

BİYOKÜTLENİN KATALİTİK PİROLİZİ

Gülin KANMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim-2011

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gölin KANMAZ'ın “Biyokötlenin Katalitik Piroli” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi, 19.09.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değeriendirilerek kabul edilmiştir.

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

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLENİN KATALİTİK PİROLİZİ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Başak Burcu UZUN

2011, 108 sayfa

Yapılan çalışmada hammadde olarak çam talaşı seçilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında çam talaşının hızlı pirolizine, çeşitli piroliz parametrelerinin (reaksiyon süresi, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutu) etkisi araştırılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimi, 5 dak reaksiyon süresinde, 500 °C piroliz sıcaklığında, 300 °C/dak ısıtma hızında, 400 cm³/dak azot akış hızında ve 0,85>Dp>0,6 mm parçacık boyutu aralığında elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen maksimum sıvı ürün verimi % 42,09 olarak bulunmuştur. Çalışmanın ikinci bölümünde ise, elde edilen sıvı ürünün kalitesini arttırmak için çam talaşının katalitik pirolizi gerçekleştirilmiş; katalizör cinsinin ve sıcaklığının ürün verimlerine ve bileşimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemler kullanılarak, elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çam Talaşı, Hızlı Piroliz, Katalitik Piroliz, Biyo-yakıt.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CATALYTIC PYROLYSIS OF BIOMASS

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Başak Burcu UZUN

2011, 108 pages

In this study, pine sawdust was selected as a raw material. In the first part of this study, effects of various pyrolysis parameters (such as reaction time, pyrolysis temperature, heating rate, residence time and particle size) on fast pyrolysis of pine sawdust were investigated. Maximum bio-oil yield was obtained at reaction time of 5 min, pyrolysis temperature of 500 °C, heating rate of 300 °C/min, nitrogen flow rate of 400 cm³/min and the particle size range of 0.85>D_p>0.425 mm. At this conditions, maximum bio-oil yield was obtained as 42.09 %. In the second part of this study, catalytic pyrolysis of pine sawdust was performed to increase liquid quality. Moreover, effects of catalyst type, temperature on distribution and composition of products were investigated. Then, obtained pyrolysis oils were characterized by using various spectroscopic and chromatographic analyses techniques.

Keywords: Pine Sawdust, Fast Pyrolysis, Catalytic Pyrolysis, Bio-oil.

TEŞEKKÜRLER

Danışmanlığımı üstlenen, tez çalışmalarım esnasında her aşamada her türlü sorunun çözümünde geniş vizyonu ve bilgi birikimi ile bana yardımcı olan, beni yönlendiren, destek ilgi ve zamanını esirgemeyen, sürekli yardım ve anlayışını gördüğüm, birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Doç. Dr. Başak Burcu UZUN'a

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Ersan PÜTÜN ve Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a

İlgi ve destekleri ile her zaman yanımda olan ablam Tülin ÖZSOY ve eşi Gürkan ÖZSOY'a, kardeşim Tahsin KANMAZ'a

Bugünlere gelmemde büyük katkıları bulunan, hiç bir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen her konuda bana destek olan değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Gülin KANMAZ

Ekim-2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi

1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	3
2.1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması.....	4
2.2. Birincil Enerji Kaynakları.....	5
2.2.1. Fosil kaynaklar.....	5
2.2.2. Yenilenebilir kaynaklar.....	6
2.2.3. Nükleer kaynaklar.....	10
2.3. İkincil Enerji Kaynakları.....	11
3. BİYOKÜTLE	12
3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri.....	13
3.2. Biyokütle Kaynakları.....	15
3.3. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli.....	17
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM YÖNTEMLERİ	19
4.1. Yanma.....	19
4.2. Gazlaştırma.....	20
4.3. Sıvılaştırma.....	21

4.4. Piroliz.....	21
4.4.1. Piroliz yöntemleri.....	23
5. PİROLİZDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER	25
5.1. Birincil Ürünler.....	25
5.1.1. Gaz ürün.....	25
5.1.3. Sıvı ürün.....	27
5.2. İkincil Ürünler.....	28
5.3. Piroliz Ürün Verimini Etkileyen Parametreler.....	29
5.3.1. Piroliz sıcaklığının etkisi.....	29
5.3.2. Isıtma hızının etkisi.....	29
5.3.3. Alıkonma zamanının etkisi.....	30
5.3.4. Sürükleyici gaz akış hızının etkisi.....	30
5.3.5. Basıncın etkisi.....	31
5.3.6. Katalizör etkisi.....	31
5.3.7. Piroliz ortamının etkisi.....	31
5.3.8. Parçacık boyutunun etkisi.....	32
6. KATALİTİK PİROLİZ	33
6.1. Hidrojenle Zenginleştirme.....	33
6.2. Zeolit Katalizör Kullanımı.....	33
6.2.1. Zeolit katalizörler.....	34
7. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR	36
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler.....	41
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	42
8.1.2. Yığın yoğunluğu tayini.....	42
8.1.3. Nem miktar tayini.....	42
8.1.4. Kül miktar tayini.....	43
8.1.5. Uçucu madde miktar tayini.....	43

8.1.6. Holoselüloz miktar tayini.....	44
8.1.7. Yağ miktar tayini.....	44
8.1.8. Ekstraktif miktar tayini.....	45
8.1.9. Hemiselüloz miktar tayini.....	45
8.1.10. Lignin miktar tayini.....	46
8.1.11. Hammaddenin elementel analizi.....	46
8.1.12. Hammaddenin termogravimetrik analizi.....	46
8.1.13. Hammaddenin FT-IR spektrumu.....	46
8.2. Piroliz Deneyleri.....	47
8.2.1. Katalizörsüz piroliz deneyleri.....	47
8.2.2. Katalizörlü piroliz deneyleri.....	49
8.3. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	49
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ve katı ürünün elementel analizi.....	49
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ve katı ürünün FT-IR spektrumları.....	50
8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS spektrumları.....	50
8.3.4. ¹ H-NMR Sonuçları.....	50
9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	51
9.1. Hammaddenin Özellikleri.....	51
9.2. Hammaddenin Termogravimetrik Analizi.....	53
9.3. Hammaddenin FT-IR Analizi.....	55
9.4. Katalizörsüz Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar.....	56
9.4.1. Reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisi.....	56
9.4.2. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi.....	56
9.4.3. Isıtma hızının ürün dağılımına olan etkisi.....	60
9.4.4. Azot akış hızının ürün dağılımına olan etkisi.....	61
9.4.5. Parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisi.....	63
9.5. Elde Edilen Sıvı ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	65
9.5.1. Sıvı ürünün ve katı ürünün elementel analiz sonuçları.....	65
9.5.2. Sıvı ürünün ve katı ürünün FT-IR spektrumları.....	66
9.5.3. Sıvı ürünün ¹ H-NMR sonuçları.....	68
9.5.4. Sıvı ürünün GC-MS sonuçları.....	69

9.6. Katalizörlü Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar.....	73
9.6.1. ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinin sonuçları.....	73
9.6.2. H-Y katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinin sonuçları.....	76
9.6.3. MCM-41 katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deney sonuçları.....	77
9.7. Katalizörlü Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	79
9.7.1. Sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.....	79
9.7.2. Sıvı ürünlerin FT-IR sonuçları.....	80
9.7.3. Sıvı ürünlerin ¹ H-NMR sonuçları.....	82
9.7.4. Sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları.....	83
 10. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	 92
 KAYNAKLAR.....	 97

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Doğal biyokütle çevrimi (Anonim, 2009b).....	12
3.2. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan ve ark., 2006)	13
3.3. Biyokütle enerjisi kaynakları (Demirtaş, 2010).....	15
5.1. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Bridgwater ve Cottom, 1992).	25
8.1. Hızlı piroliz deney düzeneği	47
9.1. Çam talaşının TGA eğrileri (a), TGA veDTG eğrileri (b), TGA, DTG ve DTA eğrileri (c).....	54
9.2. Çam talaşının FT-IR spektrumu.....	56
9.3. Reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisi	57
9.4. Sıcaklığın ürün dağılımına olan etkisi	59
9.5. Isıtma hızının ürün dağılımına etkisi	61
9.6. Azot akış hızının ürün dağılımına olan etkisi	63
9.7. Parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisi.....	65
9.9. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumu	67
9.10. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu	68
9.11. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	73
9.12. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine olan etkisi (ZSM-5)	75
9.13. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine olan etkisi (H-Y).....	77
9.14. Piroliz sıcaklığının piroliz verimlerine olan etkisi (MCM-41)	78
9.15. Çam talaşının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT- IR spektrumu	81
9.16. Çam talaşının katalizörlü (H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu	81
9.17. Çam talaşının katalizörlü (MCM-41) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu.....	82

