buna rağmen, petrol veya petrol kimyasalları yerine kullanılabileceği önerilmiştir(Bhatia, 1988).

ZSM-5 zeolit katalizörü kullanılarak metanolün benzine dönüşümü çalışmasına benzer şekilde ZSM-5 katalizörü ile mısır, hint ve jajoba yağı ile hevea braziliensin den elde edilen kauçuk latex'i yüksek dereceli benzin yakıtı üretimi gerçekleştirilmiştir(Bhatia, 1988).

Adams ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada akışkan yatak ve sabit yatak sistemlerinde, *Asclepias speciosa* bitkisinin heksan ekstrakt'ı , *E. lathyris* bitkisinin aseton ekstrakt'ı ve *Grindelia sguarosa* bitkisinin metilen klörür ekstrakt'ının katalitik parçalanma ile elde edilen ürünlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Verimler aşağıdaki şekilde bulunmuştur. *A. speciosa* (Akışkan yatak) C₁-C₅ %11, benzin sıvı ürünü %58 dizel sıvı ürünü %22, kok %5, tesbit edilemeyenler %4; *E. lathyris* (akışkan yatak) C₁-C₅ %27, benzin sıvı ürünü %52, dizel sıvı ürünü %16, kok %5; *E. lathyris* (sabit yatak) C₁-C₅ %10, benzin sıvı ürünü %36, dizel sıvı ürünü %42, kok %12; *G. sguarrosa* (sabit yatak) C₁-C₅ %15, benzin sıvı ürünü %44, dizel sıvı ürünü %60, kok %11 dir(Adams,et.al.,1984).

BÖLÜM 4

AYÇİÇEK YAĞ ENDÜSTRİSİ YAN ÜRÜNÜ PRES KÜSPESİNİN BİYOKÜTLE ENERJİ KAYNAĞI OLARAK KULLANILMASI

Gerek beslenme gerekse beslenme dışı amaçlarla tüketilmek üzere, bitki tohumlarındaki yağların alınması zamanımızdan çok eskilere kadar uzanmaktadır. Eski Mısır'da, Libya'da, Çin'de ve Yunanistan'da tohumun ezilmesi ve el preslerinde sıkılması ile yağ üretildiği bilinmektedir. Halen, kesikli yöntemle çalışan küçük yağ imalathanelerinin tarihsel pratiklerden geniş ölçüde yararlandığı görülmektedir. Büyük kapasiteli modern yağ fabrikalarının en belirgin özellikleri ise, kullanılan cihazların çeşit ve büyüklüklerindeki aşama, el işçiliğinden otomasyona geçiştir (Duning, 1950).

Ülkemizde en belirgin yağ bitkilerinden olan ayçiçeği üretiminin %71'i Trakya-Marmara, %10,5'i Ege, %3,5'i Karadeniz ve %15'i diğer bölgelerde yapılmaktadır (Anon, 1982). Ülkemizde ayçiçeği ekim alanları ve elde edilen ürün miktarları Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1. Ayçiçeği ekim alanları ve elde edilen ürün miktarları (Türkiye istatistik yılı, 1989)

Yıllar	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1989
Ekilen (Bin hektar)	500	530	550	565	643	689	775	750
Üretim (Bin ton)	575	600	715	710	800	940	1.100	1.150

Ülkemizde ayçiçek yağ üretimi için üç yöntem uygulanmaktadır. Bunlar sırasıyla; presleme yöntemi, ön presleme-çözücü özütleme yöntemi ve doğrudan çözücü yöntemidir. Bu yöntemlerin başlangıcında yağlı tohumlar "ön işlemler" denilen temizleme, kırma-öğütme, kabuk giderme, ısıtma işlem ve levhalandırma gibi işlemler ile

özütleme için hazırlanır. Ön işlemlerde uygulanan yöntem ve koşullar tohumun cinsine ve özütleme yöntemine göre bazı farklılıklar gösterir. Aynı zamanda bu işlemler yağın kalitesine, yöntemin kapasitesine ve yağ verimine etki eder. Yağlı tohumlardan presleme ile yağ eldesinde küspede yağ miktarı %18-20'ye indirilmekte ve kalan küspedeki yağ özütlemeyle %1'e kadar düşürülmektedir.

4.1. Ayçiçek Yağ Tesislerinin Genel Durumu

Dünyada yağ çıkarımı amacıyla büyük kullanım potansiyeline sahip olan yağ bitkilerinin tohum, yağ ve küspe bakımından ülkeler genelindeki durumu Tablo 4.2'de ve Tablo 4.3'de verilmiştir. Ülkemizdeki ayçiçek yağ tesislerinin türü ve sayısı ise Tablo 4.4'de görülmektedir.

Tablo 4.2. 1980-1981 yılları arasında dünya, yağlı tohum, yağ ve küspe üretimi (1000 metrik ton) (Kirk-Othmer, 1983)

Ulke	Pamuk			Yerfıstığı		
	Tohum	Yağ	Küspe	Tohum	Yağ	Küspe
Arjantin	---	---	---	---	---	---
Brezilya	---	---	---	310	54	74
Çin	5.269	590	1.715	3.600	576	693
Hindistan	2.700	200	1.001	6.000	1.412	2.045
Pakistan	1.422	148	488	---	---	---
Romanya	---	---	---	---	---	---
Senagal	---	---	---	450	58	68
USSR	5.500	691	2.272	---	---	---
Sudan	---	---	---	800	122	135
ABD	3.955	602	1.733	1.047	63	84
Diğer ülkeler	6.967	971	1.986	4.524	687	468
Dünya toplamı	25.542	3.202	9.195	16.731	2.972	3.567

Tablo 4.2.(Devam)

Ulke	Soya fasülyesi			Ayçiçeği		
	Tohum	Yağ	Küspe	Tohum	Yağ	Küspe
Arjantin	3.500	149	683	1.260	425	540
Brezilya	15.500	2.590	10.584	---	---	---
Çin	7.880	---	---	908	---	---
Hindistan	---	---	---	---	---	---
Pakistan	---	---	---	---	---	---
Romanya	---	---	---	650	233	310
Senegal	---	---	---	---	---	---
USSR	---	---	---	4.652	1.611	1.711
Sudan	---	---	---	---	---	---
ABD	48.772	5.112	22.055	1.748	298	439
Diğer ülkeler	5.290	4.750	22.873	3.873	2.080	3.000
Dünya toplamı	80.942	12.711	56.195	13.091	4.647	5.515

Tablo 4.3. Dünyada yağlı tohumlardan elde edilen küspe miktarının yıllara göre değişimi (1000 metrik ton) (Kirk-Othmer, 1983)

Küspe Türü	1977-1978	1978-1979	1979-1980	1980-1981	1981-1982
Soya	49.778	53.604	65.612	56.011	61.614
Pamuk	9.109	8.644	9.136	9.206	10.024
Yerfıstığı	3.699	3.973	3.682	3.560	3.887
Ayçiçek	4.406	4.418	5.276	4.562	4.892
Diğerleri (Kolza, Haşhaş, Kenevir, Susam, Hindistan cevizi vs.)	14.120	15.446	15.125	15.559	16.086
Toplam	81.112	86.085	98.831	88.898	96.503

Tablo 4.4. Ülkemizdeki ayçiçek yağ tesislerinin türü ve sayısı (Anon, 1977; Anon, 1982)

Tesis Türü	Sayısı
Modern ekstraksiyon tesisleri	6
Kesikli ekstraksiyon tesisleri	35
Presleme tesisleri	63
Toplam	104

Yağ sanayiinde mevcut tesislerin yıllık ayçiçek tohumu işleme kapasiteleri 1.612.500 ton/yıl'dır. Bu tesislerden elde edilen ayçiçek yağı ise 645.000 ton/yıl'dır. İşlenen ayçiçek tohumu 1988 yılı itibariyle 1.150.000 ton/yıl, elde edilen yağ miktarı ise 460.000 ton/yıl'dır. Bu verilere göre tesislerdeki kapasite kullanımının yetersiz olduğu söylenebilir.

Tablo 4.4'de görüldüğü gibi eski teknoloji kullanan, presleme yöntemi ile yağ üreten tesislerin fazlalığı ve bu tesislerdeki pres güçlerinin yetersizliği, ayçiçek yağ üretiminde verimin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ayçiçeği tohumundan yağ üreten modern teknolojiler geliştirilmiş ve özütleme tesisleri kurulmuştur. Bu tesisler mevcut yağ işleme kapasitesini 1.500.000 ton/yıl seviyesine yükseltmiştir. Ayçiçek tohumu işlenmesinde verim artırma amaçlı bu son atılım kapasitenin daha da artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte eski teknolojinin kullanımı da devam etmektedir (EBSO Dergisi, 1983).

4.2. Yan Ürün Olan Küspenin Özellikleri ve Değerlendirilmesi

Ayçiçek tohumunun, çözücü özütlemesiyle ile yağı alındıktan veya presleme işleminden geçirildikten sonra geriye kalan kısmı küspesidir. Özütleyicinin türüne ve yağlı tohumun cinsine bağlı olarak küspenin içersinde çözücü kalmış olabilir.

Küspenin değerlendirilebilmesi için küspede mevcut bulunan çözücünün de uzaklaştırılması gereklidir. Çözücüsü giderilmiş küspe kurutulup soğutulduktan sonra

öğütülerek depolanır. Ayçiçek küspesinin presleme yöntemi ile çalışan tesislerden elde edilen kabuklu ve kabuksuz bileşimi Tablo 4.5'de görülmektedir.

Tablo 4.5. Ayçiçeği pres küspesinin bileşimi (% olarak) (Morrison, 1959)

Bileşenler	Kabuklu	Kabuksuz
Su	10,8	15,7
Ham yağ	4,9	1,1
Ham protein	19,6	49,5
Hazmolabilir protein	16,3	45,0
Azotsuz maddeler	27,0	28,6
Hazmolabilir besin maddeleri	35,6	70,8
Ham selüloz	35,9	5,4
Kül	5,6	5,9
Kalsiyum	--	0,26
Fosfor	--	1,22

Kabuksuz olarak ayçiçeği küspesinde %1,8 glisin, %1,8 lizin, %1,6 metiyonin ve %0,6 triptofon bulunmaktadır. Ekstraksiyon tesislerinden elde edilen ayçiçek küspesinin bileşimi Tablo 4.6'da görülmektedir.

Tablo 4.6. Ekstraksiyon küspesinin bileşimi (Gökçen ve Tümer, 1979)

Bileşenler	%
Su	7,5
Kuru madde	92,5
Kül (kuru maddede)	6,3
Yağ (kuru maddede)	0,8
Protein (kuru maddede)	41
Selüloz (kuru maddede)	14,7

Türkiye'deki yağ bitkilerinde ortalama nem oranı %14,5 ve küspe/yağ oranı 0,59 değerleri kullanılarak 1988 üretim yılı itibariyle, yağ ve kuru küspe miktarları sırasıyla, 1.950.330 ton/yıl ve 1.500.695 ton/yıl olarak hesaplanmıştır (Alibaş ve Kudal, 1990).

Bir ton yağ bitkisinin işlenmesinden elde edilen yağın ve küспенin literatür değerleri Tablo 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.7. Yağ bitkilerinin işlenmesinde ton başına elde edilen yağ ve küspe miktarları (Kirk-Othmer, 1983)

Tür	Yağ (kg)	Küspe (kg)
Ayçiçek yağlı tohumu	400	550
Pamuk tohumu	162	793
Soya fasülyesi	180	790
Yerfıstığı	317	418
Aspir tohumu	250	750

Üretime bağlı olarak en fazla elde edilen yağlı tohum küspeleri ayçiçek ve pamuk küspeleridir. Yağlı tohumlardan elde edilebilecek küspe miktarları, literatür verileri yardımıyla yıllara göre hesaplanmış ve Tablo 4.8'de verilmiştir.

Büyük bir potansiyele sahip olan ayçiçeği küspesi hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Bu amaçla kullanılabilmesi için proteinin fazla olması buna karşın sindirimi güç olan ham lif miktarının da az olması gereklidir.

Tablo 4.8. Yağlı tohumlarda elde edilebilecek küspe miktarlarının yıllara göre değişimi

Yağlı tohum	1986	1987	1988
Ayçiçek			
Üretimi	940.000	1.100.000	1.150.000
Kabuk miktarı	94.000	110.000	115.000
Elde edilen küspe	517.000	605.000	632.500
Pamuk			
Üretimi	828.800	858.858	858.858
Elde edilen küspe	657.240	681.000	681.000
Soya			
Üretimi	200.000	250.000	150.000
Elde edilen küspe	158.000	197.500	118.500
Yerfıstığı			
Üretimi	500.000	80.000	60.000
Elde edilen küspe	20.900	33.400	25.000
Toplam küspe	1.353.150	1.517.000	1.457.000

Hayvan yemi olarak kullanılan pres küspeleri, yağda bulunan A, D ve E vitaminlerince zengindir. Ekstraksiyon küspelerinde ise bu vitaminlerden bulunmamaktadır. Kabuklu küspelerde kabuk oranı arttıkça küspe sertleşir ve besleyici değeri düşer (Beler, 1966).

Son yıllarda protein kaynağı eksikliği ve bu kaynakların fiyatlarının yüksek olması, insanoğlunu yeni protein kaynakları arama yoluna sevk etmiştir. Buradan hareketle yağlı tohum küspelerinden protein elde edilmesi çalışmaları da yapılmaktadır.

Türkiye'de küspelerden protein elde edilmesi ile ilgili çalışma 1979 yılına kadar yapılmamıştır. Diğer ülkelerde yağlı tohum küspelerinden protein eldesi üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda ülkemizde yapılan böyle bir çalışmada, ayçiçeği

küspesinden protein izolatu elde edilmesinde en uygun çözücünün %25 sodyum sülfid ile 0,2 N sodyum hidroksit, proteinin çökme pH (izoelektrik noktası)'ının 4,4 olduğu bulunmuş ve bu şartlarda küspedeki mevcut proteinin %56,3'ü protein izolatu olarak elde edilmiştir. Elde edilen protein izolatlarındaki protein miktarı %90'ın üzerindedir. İzolatlar, kokusuz ve tatsız olmalarına karşın etüvde kurutulduklarında koyu yeşil renk oluşturmaktadırlar. Koyu yeşil renk, protein izolatının gıda endüstrisinde kullanımını sınırlamaktadır. Renk koyulaşmasına fenolik bileşikler ve özellikle klorojenik asit neden olmaktadır. Gıdalar için protein izolatu hazırlanmasında fenolik bileşiklerin özellikle de klorojenik asitin giderilmesi çalışmaları yapılmış, ancak bu giderme işleminde fazla miktarda kimyasal madde kullanımından dolayı protein izolatlarının maliyetleri artmıştır.

Protein izolatlarını elde etme çalışmaları, pamuk küspeleri üzerinde de denenmiş ve en uygun çözücünün 0,2 N sodyum hidroksit, çökme pH'ının ise 4,5 olduğu tespit edilmiştir. Optimum şartlarda pamuk küspesindeki proteinin %53,7'si protein izolatu olarak elde edilebilmiştir. Pamuk küspesinde bulunan gossypol'ün zehirli etkisinin olması, elde edilen protein izolatlarından gossypolün giderilmesini zorunlu kılmıştır. Bu işleminde fazla miktarda çözücünün kullanılması ise izolat maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır.

Yapılan bu çalışmalardan anlaşılabileceği gibi küspelerin yukarıda açıklanan şekilde değerlendirilmeleri ekonomik olmamaktadır (Gökçen ve Tümer, 1979).

Ayçiçeği küspesi, protein üretiminde ve hayvan yemi olarak kullanılmasının yanısıra diğer yakıtlara göre ucuz olması nedeniyle ısıtmada yakıt olarak da kullanılmaktadır (İlisulu, 1973). Bu kullanım alanlarının kısıtlı olmasıyla ortaya çıkan büyük miktardaki küspe potansiyeli tam değerlendirilmemekte olup, çok düşük fiyatlarla ihraç edilmektedir. Yağlı tohum küspelerinin yıllara göre ihracat fiyatları Tablo 4.9'da görülmektedir.

Tablo 4.9. Yağlı tohum küspelerinin ihracatı (İstanbul Ticaret Odası, 1991)

Yıllar	1984	1985	1986	1987	1988
İhracat Miktarı (Ton)	694.000	786.000	871.000	1.030.000	952.000
İhracat Gelirleri 1988 Fiyatlarıyla Milyon TL	121.363	137.585	152.425	180.150	166.000

Ülkemizde büyük bir potansiyele sahip olan yağlı tohum küspelerinin biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesi, çok düşük fiyatlarla ihraç ederek kaybettiğimiz potansiyeli kazanmamızın yanısıra vasat değerlendirme yöntemlerine karşı da alternatif oluşturacaktır.

Yukarıda kullanım alanlarından da görüleceği gibi ülkemizde büyük bir potansiyele sahip, ancak gerektiği biçimde değerlendirilemeyen ayçiçek pres küspesi, biyokütle enerji kaynağı adayı olarak düşünülmüştür.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada, ayçiçek yağ endüstrisi yan ürünü, ayçiçek pres küspesinin piroliz yöntemiyle, alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Ayçiçek pres küspesinin incelenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, örnekte nem ve uçucu madde, toplam kül, HCl'de çözünmeyen kül, ham selüloz, ham protein miktar tayinleri yapılmış ve hammaddenin elementel analizi yapılarak örneğin özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, ayçiçek sapı, pres küspesi ve ekstraksiyon küspesinin ısı değerleri belirlenmiştir.

İkinci aşamada ise, örneğe Heinze retordunda piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz çalışmaları normal piroliz ortamı (statik) ve sürükleyici gaz, (N_2 , sweeping gas) ortamı olmak üzere iki ayrı grupta yürütülmüştür. Çalışmalarda, piroliz ürünlerinin verimleri belirlenmiş ve sıvı ürün verimi göz önüne alınarak en uygun piroliz şartları araştırılmıştır.

Deneylerden, elde edilen katranın IR (Infrared), ^1H NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spektrum'ları alınmış, TGA (Termo Gravimetric Analysis) ve Elementel analizleri yapılmış, kalorifik değeri belirlenmiştir. Ayrıca katran distilasyonu yapılarak fraksiyonlarına ayrılmıştır. Fraksiyonların gaz kromatografisi ile simüle edilmiş distilasyonu gerçekleştirilerek, günümüzde yaygın halde kullanılan ham petrol türevlerinden olan kerosen ve dizel yakıtla benzerliği araştırılmıştır.

Daha sonra katran sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak fraksiyonların verimleri hesaplanmış, IR'leri alınıp fonksiyonel gruplar belirlenmiş, elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konmuştur.

5.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan ayçiçek pres küspesi Eskişehir'de bulunan Ayçiçek Yağ Fabrikasının presleme ünitesinden alınarak deneylerde kullanılmak üzere kuru ve karanlık yerde stoklanmıştır.

5.1.1. Boyut Küçültme ve Elek Analizi

Örnek havanda döğülerek öğütülmüş daha sonra Retsh-Vibra elek setinde, parçacık boyutu $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$ ve $D_p > 1.8$ mm. olacak şekilde elenmiştir.

5.1.2. Hammadde de Yapılan Tayinler

Ayçiçek pres küspesindeki nem ve uçucu madde (TS.972), toplam kül (TS. 921), HCl'de çözünmeyen kül (TS. 764), yağ (TS. 769), ham selüloz (TS. 324) ve ham protein (TS.324) göre belirlenmiştir.

5.1.3. Elementel Analiz

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla, ayçiçek pres küspesinin elementel analizi University of Leeds, Department of Fuel and Energy de yapılmıştır.