9.18. Katalitik piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (ZSM-5)	85
9.19. Katalitik piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (H-Y).....	85
9.20. Katalitik piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (MCM-41).....	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Keskin, 2006).....	4
2.2. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu (Tuğrul, 2009)	5
3.1. Türkiye'nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değeri (Demirtaş, 2010)....	17
9.1. Çam talaşının analiz sonuçları	52
9.2. Literatürde yer alan çam talaşı analiz sonuçları.....	53
9.3. Reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisi	57
9.4. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi	58
9.5. Isıtma hızının ürün dağılımına olan etkisi.....	60
9.6. Azot akış hızının ürün dağılımına etkisi	62
9.7. Parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisi.....	64
9.8. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve katı ürünün elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri	66
9.9. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.....	69
9.10. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri.....	70
9.11. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi (ZSM-5)	74
9.12. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi (H-Y).....	76
9.13. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi (MCM-41).....	78
9.14. Çam talaşının katalizörlü pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri.....	80
9.15. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	83
9.16. Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (ZSM-5)	86
9.17. Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (H-Y).....	88
9.18. Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (MCM-41).....	90

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

MJ /m ³	: Megajoule / metreküp
MW	: Mega watt
Q _{GCV}	: Üst ısı değeri
ppm	: part per million (milyonda bir)
TEP	: Ton eşdeğer petrol
W/m ²	: Watt/metrekaare
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BİBAM	: Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi
BM	: Birleşmiş Milletler
BTX	: Benzen-toluen-ksilen
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EİE	: Elektrik İşleri Etüt İdaresi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
H-Y	: Sentetik Y tipi hidrojenlenmiş zeolit
HZSM-5	: Hidrojenlenmiş Mobil' in seçici zeolit katalizörü
MCM-41	: Mobil kristal katalizörler
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OGM	: Orman Genel Müdürlüğü
Py-GC-MIP-AED	: Gas Chromatography-Microwave Induced Plasma and Atomic Emission Detector)
TGA	: Termogravimetrik analizi
WFPP	: Waterloo Fast Pyrolysis Process
ZSM-5	: Mobil' in seçici zeolit katalizör

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, hızlı kentleşme ve ekonomik büyüme, daha rahat ve konforlu yaşama isteği ve coğrafik konumundan dolayı ülkemiz; son 20 yılda dünyanın en hızlı büyüyen pazarlarından biri haline gelmiştir. Bu da, ülkemizin enerji ihtiyacını günden güne arttırmaktadır (Demirbaş, 2001). Sanayileşmiş ülkeler fosil kaynaklar yerine, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını etkin bir şekilde hayata geçirmeye başlamışlardır. Türkiye’de birincil enerji kaynaklarının (kömür, petrol ve doğalgaz) sınırlı olması ve kullanımlarının yarattığı çevre kirliliği yenilenebilir enerji kaynaklarının ve teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Hidrolik, biyokütle, rüzgar, güneş ve jeotermal başlıca yenilenebilir enerji kaynaklarımızdır (Kaygusuz, 2004).

Dünyanın çoğalan nüfusu ve sanayileşmesi ile giderek artan enerji gereksinimini, çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek kaynaklardan en önemlisi biyokütle enerjisidir. Bitki yetiştirilmesi, güneş var olduğu süre boyunca süreceği için, biyokütle tükenmez bir enerji kaynağı olarak kabul edilebilir. Ayrıca, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Anonim, 2004).

Biyokütle, genellikle doğrudan yakılarak ısı enerjisine çevrilmektedir. Ancak günümüzde gelişmiş ülkeler modern teknolojilerle biyokütleyi, sadece ısı enerjisine dönüştürmede değil, aynı zamanda biyoyakıt ve faydalı kimyasalların üretimi için de tercih etmektedirler. En büyük biyokütle kaynağı ormanlardır ve dünyadaki karaların yaklaşık olarak % 30’u ormanlarla kaplıdır (Parikka, 2004). Ormanlar bakımından zengin olan ülkelerde bakım ve hasat araştırmalarında ortaya çıkan ince çaplı materyaller, orman endüstrisinde oluşan talaş ve yongalar, kullanılmayan odunlar, tarımsal bitki artıkları, sert meyve kabukları yenilenebilir biyoenerji kaynaklarındandır (OGM, 2009). Farklı sanayi kollarında endüstriyel atık olarak açığa çıkan talaş, bol bulunması ve ucuza temin edilmesi açısından ülkemiz ve pek çok dünya ülkesi için önemli bir biyokütle kaynağıdır. Son yıllarda orman atıklarından enerji üretiminde faydalanılması tüm dünyada giderek yaygınlaşmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalardan birinde 1 ton çam

kabuğundan piroliz yöntemiyle ısı değeri 17.600 kJ/m³ olan 616 m³ gaz ve 21 litre sıvı yakıt elde edilmiştir (Erten ve Önal, 1985).

Piroliz, biyokütleden sıvı, katı ve gaz yakıt üretimi için kolaylıkla uygulanabilen bir termokimyasal yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen sıvı ürün, oldukça karmaşık organik bileşikler ve bir miktar da su içermekte olup; ayrıca aşırı viskoz, düşük ısı değeri, korozif ve kararsızdır. Bu nedenle taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için bu pirolitik sıvının iyileştirilmesi gerekmektedir (Acaroğlu ve ark., 1999).

Bu çalışmada, ülkemizde önemli bir biyokütle kaynağı oluşturan talaş atıklarının katalitik piroliz yöntemi ile petrole eşdeğer biyoyakıt ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi ile enerji ve hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak Bursa- İnegöl yöresinden mobilya endüstrisi atığı olarak karşımıza çıkan çam talaşı seçilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında çam talaşının hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Farklı piroliz parametrelerinin (reaksiyon süresi, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, azot akış hızı ve parçacık boyutu) piroliz ürün dağılımlarına olan etkileri incelenmiş ve en yüksek sıvı ürün verimini sağlayan optimum piroliz parametreleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise çam talaşının belirlenen optimum koşullarda üç farklı katalizör (ZSM-5, H-Y ve MCM-41) kullanılarak, dört farklı sıcaklıkta (400, 450, 500 ve 550 °C) katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlere çeşitli spektroskopik ve kromatografik analizler uygulanarak, karakterizasyonu yapılmıştır. Oluşan sıvı ürünlerin gerek faydalı kimyasallar gerekse yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. ENERJİ

Enerji, toplumsal ve ekonomik gelişmenin itici gücünü oluşturan en temel unsur ve modern yaşamın sürekliliği için vazgeçilmez bir girdi olup, her geçen gün yaşamımızdaki önemi artmaktadır.

Enerjinin tarihsel evriminde, yüzyıllar boyunca insanlık âlemi kas gücünü enerji kaynağı olarak kullanmış ve kölelik enerji verimliliği açısından uygun ve meşru bir sistem olarak kabul görmüştür. İnsanlar hayvanların evcilleştirilmesiyle birlikte ulaşım ve nakil ihtiyaçlarını karşılamak üzere hayvanların enerjilerinden yararlanmışlar ve XVII. yy. sonuna kadar Avrupa'nın enerji potansiyeli hayvanların iş gücüne dayanmıştır. XVIII. yy. endüstri devriminin başlaması ile yakıt kullanımı ve özellikle de fosil yakıtlara bağımlılık toplumlara daha fazla refah getirmiştir (Şen, 2002).

İnsanlar tarafından keşfedilen ilk fosil enerji kaynağı kömürdür. M.Ö. 2000'de Çin'de insanlar tarafından kullanıldığı bilinmektedir. XVI. yy.' da ilk kömür ocakları yapılmış ve XVII. yy.' da ise taş kömürü hem evlerde hem de sanayide yoğun olarak kullanılmıştır (Anonim, 2011).

Doğalgaz ilk olarak, 1920 yılında ABD' de çıkarılmış ve özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra büyük çaplı doğalgaz boru hatlarının geliştirilmesiyle beraber tüketimi hızla artmıştır (Yamak, 2006).

İnsanoğlu için büyük bir tartışma konusu olan kimine göre kurtarıcı kimine göre öldürücü enerji kaynağı olan nükleer enerjinin kullanımı ve üretimi ise 1950'li yıllara dayanmaktadır. Günümüzde de hala tartışması yapılan bu enerji kaynağıyla ilgili olarak yaşanan en önemli ve en büyük nükleer santral kazası olan Çernobil (1986) sebebiyle dünya genelinde nükleer santrallere olan yatırımlarda azalmalar görülmüştür (Yamak, 2006).

Petrolün XX. yy.'da popüler bir enerji kaynağı olarak dünya ülkeleri tarafından benimsenmesi sonucunda fosil yakıt kullanımı diğer enerji kaynaklarının önüne geçmiştir. Ancak fosil yakıtların aşırı tüketiminin çevreye ve insan sağlığına verdiği zararların bilimsel olarak kanıtlanması dünya ülkelerini alternatif enerji üretimine yatırım yapmaya yöneltmiştir. Sivil toplum kuruluşlarının ülkeler üzerindeki baskısı da her geçen gün artmış, başta rüzgâr ve

güneş enerjisi olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklarından çevreye zararı olmayan projeler hayata geçirilmeye başlanmıştır (Akkuş, 2010). Ayrıca dünya ülkeleri BM çatısı altında enerjinin verimli kullanılması için yeni stratejiler geliştirmiş, küresel iklim değişiklikleri karşısında alınması gereken önlemler belirlenmiştir. “Kyoto Protokolü” olarak bilinen ve gelişmiş ülkelerin sera gazı (karbondioksit, metan, nitrozoksit, kükürt hekzaflorür, hidroflorokarbon (HFC), perflorokarbon (PFC)) salınımlarını 2008–2012 yılları arasında, 1990 yılına göre ortalama % 5 oranında azaltmalarını hedefleyen bu anlaşmayı 187 ülke imzalamıştır (Karadağ ve ark., 2009).

2.1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması

Enerji kaynakları niteliklerinin değiştirilip değiştirilmemesi açısından ‘birincil’ ve ‘ikincil’ enerji kaynakları olarak sınıflandırılabilirler. Enerjinin herhangi bir değişim veya dönüşüme uğramamış biçimi birincil enerji olarak adlandırılmaktadır. Uluslararası literatürde, birincil enerji kaynakları olarak; kömür, linyit gibi katı yakıtlar, petrol ve petrol ürünleri, doğalgaz, hidrolik enerji, nükleer enerji ve güneş, jeotermal, rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynakları olarak yer almıştır. Birincil enerjinin dönüştürülmesi sonucu elde edilen enerji çeşidi “ikincil enerji” olarak adlandırılmaktadır. İkincil enerjinin en önemli ve en çok kullanılan türü elektrik enerjisidir. Çizelge 2.1’de enerji kaynaklarının ayrıntılı sınıflandırılması yer almaktadır (Keskin, 2006).

Çizelge 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Keskin, 2006)

Birincil Enerji Kaynakları		İkincil Enerji Kaynakları	
1. Fosil Kaynaklar	Petrol	4. Diğer Enerji Türleri	Elektrik Enerjisi
	Doğalgaz		Hidrojen
	Kömür		
2. Yenilenebilir Kaynaklar	Rüzgar		
	Hidrolik		
	Güneş		
	Jeotermal		
	Biyokütle		
	Dalga Enerjisi		
3. Nükleer Kaynaklar	Uranyum		
	Toryum		

2.2. Birincil Enerji Kaynakları

Birincil Enerji Kaynakları, fosil kaynaklar (petrol, doğalgaz ve kömür), yenilenebilir kaynaklar (rüzgar, hidrolik, jeotermal, güneş, biyokütle ve dalga enerjisi), nükleer kaynaklar (uranyum, toryum) olarak tanımlanabilir. Çizelge 2.2. Türkiye’deki birincil enerji kaynaklarının durumunu göstermektedir. Çizelge 2.2.’den de görüldüğü gibi Türkiye özellikle taş kömürü, petrol ve doğalgazda enerji ithal eden bir ülke konumundadır (Tuğrul, 2009).

Çizelge 2.2. Türkiye’nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu (Tuğrul, 2009)

Enerji Kaynağı	Tüketim	Üretim
Taş Kömürü (Bin ton)	11,039	2367
Linyit (Bin ton)	64,883	64,883
Doğal gaz (Milyon m ³)	16,339	312
Petrol (Bin ton)	29,661	2,551
Hidrolik (GWh)	24,010	24,010
Jeotermal + Rüzgar (Elektrik) (GWh)	152	152
Jeotermal Isı (Bin TEP)	618	618
Odun (Bin ton)	16,263	16,263
Hayvan ve Bitki Atıkları (Bin ton)	5790	5790
Güneş (Bin TEP)	287	287
Toplam (Bin TEP)	97,044	28,266

2.2.1. Fosil kaynaklar

Fosil enerji kaynakları, doğadaki hammaddesi tüketildiği zaman yeniden oluşamayan enerji kaynaklarıdır. Dünyada katı, sıvı veya gaz halinde bulunan fosil yakıtların, bünyesinde bulundurduğu enerjinin yakılarak; elektrik, ısı veya yakıt enerjisine dönüştürülmesiyle elde edilen enerjiye fosil kaynaklı enerji denilmektedir. Fosil enerji kaynaklarının başlıcaları; kömür, petrol ve doğal gaz gibi temel kaynaklardır (Alemdaroğlu, 2007). Fosil enerji kaynakları çevreye zararlı olmasına rağmen, yüksek verimleri nedeniyle dünya genelinde en çok tercih edilen enerji kaynaklarıdır. Bugün için dünya enerji gereksiniminin yaklaşık % 84’ü fosil kaynaklardan karşılanmaktadır (Ateşok, 2004).

Petrol: Petrol, birincil enerji kaynakları içerisinde çok önemli bir yere sahiptir. Zira uzun yıllardan beridir Türkiye’nin enerji ithalatında önemli yer tutan

ve daha uzun bir sürede tutması beklenen enerji kaynağıdır. Bugün dünyada ve ülkemizde birincil enerji kaynaklarının dağılımına bakıldığında petrolün yaklaşık % 40'lık payla birinci sırada yer aldığı görülmektedir. Bu oran petrolün dünya ekonomisi için vazgeçilmez bir kaynak olduğunun göstergesi olmasının yanı sıra ekonomi ve refaha olan etkisini de göstermektedir (Ürün, 2003). Petrolün kullanılmaya başlanması dünyada yeni gelişmeleri beraberinde getirmiş ve petrol XX. yy'da uluslararası politikanın temel unsurlarından biri haline gelmiştir (Akbulut, 2001).

Kömür: Kömür, çoğunlukla karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan az miktarda kükürt ve azot içeren, kimyasal ve fiziksel olarak farklı yapıya sahip maden ve kayaçtır (Anonim, 2009a). İlk kullanımı binlerce yıl öncesine kadar uzanan kömür, sanayileşmenin ortaya çıktığı koşullar içinde değerlendirildiğinde, 1300'lü yıllardan itibaren enerji kaynağı olarak yaygınlaşmaya başlamıştır. Dünyanın kömür rezervi diğer enerji kaynakları rezervlerine oranla daha yüksek miktarda bulunmaktadır. Dünya 2004 yılı itibariyle 478,78 milyar ton bitümlü kömür ve 430,3 milyar ton linyit rezervlerine sahiptir. Kömür dünya enerji tüketiminde % 26'lık bir paya sahiptir. Kömürün gerek dünya gerekse Avrupa'da elektrik üretimindeki katkısı yaklaşık % 40 dolayındadır (Anonim, 2005a).

Doğalgaz: Fosil enerji kaynakları arasında sayılan doğalgaz, yanıcı gaz olma özelliğine sahip bir çeşit petrol türevidir. Petrolü oluşturan bileşenler doğalgaz oluşumunu da sağlarlar. Çeşitli kimyasal ürünlerin başlıca hammaddesi olan doğalgaz dünya enerji tüketiminin önemli bölümünü karşılamaktadır (Gültekin ve Örgün, 1993).

2.2.2 Yenilenebilir kaynaklar

Üzerinde ortak bir terminolojinin oluşmadığı, aslında yeryüzünde hep var olan enerji kaynaklarını “yenilenebilir” olarak ifade etmek için, aşağıdaki öğelerin mevcut olması gerekmektedir (Onbaşıoğlu, 2005) :

- * Kaynak, doğal ortamda sürdürülebilir veya tekrarlanabilir olmalı,
- * Kaynakta, birim zamanda üretilen enerji, birim zamanda kaynaktan çekilen enerjiye eşit olmalı,

* Enerjinin kaynağı; Güneş, Dünya'nın dönüşü ve yer çekimi olmalıdır.

Bu açıdan, yenilenebilir enerji kaynaklarının büyük bir çoğunluğu enerjisini doğrudan veya dolaylı olarak Güneş'ten almakta, dolayısıyla bu kaynaklar sürekli olarak yenilendiğinden tükenmemektedir. Potansiyeli olan ve teknolojik gelişmeler doğrultusunda son yıllarda yararlanılan enerji kaynakları “yeni”; tükenmeyen, eksilmeyen kaynakları da “yenilenebilir” enerji kaynakları olarak ifade edilmektedir (Enis, 2005).

Türkiye’de, yenilenebilir enerjiye yönelik resmi bir ifadenin, 2005 yılında çıkartılan “5346 Sayılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun” da yer aldığı görülmektedir. Buna göre yenilenebilir enerji kaynakları; hidrolik, rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz, dalga, akıntı ve gelgit gibi fosil olmayan enerji kaynaklarıdır. Bunun yanı sıra, kanal veya nehir tipi santraller ile rezervuar alanı 15 km²'nin altında olan hidroelektrik tesisler de, yenilenebilir enerji kaynakları arasına dahil edilmiştir (Anonim, 2005b).

Güneş Enerjisi; Dünyanın en önemli enerji kaynağı güneştir. Güneşin ısıtım enerjisi, yer ve atmosfer sistemindeki fiziksel oluşumları etkileyen başlıca enerji kaynağıdır. Dünya'daki madde ve enerji akışları güneş enerjisi sayesinde mümkün olabilmektedir. Rüzgar, deniz dalgası, okyanusta sıcaklık farkı ve biyokütle enerjileri, güneş enerjisini değişim geçirmiş biçimleridir. Güneş enerjisi, doğadaki su döngüsünün gerçekleşmesinde de rol oynayarak, akarsu gücünü yaratmaktadır. Fosil yakıtların da, biyokütle niteliğindeki materyallerde birikmiş güneş enerjisi olduğu kabul edilmektedir. Doğal enerji kaynaklarının pek çoğunun kökeni olan güneş enerjisinden, ısıtma ve elektrik elde etme gibi amaçlarla doğrudan yararlanılmaktadır (Varınca ve Gönüllü, 2006). Güneş enerjisi, bilinen en eski birincil enerji kaynağıdır ve bütün enerji kaynakları güneş enerjisinden türemiştir. Temizdir, yenilenebilir ve dünyanın her tarafında yeterince bulunmaktadır. Güneş enerjisi kesikli ve değişken, günlük ve mevsimlik değişimler gösterir. Diğer kaynaklarla karşılaştırıldığında güneş enerjisinin yoğunluğu düşüktür. Güneş enerjisi fotosentetik ve fotokimyasal olayları başlatmak için gereken özelliklere sahiptir. Yarı iletkenlerde, fotoelektrik ve

termoelektrik etkileri kullanılarak güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirmek mümkündür (Erdoğan, 2003).