5.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi

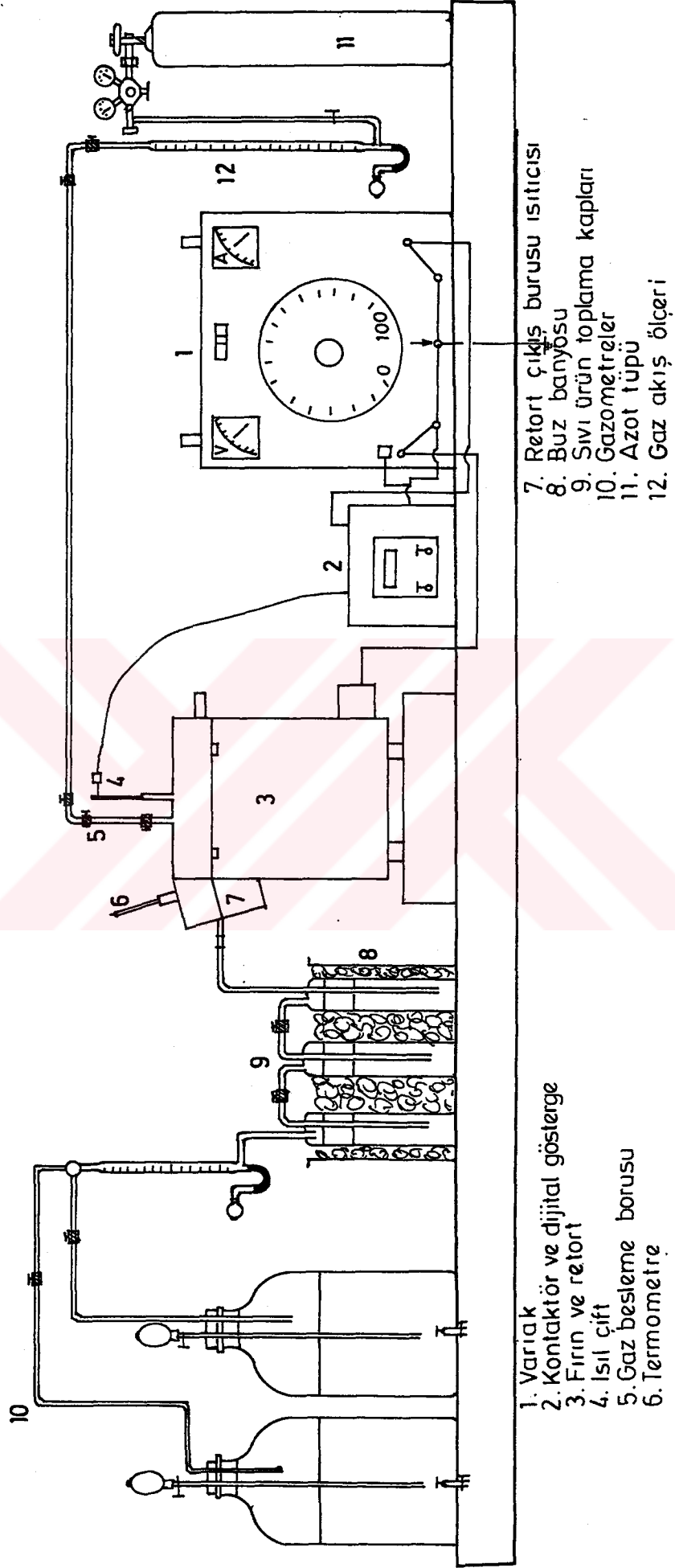
Ayçiçek sapı, pres küspesi, ekstraksiyon küspesi, piroliz katranı ve katı ürünün ısı değerleri, Eskişehir Şeker Fabrikası laboratuvarında kalorimetri bombasında ölçülmüştür.

5.3. Hammaddenin Pirolizi

Ayçiçek pres küspesinin yenilenebilir alternatif enerji kaynağı olabilirliğinin

araştırılması amacıyla piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz işlemleri modifiye edilmiş Heinze retordunda gerçekleştirilmiştir. Piroliz sisteminde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış "Heinze" retordu ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırın kullanılmıştır. Konik ağızlı retort çıkış borusu, sıvı ürünün yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 watt'lık bir ısıtıcıyla ısıtılmıştır. Konik ağıza teflon bant sarılarak katranın toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır. Piroliz deney düzeneği ve düzeneği oluşturan birimler Şekil 5.1'de gösterilmiştir.





Şekil 5.1.1. Piroliz deney düzenneği

Birinci grup çalışma, normal piroliz ortamında (statik) yürütülmüştür. Öğütülmüş ayçiçek pres küspesinden 30 gr. tartılarak Heinze retorduna konulmuş ve retort fırın içine yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gereken bağlantılar yapılmıştır. Daha sonra, ayar noktasından istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenmiş ve deneye daha sonra son verilmiştir. Deney süresince, sistemde elde edilen gaz ürün akış hızları belirli aralıklarla sabun köpüğü akım ölçer yardımıyla ölçülmüştür.

Deney sonunda sıvı toplama şişelerinde toplanan katran (tar) ve su ayrılmış, katran diklorometan ile yıkanarak bir balona toplanmıştır. Katran, döner buharlaştırıcıda çözücünden uzaklaştırıldıktan sonra tartılmış ve katran (sıvı ürün) verimi hesaplanmıştır. Ayrılan su ölçülerek, oluşan su verimi, retord içinde kalan katı madde (char) tartılarak katı ürün verimi belirlenmiştir. Gaz ürünün ağırlıkca verimi toplam kütle denkliğinden (farktan) hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar kuru madde üzerinden yapılmıştır.

Ayçiçek pres küspesinin normal ortamda pirolizi, değişik piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, 0.425-1.8 mm. parçacık boyutu aralığındaki örnek, 300, 400, 450, 520, 700, 900 °C piroliz sıcaklıklarında (7 °C/dk) düşük ısıtma hızı ve (30 °C/dk) yüksek ısıtma hızında olmak üzere iki ayrı ısıtma hızında pirolizlenmiştir. Böylece ısıtma hızı v piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimlerine ne ölçüde etkilediği araştırılmıştır.

Daha sonra örnek 450°C piroliz sıcaklığı sabit tutularak, (7°C/dk) düşük ısıtma hızı ve (30°C/dk) yüksek ısıtma hızında, $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$ ve $D_p > 1.8$ mm. olmak üzere dört farklı partikül çapında çalışarak partikül boyutunun ve ısıtma hızının deney sonuçlarına etkisi incelenmiştir.

İkinci grup çalışma olan sürükleyici gaz (N_2) ortamındaki pirolizleme işlemlerinde, yine 30 gr. örnek tartılarak retorda konulmuş, retord fırın içine yerleştirilmiştir. Piroliz için gereken sistem bağlantıları yapıldıktan sonra sisteme sürükleyici gaz olan N_2 sabit yatağın altından belirli akış hızında verilmiştir.

Deneyler bir önceki grupta açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Sürükleyici gaz ortamındaki deneylerde ısıtma hızı ($7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$), piroliz sıcaklığı 450°C olarak alınmış ve çalışmalar $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$ ve $D_p > 1.8$ mm. partikül boyutlarındaki numunelerde 50, 100, 200, 400 ve $600\text{ cm}^3/\text{dk}$ süpürücü gaz akım hızlarında yürütülmüştür.

Tüm bu deneylerden piroliz dönüşüm verimi, katı ürün, sıvı ürün, gaz ürün, oluşan su verimleri hesaplanmıştır. Çalışmalardan sıvı ürün veriminin artırılması düşünülerek en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

5.4. Piroliz Katranının İncelenmesi

Çalışmalarda, normal ortam ve sürükleyici gaz ortamı piroliz katranlarının yapısının belirlenmesi ve bunun yanında diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılabilmesi amacı ile çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır. Ayrıca piroliz katranının simüle edilmiş distilasyonu gerçekleştirilmiştir.

5.4.1. Piroliz Katranının Infrared Spekturumu (IR)

Piroliz katranın fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi amacıyla IR spekturumları Shimadzu IR-435 Infrared Spectrophotometer cihazında alınmıştır.

5.4.2. Piroliz Katranının Elementel ve Termogravimetrik Analizi (TGA)

Piroliz katranın Carlo Erba Stanton Rederajt 800 model cihazda termogravimetrik analizi gerçekleştirilerek sabit karbon, nem, uçucu madde ve kül yüzdeleri belirlenmiştir.

5.4.3. Piroliz Katranının ^1H NMR Spekturumu

Piroliz katranlarının farklı kimyasal yapılarındaki hidrojen ve karbon bağlarını belirlemek amacıyla ^1H NMR spekturumları Universty of Stathclyde, Pure and Applied Chemistry Department'da alınmıştır.

5.4.4. Piroliz Katranının Sütun Kromatografisinde Fraksiyonlanması

Ayçiçek pres küspesi piroliz katranına içerdği hidrokarbon gruplarını belirlemek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır.

60-120 mesh parçacık boyutundaki silikajel 600 °C'de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Piroliz katranından 1 gr numune hassas olarak tartılmış ve n-pentanda çözülebilen kısmı tamamen çözülerek çözülmeyen kısım atılır. Çözünen kısmı rotavaporda uçurularak kalan kısım tartılmış, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra silikajelle karıştırılarak önceden hazırlanmış sütuna yüklenmiştir.

Sutundaki maddeye bir çözücü grubuyla kromatoğrafi uygulanarak alkanlar, aromatikler, esterler ve fenollerine ayrılması sağlanmıştır. Bu ayırma işleminde sırasıyla 200 er ml. olmak üzere n-pentan toluen, eter ve metanol çözücüleri kullanılmıştır. Sütun kromatografisi, normal ortam ve sürükleyici gaz ortamı (N₂) piroliz katranlarına ayrı ayrı uygulanmıştır.

5.4.4.1. Sütun Kromatografisi n-pentan Eluatının IR Spekturumu

Piroliz katranının pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının IR spekturumu Shimadzu IR-435 Infrared spectrophotometer cihazı ile alınmış ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

5.4.4.2. Sütun Kromatografisi n-pentan Eluatının Gaz Kromatografisi

Piroliz katranının n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının gaz kromatografisi (GC) Carlo Erba Vega Series gaz kromatografisi cihazı ile kromatogramları alınmış daha sonra standart yöntem kullanılarak (ASTM 2887-84) dizel yakıtın gaz kromatogramı ile simule edilerek karşılaştırılmıştır.

5.4.4.3. Eluatların Elementel Analizleri

Piroliz katranlarının n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucu n-pentan, toluen, eter ve metanol eluatlarında karbon, hidrojen, oksijen ve azot analizleri gerçekleştirilmiştir.

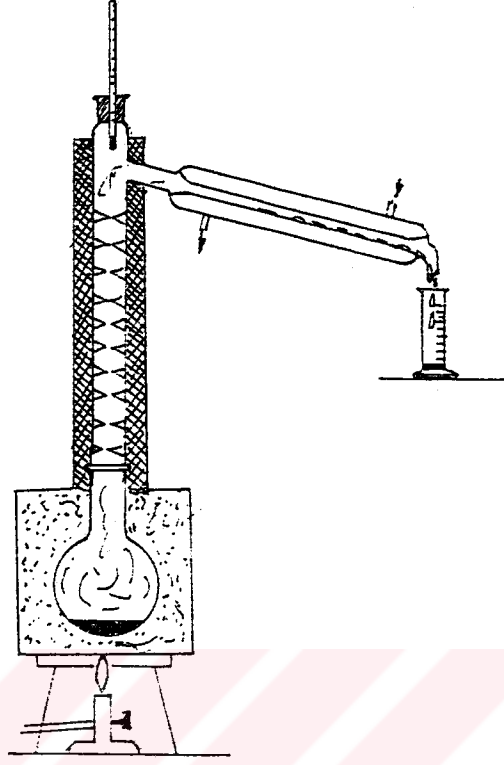
5.4.5. Piroliz katranının simule edilmiş distilasyonu

Piroliz sonucunda elde edilen katranın kimyasal hammadde girdisi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi ve diğer yakıt kaynakları ile karşılaştırılabilmesi için katranın, simule edilmiş distilasyon eğrileri standart yöntem kullanılarak gaz kromatografisinde kromatogramları alınmıştır (ASTM D 2887-84).

Bu amaçla öncelikle piroliz katranı 140°C 'nin altı, $140-240^{\circ}\text{C}$ arası, $240-350^{\circ}\text{C}$ ve 350°C 'nin üzeri olmak üzere dört ayrı fraksiyona ayrılmıştır. Ayrılan fraksiyonların yüzde verimleri hesaplanmıştır. Bu fraksiyonların gaz kromatogramları alınarak kerosen ve dizel gaz kromatogramları ile karşılaştırılmıştır.

Fraksiyonlama işleminde ASTM D 285-62 esas alınmış distilasyon üzerine izolasyonu sağlanmış vigreux kolan konularak ayırımın daha sağlıklı olmasına çalışılmıştır. Fraksiyonlama işleminde kullanılan deney düzeneği Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

Bu fraksiyonlama işleminde katran 18 gr kadar hassas olarak tartılmış, sıcaklık yavaş yavaş artırılarak sürekli fraksiyonu toplanacak aralıkta tutulmuştur. Toplanan fraksiyonlar ölçülmüş ve miktarı belirlenmiştir. Ayrıca piroliz katranının temel distilasyon eğrisini elde etmek amacıyla ASTM D 285-62 göre aynı deney düzeneğinde çalışılmıştır.



Şekil 5.2. Fraksiyonlama işleminde kullanılan deney düzeneği.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle deneylerde kullanılan biyokütle adayı olan ayçiçek pres küspesinin özellikleri, kalorifik değeri ve elementel analizi verilerek tanıtılmıştır. Ham madde belirlendikten sonra, piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar tablolar halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızının etkisi farklı grafiklerde gösterilerek tartışılmıştır. Daha sonra, elde edilen sıvı ürün üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları verilmiş ve petrol türü sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

6.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri

Ayçiçek pres küspesi üzerinde gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Tablo 6.1'de ayrıca kullanılan örnekte yapılan rutubet ve uçucu madde, toplam kül, HCl'de çözünmeyen kül, yağ, ham selüloz ve ham protein tayinlerinin sonuçları Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Ayçiçek pres küspesinin elementel analiz sonuçları

Bileşen	%
C	49,64
H	7,43
N	4,39
O	38,54

Tablo 6.2. Ayçiçek pres küspesi analiz sonuçları (% ağırlık olarak)

Analiz	% ağırlık
Rutubet ve uçucu madde	5,00
Toplam kül miktarı	5,79
HCl'de çözünmeyen kül miktarı	1,20
Yağ miktarı	19,67
Ham selüloz miktarı	22,33
Ham protein miktarı	24,04

6.2. Isıl Değer Ölçüm Sonuçları

Ayçiçek sapı, pres küspesi, ekstraksiyon küspesi piroliz katranı ve katı ürünün ısı değerleri Tablo 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.3. Ayçiçek sapı, pres küspesi, ekstraksiyon küspesi, piroliz katranı ve katı ürünün ısı değerleri

Hammadde	Isıl değer (kcal/kg)
Ayçiçek sapı	3948
Pres küspesi	5039
Ekstraksiyon küspesi	4143
Piroliz katranı	8885
Katı ürün	5821

6.3. Piroliz Sonuçları

Yapılan çalışmalarda, piroliz deneyleri iki grupta yürütülmüştür. Bu bölümde normal piroliz ortamında (statik) ve sürükleyici gaz ortamında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar sırayla verilmiştir.

6.3.1. Normal piroliz ortamında yapılan çalışmalar

Normal piroliz ortamında yapılan deneyler öncelikle 0.425-1.8 mm. parçacık boyut aralığındaki numune 300, 400, 450, 520, 700 ve 900 °C olmak üzere altı farklı piroliz sıcaklıklarında, düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) ve yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) olmak üzere iki farklı ısıtma hızında yürütülmüştür. Sonuçlar Tablo 6.4. ve 6.5. de verilmiştir.

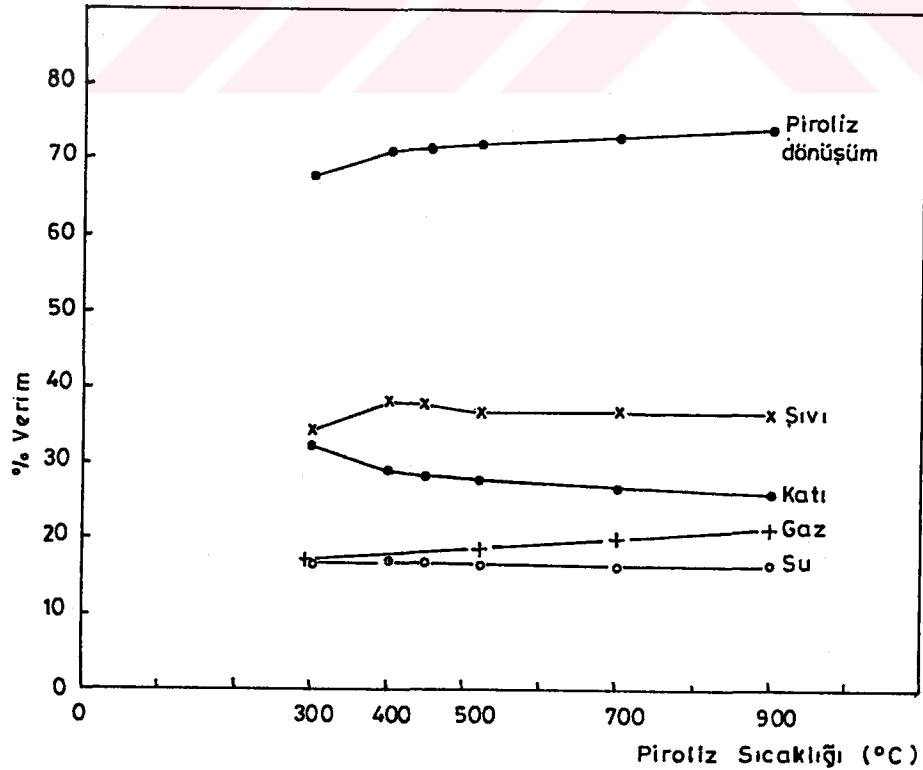
Tablo 6.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan piroliz deney sonuçları

Piroliz sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı : 7 °C/dk Partikül Boyutu : 0.425-1.8 mm.				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
300	34.5	32.1	16.8	16.6	67.9
400	38.0	29.2	17.2	15.6	70.8
450	37.6	28.4	16.8	17.2	71.6
520	36.6	28.0	16.8	18.6	72.0
700	36.8	26.5	16.5	20.2	73.5
900	36.4	26.0	16.5	21.1	74.0

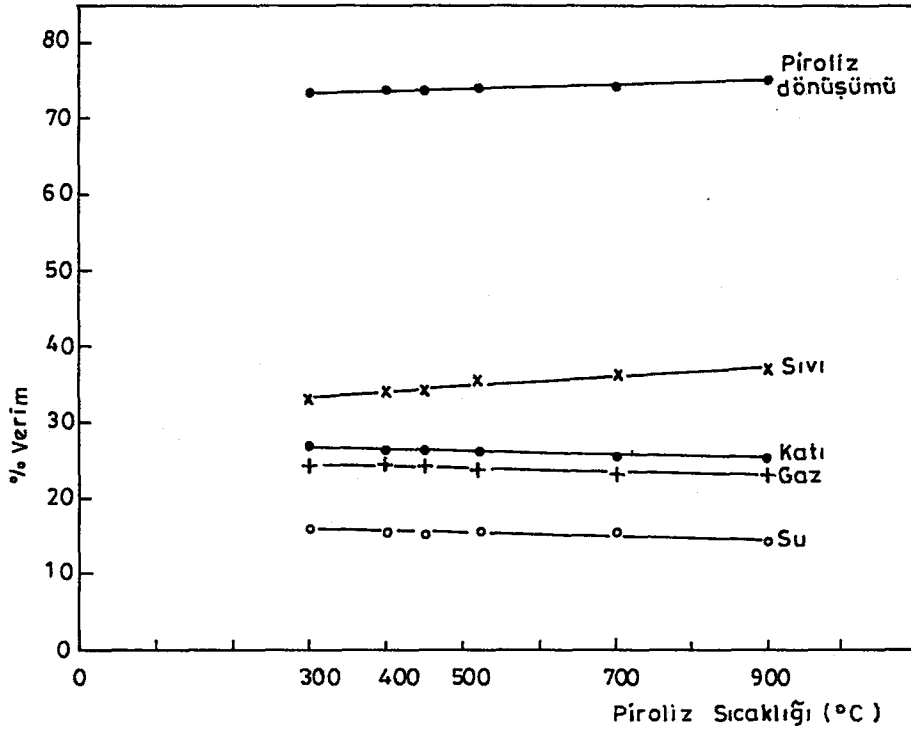
Tablo 6.5. Farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan piroliz deney sonuçları

Piroliz sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı : 30 °C/dk Partikül Boyutu : 0.425 - 1.8 mm				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
300	33.3	26.4	15.8	24.5	73.6
400	34.0	26.2	15.4	24.4	73.8
450	34.1	26.2	15.1	24.6	73.8
520	35.2	25.8	15.6	23.4	74.2
700	36.4	25.4	15.2	23.0	74.6
900	36.8	25.2	14.8	23.2	75.1

Ayrıca bu sonuçlar şekil 6.1. ve 6.2. de olduğu gibi grafik gösterimi olarak da verilebilir.