Hidrolik Enerji: Hidroelektrik güç, halen elektrik enerjisi üretmedeki en etkili kaynaktır. Akan suyun gücü önce hidrolik türbinlerle mekanik enerjiye, sonra da jeneratörlerle elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Elde edilecek güç, net düşüş yüksekliği ile akım debisinin çarpımına bağlıdır. Modern türbinlerle mevcut enerjinin % 90'ına kadar olan kısmı elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu oran, en iyi fosil yakıt tesislerinde % 50'ler düzeyindedir (Yüksek ve Kaygusuz, 2005). Hidrolik kaynaklar fosil ve nükleer kaynaklara oranla daha yaygın olarak dağıtılmış durumdadır ve bu tür kaynaklara sahip olmayan ülkeler için enerji bağımsızlığı sağlamaktadır. Tüm dünyada önemli bir enerji olan hidroelektrik enerjinin öneminin, özellikle gelişmekte olan ülkelerde daha da artacağı tahmin edilmektedir. Her ne kadar büyük baraj yatırımları bazı riskleri taşıyorsa da küçük hidroelektrik projeleri konusunda tüm dünyada tüketilmemiş önemli bir potansiyel mevcuttur (Kaygusuz, 2004).

Rüzgar Enerjisi: Rüzgar enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları içinde en gelişmiş ve ticari açıdan en elverişli türüdür. Bütünüyle doğa ile uyumlu, çevreye zarar vermeyen ve tükenme ihtimali olmayan enerji kaynağıdır. Sera gazı emisyonlarını önlemenin ötesinde rüzgar enerjisi civa, kükürt, kükürt dioksit ve azot oksit gibi zararlı fosil kirleticileri önler, hava ve suyun daha temiz olmasını sağlar. Rüzgar teknolojisi ilerledikçe ve kullanım alanları genişledikçe maliyetleri düşmektedir. Bu enerji kaynağının bazı dezavantajları da vardır. Türbin için geniş yer gereklidir. Bu alanlar aynı zamanda tarım amaçlı olarak da kullanılabilir. Görsel ve estetik açısından olumsuz, gürültülü ve çok az da olsa kuş ölümlerine sebep olabilirler. Rüzgar enerjisi kaynağı doğal olsa da, rüzgarın tutularak enerjiye dönüştürülmesi için bir maliyet gereklidir. Rüzgardan verimli enerji eldesi rüzgarın hızına, esme süresine, seçilecek bölgenin meteorolojik özelliklerine ve seçilecek türbin tasarımına bağlıdır (Erdoğan, 2003). Rüzgar enerjisi bakımından en zengin olan bölgelerimiz Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz kıyılarıdır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün 113 istasyonunun saatlik rüzgar kayıtlarını temel olarak EİE İdaresi Genel Müdürlüğü tarafından

yapılan değerlendirme çalışmasına göre Türkiye'nin ortalama rüzgar hızı 2,5 m/s, yıllık ortalama rüzgar gücü yoğunluğu 24 W/m²'dir (Altın, 2002).

Jeotermal Enerji; Jeotermal enerji, yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde bulunan ve yeryüzündeki havzalardan beslenen sularla potansiyelini oluşturan birikmiş ısınn meydana getirdiği sıcaklıkları bölgesel olarak değişen ve bünyesinde daha çok erimiş mineral tuzlar ve gazlar içeren su ve buhardan oluşan bir hidrotermal küttedir (Külekçi, 2009). Türkiye, jeotermal enerji potansiyeli açısından dünyadaki zengin ülkeler arasında yer almaktadır. Türkiye'de toplam 1000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağı bulunmaktadır. Bilinen jeotermal alanların % 95'i ısıtmaya ve kaplıca kullanımına uygundur. Türkiye'de az sayıda da olsa yüksek entalpili jeotermal alanlar da keşfedilmiştir (Akpınar, 2008). MTA'nın yaptığı çalışmalara göre Türkiye 'de sıcaklıkları 100 C 'ye kadar ulaşan 600 'den fazla termal kaynak tespit edilmiştir. Bu kaynaklar temel alınarak hesaplanan rezerv 2420 MW'dır. Yine MTA'nın hesaplamalarına göre ülkemizdeki olası potansiyel 31500 MW'dır. Türkiye jeotermal enerjinin doğrudan kullanımında 41 ülke arasında 7. sırada bulunmaktadır. Tüm bu olgular göz önüne alındığında, oldukça yüksek jeotermal potansiyele sahip olan Türkiye 'nin bu enerjiyi yeterince kullanamadığı ve bu enerjinin kullanımına dayalı bir politikasının olmadığı görülmektedir (Drahor ve ark., 2001).

Biyoktle Enerjisi; Biyoktle enerjisi, evre dostu ve yerli kaynak olarak değer kazanmaktadır. Bu enerji kaynağı klasik ve modern enerji kaynağı olarak iki grupta incelenmektedir. Klasik biyoktle enerji, ormanlardan elde edilen odun, yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından oluşmaktadır. Bitkisel ve hayvansal kökenli bütün maddeler biyoktle enerji kaynağıdır. Bu kaynaklardan üretilen enerji biyoktle enerjisi adını alır. Modern biyoktle kaynakları; enerji ormancılığı ürünleri, orman ve ağaç endüstrisi artıkları, enerji tarımı ürünleri, kentsel atıklar, tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, tarımsal endüstri atıkları olarak sayılabilir. Biyoktle esitli biyoktle yakıt teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülür. Biyoktle yakıt üretmek için piroliz, gazlaştırma, parçalayıcı distilasyon, asit hidroliz tekniklerinden yararlanılmaktadır (Erdoğan, 2003).

2.2.3. Nükleer kaynaklar

Temel olarak füzyon sonucu açığa çıkan nükleer enerji, nükleer yakıt ve diğer malzemeler içerisinde ısı enerjisine, bu ısı enerjisi de kinetik enerjiye ve daha sonra jeneratör sisteminde elektrik enerjisine çevrilir. Nükleer reaktörler vasıtasıyla nükleer enerji elektrik enerjisine dönüştürülür (Güneş, 2009). İlk kez 1955 yılında nükleer enerjinin ticari anlamda elektrik enerjisini üretmek amacıyla kullanılmıştır (White, 1998). 20. yüzyıl sonuna doğru, gelişmiş veya gelişen pek çok ülkede, nükleer santrallerin gittikçe yayılmakta olduğu bir gerçektir. Bu ülkeler arasında elektrik enerji talebinin bir kısmını nükleer kaynaklardan sağlamayı planlayan Türkiye’de yer almaktadır (Dura, 1991). Nükleer enerjinin hammaddeleri Uranyum ve Toryum’dur.

Uranyum; Nükleer enerjinin temel kaynağı Uranyum olup, Türkiye’de arama faaliyetleri MTA tarafından yürütülmektedir. MTA verilerine göre görünür uranyum rezervinin 9,137 ton olduğu açıklanmıştır (Alkin, 2003).

Toryum; Nükleer enerjinin diğer bir kaynağı da Toryum’dur. Toryum 1828 yılında İsveçli kimyacı J.J.Berzelius tarafından bulunmuş olup, araştırma safhası devam etmekte ve henüz santrallerde kullanım durumu bulunmamaktadır. MTA tarafından yapılan araştırmalarda Eskişehir, Sivrihisar, Beypazarı, Kızılcaören, Malatya ve Sivas’ta toryum rezervlerine rastlanmıştır. MTA verilerine göre Türkiye’de görünür toryum rezervinin 380.000 ton olduğu açıklanmıştır. Nükleer enerji kaynaklarından olan toryumun hem temiz hem de patlama riskinin olmaması nedeniyle gelecekte kullanımının artacağı tahmin edilmektedir. Dünya’da toryumla çalışan ticari nitelikte nükleer reaktör bulunmamakta, rezervin kullanımı konusunda araştırmalar küresel bazda sürdürülmektedir. Milyarlarca dolarlık toryum rezervinin kullanımı için bilimsel ve teknolojik gelişmeler yapılması Türkiye için de büyük önem arz etmektedir (Akkuş, 2010)

Şu an nükleer enerji ile dünyanın elektrik gereksiniminin % 17’si karşılandığı gibi, nükleer teknoloji endüstride ve tıpta kullanılan birçok izotopun üretilmesi yolu ile elektrik enerjisi dışında diğer sektörler için de önem arz etmektedir (Atılğan, 2009).

2.3. İkincil Enerji Kaynakları

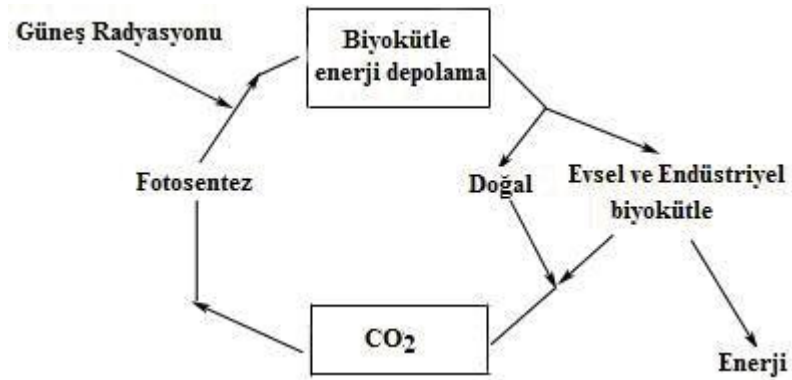
İkincil enerji kaynakları hidrojen enerjisi ve elektrik enerjisi olarak iki ana grupta toplanabilir.

Hidrojen Enerjisi; En basit element olan hidrojen renksiz, kokusuz, tatsız ve yanıcı bir gazdır. Hidrojen doğada saf halde bulunmamakta, ancak çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedir. Birincil enerji kaynaklarını kullanarak hidrojen üretilip, bunun gereksinim duyulan yerlere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine “hidrojen enerji sistemi” denilmektedir (İder, 2009). Hidrojen fosil kaynaklardan elde edilebildiği gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da temiz bir şekilde üretilmektedir (Aslan, 2007). Hidrojen modern toplumlarda, sentetik kimya endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir kimyasaldır. Ayrıca kimyasal enerjisinin elektrik, ısı ve suya çevrildiği PEM (Proton Değişim Membranı) yakıt pilleri için ideal bir anodik yakıttır. Hidrojen gazının yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verim yetersizliğidir. Hidrojen yakıtlı araçlarda istenilen öncelikli teknik özellik, güvenli üretim, taşıma ve yeterli miktarda hidrojen gazı depolayabilmedir (Öğüt, 2002).

Elektrik Enerjisi; Elektrik enerjisi, iki cismin birbirine sürtünmesiyle, sıkıştırma gibi herhangi mekanik etki sırasında veya ısıнын kristaller üzerindeki etkisiyle meydana gelen ve etkisini itme, çekme veya mekanik, kimyasal ısı olaylar şeklinde gösteren enerji çeşididir (Karaağaçlı ve Erden, 2008). Elektrik enerjisi, birincil enerji kaynaklarından elde edilen ikincil bir enerji olup, çevreye zarar vermemesi ve kullanım kolaylığı gibi nedenlerle en yaygın kullanılan ve talebi gittikçe artmakta olan bir enerji türüdür. Gelişen teknoloji ile birlikte daha uzun mesafelere daha yüksek güçlerin taşınabilmesi ve ünite güçlerinin giderek büyümesi sayesinde elektrik enerjisi ucuzlamış ve daha fazla kullanılır hale gelmiştir. Diğer enerji kaynakları elektrik ile ısıtma alanında rekabet etseler bile aydınlatma, güç temini ve haberleşme fonksiyonları göz önüne alındığında elektriği ikame edecek bir enerji kaynağının bulunmadığı söylenebilir (Fidan, 2006).

3. BİYOKÜTLE

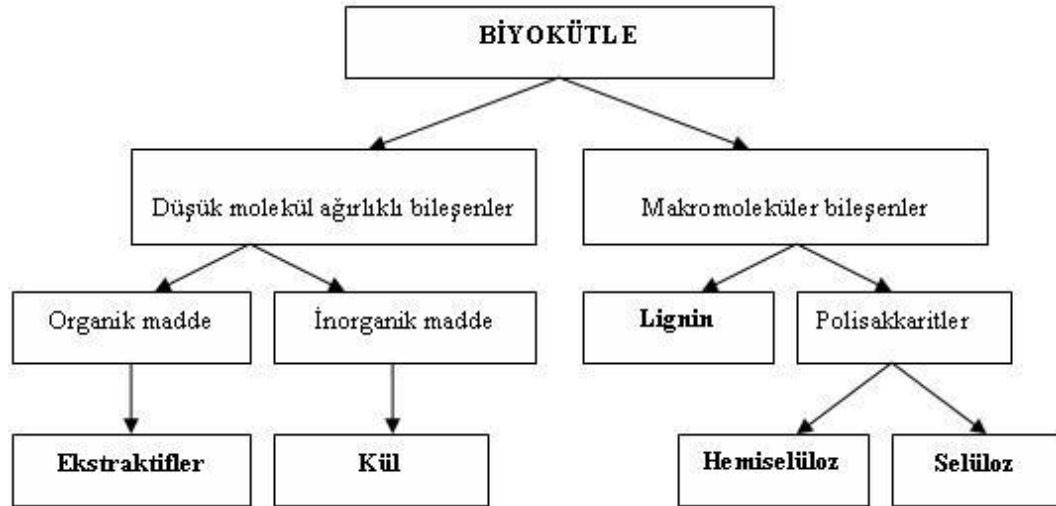
Biyokütle, güneş enerjisini kimyasal bağlarında depolayan organik maddedir (Saxena ve ark., 2009). Yüzyıllık periyottan daha kısa bir süreçte yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren bütün maddeler “biyokütle” olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel yakıtlarda olduğu gibi biyokütledeki enerji, hidrojen ve karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan kimyasal enerjidir (Mckendry, 2002). Biyokütle, fotosentez ile güneş enerjisinin toplandığı ve depolandığı tüm organik maddeleri tanımlayan bir terimdir. Güneş enerjisi kullanılarak atmosferdeki karbondioksit fotosentez sırasında glikoza çevrilir. Biyokütle yandığında, glikozun parçalanması ile açığa çıkan CO₂ doğal döngü içerisinde fotosentezle tekrar biyokütleye dönüşmektedir. Bu nedenle biyokütle kullanımı atmosferdeki net karbondioksit konsantrasyonunu değiştirmemekte ve fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında temiz bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır (Saraçoğlu, 2008). Biyokütle yandığında önce CO₂’e ve bu oluşan CO₂ ise doğal döngü içerisinde fotosentezle tekrardan biyokütleye dönüşmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Doğal biyokütle çevrimi (Anonim, 2009b)

3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri

Biyokütlenin kimyasal bileşimi, kömür ve petrolün kimyasal bileşimlerinden oldukça farklıdır. Bitki içerisinde yüksek oranda oksijen ihtiva eden karbonhidrat polimerleri nedeniyle diğer fosil yakıtlardan oldukça farklı bir yapıya sahiptir. Biyokütle içerisinde esas yapısal kimyasal bileşenler karbonhidrat polimerleri ve oligomerler (% 65-75) ile lignindir (% 18-35). Ayrıca odun içerisinde organik ekstraktiflerden ve inorganik maddelerden oluşan (% 4-10) bileşenleri de içermektedir. Özetle; biyokütleyi esas oluşturan bileşenler; selüloz, (bir glukosan polimeri) hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerdir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri biyokütlenin türüne göre farklılıklar göstermektedir (Mohan ve ar., 2006). Şekil 3.2’de biyokütlenin temel bileşenleri gösterilmiştir. Biyokütle, kimyasal içerik olarak yaklaşık % 90-99 oranında, üç doğal polimerden; selüloz, lignin ve hemiselülozdan ve daha az oranda olmak üzere (% 1-10) inorganik (kül) ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır (Sjostrom, 1993).



Şekil 3.2. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan ve ark., 2006)

Ekstraktifler; Biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla alınabilen bileşenler olarak tanımlanabilir. Bunlar polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hekzan gibi)

yardımıyla ekstrakte edilebilirler. Organik ekstraktifler; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, zamlar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar ve glikosidler gibi çok çeşitli kimyasal bileşenler içermektedir. Ekstraktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı kullanılmaktadır (Vigouroux 2001; Mohan ve ark. 2006)

Kül: Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik kısım ise Na, K gibi alkali metaller, Mg, Ca gibi toprak alkaliler ve S, Cl, N, P, Si, Al içeren diğer bileşenler ile ağır metallerden (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) oluşmaktadır. Yanma olayı gerçekleşikten sonra, inorganik kısımdan geriye kalanlara “kül” adı verilir (Vigouroux, 2001).

Hemiselüloz: Selüloz düz zincirli polimer (glukoz-glukoz dimeri) olmasına rağmen, hemiselüloz, ksiloz, arabinoz, galaktoz, glukoz ve mannoz gibi dallanmış farklı tipteki şeker zincirlerini de yapısında bulundurmaktadır. Şeker olmayan düşük moleküllü asetil gruplarını da içermektedir. Hemiselüloz, dallanmış olduğundan amorf yapıdadır. Selülozdan daha kolay hidroliz olmaktadır (Carlo ve ark., 2005). Basit şekerlerin değişik tarzda bağlanması ile oluşan hemiselülozlar, biyokütlerde yaklaşık % 20-30 oranında bulunmaktadır. Hemiselüloz, selüloza göre ısıl dayanıklılığı daha az olan, yani daha kolay bozulan bir biyokütle bileşenidir. Isıl bozunma sırasında, daha yüksek oranda yanmayan gazlar ve daha az oranda katran oluşumuna sebep olmaktadır. Hemiselülozun bozunma sıcaklığı 250-350 °C aralığındadır. Hemiselüloz kimyasal yapısında içerdiği birçok su molekülü nedeniyle, selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir (Young, 1992).