Şekil 6.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri (7 °C/dk)



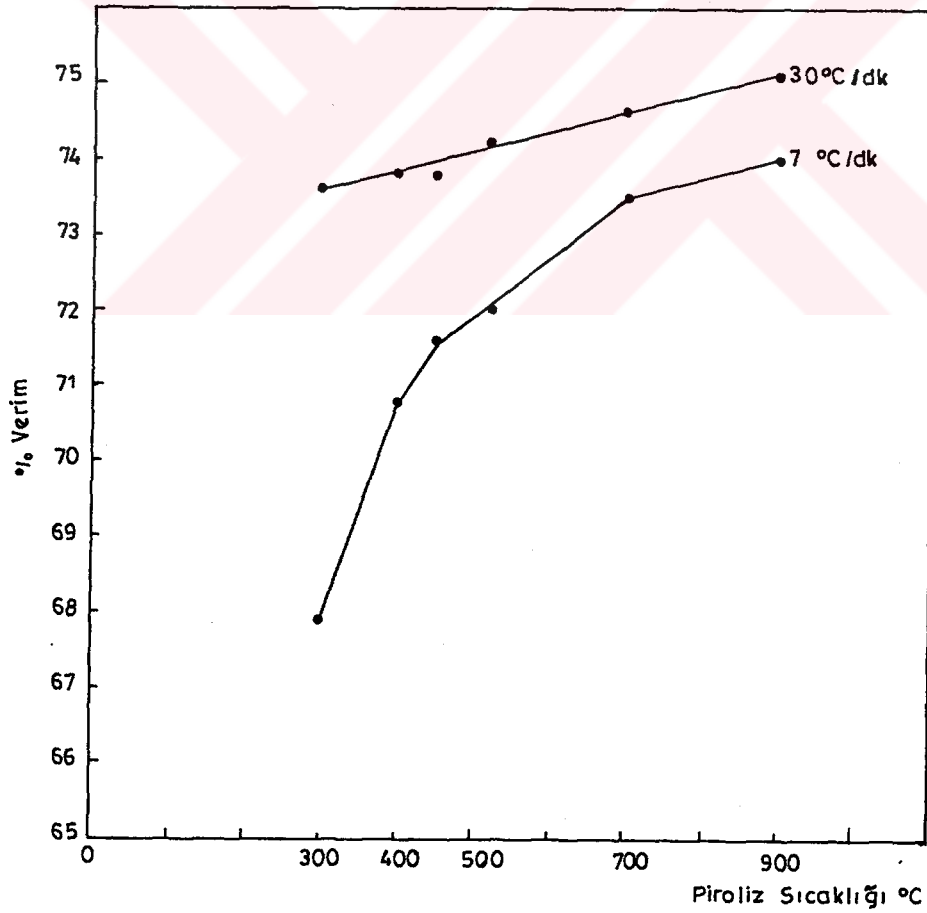
Şekil 6.2. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri (30 °C/dk)

Şekil 6.1. de piroliz sıcaklığına karşı piroliz dönüşümü, sıvı, gaz, oluşan su, katı ürün verimleri grafiğe geçirilmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte piroliz dönüşümünde bir artış gözlenmekte, 300 °C da % 67.9 olan piroliz dönüşümü, 450 °C % 71.6 ya çıkmış, 900 °C ise % 74.0 a kadar ulaşmıştır. Piroliz sıcaklığındaki artış la, dönüşümde bir artış görülmesine karşın sıvı ürün veriminde 400-450 °C üzerindeki sıcaklıklarda bir artış görülmemiştir. Şekil 6.1. ve Tablo 6.4. den görüldüğü gibi en yüksek sıvı ürün verimlerine 400 °C da % 38.0, 450 °C da ise % 37.6 ile ulaşılmıştır. Deneylerde oluşan su veriminde de sıcaklıkla belirgin bir değişiklik görülmemiş ve böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış, kendisini gaz ürün olarak göstermiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber gaz üründe de bir artış görülmüş, gaz ürün verimi 900 °C da % 21.1 e kadar ulaşılmıştır.

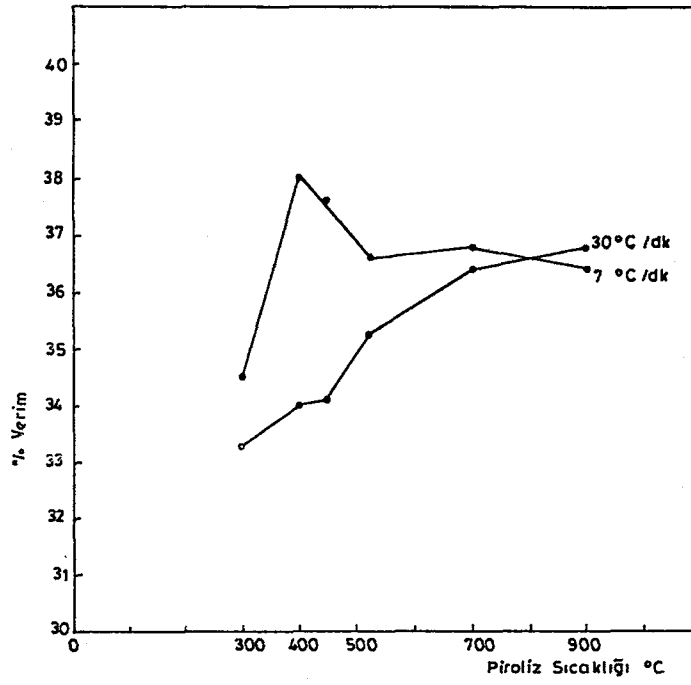
Burada vurgulanması gereken bir diğer nokta da bu ısıtma hızında (7 °C/dk), 300°C da maddenin pirolizinin henüz başladığı ve dönüşümün büyük ölçüde gaz ürüne doğru olduğudur. Piroliz sıcaklık aralığı 400-450 °C da ise pirolizin büyük ölçüde gerçekleştiği ve ayrıca sıvı ürün oluşumunda da belirgin bir artış gözlemlenmiştir.

Şekil 6.2. ve Tablo 6.5. de sonuçları verilen 30°C/dk ısıtma hızında yapılan bu gurup deneylerden piroliz sıcaklıklarıyla birlikte piroliz dönüşümünde azda olsa bir artış görülmüş, 300 °C da %73.6 olan dönüşüm 900 °C da % 75.1 e çıkmıştır. Buna paralel olarak sıvı üründe de az da olsa bir artış görülmüş 300 °C da %33.3. olan verim 900 °C da % 36.8 e ulaşmıştır. Deneylerde, oluşan su yüzdesi ve gaz ürün sıcaklıkla belirgin bir değişiklik göstermemiş, oluşan su % 15-16, gaz % 23-24 düzeyinde kalmıştır.

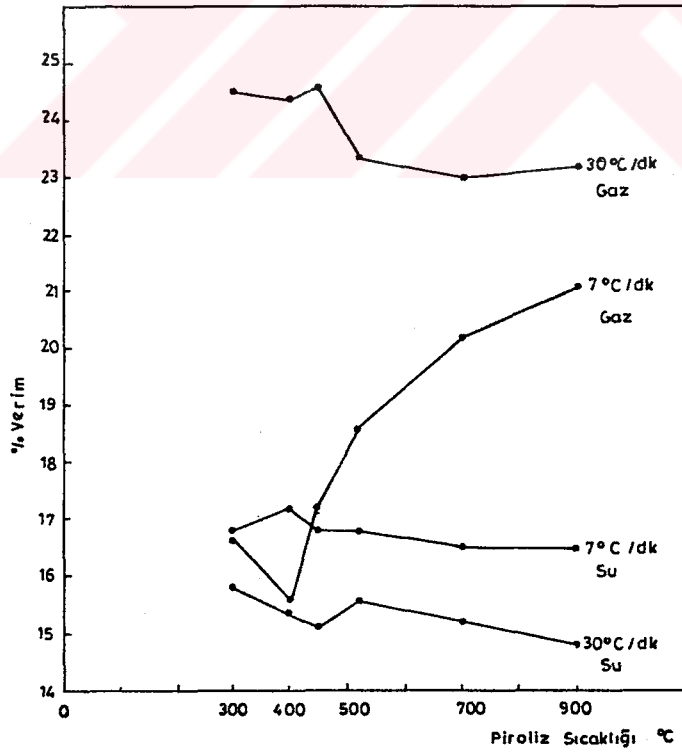
Tablo 6.4. ve 6.5. de verildiği şekilde farklı ısıtma hızlarında yapılan her iki grup çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak piroliz dönüşümünün değişimi Şekil 6.3. de, sıvı ürün veriminin değişimi Şekil 6.4. de, oluşan su ve gaz ürün veriminin değişimi ise Şekil 6.5. de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.3. Farklı ısıtma hızlarında, piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümünün değişimi



Şekil 6.4. Farklı ısıtma hızlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi



Şekil 6.5. Farklı ısıtma hızlarında, piroliz sıcaklığına bağlı olarak oluşan su ve gaz ürün veriminin değişimi

Şekil 6.3. den görüldüğü gibi, yüksek ısıtma hızlarında 300 °C gibi düşük bir

piroliz sıcaklığında piroliz dönüşümü % 73.6 gibi yüksek bir değerde olmasına rağmen sıvı ürün verimi % 33.3 gibi düşük bir değerde kalmıştır. (Şekil 6.4.) Genel olarak, Şekil 6.3 ve 6.4'ün birlikte incelenmesinden de görüldüğü gibi aynı parçacık boyutu aralığındaki hammaddelerde, aynı piroliz sıcaklıklarında, düşük ısıtma hızında (7°C/dk) yüksek ısıtma hızına (30°C/dk) göre düşük piroliz dönüşümleri görülürken, daha yüksek sıvı ürün verimleri elde edilmiştir. Bunun yanında, oluşan su da ısıtma hızının artmasıyla % 16-17 düzeyinden % 14-15 düzeyine düşme görülmektedir. Böylece, yüksek ısıtma hızında gaz ürün veriminde, düşük ısıtma hızına göre belirgin bir yükselme görülmüştür. Düşük ısıtma hızında gaz ürün verimi % 16-21 arasında değişirken, yüksek ısıtma hızında % 23-24 düzeyindedir (Şekil 6.5.) Sonuçta, düşük ısıtma hızında (7°C/dk) özellikle $400-450^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında daha yüksek sıvı ürün verimi elde edilebilmektedir. Böylece, daha sonraki deneysel çalışmalar için 450°C piroliz sıcaklığının uygun olacağı ortaya konulmuş ancak, piroliz ürün verimlerine hammaddenin partikül boyutunun etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda her iki ısıtma hızı da denenmiştir.

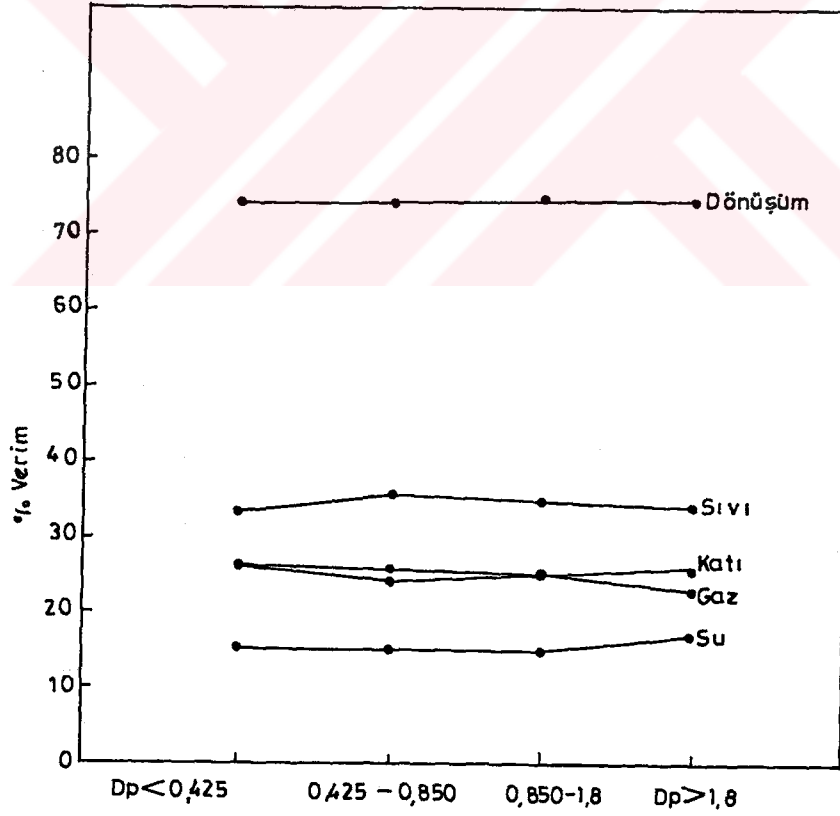
Daha sonra, bu gruptaki çalışmalara 450°C piroliz sıcaklığında (7°C/dk) ve (30°C/dk) ısıtma hızlarında, $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$, $1.8 < D_p$ olmak üzere 4 farklı partikül boyutunda devam edilmiştir. Sonuçlar, Tablo 6.6. ve 6.7.de, ayrıca sonuçlar Şekil 6.6. ve 6.7. de verilmiştir.

Tablo 6.6. Farklı partikül boyutlarında yapılan piroliz deney sonuçları

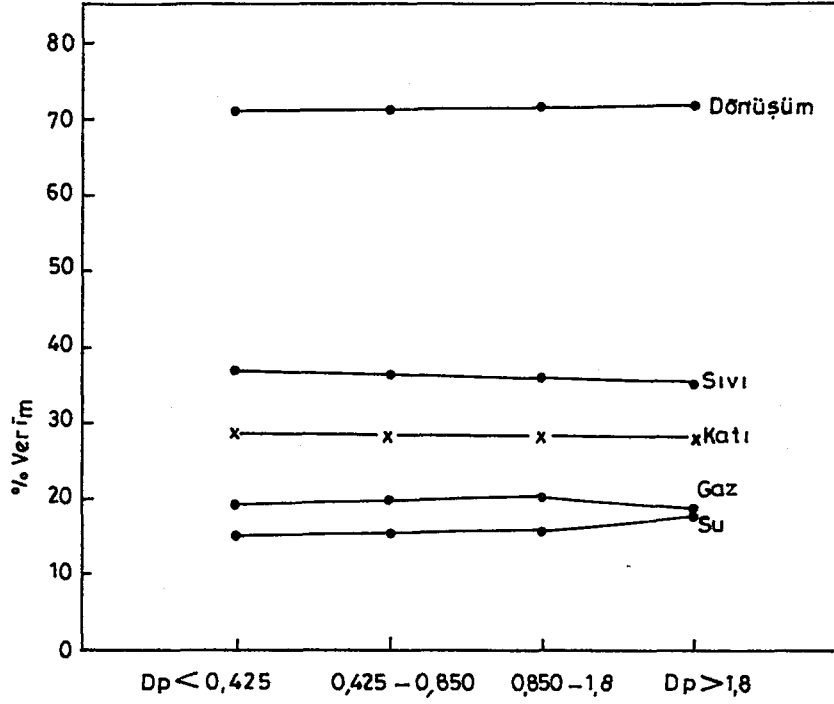
Partikül Boyutu (mm)	Isıtma Hızı : 7°C/dk Piroliz Sıcaklığı : 450°C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
$0.425 > D_p$	37.0	29.0	15.1	18.9	71.0
$0.425-0.850$	36.8	28.7	15.1	19.4	71.3
$0.850-1.80$	35.8	28.1	15.8	20.3	71.5
$1.8 < D_p$	35.1	28.5	17.8	18.6	71.5

Tablo 6.7. Farklı partikül boyutlarında yapılan piroliz deney sonuçları

Partikül Boyutu (mm)	Isıtma Hızı : 30 °C/dk Piroliz Sıcaklığı : 450 °C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
0.425>Dp	33.2	25.8	15.3	25.7	74.2
0.425<Dp<0.85	35.2	25.7	15.1	24.0	74.3
0.850<Dp<1.8	34.9	25.1	15.0	25.0	74.9
1.8<Dp	34.0	25.8	17.1	23.1	74.2



Şekil 6.6. Farklı partikül boyutlarında elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil 6.7. Farklı partikül boyutlarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Düşük ısıtma hızında ($7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$), $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında gerçekleştirilen çalışmalarda parçacık boyutuyla piroliz dönüşümünde ve sıvı ürün veriminde belirgin bir değişme görülmemektedir. Ancak küçük parçacık boyutlarında özellikle $D_p < 0.425\text{ mm}$ de % 37.0 ve $0.425 < D_p < 0.850\text{ mm}$ % 36.8 olmak üzere en yüksek sıvı ürün verimlerine ulaşılmıştır. Ayrıca $D_p > 1.8\text{ mm}$ büyük parçacık boyutunda pirolizde oluşan suda bir artış görülmektedir. Böylece $D_p > 1.8\text{ mm}$ de piroliz deneylerinde sıvı ürün veriminde bir düşme görülmektedir.

Partikül boyutuna ısıtma hızının etkisi incelenmek üzere yapılan çalışmalarda ise aynı şekilde yüksek ısıtma hızında ($30\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$) ve $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığına yapılan deneyler sonucunda da parçacık boyutuna bağlı olarak piroliz dönüşümünde bir değişme görülmemiş, düşük ısıtma hızlarında %71 dolaylarında olan dönüşüm verimi yüksek ısıtma hızında %74 düzeyine ulaşmıştır.

Buna karşın sıvı ürün verimlerinde en yüksek verimlere $0.425-1.8\text{ mm}$ aralığındaki partikül boyutlarından ulaşılmıştır. Ancak, bu ısıtma hızındaki sıvı ürün verimleri % 33-34 düzeyinde kalmış ve düşük ısıtma hızında ($7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$) elde edilen % 36-37 düzeyinden düşük olmuştur.

Ayrıca deneylerde oluşan su 0.425-1.8 mm. partikül aralığında % 15 iken $D_p > 1.8$ mm. parçacık boyutunda % 17 düzeyine bir artış göstermiştir.

Daha sonra çalışmalara seçilen partikül boyut aralığında azot akışı altında devam edilmiş ve sürükleyici (süpürücü) gaz etkisi incelenmiştir.

6.3.2. Sürükleyici gaz ortamında yapılan çalışmalar

Bu bölümde, sürükleyici gaz (N_2) ortamında yapılan çalışma sonuçları verilmiştir. Bu deneyler, $7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızında, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında, $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$ ve $D_p > 1.8$ olmak üzere 4 farklı parçacık boyutunda ve 50, 100, 200, 400, 600 cm^3/dk sürükleyici (N_2) gazı akım hızlarında yürütülmüştür. Sonuçlar Tablo 6.8, 6.9, 6.10 ve 6.11. de verilmiş, ayrıca farklı süpürücü gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri her bir parçacık boyutu için Şekil 6.8, 6.9, 6.10 ve 6.11 de gösterilmiştir.

Aynı zamanda, farklı partikül boyutlarında, farklı sürükleyici gaz akımı altındaki bu grup deneylerde, piroliz ürünleri olan oluşan su verimi Şekil 6.12, 6.13 de gaz ürün veriminin değişimi Şekil 6.14, 6.15 de ve sıvı ürün verimi değişimi Şekil 6.16. ve 6.17. de sırasıyla tartışılmıştır.

Ayrıca deneylerde, yoğunlaşmadan sistemi terkeden gaz ürün debisi sürekli olarak sabun köpüğü akış ölçer yardımıyla ölçülmüştür. Tüm çalışmalardan elde edilen sonuçlar yaklaşık aynı karakterde görüldüğünden örnek olarak 100 cm^3/dk ve 400 cm^3/dk sürükleyici gaz debisi altında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 6.18 ve 6.19 da gösterilmiştir.