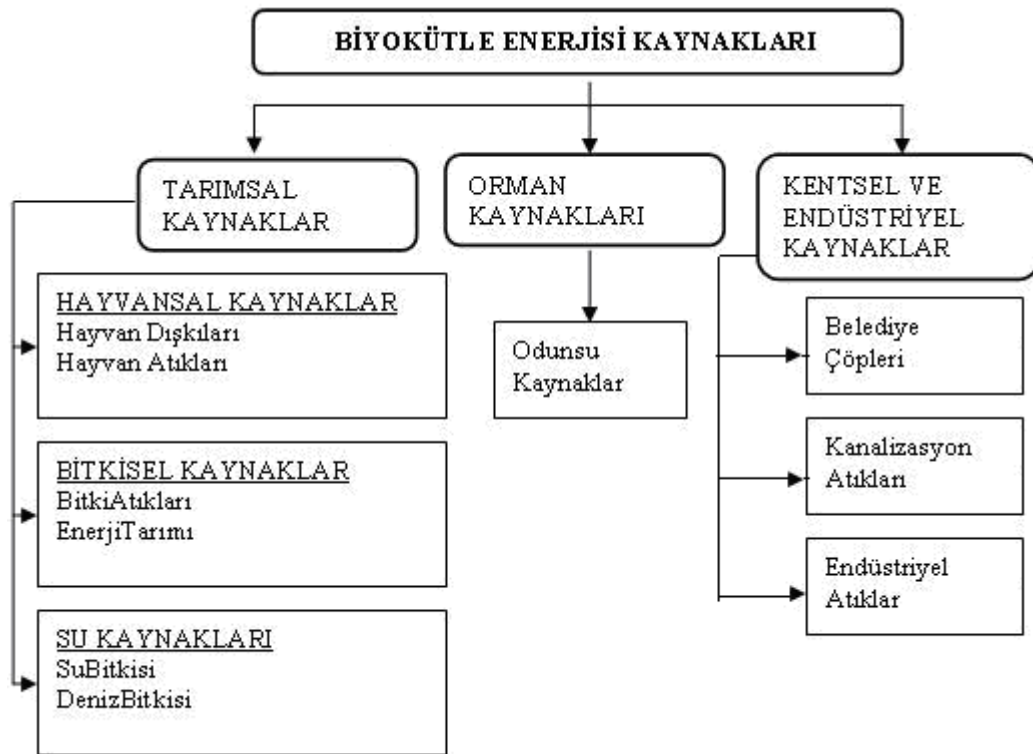
Selüloz: Elementel analize göre, $(C_6H_{10}O_4)_n$ kapalı formülüne sahip olan selüloz, glikoz bağlarının oluşturduğu uzun bir zincirden meydana gelmektedir ve lignine göre daha düşük ısıl değere sahiptir. Yapılan çalışmalar, yanıcı ve uçucu bileşenlerin oluşmasına neden olan selülozun 325-400 °C sıcaklıklar arasında bozunduğunu göstermektedir (Şahin, 2005).

Lignin: Biyokütlenin diğer önemli bileşeni ise lignindir. Selülozdan sonra biyokütlerde en fazla bulunan doğal polimer lignindir. Hücre çeperindeki esas görevi, yapıştırıcı özelliğinden dolayı, selüloz liflerini bir arada tutmak olarak özetlenebilir (Sjostrom, 1993). Lignin, tüm lignoselülozik yapılarda

bulunmaktadır. Lignin, fenilpropan ve metoksi gruplarından oluşan, bir miktar da polifenolik bileşikler içeren bir polimerdir. Lignin bir karbonhidrat değildir. Ancak alifatik zincirlerle bağlanmış benzen halkalarının polimerleşmiş halidir. Hemiselüloza benzerdir, amorfudur ve selülozdan daha iyi çözünür (Carlo ve ark., 2005).

3.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle enerji kaynakları tarımsal kaynaklar (hayvansal, bitkisel ve su kaynakları), orman kaynakları (odunsu kaynaklar), kentsel (belediye çöpleri, kanalizasyon atıkları) ve endüstriyel kaynaklar olarak üç ana başlık altında toplanabilir. Şekil 3.3’de biyokütle enerjisi kaynakları gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Biyokütle enerjisi kaynakları (Demirtaş, 2010)

Tarımsal kaynaklar; Enerji bitkileri olan tatlı darı, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanırlar ve kuraklığa karşı

daha dayanıklıdır. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir. Türkiye’de, bitki artıkları (findık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği küspesi, pamuk çiğiti mısır sapı vs.) enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 Kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eş değerdir. Ayrıca biyokütlelerin çoğu, kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir (Anonim, 2009b).

Orman kaynakları: Biyokütlenin önemli bileşeni odunsu bitkilerdir. Bunun içerisinde kısaca, korular, baltalıklar, çiftlik ormanları, ağaçlıklar, endüstriyel plantasyonlar yer almaktadır. Ayrıca, odun ham maddesi işleme artıkları ve kullanılmış (hurda) odunsu yapılar da sayılmalıdır (Geray, 2006). Ormanlarda yapılan üretim sonucu, tomruk, sanayi odunu ya da yakacak odun olarak değerlendirilemeyerek ormanda terk edilen kök, dip kütüğü, gövde ucu, tepe ve yan dallardan ince olanlar ile devirme ve taşıma sırasında parçalanmış ağaçlar “orman artığı” sayılırlar. Enerji ormancılığında, hızlı büyüyen söğüt, kavak, yalancı akasya, okaliptüs, çınar, kızılgağaç gibi ağaç türleri ve meşe yaygın olarak kullanılmaktadır. Mısır koçanı kesilen otlar, ekin sapları, bağ ve meyve ağaçlarının budanmasından elde edilen artıklar, potansiyel biyoenerji kaynaklarıdır (OGM, 2009).

Kentsel ve endüstriyel kaynaklar: Çöplerde depolanan, yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve burada elektrik elde edilmektedir (Anonim, 2009b). Belediyelerin park ve bahçelerinden toplanan artıklar, kent ağaçlarının budanması sırasında ortaya çıkan artıklar, kullanılmış tahta eşyalar, inşaat tahtaları biyoenerji üretme tesislerinde kullanılabilir. Kereste fabrikalarında, tomrukların biçilerek kereste elde edilmesi sırasında çeşitli boyutlarda artıklar meydana gelir. Bunlar kabuklu ya da kabuksuz kapak tahtaları, yan almadan

meydana gelen çıtalar, uç almadan oluşan takozlar, testere talaşı, kabuk vb.'dir (OGM, 2009).

3.3. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli

Ülkemizde halen elde edilmekte olan biyokütle enerjisinin; % 64'ü orman bakım ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan ince çaplı materyaller, orman endüstrisinde oluşan talaş ve yongalar, kullanılmayan (hurda) odunlar olmak üzere, orman ve odun atıklarından, % 24'ü belediye katı atıklarından (çöplerden), % 5'i tarımsal bitki ve artıkları, sert meyve kabukları (zeytin çekirdeği ve posası, fındık v.b. kabukları gibi) tarımsal atıklardan, % 5'i ise depo gazlardan üretilmektedir (Demirtaş, 2010). Çizelge 3.1'de Türkiye'nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değeri görülmektedir.

Çizelge 3.1. Türkiye'nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değeri (Demirtaş, 2010)

Biyokütle	Yıllık Potansiyel (milyon ton)	Enerji Değeri (milyon ton eşdeğer petrol)
Yıllık Bitkiler	55	14,9
Çok Yıllık Bitkiler	16	4,1
Orman Artıkları	18	5,4
Tarım-Sanayi Artıkları	10	3,0
Orman Endüstri Artıkları	6	1,8
Hayvan Artıkları	7	1,5
Diğer	5	1,3
Toplam	117	32,0

Türkiye sahip olduğu meteorolojik ve coğrafik şartlar nedeniyle tarım ve ormancılık için uygun bir ülkedir. Tarımsal alanların, otlak ve ormanlık alanların toplamı Türkiye'nin toplam yüzey alanının % 93,6'sını oluşturmaktadır. Ormanların yıllık biyokütle verimliliğinin 188 milyon ton, tarımsal alanların 180 milyon ton ve otlakların 174 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. Bu yıllık

toplam 542 milyon ton kuru biyokütle miktarına tekabül etmektedir (Akpınar, 2007).