Tablo 6.8. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları

N ₂ Akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz Sıcaklığı : 450 °C Isıtma Hızı : 7 °C/dk Partikül Boyutu : 0.425<Dp				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
50	37.0	29.5	16.8	16.7	70.5
100	37.7	29.5	16.8	16.0	70.5
200	37.5	29.5	16.1	16.9	70.5
400	37.5	29.3	16.3	16.9	70.7
600	37.4	29.1	17.4	16.1	70.9

Tablo 6.9. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları

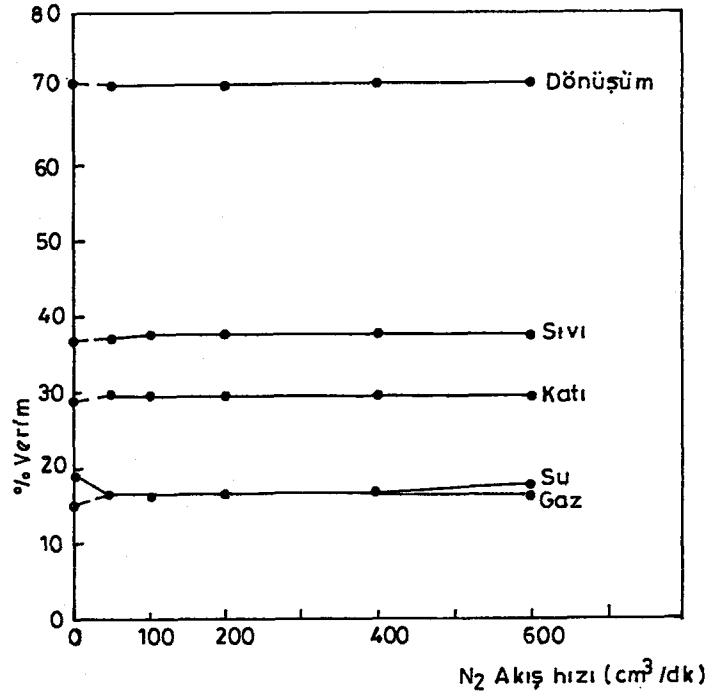
N ₂ Akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz Sıcaklığı : 450 °C Isıtma Hızı : 7 °C/dk Partikül Boyutu : 0.425<Dp<0.850				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
50	37.0	28.8	19.9	14.3	71.2
100	40.1	29.0	19.2	11.7	71.0
200	39.5	29.4	18.2	12.9	70.6
400	40.0	29.0	17.2	13.8	71.0
600	39.8	29.4	18.5	12.3	70.6

Tablo 6.10. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları

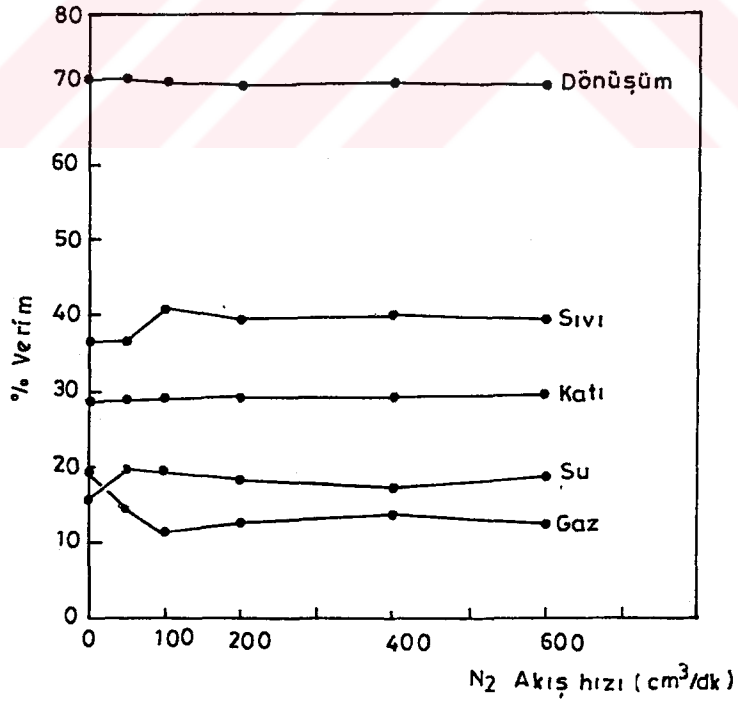
N ₂ Akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz Sıcaklığı : 450 °C Isıtma Hızı : 7 °C/dk Partikül Boyutu : 0.850<Dp<1.8				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
50	36.0	29.0	20.2	14.5	71.0
100	39.2	28.8	20.0	12.0	71.2
200	39.3	28.8	19.5	12.4	71.2
400	39.7	28.7	20.5	11.1	71.3
600	39.2	28.6	21.0	11.2	71.4

Tablo 6.11. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları

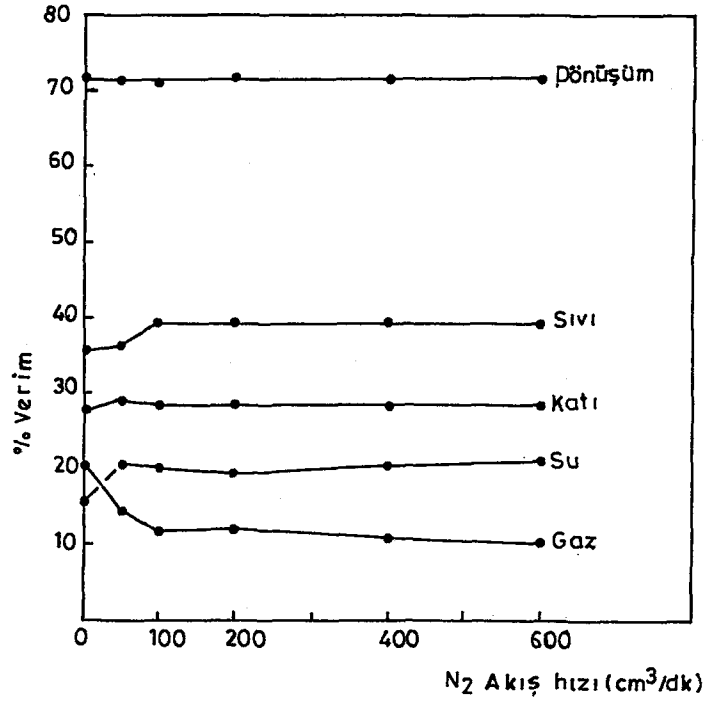
N ₂ Akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz Sıcaklığı : 450 °C Isıtma Hızı : 7 °C/dk Partikül Boyutu : 1.8<Dp				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
50	35.1	29.0	19.9	16.0	71.0
100	36.7	29.0	18.7	15.6	71.0
200	36.6	28.5	19.1	15.8	71.5
400	37.0	28.6	18.9	15.6	71.4
600	36.6	28.6	19.3	15.5	71.4



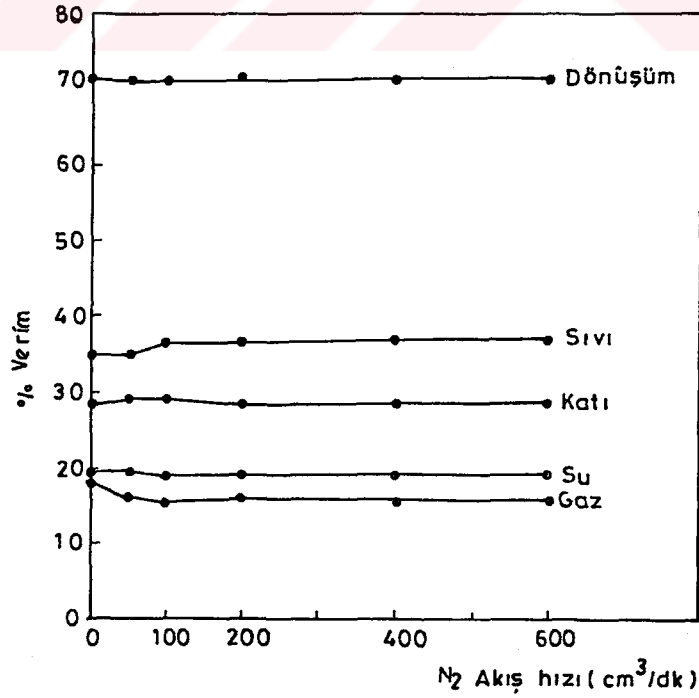
Şekil 6.8. Parçacık boyutu $0.425 > D_p$, farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil 6.9. Parçacık boyutu $0.425 < D_p < 0.850$, farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil 6.10. Parçacık boyutu $0.850 < D_p < 1.8$, farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri



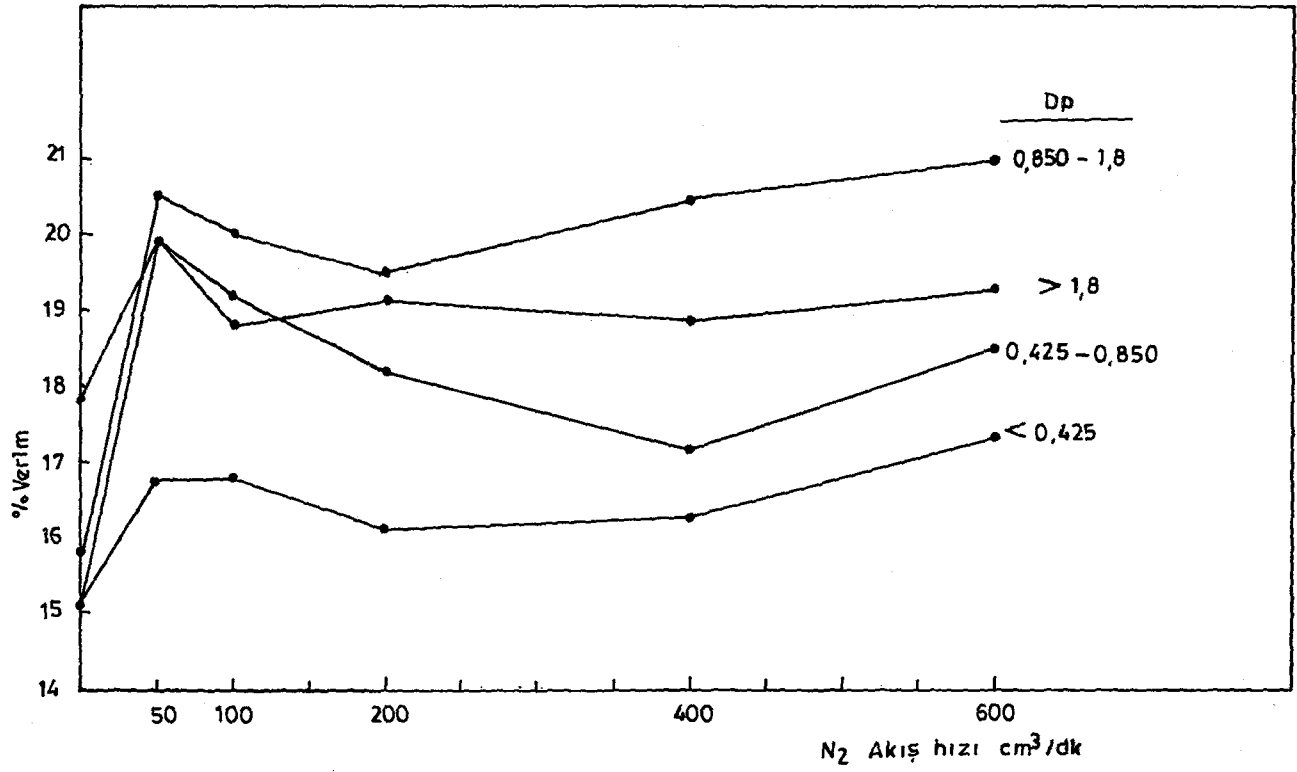
Şekil 6.11. Parçacık boyutu $1.8 < D_p$, farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Yapılan bu grup çalışmada, 450°C piroliz sıcaklığında, 7°C/dk ısıtma hızında, farklı parçacık boyutundaki numunelerde sürükleyici gaz(N_2) akış hızının piroliz verimlerine etkisi incelenmiştir. Çok küçük parçacık boyutunda($0.425 > D_p$) farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan çalışmalarda Şekil 6.8 den görüleceği gibi, gaz akış hızının değişmesiyle piroliz dönüşümü, toplanan su, gaz ürün ve sıvı üründe bir değişiklik görülmemiş, dönüşüm %70-71, oluşan su %16-17, gaz ürün %16-17 ve sıvı ürün verimi %37-38 düzeylerinde kalmıştır.

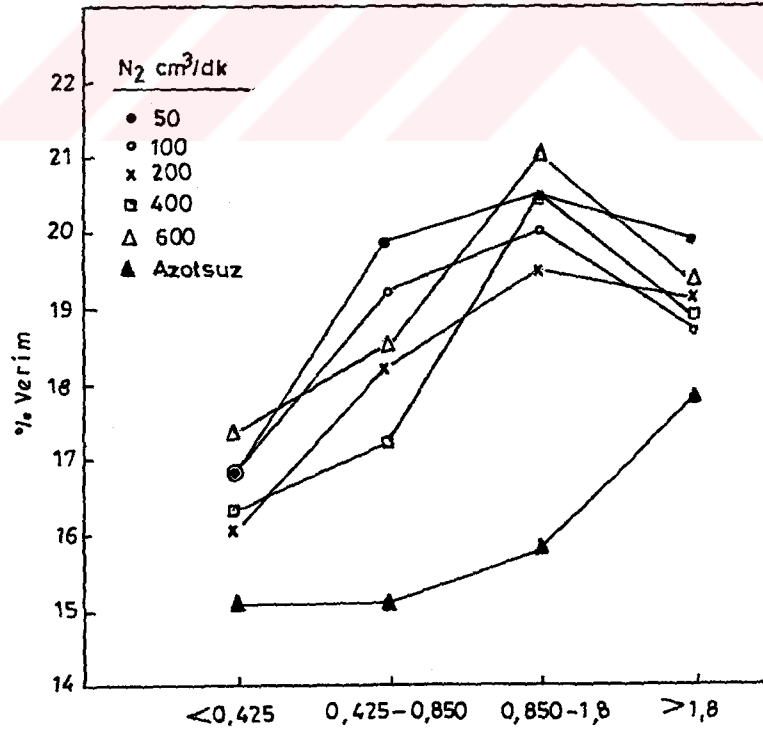
Ayrıca $D_p > 1.8$ mm olan büyük parçacık boyutunda da gaz akış hızıyla piroliz ürünlerinde de yine bir değişiklik görülmemiş, piroliz dönüşüm %71 düzeyinde iken oluşan su %18-19, gaz ürün %15-16 ve sıvı ürün %36-37 düzeyinde görülmüştür(Şekil 6.11). Ancak $0.425 < D_p < 0.850$ mm ve $0.850 < D_p < 1.8$ mm parçacık boyutlarında gerçekleştirilen çalışma sonuçları Şekil 6.9 ve 6.10 da görüldüğü gibi aynı özellikte olmuştur.

Her iki parçacık boyutundaki gaz akış hızıyla, piroliz dönüşümünde de bir farklılık gözlenmezken, oluşan su, 50cm³/dk ve 100cm³/dk gaz akış hızlarında bir yükselme göstermiş daha sonra sabit kalmıştır. Aynı gaz akış hızlarında gaz ürün veriminde bir düşme görülmekte, buna karşın sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiştir. $0.425 < D_p < 0.850$ mm ve $0.850 < D_p < 1.8$ mm parçacık boyutlarında, piroliz dönüşümü %71 düzeyinde iken oluşan su, 50cm³/dk ve 100cm³/dk gaz akışlarında %19-20 düzeyinde olmuş ve bu düzeyde kalmıştır. Gaz ürün verimi ise %12-13 düzeyinde görülmüş buna karşın sıvı ürün verimi %39-40 düzeyine çıkmıştır.

Yapılan çalışmalarda, farklı parçacık boyutunda ve farklı sürükleyici gaz akım hızlarında oluşan su yüzdelerindeki değişim Şekil 6.12 ve 6.13 den gözlenebilir. Şekil 6.12 den görüleceği gibi gaz akışı kullanılmadığı durumda özellikle 0.425-1.8mm partikül boyutları için %15-17 düzeyinde olan oluşan su, özellikle 50cm³/dk ve 100cm³/dk gaz akış hızlarında tüm partikül boyutları için belirgin bir artış göstermiştir. Şekil 6.13 den de görüleceği gibi sürükleyici gaz kullanılmayan çalışmalarda 0.425-1.8mm partikül büyüklüğünde %15-17 olan oluşan su, $D_p > 1.8$ mm partikül boyutunda %18 düzeyine çıkarken, sürükleyici gaz ortamındaki deneylerde oluşan su yüzdelerinde en belirgin



Şekil 6.12. Farklı partikül boyutlarında, sürükleyici gaz akış hızlarına bağlı olarak oluşan su veriminin değişimi



Şekil 6.13. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında, partikül boyutuna bağlı olarak oluşan su veriminin değişimi

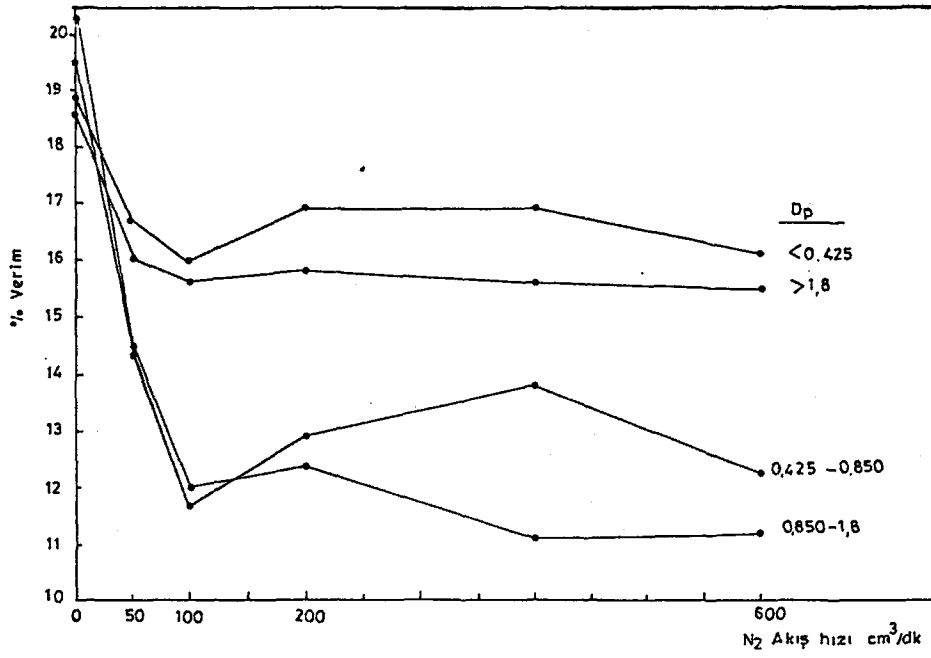
artış (Şekil.6.13) da 0.425-0.850mm partikül aralığında yaklaşık %20-21 olmuş ve bunun üzerindeki partikül boyutunda bir düşme görülmüştür.

Aynı çalışmalarda gaz ürün verimindeki değişim Şekil 6.14 ve 6.15 de verilmiştir. Şekil 6.14 den görüldüğü üzere sürükleyici gaz kullanımıyla beraber tüm parçacık boyutlarında gaz ürün oluşumunda bir düşme görülmüştür. Bu düşme 50cm³/dk gaz akış hızında başlamış en düşük değerine tüm parçacık boyutlarında yaklaşık 100cm³/dk akış hızında ulaşmıştır. Şekil 6.15 den görüldüğü gibi gaz ürün verimindeki düşme 0.425-1.8mm parçacık boyutu aralığında en yüksek düzeyde kendisini göstermekte ve gaz akışı kullanılmadığı durumda %19-20 düzeyinde olan gaz ürün 0.425-1.8mm parçacık boyutu aralığında 100cm³/dk gaz akışında %11-12 düzeyine kadar düşmektedir.

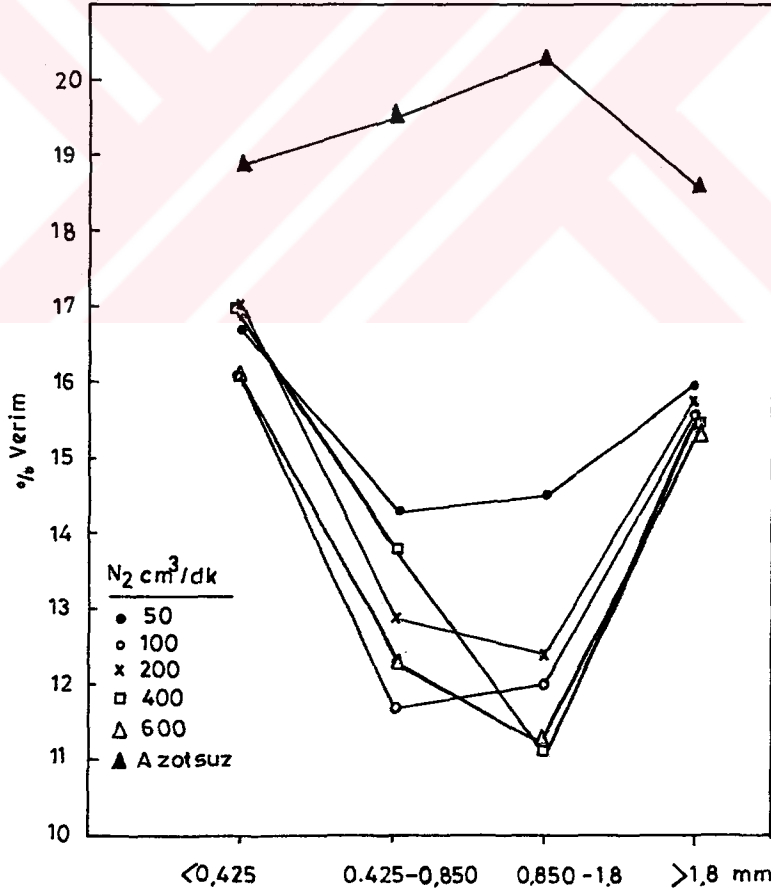
Şekil 6.13 de verilen $D_p > 1.8\text{mm}$ üzerindeki parçacık büyüklüğünde ortaya çıkan, oluşan su yüzdesindeki ve yine Şekil 6.15 de belirlendiği şekilde gaz ürün verimlerindeki bir artış ve Şekil 6.17 de görüldüğü gibi sıvı ürün veriminde bir azalma olarak kendisini göstermiştir. Böylece, parçacık boyutunun, 1.8mm den büyük olduğundan piroliz için uygun olmadığı ve reaksiyonun gazlaşma yönüne kaydığı söylenebilir.

Parçacık boyutunun 0.425mm den küçük olduğu durumda ve sürükleyici gaz azot kullanılmadığı deneylerde 0.425-1.8mm parçacık boyutu aralığı ile aynı, hatta daha yüksek bir sıvı ürün verimine sahipken(Şekil 6.17), sürükleyici gaz akışı altındaki deneylerde, sıvı ürün veriminde belirgin bir artışı gösterememesi reaktör geometrisine bağlanabilir. Kullanılan reaktörde gaz akışı, sabit olan yatağın altından girmektedir. Gaz akış hızına bağlı olarak çok küçük partiküllerin yatakta sürüklenmelerine neden olmakta ve böylece sıvı ürün veriminde beklenen artış görülememektedir.

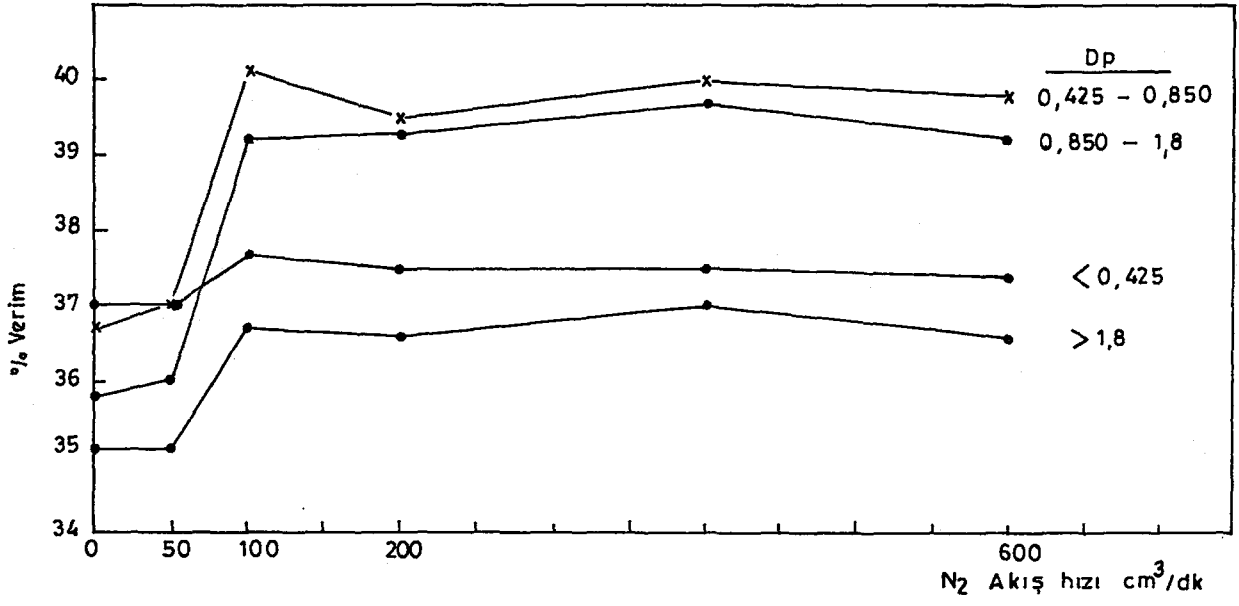
Çalışmalarda öncelikle göz önünde tutulan sıvı ürün veriminin değişimi ise Şekil 6.16 da sürükleyici gaz akış hızına karşı ve Şekil 6.17 de parçacık boyutuna karşı görülebilir. Şekil 6.16 da görüleceği gibi tüm parçacık boyutları için en belirgin sıvı ürün veriminde artış 100cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında görülmektedir. Şekil 6.17 den de görüleceği üzere 0.425-1.8mm parçacık boyutu aralığında sıvı ürün veriminin artışı en yüksek düzeyde görülmektedir.



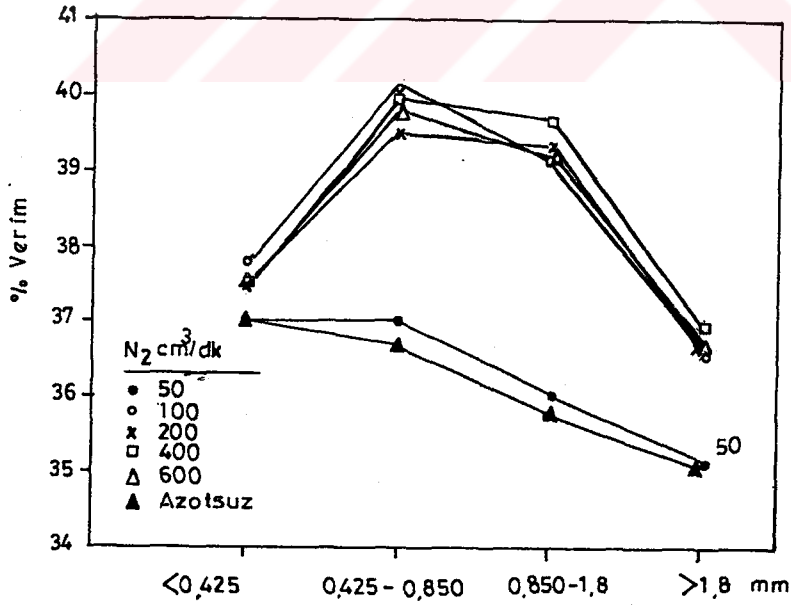
Şekil 6.14. Farklı partikül boyutlarında, sürükleyici gaz akış hızına bağlı olarak gaz ürün veriminin değişimi



Şekil 6.15. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında, partikül boyutuna bağlı olarak gaz ürün veriminin değişimi



Şekil 6.16. Farklı partikül boyutlarında, sürükleyici gaz akım hızına bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi



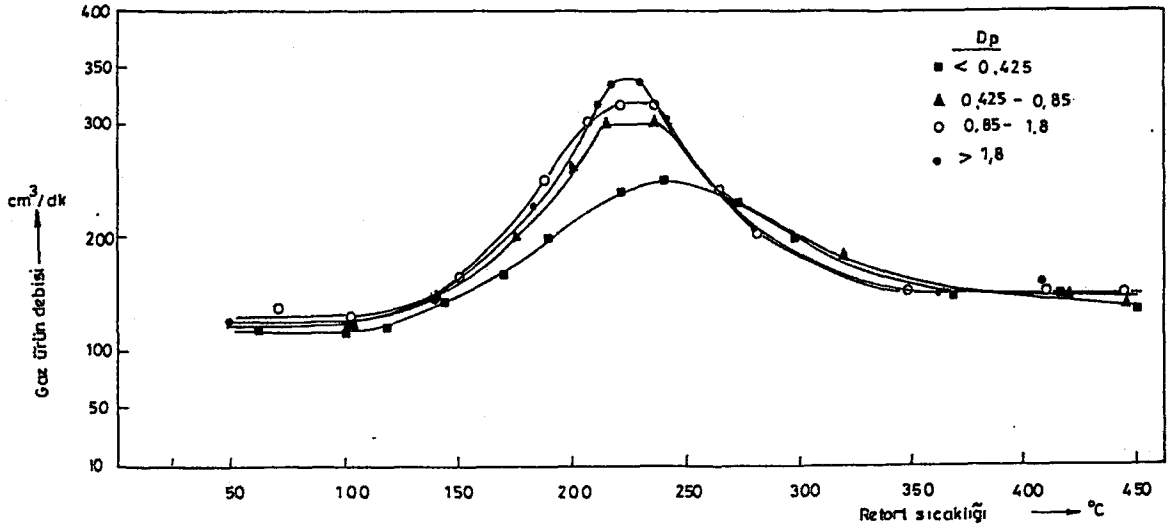
Şekil 6.17. Farklı sürükleyici gaz akım hızlarında, partikül boyutuna bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi

Böylece; $D_p < 0.425\text{mm}$ ve $D_p > 1.8\text{mm}$ parçacık boyutlarından, sürükleyici gaz kullanılmadığı durumda sırasıyla %37 ve %35 olan sıvı ürün verimleri $100\text{cm}^3/\text{dk}$ gaz akışı altında %37.5 ve %36.5 düzeyine çıkabilmişken, $0.425\text{-}1.8\text{mm}$ parçacık boyut aralığında %36-36.5 düzeyinden %40 düzeyine yine $100\text{cm}^3/\text{dk}$ azot gazı akışı altında yükselmiştir. Sürükleyici gaz akım hızının daha da artırılması ile belirgin bir sıvı ürün verim artışı görülememiştir.

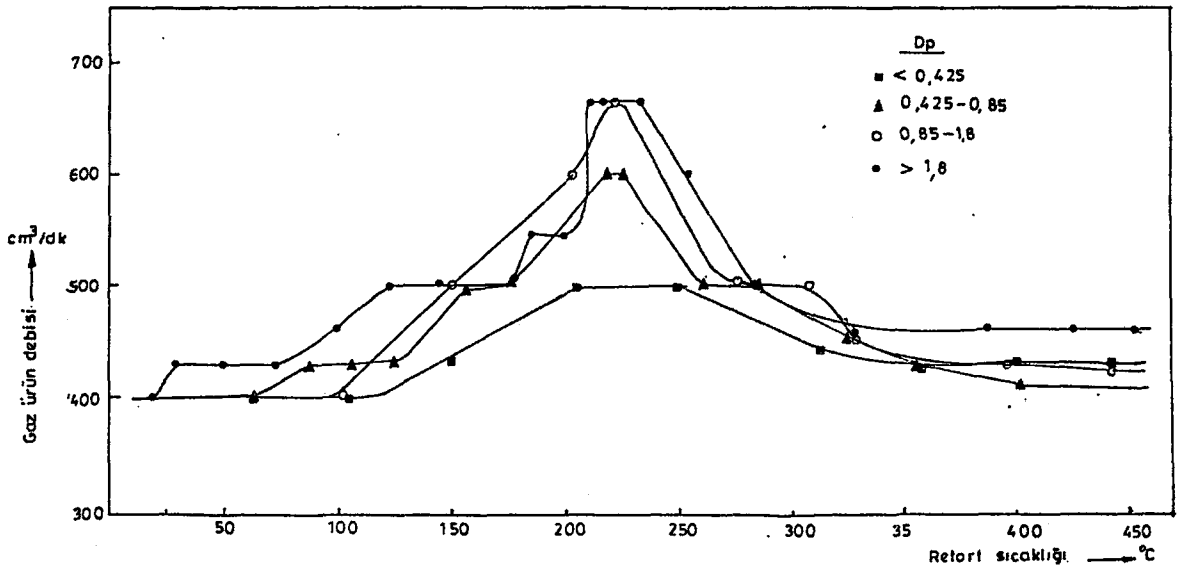
Sonuçta, $0.425\text{-}1.8\text{mm}$ partikül boyut aralığının ve $100\text{cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz akış hızının, $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığı yanında en uygun piroliz koşulları olduğu ortaya çıkmaktadır.

Yapılan çalışmalarda, deney süresince sistemi terk eden gaz ürün akış debisi ve retord sıcaklığı sürekli olarak ölçülmüştür. Çalışma sonuçlarına örnek olarak Şekil 6.18 ve Şekil 6.19 da retord sıcaklığına karşı, sistemi terk eden gaz akış debisi verilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi, deneylerde sistemden gaz ürün çıkışı genelde $150\text{-}300^\circ\text{C}$ arasında yoğun olarak gözlenmektedir. Böylece bu sıcaklık aralığında pirolizde uçucu bileşenlerin ayrıldığı ve gaz ürünün artış gösterdiği görülmektedir. Bunun yanında en yüksek gaz ürün akış hızı tüm çalışmalarda yaklaşık $200\text{-}250^\circ\text{C}$ arasında görülmüştür. Sıcaklığın 350°C üzerine çıkılmasıyla birlikte gaz ürün çıkışı çok düşük düzeyde olmuş bir diğer değişle retort dan ayrılan gazlar sıvı ürün olarak kendisini göstermiştir.

Ayrıca her iki grafikten de parçacık boyutunun artmasıyla özellikle $200\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gaz ürün akış debisinin arttığı ve $D_p < 0.425$ de $100\text{-}150\text{cm}^3/\text{dk}$ dolayında olan debinin $150\text{cm}^3/\text{dk}$ ya kadar yükseldiği görülmektedir.



Şekil 6.18 Deney süresince, retord sıcaklığının değişimine bağlı olarak gaz ürün akış hızı



Şekil 6.19 Deney süresince, retord sıcaklığının değişimine bağlı olarak gaz ürün akış hızı

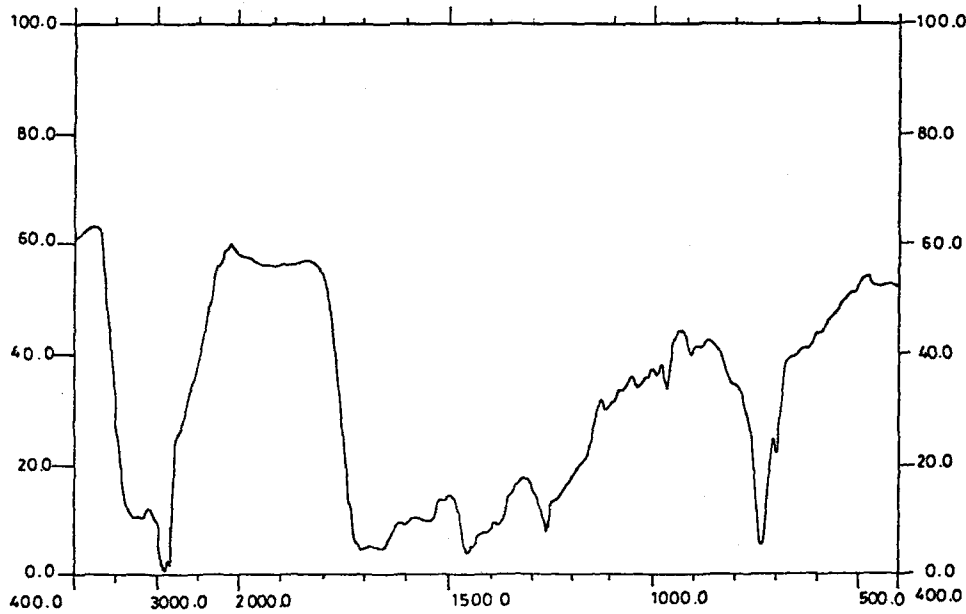
6.4 Piroliz Katranının İncelenmesi

Çalışmada, piroliz deneyleri sonunda elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik metodlarla incelenmiştir. Bu bölümde piroliz katranına uygulanan bu yöntemler ve sonuçları verilmiştir.

6.4.1. Piroliz katranının IR spektrumu

Ayçiçeği pres küspesini normal ortamda ve sürükleyici gaz ortamında, değişik piroliz koşullarında pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin IR spektrumları alınmış ve aralarında tam bir benzerlik görülmüştür. Bu nedenle normal ortamda piroliz ve sürükleyici gaz ortamında piroliz deneylerine ait örnek IR spektrumları Şekil 6.20 de verilmiştir.

Spektrumlarda görüldüğü gibi $3400-3200\text{cm}^{-1}$ de (O-H) hidroksil grubu görülmektedir. Ayrıca 2900cm^{-1} (s) de gözlenen kuvvetli bandın C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanında 2850cm^{-1} (s) de görülen band(CH₃) metil grubunun ve $1720-1680\text{cm}^{-1}$ (s) de görülen band ise ester karbonil ($>\text{C}=\text{O}$) grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 6.20 Normal ortam ve sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen katranın IR spektrumları

6.4.2. Piroliz katranının elementel ve termogravimetrik analizi

Ayçiçeği pres küspesinin normal ortam pirolizi sonucunda elde edilen katranın elementel ve termogravimetrik analiz sonuçları Tablo 6.12 de verilmiştir.

Ayrıca sürükleyici gaz ortam pirolizi sonucunda elde edilen katranın elementel ve termogravimetrik analiz sonuçları da Tablo 6.13 de gösterilmiştir.

Tablo 6.12 Normal ortam piroliz katranının elementel ve termogravimetrik analizi

Bileşen	% Miktarı	Mol Sayısı	Molar Gösterim
C	72.81	6.0675	$\text{CH}_{1.6234} \text{O}_{0.1337} \text{N}_{0.0513}$ Mol Oranı H/C=1.6234
H	9.85	9.850	
N	4.36	0.3114	
O	12.98	0.8112	
Uçucu Madde	95		
Kül	5		

Tablo 6.13 Sürükleyici gaz ortam pirolizi katranının elementel ve termogravimetrik analizi

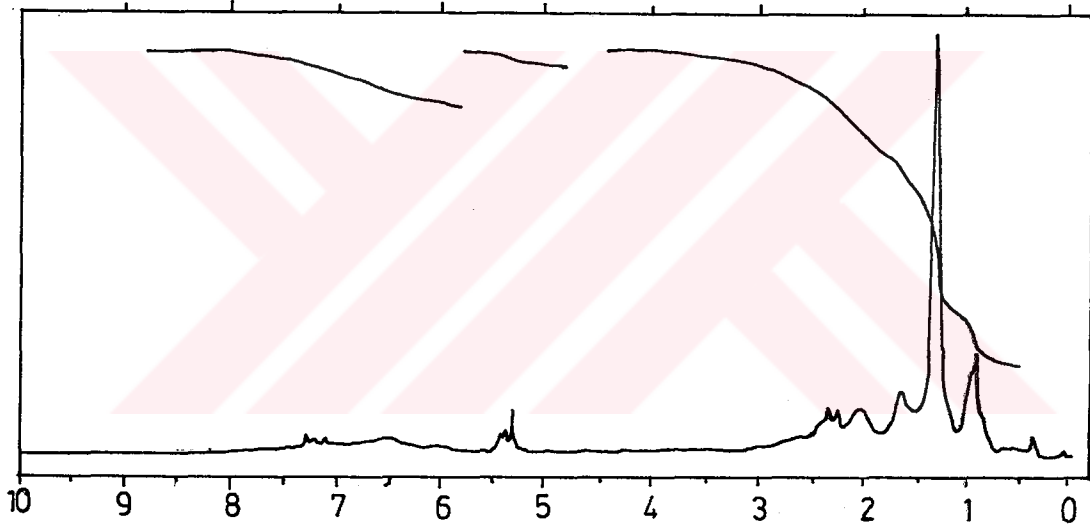
Bileşen	% Miktarı	Mol Sayısı	Molar Gösterim
C	69.41	5.7841	$\text{CH}_{1.6338} \text{O}_{0.1730} \text{N}_{0.063}$ Mol Oranı H/C=1.6338
H	9.45	9.45	
N	5.13	0.3664	
O	16.01	1.0006	
Uçucu Madde	95		
Kül	5		

Her iki çalışmadan elde edilen sıvı ürünün elementel analiz sonuçlarının tam bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Böylece, beklenildiği gibi, sürükleyici gaz ortamında piroliz ile katran yapısında bir değişiklik görülmemiştir.

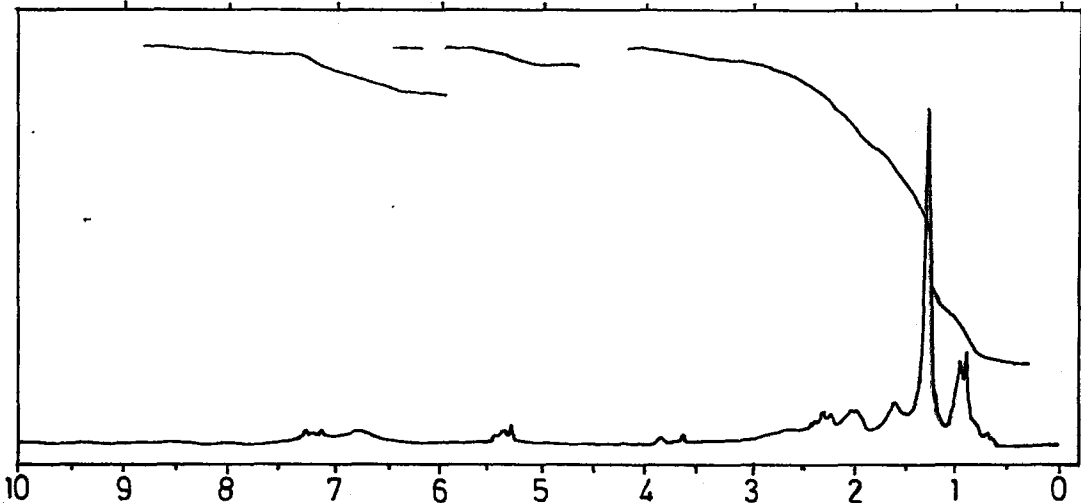
Katranın H/C oranı 1.6 civarında olmuş ve böylece Şekil 3.11 de verildiği gibi 1.5-1.9 arasında H/C oranına sahip petrol ve şist petrolü ile bir benzerlik göstermiştir.

6.4.3 Piroliz katranının ^1H NMR spektroskopisi

Normal ortam ve sürükleyici gaz ortamında yapılan çalışmalardan elde edilen, sıvı ürünlerin NMR spektroskopisi Şekil 6.21 ve 6.22 de sırayla verilmiştir.



Şekil 6.21 Normal ortam pirolizinden elde edilen katranın ^1H NMR'ı



Şekil 6.22 Sürükleyici gaz ortamı pirolizinden elde edilen katranın ^1H NMR'ı

Şekil 6.21 ve 6.22 de verilen $^1\text{Hnmr}$ 'ı spekturumundan piroliz katranının çok az aromatiklik gösterdiği anlaşılmıştır. Ayrıca 1.2 ppm de görülen kuvvetli pik- (CH_2) - (wax)'ları 0.9 ppm ve 2.1 ppm de görülen pikler CH_3 gruplarını, sırayla aramatik halkaya ve düz zincire bağlı olarak göstermektedir. Bunların yanında 1.6 ppm de görülen pik naftanik hidrojeni belirlemektedir.

Ayrıca aromatik tek halkalı benzen ve fenol ağırlıklı bileşenler bulunmakta ve %2 civarında oksijene bağlı doymuş hidrokarbon zincirleri bulunmaktadır(OCHn) sonuçlar Tablo 6.14 de verilmiştir.

Tablo 6.14. Piroliz katranlarının $^1\text{Hnmr}$ spekturum sonuçları

Hidrojen	Sembol	Normal ortam katranı	Sürükleyici gaz ortam katranı
Aromatik halkaya $\alpha\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$	H_α	25.7	25.1
Aromatik halkaya $\beta\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$	H_β	45.4	43.8
Aromatik halkaya $\gamma\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$	H_γ	12.8	13.2
Aromatik	H_{AR} OH	12.2 3.7	14.4 3.6

6.4.4 Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Ayçiçek pres küspesinin her iki ortamda pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlere ayrı ayrı sütun kromatografisi Bölüm 5.4.4 de verildiği şekilde uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdesi belirlenmiştir. Sütun kromatografisi sonuçları Tablo 6.15 de verilmiştir.