Türkiye biyokütle materyal üretimi açısından, güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi özellikleri uygun olan bir ülkedir. Türkiye’de kültürel yetiştiriciliğe ve gıda üretimi dışında fotosentezle kazanılabilecek enerjiye bağlı olarak biyokütle enerji brüt potansiyeli teorik olarak 135–150 milyon TEP/yıl kadar hesaplanmakla birlikte, kayıplar düşüldükten sonra net değerin 90 milyon TEP/yıl olacağı varsayılmaktadır. Ancak, ülkenin tüm yetiştiricilik alanlarının yıl boyu yalnızca biyokütle yakıt üretim amacıyla kullanılması olanaklı değildir. Olabilecek en üst düzeydeki yetiştiriciliğe göre teknik potansiyel 40 milyon TEP/yıl düzeyinde bulunmaktadır. Ekonomik sınırlamalarla 25 milyon TEP/yıl değeri, Türkiye’nin ekonomik biyokütle enerji potansiyeli olarak alınabilir (Akpınar ve ark., 2008). Türkiye’de atığı katı yakıt olarak kullanılan hayvanlar ise, genellikle süt sığırı, et sığırı, tavuk - horoz, koyun-keçi, at-eşek ve katırdır. Türkiye’nin bu hayvanlardan elde edebileceği yıllık atık miktarı, 10,849 milyon ton kuru madde kadardır (Acaroğlu, 2008).

4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM YÖNTEMLERİ

Biyokütle, farklı süreçler uygulanarak faydalı enerji şekillerine dönüştürülebilir. Dönüşüm süreçlerini özellikle biyokütlenin miktarı ve türü, istenilen enerji şekli, çevresel standartlar, ekonomik koşullar ve uygulanan projenin özellikleri etkilemektedir. Pek çok durumda istenen enerji şeklini öncelikle uygulanan süreç ve ardından seçilen biyokütlenin türü ve miktarı belirlemektedir. Biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir: güç/ısı üretimi, yakıt ve faydalı kimyasallar. Biyokütleden enerji elde etmek için termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler olmak üzere iki temel süreç bulunmaktadır. Kimyasal yöntemler ise biyokütleden enerji elde etmek için üçüncü bir yöntemdir. Biyodizelin fiyatı petrol fiyatlarıyla karşılaştırılamamasına rağmen, özellikle büyük şehirlerdeki hava kalitesinin yükseltilmesi için yapılan baskılar nedeniyle yakın gelecekte bu durumun değişmesi beklenmektedir (Mckendry, 2002).

Termokimyasal ve biyolojik yöntemler karşılaştırıldığında, termokimyasal yöntemlerin oldukça avantajlı olduğu sonucuna ulaşılabilir. Çünkü termokimyasal yöntemlerde reaksiyonlar dakika ve saniyelerle tamamlanırken ve çok sayıda karmaşık ürünler oluşurken, biyokimyasal yöntemlerde reaksiyonlar saatler, günler, haftalar hatta yıllarca sürebilir ve etanol, biyogaz (yaklaşık % 60'ı metanolden oluşur) gibi bir veya birkaç spesifik ürün oluşur. Biyokütleyle yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört temel termokimyasal yöntem uygulanmaktadır (Bridgwater, 2006).

4.1. Yanma

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde binlerce yıldır uygulanan en eski yöntem, ısı üretmek için kolaylıkla yakılmasıdır. Yanma biyokütle enerjisini ısı, mekanik güç veya elektriğe dönüştürmede kullanılır. Net dönüştürme verimleri % 20-40 arasında değişmektedir (Akgül, 2003).

Selülozik biyokütle, düşük kül ve düşük kükürt içeriği ile çevreci bir yakıttır. Ayrıca, geleneksel yakıtların yanmasıyla oluşan NO_x , SO_x ve

poliaromatik hidrokarbon (PAH) emisyonları da düşüktür (Yan ve ark., 2006). Orman biyokütlesinin yakılmasıyla elde edilen enerji, ısı ve elektrik üretiminde kullanılabilir. Ancak ısı değeri kömür ve petrole göre düşüktür. Bu yüzden diğer enerji kaynakları ile karıştırılarak da yakılabilir (Leckner ve ark., 2004). Biyokütle yanmadan önce bazı işlemler (kurutma, doğrama, öğütme vb.) gerektirir. Tüm bunlar maliyet yükselmesine ve enerji tüketimine neden olur (Goyal ve ark., 2008).

4.2. Gazlaştırma

Katı yakıt gazlaştırma, özellikle başta kömür, linyit, biyokütle ve katı atıklar olmak üzere tüm katı yakıtları katı halden gaz haline dönüştüren temiz enerji dönüşüm sürecidir (Tolay ve ark., 2008). Kısmi oksidasyonla yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C) biyokütlenin yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesi gazlaştırma olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen düşük kalorifik değerli gaz (4-6 MJ/m³) gaz motorları ve gaz türbinlerinde yakıt olarak veya kimyasal madde üretiminde (metanol) kullanılabilir (Mckendry, 2002). Gazlaştırma vakumlu, atmosferik ve basınçlı ortamda, gazlaştırıcı içinde gerçekleştirilir ve ürün ise CO ve H₂ karışımından oluşan bir gazdır. Çıkan gaz temizlenir ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta oksijen veya hava ile yakılarak enerji üretilir veya metanol, amonyak, gübre gibi kimyasal maddelerle, benzin, dizel gibi sıvı yakıtların üretiminde kullanılır. Katı atık ve katı yakıt esaslı elektrik gücü üretim teknolojileri içinde gazlaştırma, düşük düzeyde en uygun hava emisyonlarına, katı atık ve atık su değerlerine sahip en temiz teknolojidir. Yüksek enerji verimliliğinin nedeni, daha az karbondioksit (CO₂) emisyonlarıyla sonuçlanan katı yakıt gazlaştırmada aynı miktarda enerji üretmek için daha az katı yakıt kullanılmasıdır. Gazlaştırma, yakma teknolojilerine göre daha çevreci bir teknolojidir ve CO₂, SO₂, NO_x emisyonları bakımından çok daha avantajlıdır (Tolay ve ark., 2008).

4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında, katalizör varlığında gerçekleştirilen termokimyasal dönüşüm sürecidir (Akgül, 2003). Sıvılaştırma ile biyokütleden, basınç, sıcaklık, sulu ortam ve katalizörün en uygun olduğu durumlarda % 2-10 gaz, % 50-80 sıvı ürün, % 5-10 katı ürün elde edilebileceği belirtilmiştir (Bridgewater ve Bridge, 1991).

Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmaktadır ve elde edilen ürünün oksijen içeriği piroliz işleminden elde edilen sıvı üründen daha azdır. Yüksek basıncın maliyeti arttırması ve biyokütleyi besleme zorluğu, kullanılan çözücü, katı ve sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir (Chornet ve Overend, 1987).

4.4. Piroliz

Piroliz (Pyrolysis) kelimesi yunanca bir kelime olup “pyr” ateş, “olysis” ise ortaya çıkmak anlamına gelmektedir. Piroliz, biyokütleden oksijensiz ortamda organik moleküllerin parçalanmasıyla organik uçucular elde etme işlemidir. Kimyasal bağlar, oksijensiz ortamda ısı olarak bozunurlar. İlk defa, dünyada petrol krizi olduğunda biyokütlenin ve talaşın sıvılaştırılması ve gazlaştırılması ile piroliz, önemli hale gelmiştir. Piroliz sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur. Genellikle piroliz yöntemi ile biyokütle sıvılaştırılarak ”biyo-yağ”a çevrilir. Bu sıvı yağ, organik bileşiklerin bir karışımıdır (furfural türevleri, fenol türevleri vb.). Biyokütlenin sıvılaştırılmasıyla elde edilen bu sıvı, türbin veya motorlarda doğrudan kullanım için uygun değildir. Pirolizde elde edilen katı, sıvı ya da gaz ürünlerden hangisinin veriminin en fazla olacağı, biyokütlenin çeşidine, süreç parametrelerine ve reaktör tipine bağlıdır (Üçgül ve Akgül, 2010).

Piroliz biyokütleden sıvı yakıt üretiminde kullanılan en uygun termokimyasal dönüşüm yöntemidir. Biyokütle pirolizi 350-550 °C arasında başlar ve 700 °C ‘ye kadar sürer. Bu durum kullanışlı biyoyakıt, gaz, katı ürünlerin üretilmesine yol açar (Goyal ve ark., 2008). Meydana gelen katı ürün

(char), organik sıvı, gaz ve su gibi ürünlerin miktarları biyokütlenin bileşimine, piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına ve alıkonma süresi gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklık ve alıkonma süresi, katı ürünün (char) verimini, yüksek sıcaklık ve alıkonma süreleri ise gaz ürün verimlerini arttırmaktadır. Orta derecedeki sıcaklıklar ve kısa piroliz buharı alıkonma süreleri ise sıvı ürün verimini arttırmaktadır. Hızlı piroliz yöntemi sıvı ürün verimi üretiminde en etkin yöntemdir. Yaklaşık 500 °C’de en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmaktadır (Goyal ve ark., 2008).

Lignoselülozik maddelerin enerji üretiminde kullanılmaları sahip oldukları bu karmaşık yapı ve bileşenlerini ekonomik olarak ayrılabilmesinde ki zorluk nedeniyle bazı problemler göstermektedir. Lignoselülozik maddeleri başka türde kimyasallara dönüştürmek için bilinen en eski ve en basit yöntemlerden biri pirolizdir. Buna rağmen yüksek sıvı verimi elde etmek için kullanılan hızlı piroliz ise pirolizin yeniden keşfi olarak düşünülmektedir (Skodras ve ark., 2006).