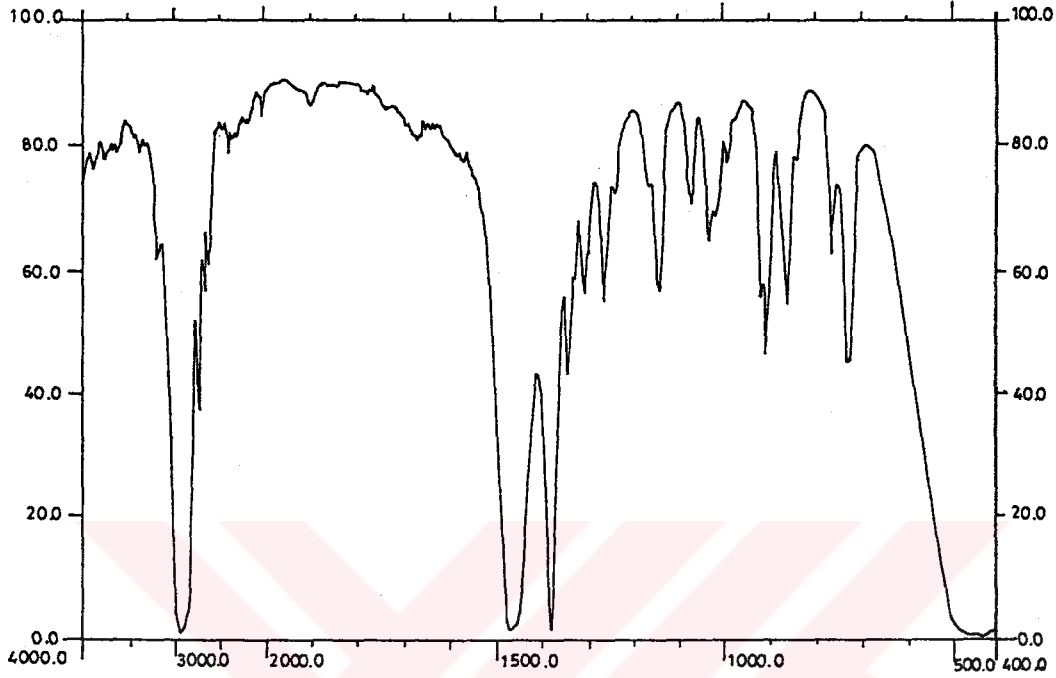
Tablo 6.15 Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz Katranı	n-Pentanda Çözünen Kısım (%)	% Verimi			
		n-Pentan Eluatı	Toluen Eluatı	Eter Eluatı	Metanol Eluatı
Normal Ortam	74.86	16.9	19.6	38.1	25.4
Azot Gazı Ortamı	75.72	14.6	21.2	41.3	22.9

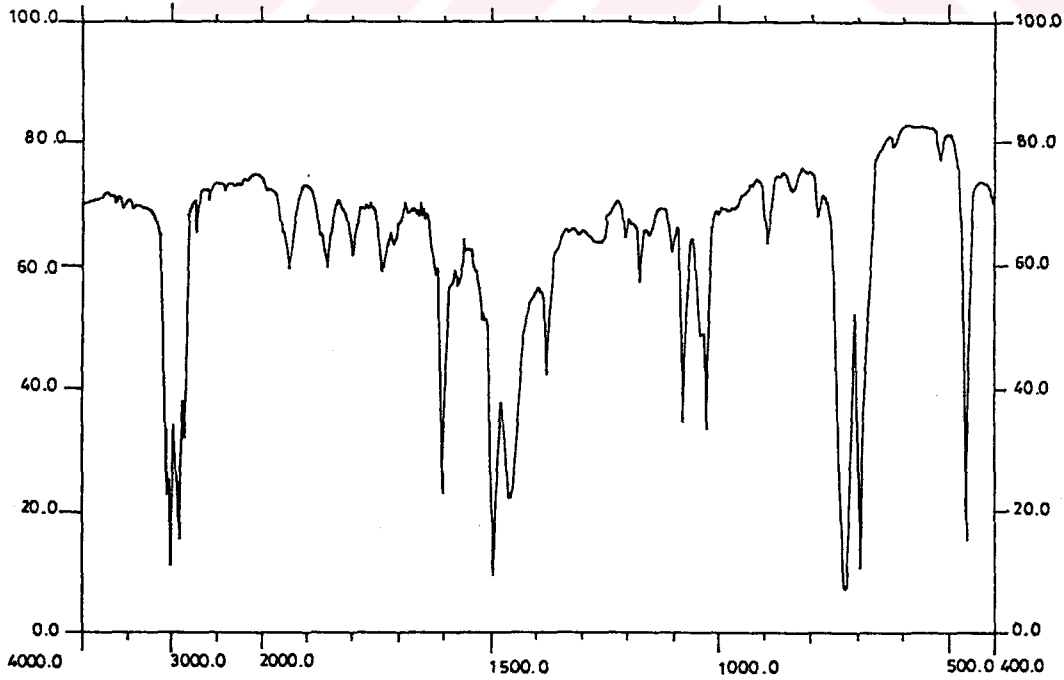
Çalışmada, katranlar öncelikle n-pentan da tamamen çözülmüşler ve n-pentan da hiç çözünmeyen asfaltenler ayrılmıştır. Böylece katranların yaklaşık %25'ini asfaltenlerin oluşturmakta olduğu görülmüştür. Geriye kalan kısım öncelikle n-pentan ile sütundan elue edilmiş ve yaklaşık %15-17 parafinler olarak ayrılmıştır. Daha sonra sütun sırasıyla toluen, eter ve metanol ile yıkanmış ve %19-21 aromatik hidrokarbonlar toluen eluatı, %38-41 eter eluatı ve %23-25 metanol eluatı ise polar bileşikler olarak ayrılmıştır.

6.4.4.1. Sütün kromatografisi eluatlarının IR spektrumu

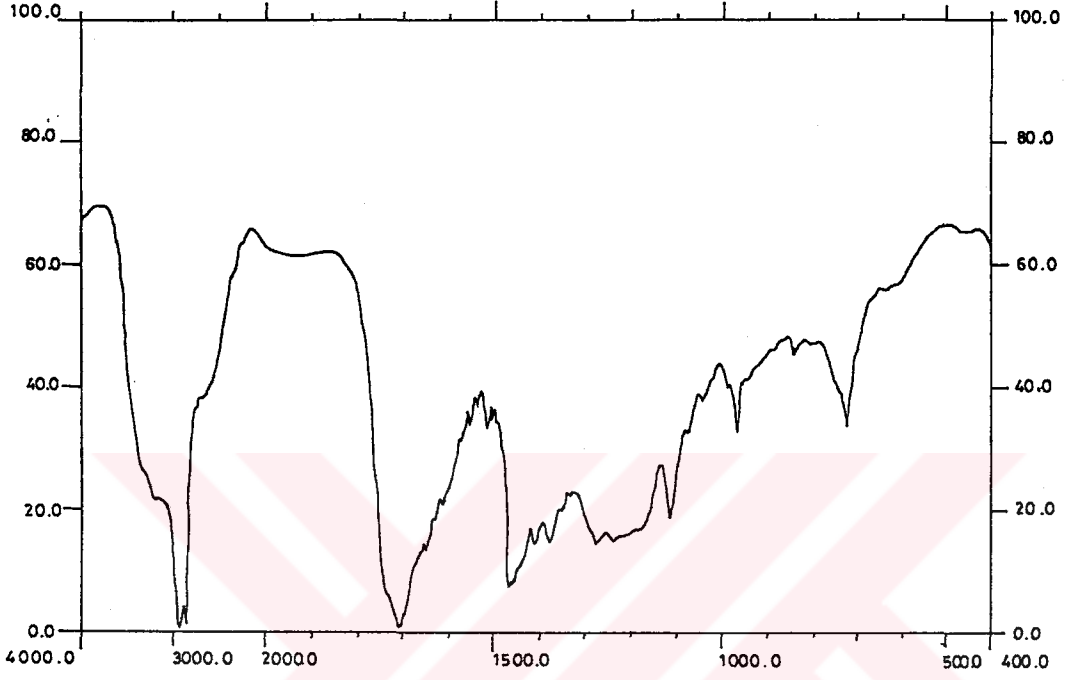
Sütun koromatografisi eluatlarının IR spekturumları sırasıyla Şekil 6.23, 6.24, 6.25 ve 6.26 da verilmiştir.



Şekil 6.23 n-Pentan eluatının IR spekturumu



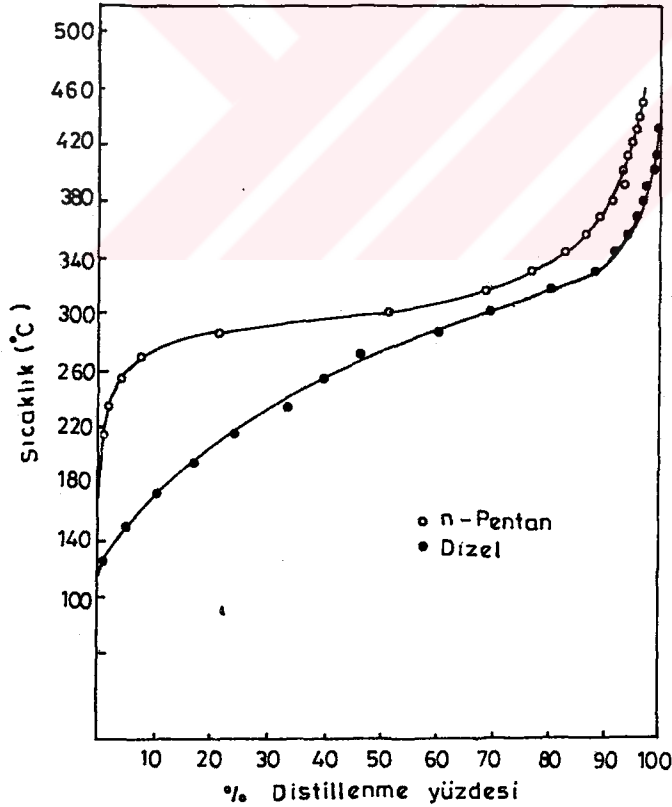
Şekil 6.24 Toluen eluatının IR spekturumu



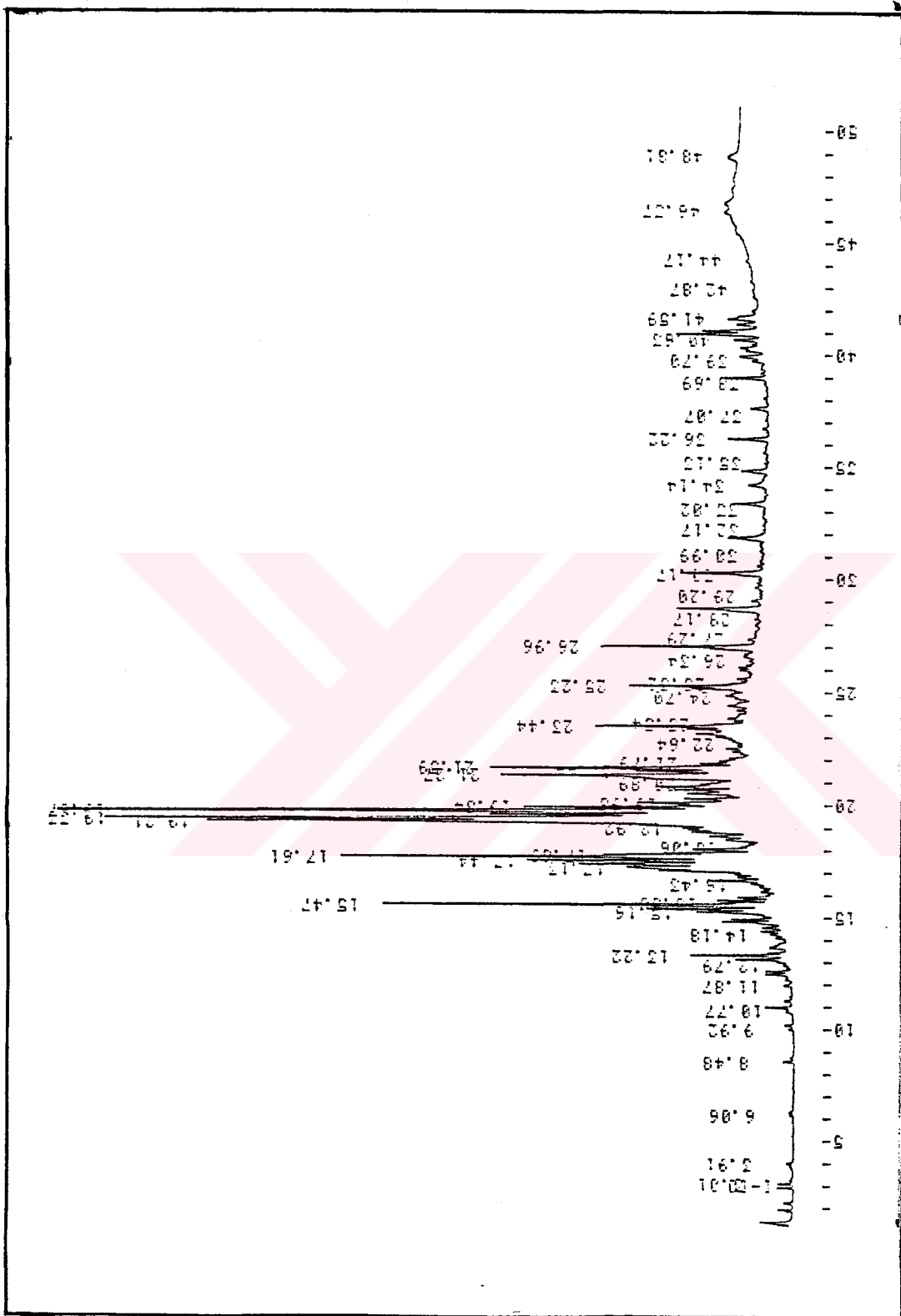
Şekil 6.25 Eter eluatının IR spektrumu

6.4.4.2. Sütün kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi

Normal piroliz ortamında yapılan çalışmalarda elde edilen katranın Bölüm 5.4.4. de verildiği şekilde sütun kromatografisinde ayırımından elde edilen n-pentan eluatının gaz kromatogramı alınmıştır(Gerçel, 1990). Ayrıca bu eluat Bölüm 5.4.4.2. de verildiği şekilde standart yöntem kullanılarak dizel yakıtın gaz kromatogramı ile simüle edilerek karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.26.ve 6.27 de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi genel olarak n-pentan eluatı ile dizel yakıtı benzetimli distilasyon eğrileri arasında bir uyum mevcuttur.



Şekil 6.26 n-Pentan eluatının dizel yakıtı ile simüle edilmiş
(benzetimli) distilasyon eğrileri



6.4.4.3. Katranın sütun kromatografisi eluatların elementel analizi

Tablo 6.15. den görüldüğü gibi normal ortam ve sürükleyici gaz ortamı pirolizi sonucunda elde edilen katranların sütun kromatografisi ayrımları bir benzerlik içerisinde olmuştur. Bu nedenle normal ortam piroliz katranının sütun kromatografisi ayırımından elde edilen n-pentan, toluen, eter ve metanol eluatlarının elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri bu bölümde sırasıyla Tablo 6.16, 6.17, 6.18 ve 6.19. da verilmiştir.

Tablo 6.16. n-Pentan eluatı elementel analizi

Bileşen	% Miktarı	Mol Sayısı	Molar Gösterim
C	84.88	7.0733	$\text{CH}_{1.8662} \text{O}_{0.0170}$ $\text{H/C}=1.8662$
H	13.20	13.20	
N	-	-	
O	1.92	0.12	

Tablo 6.17. Toluene eluatı elementel analizi

Bileşen	% Miktarı	Mol Sayısı	Molar Gösterim
C	81.57	6.7975	$\text{CH}_{1.6374} \text{O}_{0.0465} \text{N}_{0.023}$ $\text{H/C}=1.6374$
H	11.13	11.13	
N	2.24	0.16	
O	5.06	0.3162	

Tablo 6.18. Eter eluatı elementel analizi

Bileşen	% Miktarı	Mol Sayısı	Molar Gösterim
C	74.45	6.2041	$\text{CH}_{1.7085} \text{O}_{0.1282} \text{N}_{0.0225}$ $\text{H/C}=1.7085$
H	10.60	10.60	
N	2.22	0.1586	
O	12.73	0.7956	

Tablo 6.19. Metanol eluatı elementel analizi

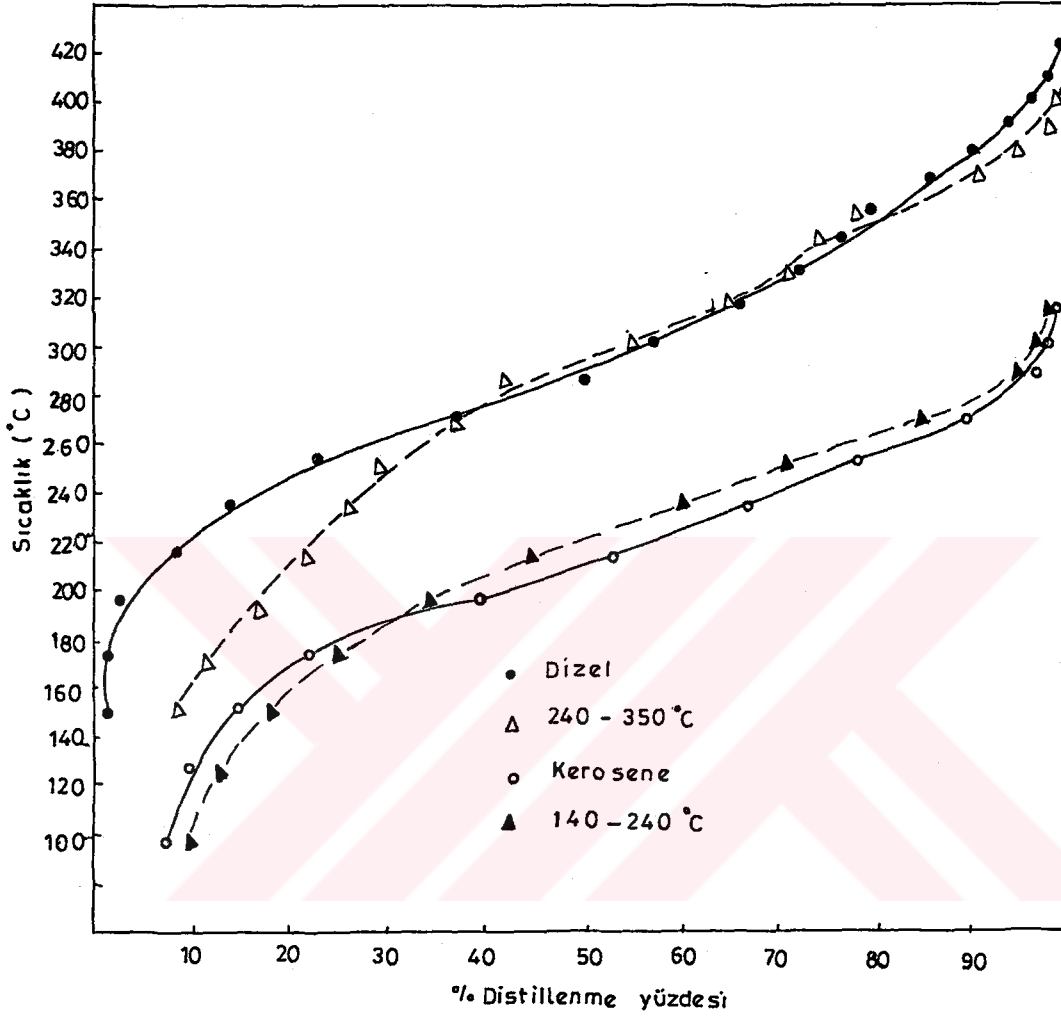
Bileşen	% Miktarı	Mol Sayısı	Molar Gösterim
C	68.09	5.6741	$\text{CH}_{1.5597} \text{O}_{0.1760} \text{N}_{0.0891}$ $\text{H/C}=1.5597$
H	8.85	8.85	
N	7.08	0.5057	
O	15.98	0.9987	

6.4.5. Piroliz katranının simüle edilmiş distilasyonu

Bölüm 5.4.5. de verilen yöntemle Şekil 5.2. deki düzenek kullanılarak, piroliz katranının 140-240 °C, 240-350 °C arası fraksiyonları distillenerek alınmış (Tablo 6.20.) ve bu fraksiyonların günümüzde yaygın kullanımı olan sıvı yakıtlardan kerosen ve dizel yakıt ile benzeşimi, gaz kromatografisinde distillenme yüzdeleri açısından araştırılmıştır. Sonuç Şekil 6.28. da gösterilmiştir.

Tablo 6.20. Piroliz katranı distilasyonunu dört ayrı sıcaklık aralıklarındaki hacim %si

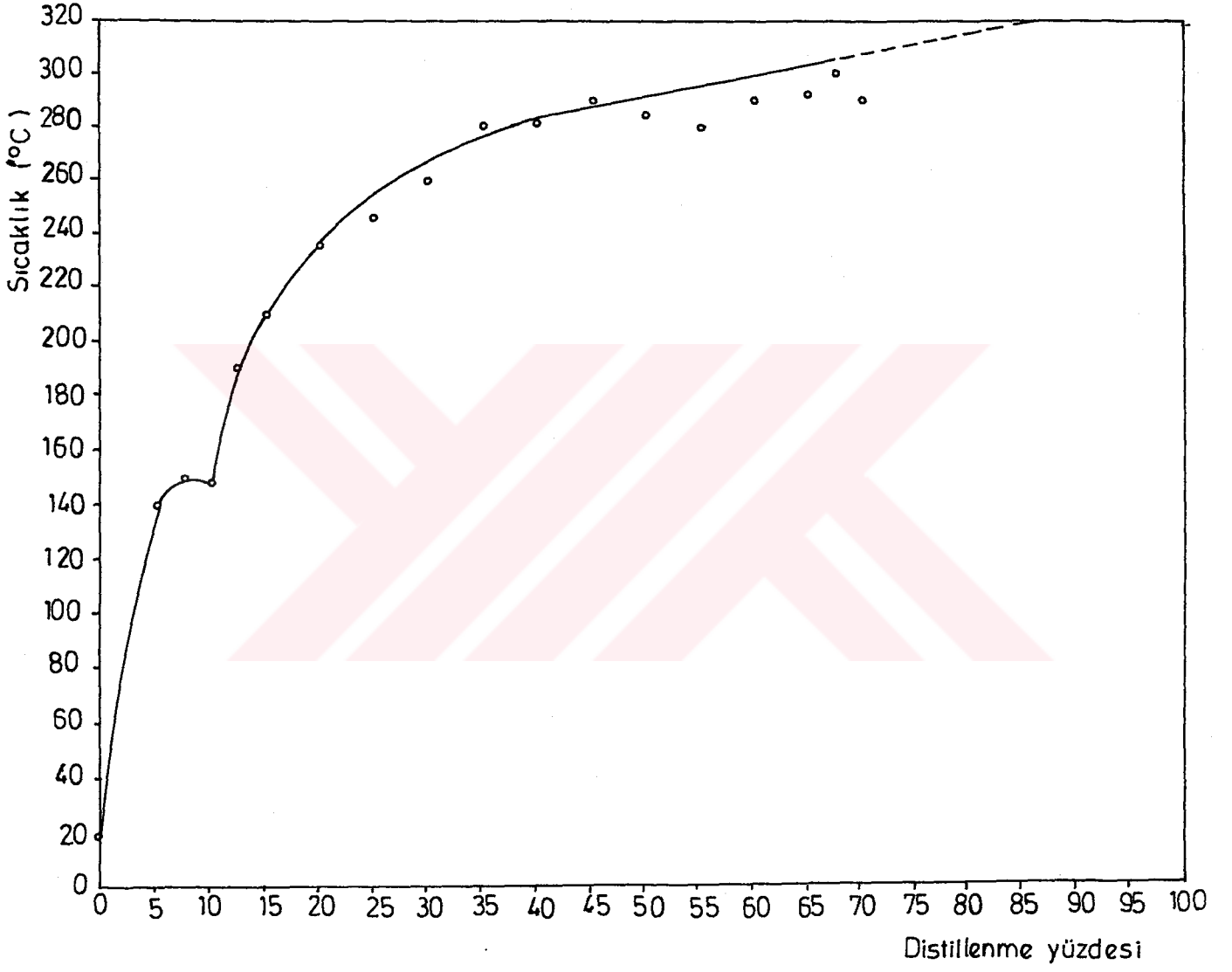
Fraksiyon sıcaklık aralığı °C	Verim %
<140	7.46
140-240	35.29
240-350	28.83
>350	28.42



Şekil 6.28. Piroliz katranının simüle edilmiş distilasyonu

Şekil 6.28. dan piroliz katranından distillenen 140-240 °C arası ve 240-350 °C arası fraksiyonların simüle edilmiş distilasyon eğrileriyle sırasıyla, kerosen ve dizel yakıtın simüle edilmiş distilasyon eğrileri arasından tam bir benzerlik olduğu kolayca görülmektedir.

Ayrıca çalışmada piroliz katranı temel distilasyon eğrisi Bölüm 5.4.5. de verildiği şekilde elde edilmiştir. Temel distilasyon eğrisi Şekil 6.29. da distillenme yüzdesine karşı sıcaklık değişimi olarak verilmiştir.



Şekil 6.29. Piroliz katranının distillenme yüzdesi ile sıcaklık arasındaki ilişki

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkemizin birincil enerji kaynakları alan petrol, doğal gaz ve taşkömür açısından önemli bir rezerve sahip olmadığı ayrıca önemli bir rezerv sayılabilecek linyitlerin kullanılmasıyla da çevre sorunlarının gündeme geldiği bilinmektedir. Bu nedenle, özellikle enerji yönünden dışa bağımlı ülkeler arasında yer alan ülkemizde, enerji elde edilebilecek her türlü seçenek dikkatle araştırılmalı ve tartışmaya açılmalıdır.

Biyokütle pirolizi üzerine günümüze kadar yapılan çalışmalar genelde laboratuvar düzeyinde kalmış ve biyokütle piroliz koşulları, pirolizde kullanılacak reaktör tasarımına esas olacak bilgiler araştırılmıştır. Bu konuda ülkemizde yapılan çalışmaların son derece sınırlı düzeyde olması nedeniyle, tutarlı, sistemli ve sonuçları güvenilir daha sonraki biyokütle pirolizlerine bilgi birikimi sağlayacak çalışmaların yürütülmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Bu nedenle, yapılan çalışmalarda ülkemizde oldukça büyük bir potansiyele sahip olan ayçiçek yağ sanayii yan ürünü pres küspesini, Heinze retordunda değişik piroliz koşullarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün, spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiş, diğer petrol ürünü sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılarak enerji ve sıvı yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Yapılan çalışmada, iki aşamada yürütülen piroliz çalışmalarının, ilk aşaması normal piroliz ortamında yapılmıştır.

Bu grup çalışmada piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla; 0.425-1.8 mm parçacık boyutu aralığındaki numunelerde, 300,400,450,520,700,900 °C piroliz sıcaklıklarında düşük ısıtma hızı (7 °C/dk) ve

yüksek ısıtma hızı (30°C/dk)'nda yürütülmüştür. Piroliz sıcaklığının $300-900^{\circ}\text{C}$ arasındaki bu değerlerinde yapılan deneylerde $400-450^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında özellikle düşük ısıtma hızında (7°C/dk), sıvı ürün verimi %38 ile elde edilmiştir. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) ise tüm piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün verimi % 34-35 düzeyinde kalmış, ancak düşük ısıtma hızında (7°C/dk) % 16-17 düzeyinde olan gaz ürün verimi % 24-25 düzeyine çıkmıştır. Böylece, $400-450^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında ayçiçek pres küspesinin pirolizinin büyük ölçüde tamamlandığı ve sıvı ürün veriminin özellikle düşük ısıtma hızında en üst düzeyde görüldüğü belirlenmiştir. Buradan, ham maddenin parçacık boyutunun normal ortam pirolizine etkisini incelemek amacıyla 450°C piroliz sıcaklığında yine (7°C/dk) ve (30°C/dk) ısıtma hızlarında, $0.425 > D_p$, $0.425 < D_p < 0.850$, $0.850 < D_p < 1.8$ ve $1.8 < D_p$ olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda çalışılmıştır. Beklenildiği gibi yüksek ısıtma hızında gaz ürün verimi % 24-25 düzeyinde sıvı ürün verimi ise % 33-34 düzeyinde olurken yine düşük ısıtma hızında gaz ürün verimi % 18-20 düzeyine düşmüş, sıvı ürün veriminde ise partikül boyutunun küçülmesiyle birlikte en yüksek sıvı ürün verimleri % 36.8 ve % 37 ile 0.850 mm partikül boyutunun altında gerçekleşmiştir.

Sonuçta, normal ortam pirolizinin 0.850 mm parçacık boyutunun altında ki örnekte, (7°C/dk) düşük ısıtma hızında ve 450°C piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmesinin uygun olacağı görülmüştür.

Sürükleyici gaz ortamında yapılan çalışmada ise bir önceki çalışmadan edinilen sonuçlardan hareketle 7°C/dk ısıtma hızında ve 450°C piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve dört farklı parçacık boyutu içinde 50, 100, 200, 400, $600\text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz (N_2) akım hızlarında yapılmıştır. Sürükleyici gaz akım hızının ve parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine özellikle sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Buradan ($D_p < 0.425$) en düşük parçacık boyutunun ve ($D_p > 1.8$) en yüksek parçacık boyutunun uygun olmadığı, bu parçacık boyutlarında gaz ürün de artış, sıvı ürün de ise bir azalma gösterdiği gözlenmiştir. Ancak $0.425-1.8\text{ mm}$ parçacık boyut aralığında yüksek sıvı ürün verimleri elde edilmiştir. Deneylerde sürükleyici gaz olarak kullanılan (N_2) azot gazının özellikle $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ akım hızında her bir parçacık

boyutunda, sıvı verimlerinde bir artış gözlenmiş ve özellikle 0.425-1.8 mm parçacık boyut aralığında % 40 gibi yüksek bir sıvı ürün verimlerine ulaşılmıştır. Sürükleyici gaz akımının arttırılmasıyla daha yüksek sıvı ürün verimlerine ulaşılmaması, bir ölçüde, sürükleyici gaz, reaktör yatağının altından gönderildiğinden, reaktör geometrisine bağlanabilir.

Sistemi terkeden gaz ürün akış hızının ölçülmesiyle, sistemden 300-350 °C sıcaklık aralığında büyük ölçüde uçucu bileşenlerin ayrıldığı belirlenmiştir. Bunun üstündeki sıcaklıklarda ise, özellikle yaklaşık 500 °C kadar, sıvı ürün veriminin arttığı ortaya konmuştur.

Böylece sürükleyici gaz kullanımının özellikle, 100 cm³/dk akım hızında gözlenmiş ayçiçeği pres küspesi pirolizinde belirgin bir sıvı ürün artışına neden olduğu; bunun yanında 0.425-1.8 parçacık boyut aralığının, 7 °C/dk ısıtma hızı ve 450 °C piroliz sıcaklığının uygun piroliz koşulları olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada, tüm piroliz deneylerinin sonunda elde edilen sıvı ürün (katran) spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiştir. Katranın ¹HNMR ve IR spekturumları alınmış TGA ve elementel analizleri gerçekleştirilmiş, kalorifik değeri belirlenmiştir. Katranın kalorifik değeri ve elementel analizi sonucunda ham petrol ve şist petrolüne büyük bir yakınlık gösterdiği görülmüştür. Özellikle elde edilen piroliz katranının günümüzde yaygın olarak kullanılan petrol türevleri, kerosen ve dizel yakıtlar, gaz kromatografi benzetimli distilasyon eğrilerinin karşılaştırılması sonucunda aralarında tam bir uyum olduğu belirlenmiştir.

Genel olarak, ayçiçek pres küspesinin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün (katran) büyük bir yaklaşımla sentetik yakıt olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Böylece, ayçiçek pres küspesi bol ve ucuz olması dışa bağımlılığının bulunmaması küspeye uygulanan piroliz yönteminin oldukça basit ve kolay uygulanabilir bir yöntem olması nedeniyle günümüzde büyük önem taşıyan enerji sonuruna alternatif oluşturacağı düşünülebilir.

Ancak çalışmaların ayçiçek dışındaki yağlı bitkiler ile endüstriyel değeri olmayan diğer bitkileri ve atıkları da kapsayacak şekilde genişletilmesi gereği göz ardı edilmemelidir.

Yapılan çalışmada Heinze retordunda, sürükleyici gaz akışı altında elde edilen % 40 sıvı ürün verimi yine aynı retort da su buharı ortamında daha sonraki çalışmalarda denenerek artırılma yoluna gidilebilir.

Ayrıca tüm piroliz çalışmaları sabit yatak reaktöründe sürükleyici gaz akımı, su buharı ve hidrojen ortamında yapılarak sıvı ürün veriminin daha da artırılması araştırılabilir.

Bunların dışında çalışmalar akışkan yatak piroliz reaktöründe yürütülebilir. Böylece piroliz koşulları ve reaktör tiplerinin piroliz ürün verimlerini nasıl etkilediği de incelenebilir.

Ayrıca bütün bu çalışmaların ekonomikliğinin belirlenebilmesi ve endüstriye uygulanabilmesi için ileriki çalışmalarda pilot ölçekte piroliz işlemlerinin tasarlanıp uygulanması zorunludur.

Sonuç olarak yapılan çalışmada ayçiçeği pres küspesi pirolizlenmesi sonucunda elde edilen katran incelenip umut verici sonuçlar bulunmuştur. Bu bulgulardan hareketle ülkenin enerji sorunu karşısında yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı biyokütle potansiyelinin değerlendirilmesi bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek sürdürülmesi gerektiği düşünülmektedir.

Bu araştırmadan elde edilen sonuçların ayçiçek pres küspesi pirolizi için uygun koşullar belirlemenin yanında daha sonra biyokütle pirolizi üzerinde yapılacak sistemli çalışmalar için bir birikim ve biyokütle pirolizinde kullanılacak yeni reaktör tasarımları içinde bir katkı yapacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ADAMS, R.P., BALADRİN, M.F. and MARTİNEAU, J.R., (1984), *Biomass*, p. 4-81.
- ADAMS, R.P. and SEILER, G.T., (1984), Whole Plant utilization of Sunflower, *Biomass*,. 4, p. 69-80.
- ALFANI, F. and CANTARELLA, M., (1985), Thermal and catalytic processes for direct conversion of biomass to liquid hydrocarbons, *Synthetic Fuels*, p. 269-281.
- ALIBAŞ, K., ve KUDAL, F., (1990), Değişik fermentasyon şekillerindeki biyogaz üretimi, fermentasyon sıcaklığının biyogaz üretimine etkisi ve biyogaz fermentörlerinin enerji kayıplarının belirlenmesi, *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 13 (1), s. 37-41
- ANDERSON, L.L., (1977), Wealth of Waste; a shortage of energy fuels from waste, *Academic Press*, New York, p. 1-16.
- ANDERSON, L.L., and TILLMAN, D.A., (1977), Fuels from Waste, *Academic Press*, Inc., New York, p. 2-15.
- ANON, (1977), Bitkisel Yağ Sanayii, T.C. Başbakanlık D.P.T. 4. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporları, *D.P.T.*, Ankara.
- ANON, (1982), Bitkisel Yağ Sanayii, T.C. Başbakanlık D.P.T. 5. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporları, *D.P.T.*, Ankara.
- ANTONOPLIS, R.A., BLANCH, H.W., FREITAS, R.P., SCIAMANNA, A.F. and WILKE, G.R., (1983), Production of sugars from wood using high-pressure hydrogen chloride, 25, p. 2757-2773.
- APPELL, H.R., Fu, Y.C., İLLING, E.G., STEFFGEN, F.W, and MILLER, R.D., (1975), US. Bureau of Mines Report of Investigation RI 8013
- ARLINGTON, W., TILLMAN, D.A., SARKANE, K.V. and ANDERSON, L.L., (1977), Fuels from Renewable Resources, *Academic Press*, Inc., New York, p. 249-256.

- ASTM, (1985), Standart Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, D 2887-84, Section 5, vol 05. 02, In ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, MD, USA, D 1661-D 2896.
- ASTM, (1985), Standart Method for Distillation of Crude Petroleum, D 285-62 (Reapproved (1978), Section 5, vol 05. 01, In ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, MD, USA, D 56-D 1660.
- AYBAR, E.N.,(1990), Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı "Genel Enerji Planlaması" çalışmalarının ilk sonuçları, *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, Ankara, s. 76-220
- BABAYIĞIT, M., (1985), Türkiye için yenilenebilir enerji kaynaklarını da içeren bir enerji politikası ne olabilir ?, *Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu*, Eskişehir, s.100-110
- BAILIE, R., DONER, D., (1977), *AIChE Symposium Series*, No. 162, 73, p. 102
- BAKER, E.G. and ELLIOTT, D.C., (1988), Catalytic up grading of biomass pyrolysis oils, International Conference on Research on Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA. 883-895 pBarnard, J.A. and Chayen, R., (1965), Modern methods of chemical analysis, *Mc Graw-Hill*, London.
- BECKMAN, D. and Boocock, D.G.B., (1983), Liquefaction of wood by rapid hydropyrolysis, *Can. J. Chem. Eng.*, 61, p. 80-86.
- BECKMAN, D. and ELLIOTT, D.C., (1985), The *Can. J. Chem.Eng.* 63, p. 99-104
- BELER, B., (1966), Yağ sanayiinde ara maddelerin değerlendirilmesi ve kullanıldığı yerler, *Kimya Mühendisliği Özel Sayı*, s. 12-17
- BEŞLER, S., et.al., (1992), *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Interlaken, Switzerland
- BHATRA, V.K., (1988), BIOMASS as a non-fossil fuel source an Overview, *Research and Industry*, 33, p. 154-161.
- BOOCOCK, D.G.B. et.al., (1979), *Can.J. Chem. Eng.* p. 57, 98-101
- BOOCOCK, D.G.B., KALLURY, R.K. and TIDWELL, T, (1983), *Chem.* 55, p. 68 .

- BOUCHER, F.F. and KNELL, E., (1977), Pyrolysis of industrial wastes for oil and activated carbon recovery, *Environmental Protection Agency Report*, NTIS, PB, 270-961
- BOWEN, M.D., SMYLEY, E.D. KNIGHT, J.A. and PURDY. K.R., (1978), In: Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and residues, *American Chemical Society*, Washington, D.C., p. 94-125
- BRIDGWATER, A.V. and kuester, J.L., (1988), Effects of feed stock componets on municipal solid waste pyrolysis, *Research In thermochemical biomass Conversion, Intanational onference on Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Phoemx, Arizona, USA, p. 111-126.
- BROWNING, B.L., (1963),. *The Chemistry of wood* (New York: John Wiley).
- BUEKENS, S., (1977), Assesment of Current technolugy of thermal resources for waste disposal with particular, Emphasis on Resource Recovery.
- CALVIN, M., (1977), Energy and Materials via Photosynthesis, Living Systems as Energy Converters, *Elsevier*, New York.
- CALVIN, M., (1978), Chemistry population resources, *Pure and Appl. Chem.*, 50, p. 407-425.
- CALVIN, M., (1979), Petroleum plantations for fuel and materials, *Bio. Sci.*, 29, p.533-538 .
- CALVIN, M., (1980), Hydrocarbons from plants: analytical methods and observations, *Die Naturwissenschaften*, 67, p. 525-533.
- CALVIN, M., (1983), New sources for fuel materials, *Science*, 219, p. 24-26.
- CALVIN, M., (1985), Fuel oils from higher plants, *Am. Proc. Phyto. Chem. Soc. Eur.*, p. 26, 147-160.
- CALVIN, M., (1986), Renewable fuels and materials of from plants cell biophys, 9 (1-2),p. 189-210.
- CLIFF, E.P., (1973), Prepared for The National Commission on Materrals Policy, *Timber: The renewable materral*, p. 3-6.
- CHUNG.C.H. and Hixson, N.A., (1981), C₁, to C₄ oxygenated Compounds by promoted pyrolysis of cellulose, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.Dev.* 20, p. 109-114.
- CORELLA, J., HERGUDO, J., and ALDAY, F.J., (1988), Pyrolysis and steam gasifrcation of biomass in fluiddized beds influence of the type and location of the biomass feeding pointon the product distribution, *The*

International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA, p. 384-398.

- DEGLISE, X., MASSON, D., KAFNOUNT, H. and LADOVSSE, A., (1985), WOOD liguefaction. Total mass and energy balances, Energy from Biomass, 3rd. E.C. Conference, Italy, p. 929-932.
- Delbel, E., et.al., (1975) Design of a wood waste to oil pilot-plant, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, 20,(2), p. 17-21.
- DENİZ, Y., (1987), Türkiye'de biyogaz potansiyeli ve biyogazın sağlayabileceği yararlar, *Köy Hizmetleri Araştırma Enstitüsü*, Yayın no: 133, Ankara, s. 39
- DONALD, L. K. and GEORGE, H.E., (1981), Fuels from Biomass and wastes, *Ann Arbor Science Publishers Inc* p. 172-185
- DOTE, Y., TASHIKATSU, H., AKİRA, S. and TOMOKO, O, (1992) Analysis of oil dermed from liguefaction of sewage Sludge, *Fuel*, vol. 71, p. 1071-1073.
- DUNNING, J.W., (1950), Mechanical extraction of drying oils, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 49, p. 446-451.
- EAGER, R.L., MATHEWS, J.F., PEPLER, J.M. and ZOHDİ, H, (1981), *Con. J. Chem* 59, p. 2191.
- EAGER, R.L., MATHEWS, J.F. and PEPPER, J.M., (1982), Liquefaction of Aspen Poplar Wood, *Can. J. Chem. Eng.*, 60, p. 666-674.
- EAGER, R.L. and PEPPER, J.M., (1983), A small-scale semi-continuous reactor for the conversion of wood to fuel oil, *Can. J. Chem. Eng.*, 61, p. 189-193.
- EARL, D.E., (1975), *Forest energy and economic development* (Oxford: Clarendon Press)
- EBELING, J.M. and Jenkins, B.M., (1983), Physical and chemical properties of biomass fuel, *ASAE*, paper no.: 83, p. 3546.
- EBSO, (1983), *Ege Bölgesi Sanayii Odası Dergisi*, s. 9-18
- ELLIOTT, D.C., (1981), *Biotech, and Bioeng, Symp*, No. 11. p. 187.
- ELLIOTT, D.C., (1981), Pro. Devo. for. Dir. Lig. of Biomass fuel from biom and Wastes, D.L. Klass and G.H. Emert, *Ann. Ar. Sc. Pub. Inc* p.435.

- ELLIOTT, D.C., (1985), Analysis and Comparison of products from wood liquefaction, *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Appl. Sci. Pub.*
- ELLIOTT, D.C. and Baker, E.G., (1986), Hidrotreating biomass. liquid to prod. hydrocarbon fuels, *Sym.En. from Biom. and Wastes*, Washington, D.C., p. 7-10.
- ENERJİ İSTATİSTİKLERİ, (1990), *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, Ankara.
- ESSIG, M., Lowary, T, Bichords, G.N. and Schenck, E., (1988), Influences of neutral salts on thermochemical conversion of cellulose and of sucrose, *International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Phoenix, Arizona, USA. p. 143.
- FIGUERIEDO, J.L., RIVERA-ULTRILLA, P. and FERRO-GARCIA, M.A., (1987), *Carbon* 25, p. 703.
- FINNEY, C.S. and SOTTER, J.G., (1975), *AIChE Symp. Ser.* No. 146, 71, 51.
- FISCHER, J.R., IANNOTTI, E.L. and FULHAGE, C.D., (1983), Production of methane gas from combinations of wheat straw and swine manure, *Transactions of ASAE*, p. 546-548.
- FONT, R., MARALLA, A., VERDU, E. and DEVESA, J., (1990), Catalytic pyrolysis of almond shells: Influence of temperature and Co Cl₂ to almond shell ratio, *The Canadian Journal of Chem. Eng.* 68, p. 312-318.
- FURRIER, R.M. and BAKHSHI, N.N., (1988), Catalytic conversion of plant oils to chemicals and gasoline range hydrocarbons, *Energy from Biomass and Wastes XII*, New Orleans, L.A., p. 15-19.
- GAUDRRAAN, F. and PEFEROEN, D.G.R., (1990), liquid fuels from biomass via a hydrothermal process, *Science*, 45, (8), p. 2729-2734.
- GATES, C.D., (1967), The disposal of domestic wastes in rural area, in agriculture and the quality of our environment, *Am. Assoc. for the Advancement of Science*, 85, p. 367-384.
- GÖKÇEN, J. ve TÜMER, M., (1979), Yağlı tohum küspelerinden protein konsantre ve izolatlarının elde edilmesi olanakları, *TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü*.
- GRAHAM, R.G. and FREEL, B.A., (1988), The production of pyrolytic liquids, gas and char from wood and cellulose by fast pyrolysis, *The international Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Phoenix, Arizona, USA, p. 629-642.

- GÜL, M., ÇELİK, S. ve DEMİRBAŞ, A., (1985), Tahıl saplarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, *Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu*, s. 349-355
- HAAG, W.D., RODEWALD, P.G. and WEISZ, P.B., (1980), Cotelic production of aromatics and olefins from plant, *Amer. Chem. Soc. Meeting*, San Francisco, p. 24-29.
- HALL, D.O and OVEREND, R.P., (1987), Biomass, Chapter,4, *John Wiley Sons Ltd*, p.75-102.
- HARRIS, A.C., (1978), Charcoal production (Rome: FAO) (Mimeo document).
- HASHIMOTO, A.G., (1983), Conversion of straw-manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures, *Biotechnol. Bio. Eng.*, 25, p. 185-200.
- HEINEMANN, H., (1950), *Petroleum refiner*, 29, p. 111.
- HELD, W., PETERS, M., BUHA, C., DELERT, H.H., REIFENSTAHL, G.G. and WAGNER, F., (1985), 3 rd. E.C. Conference on Energy from Biomass, Italy, p. 25-29.
- HILLS, D.J. and ROBERTS, D.W., (1982), Conversion of tomato peach and honeydew solid waste into methane gas, *Transactions of the ASAE*, p. 820-826.
- HOFFMAN, D.A. and FITZ, R.A., (1968), Batch retord pyrolysis of solid municipal wastes, *Environmental Science Technology*, 2(11), p. 1023-1029.
- HOFFMANN, J.J., (1983), Arid lands plants as feedstocks for fuels and chemicals, *CRC Crit. Rev. Plant Sci.*, 1, p. 95-116.
- HOWARD, J.B., (1978), Pilot-scale pyrolytic conversion of mixed wastes to fuel, vol.I,II, *Draft Report Submitted to EPA under Contract*, 68-03-2340.
- HOWELAND, D.A., Walewender, W.P., Fan, L.T. and Lai, F.S., (1982), Steam gasification grain dust in a fluidized bed reactor, *Transactions of the ASAE*, p. 1076-1080.
- İhracata Yönelik Gıda Sanayi ve Rekabet Gücünün Artırılması (1991), *İstanbul Ticaret Odası*, Yayın no 24,
- İLİSULU, K., (1973), Yağ Bitkileri ve Islahı, *Çağlayan Kitabevi*, Birinci Baskı, İstanbul, s. 366

JACOBS, P.B., (1940), *Ind Eng. Chem* 32, p. 214

JENKINS, B.M., Horafeld, B.C., Dobie, J.B. and Miller, G., (1981), Agricultural residues renewable energy for utility power companies, *Transactions of the ASAE*, 24(1), p. 197-207.

JENKINS, B.M., SUMNER, H.R., (1986), Harvesting and handling agricultural residues for energy, *Transactions of the ASAE*, 29(3), p. 824-836

JOHNSON, J.D. and HEINMAN, C.W., (1980), Oil sand rubber from arid land plants, *Science*, p. 208,460-464.

JONES, M.R, (1989), In Biomass Hendbook; (Eds. Kınatı. O., Hall, c.w., *Gordon and Breach Science, Publishers*, Newyork, NY, p. 97.

KATZEN, R., (1975), Associates "Chemicals from wood wastes" *USA Forest Products Laboratory*, Madison, Wis.

KEIRSSE,H, HARTOYO, W. BUEKENS, A., SCHOETERS, J, JANSSENS, J. (1988), Preparation of activated carbon by the partial gasification of charcoal The International Conference on Research in Thermachemical Biomass Conversion, Edited by A.V. BridgWater and J.L. Kuester, April, Phoneix Arizona, USA p. 531.

KICIMAN, S., (1990), Uluslararası düzeyde enerji sektörünün gelişimi ve Avrupa Ekonomik Komisyonu bölgesi, *Türkiye 5. Enerji Kongresi Teknik Oturum Tebliğleri* 1, Ankara, s. 258

KINGSOLVER, B.E., (1982), Euphorbia lathyris reconsidered: It's potential as energy crop for arid lands, *Biomass*, 2, p. 281-298

KIRK-OTHMER, (1980), Encylopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons Inc.*, New York, vol 11,p. 995.

KIRK-OTHMER, (1983), Encylopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons Inc.*, New York, Third Edition, vol 11, p. 339.

KIRK-OTHMER, (1983), Encylopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons Inc.*, New York, Third Edition, vol 21, p. 442.

KLASS, D.L. and GHOSH, S., (1977), Clean fuels from biomass and wastes, *Institute of Gas Technology*, Orlando, Fla., p. 323-351.

KLASS, D.L., (1978), Energy from biomass and wastes, *Institute of Gas Technology* Washington D.C., p. 29-38.

KLASS, D.L. and GHOSH, S., (1979), "Methane production by anaerobic digestion of Bermuda Grass" paper presented at symposium biomass

as a nonfossil fuel source, *AGS/ CSJ Joint Chemical Congress*, Hawaii.

- KLASS, D.L., (1983), Energy and synthetic fuels from biomass and wastes, *Handbook of Energy Technology and Economic*, Chapter 17, p. 712-785.
- KNAPP, C.E. (1970), Agriculture poses waste problems, *Environ. Sci. Technol.* 4, (12), p. 1098-1100.
- KNIGHT, J.A., GORTON, C.W., KOVAC, R.J. and NEVMAN, C.T., (1985), Entrained flow pyrolysis of biomass, proceedings, *Biomass thermochemical Contractors meeting pacific Northwest Laboratory*, Battelle
- KOÇKAR, Ö.M, (1989), Atkestanesi ekstraksiyonu ve essin izolasyonu, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, s. 102
- Kongre açılış konuşmaları, açikoturumlar, değerlendirme ve öneriler, (1990), *Türkiye 5 Enerji Kongresi*, Ankara
- KROCHTA, J.M., JOYCE, S.H. and SANDRA J.T., (1988), Thermochemical conversion of biomass with concentrated alkaline solution to inorganic acids, *The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Phoenix, Arizona, USA, p. 309.
- LEDE, J., BERTHELOT, P., VILERMAUX, J., FRANCOIS, H. and DEGLISE, X., (1980), *Rev.Phys. Appl.*, 15,p. 545.
- LEWEILEN, P.C., PETERS, W.A., HOWARD, J.B., (1976), 16 th Int. Symposium on combustion (Pitts; The combustion Institute), p. 1471.
- LIINANKI, L., SVENNINGSSON, P.J. and THESSEN, G., (1985), Gasification of agricultural residues in a downdraft gasifier, *Energy from Biomass, 3rd E.C. Conference*, Italy, p. 832-836.
- LUCCHESI, A., GIUSEPPE, M, CASIMO, R. and GIUSTO, S., (1988), A pilot-plant for the study of the production of hydrogenrich syngas by gasification of biomass, *The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion* Phoenix, Arizona, USA, p. 642-654.
- MADORSKY, S.L., (1964), Thermal degradation of organic polymer, New York: *Interscience* 10 p. 238.

- MAGNE, P., DONNOT, A. and DEGLISE, X., (1985), Kinetics of wood tar pyrolysis, *Energy from Biomass, 3rd E.C. Conference, Italy*, p. 822-826.
- MARIATIS, K. and BUEKENS, A., (1988), Fast pyrolysis of biomass, *International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Phoenix, Arizona, USA, p. 179-191.
- MARTIN, M.A., JIMENEZ, A.L. and HERRAUZ, F., (1987), *J.L. Afinidad*, 44, p.133-137.
- MAUND, J.K., and EARP, D.M., (1988), Fuels from biomass by conversion in molten salts, *The International Conference on Research In Thermochemical Biomass conversion*, Phoenix, Arizona, USA, p.542-556.
- MC LAUGHLIN, S.P. and HOFFMAN, J.J., (1982), Survey of biocrude producing plants from southwest, *Economic Botany*, 36 (3), p. 323-339.
- MC LAUGHLIN, S.P., KINGSOLVER, B.E. and HOFFMAN, J.J., (1983), Biocrude production in arid lands, *Economic Botany*, 37 (2), p.150-158.
- MEYERS, R.A., (1983), Handbook of Energy Technology and Economics, *John Wiley and Sons Inc.*, Chapter .17, p. 712.
- MEIER, D., LARIMER, D.R. and FAIX, D., (1985), Direct thermochemical liquefaction of plant biomass using hydrogenating conditions, *Energy from Biomass, 3rd. E.C. Conference, Italy*, p. 929-932.
- MEHRLING, P. and REIMERT, R., (1985), Fuel and synthesis gas from biomass via gasification in the circulating fluid bed, *Energy from Biomassm, 3rd E.C. Conference, Italy*, p. 905-910.
- MILLER, R.K., MOLTEN, P.M. and RUSSEL, J.A., (1980), Thermal degradation of cellulose in Alkali, *3rd. Int. Conf. on Ater. Energy Sour.*, Pacific Northwest lab. Battelle, Miami
- MILLER, R.H. and Mc CORMAC, D.E., (1978), Improving soils with organic wastes, *USPA Task Force*, Washington.
- MINER, J.R., (1971), Farm animal waste management, Iowa state Univ. of science and technology, Agric. and Home Ec. Expt. Station, Amer, Iowa, *Special Report*, 67.
- MC LAUGHLIN, S.P and HOFFMAN, Y.T., (1982), *Econ..Bot* 36, p. 323

- MORRISON, F.B., (1959), Feeds and Feeding, *The Morrison Publishing Co.S.*, 22 th edition, Iowa, USA, p. 1165.
- MOITON, P.M, Miller, R.K., Russell, J.A. and Donovan, J.M., (1981), Biomass as anon fossil fuel source, *ACS Symposium series* No 144, p.138-162
- NAS, (1981), Food, fuel and fertilizer from organic wastes, *National Academic Press*, Washington D.C.
- NEMETHY, E.K., (1984), Biochemicals as an energy resource, *CRC Crit. Rev. Plant Sci.*, p. 2 (2), 117-129.
- NICHIPOROVICH, A.A., (1967), In photosynthesis of productive systems, *Israel Program for Scientific Translations*, Jervsale, Israel.
- OECD REPORT, (1984), *Biomass for energy*, Paris.
- OSKAY, E., (1975), Organik Kimya, *Meteksan Ltd. Şti.*, s. 723
- PALA, C., (1984), T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji Politikaları, 4. *Kaynaklar*,s. 298
- PETERSON, C.L., AULD, D.L., THOMAS, V.M., WITHERS, R.V., SMITH, S.M. and BETTIS, B.L., (1980), Vegetable oil as an agricultural fuel for the Pacific Northwest Univ., Idaho, *Agr. Expt. Sta.*, Bull No: 598.
- PELLIZZI, G., (1985), The availabitiy of wastes and resıduesas sources of energy, *Energy from Biomass*, 3rd. E.C. Conference, p. 99-108.
- PELLIZZI, G., (1985), The availabitty of wastes and residues as Sources of energy, *Energy from Biomass*, 3rd. E.C. Conference, Italy, p. 99-108.
- PINAR, Y.ve ERKMEN Y., (1986), İlave enerji kaynağı olarak çeltik saplarının değerlendirilmesi, *Türkiye 4. Enerji Kongresi*, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, s.107-115
- PIMENTAL, D., (1983), Review article biomass energy, *Solar Energy*, vol 30, No: 1, p. 1-131.
- POBER, K.S. and BAUER, H.F., (1977), The nature of pyrolytic oil from municipal solid waste, *Occidental Research Corporation*, Rep. California.
- PRASAD, Y.S., BAKHSHI, N.N., MATHEWS, J.F. and EAGER, R.L.,(1986), Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemical feedstocks Part I. Effect of process conditions on the performance of HZSM-5

catalyst, *Can. J., Chem. Eng.*, 64 (2), p. 278-84.

PRESTON, G.T., (1976), Resource recovery and flash pyrolysis of municipal refuse symposium papers, Clean fuels from biomass, sewage, urban refuse, agricultural wastes, sponsored by *Institute of Gas Technology*, Orlando, 27-30, p. 89-114.

PROBSTEIN, R.F. and HICKS, E.R., (1982), Sythetic Fuels, *Mc Graw-Hill Book Company*, p. 490.

PÜTÜN, E., BEŞLER, S. ve BİNGÖL, N., (1988), İki euphorbia türünden biyolojik ham petrol elde edilmesine çözücü etkisinin araştırılması, *Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, C. IV, Eskişehir, s. 73-91

PÜTÜN, E., BEŞLER, S., PÜTÜN, A.E. and EKİNCİ, E., (1989), Hydrocarbon production in arid lands, *Chimica Acta Turcica*, 17, p. 307-316.

PYLE, O.L., (1977), Wood Pyrolysis: a working paper, Chem. Eng. Department, Imperial College, London (Mimeo).

RETOWSKY, R., (1966), Continuous cultivation of algae, theoretical and methodological bases continuous culture of microorganisms, *Academic Press, Inc.*, New York.

RODRIGUEZ, R., MAGNE, P. and DEGLISE, X., (1987), Sugarcane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 12, p. 301-318.

RODRIGUEZ, R., MAGNE, P. and DEGLISE, X., (1987), Sugarcane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 12, p. 301-318.

ROSS, R.A. and FONG, P., (1981), *Ind Eng. chom. Prod.Res-Div.*, 20, p. 197.

Sanayi ve Çevre Konferansı, (1986), *Türkiye Çevre Sorunları Vakfı*, Ankara

SAMIR, S.S. and OSKAR, R.Z., (1981), Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels, *Plenum Press*, Newyork, p. 248.

SCAHILL, J. and DIEBOLD, J., (1988), Engineering aspects uf up grading pyrolysrns oil using zeolites, *The International Conference on Research in Themochemical Biomass Conversion*, Phoenix, Arizona, USA, p. 927-940

SCHUCHARDT, U. and MATOS, F.A.P., (1982), Liquefaction of sugarcane bagasse with formate and water, *Fuel*, vol 61, p. 106-110.

SCHULTZ, H., SULLIVAN, P.M. and WALKER, F.E., (1975), U.S., BUR.MINES Rep.Invest., p. 8044.

- SCOTT, D.S. and PISKORZ, J., (1982), The flash pyrolysis of Aspen-Poplar wood, *Can. J. Chem. Eng.*, 60,p. 666-674.
- SCOTT, D.S., PISKORZ, J. and RADLEM, D., (1985), Liquid product from the continuous flash pyrolysis of biomass, *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev.*, vol 24, No: 3, p. 581-588.
- SCOTT, D.S., PISKORZ, J. and RADLERN, D.A.G., (1990), Pyrolysis of agricultural and forest wastes, Emerging Technologies for materials and chemicals from biomass, ACS Symposium, Washinton, D.C, p. 422-436.
- SEGAL, I., (1984), Utilization of dry bio-residues for energy production in Israel, *Proc. Bio-Energy World Conference*, Sweden, p. 250-255.
- SOLAR SNG., (1975), Final report American Gas Association project, I.U., Prepared by Inter Techonogly Corp., *American Gas Association*, Washington D.C., p.144
- STAMM, A. and Harris, E.E., (1953), Chemical processing of wood (New York: Chem Publ. Co.).
- STOUT, B.A., (1983), In biomass energy profiles, FAO agricultural services, *Bulletin*, p. 54.
- TANER, F., (1990), Katı atıkların sıvılaştırılarak akaryakıt (yağa) dönüştürülmesi, *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, Teknik Oturum Tebliğleri 3, Ankara, s. 87-402
- TAŞDEMIROĞLU, E., (1986), Biomass energy potential in Turkey, *Proc. of the (1986) Int. Cong. on Renew. En. Sour.*, Spain, p. 148-165.
- TATAM, J.W. and Kofi, B.B., (1985), An Intermediate capital Intensive pyrolysis system applicable to developing countries, Energy from Biomass, *3rd E.C. Conference*, Italy, p. 827-831.
- TUTKUN, O. ve PEHLİVAN, D., (1986), Katı atıklardan sıvı yakıt elde edilmesi, *Türkiye 4. Enerji Kongresi*, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, s. 81-92
- Türkiye İstatistik Yıllığı, (1989), T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Yayın No: 1405, Ankara.
- TS., (1981), *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı tohum küspelerinin analiz metodları, TS 324, 1. Baskı.
- TS., (1971), *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı Tohum Küspelerinde Hidroklorik asitte Çözünmeyen Kül Tayini, TS 764, 1. Baskı.

- TS., (1971), *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı Tohum Küspelerinde Yağ Miktarının Tayini, TS 769, 1. Baskı.
- TS., (1971), *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı Tohum Küspelerinde Toplam Kül Tayini, TS 921, 1. Baskı.
- TS., (1971), *Türk Standartları Enstitüsü*, Yağlı Tohum Küspeleri Rutubet ve Uçucu Madde Miktarı Tayini, TS 972, 1. Baskı.
- VASALOS, J.A., Samolada, M.C. and Achladas, G.E., (1988), Biomass pyrolysis for maximizing phenolic liquids, *The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Phoenix, Arizona, USA. p. 251-263.
- YÜCEL, F.B., (1990), 2020 yılına kadar dünyada enerjinin gelişmesi bölgelerarası gerilimler-beklentiler, ülkemizdeki durum, *Türkiye 5. EnerjiKongresi*, Teknik Oturum Tebliğleri 1, Ankara, s. 21-29
- WHITE, L.P. and PLASKETT, L.G., (1981), Biomass as Fuel, *Academic Press* Inc, London, p. 210.
- WHITEHURST, D., MITCHELL, T.O., FARCASIU, M. and LIN, N.H., (1980), Coal liquefaction the chemistry and techonogly of thermal processes, *Academic Press*, p. 378.
- WYMON, C.E. and HINMAN, N.D., (1990), Ethanol: Fundamentals of production from renewable feedstocks and use as a transportation, *Fuel*
- ZAROR, C.A. and PYLE, D.L., (1982), The pyrolysis of biomass: A general review, *Proc. Indian Acad. Sci. (Eng. Sci.)*, vol 5, p. 269-285.

ÖZGEÇMİŞ

1958 yılında Seyitgazi-Eskişehir'de doğdu. H. Ahmet Kanatlı Lisesi'nden 1977 yılında mezun oldu. 1983 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1986 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Temel İşlemler Termodinamik ve Proses ve Reaktör Tasarımı, Anabilim dalında "Pilot-Plant Gülbaran Ekstraktör-Diffüzöründe Kızılçam Kabuklarından Tanen Ekstraksiyonu" adlı çalışma ile Yüksek Mühendis Ünvanını aldı. 1985 yılından beri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.