Piroliz işlemlerinde en çok kullanılan hammaddeler orman ve tarımsal ürün atıklarıdır. Bu ürünlerin kimyasal ve fiziksel yapıları oldukça farklıdır. Odunsu doku, lifli yapı özelliği göstermektedir. Lifler küçük hücrelerden oluşmaktadır ve hücre kompleks, gözenekli bir yapıya sahiptir. Hücre çeperi selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur. Hücre duvarları ve delikleri içinde nişasta, reçine, yağlar ve boyalar gibi diğer kompleks maddeler bulunur. Selüloz bitkiyi oluşturan esas maddedir. Örneğin kuru odunun ağırlıkça % 40-50’sini selüloz oluşturur. Hemiselüloz türü karbonhidrat ve nişastalar gibi birçok maddeler de yapıda bulunur. Fenolik maddeler de odun yapısının yaklaşık % 20-30’unu oluşturmaktadır (Browning, 1963).

Odunun pirolizi: Odun bileşenlerinin pirolitik davranışıyla ilgili çalışmalar, odun pirolizinin farklı adımlarını açıklamaya yardımcı olmaktadır.

200 °C sıcaklığa kadar: Nemin uzaklaştırılması ile birlikte, asetik asit ve formik asit gibi diğer uçucu bileşenler ayrılır. CO ve CO₂ gibi yoğunlaşamayan gazlar açığa çıkar.

200–280 °C sıcaklık aralığı: Char+odun kalıntısının daha fazla bozunması; prolinus asit, su ve yoğunlaşmayan gazların (CO ve CO₂) salınması ile bozunma daha güçlü hal alır.

280-500 °C sıcaklık aralığı: CO, CH₄, H₂ gibi yanabilir uçucu bileşenler salınır iken, formaldehit, formik asit, metanol, asetik asit gibi ürünler oluşur. Char oluşumu miktarca azalır, fakat karbon içeriği artar. Yoğuşabilir katran salınımı devam eder.

500 °C sıcaklığın üzeri: Karbonlaşma biter. Eğer reaksiyon ürünleri reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılmaz ise, oluştukları anda ikincil tepkimeler başlar ve char-gaz reaksiyonları başlar (Sadaka 2009; Olgun ve ark. 2000).

4.4.1. Piroliz yöntemleri

Piroliz yöntemleri geleneksel, hızlı ve flash (ani) piroliz olarak ayrılmaktadır.

Geleneksel piroliz: Geleneksel yavaş piroliz binlerce yıldır uygulanan bir yöntemdir ve genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmektir. Odunun yavaş pirolizinde biyokütle yaklaşık olarak 500 °C'ye ısıtılır ve buhar alıkonma zamanı 5 ile 30 dak arasında değişmektedir. Hızlı pirolizde olduğu gibi buhar hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaşmaz, böylece buhar fazındaki bileşenler tamamen odun kömürü olana kadar veya ortamda oluşacak herhangi bir sıvı ürün kalmayınca kadar birbirleriyle reaksiyona girmeye devam ederler. Geleneksel pirolizde ki kullanılan bu ısıtma hızı, hızlı pirolizde olandan daha yavaştır. Biyokütle ya yavaş olarak ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. Biyokütle tamamen odun kömürüne dönüşene kadar buharın ortamdan uzaklaştırılmasına izin verilir. (Yaman 2004; Mohan ve ark. 2006; Bridgwater 2006).

Hızlı Piroliz: İlk piroliz yöntemi yavaş ısıtma hızıyla ve katı ürün üretimi için yapılmaktaydı. Daha sonra yüksek verimde sıvı ürün elde edebilmek için hızlı piroliz yüksek ısıtma hızlarında yapılmaya başlandı. Hızlı piroliz genellikle yüksek kalitede biyoyakıt üretmek için kullanılmaktadır. Hızlı piroliz, akışkan yataklı reaktörlerde, yüksek ısıtma hızında, kolay kontrol ve kolay ürün alımında başarılı olmaktadır (Goyal ve ark., 2008).

Odunun ana bileşeni olan selülozun pirolizi, normal piroliz sıcaklıklarının üzerinde olmaktadır. Hızlı piroliz için gerekli olan değişkenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Bunlar; ham maddenin kurutulması, parçacık büyüklüğü, ön

işlemler, reaktörün konfigürasyonu, kullanılan ısı kaynağı, gerçekleşen ısı transferi, ısıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı, buhar alıkonma zamanı, oluşan char ve sıvı ürünün toplanmasıdır (Mohan ve ark., 2006).

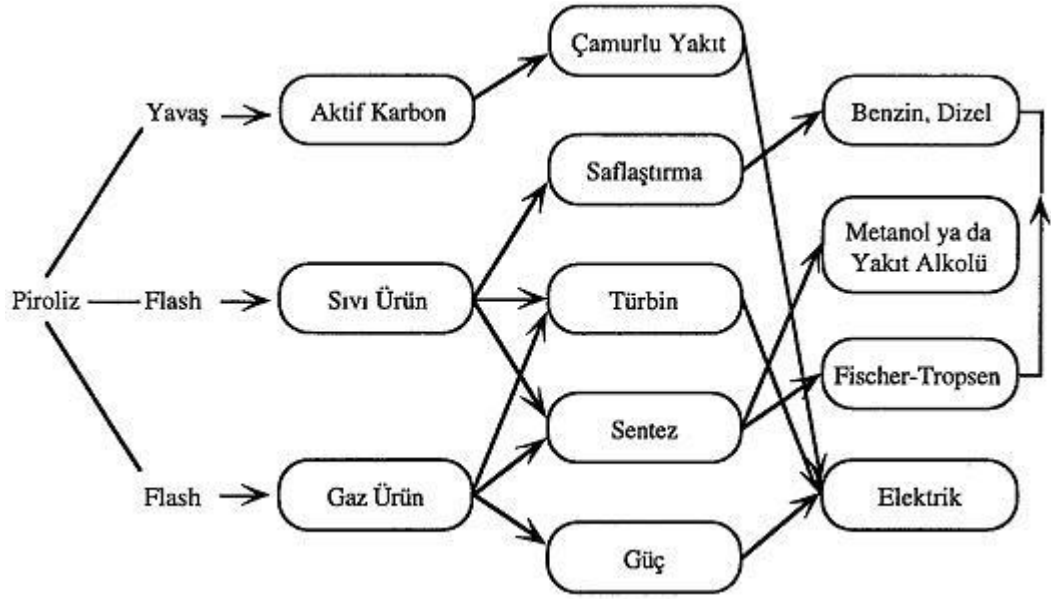
Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda, çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün üretimi için günümüzde tercih edilen teknolojidir. Biyokütlenin ortalama bir sıcaklıkta, hızlı bir şekilde ısıtılmasını (100 °C/s'den daha yüksek) gerektirmektedir. Piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması ve soğutulması ile ikincil reaksiyonların oluşması en aza indirilir. Kuru biyokütlenin ağırlıkça % 75'i kadar sıvı ürün verimi elde edilir. Katı ürün verimi ise minimumdur. Üretilen gaz ürün orta ısı değerlidir. Elde edilen gaz ürün, proses ısısı elde etmek için kullanılabildiği gibi, taşıyıcı gaz olarak da kullanılabilmektedir (Bridgwater ve ark., 2002).

Flash (Ani) Piroliz: Flash piroliz, sadece birkaç saniye ya da daha az bir zamanda gerçekleşir. Isıtma hızı çok yüksektir. Reaksiyon süresi sadece birkaç saniyedir ve bu nedenle de özel reaktörler gerektirir. Sürükleyici akım reaktörü ve akışkan yataklı reaktör bu işlem için uygun iki reaktördür. Flash piroliz her türlü biyokütle için hızlı ısıtma gerektirir. Bu nedenle parçacık boyutu oldukça küçük olmalıdır (Goyal ve ark., 2008).

Flash piroliz genellikle 500 °C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde (1s ya da 100 ms) gerçekleşir. Maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık olarak ıslak temelde % 85, kuru temelde % 70'dir. Flash piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre, oksijenlenmiş hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Lignin, selüloz ve hemiselülozların bozunumu ile bu karışıklık daha da artar. Ürün bileşimi, sıcaklık, reaksiyon hızı, buharın reaktör içerisindeki alıkonma süresi, soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden prosese son verme süresi ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ürün genellikle katran, biyoyakıt ya da biyohamyakıt olarak adlandırılır ve hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Buradan elde edilen sıvı ürünler kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilir (Bridgwater, 1994).

5. PİROLİZDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER

Pirolizden elde edilen birincil ürünler, doğrudan doğruya kullanılabileceği gibi, saflaştırma işlemlerinden sonra ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. Elde edilen ürünler çeşitli kimyasal bileşikler veya yakıtlardır (Bridgwater ve Cottom, 1992).



Şekil 5.1. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Bridgwater ve Cottom, 1992).

5.1. Birincil Ürünler

Pirolizden elde edilen ürünler gaz, sıvı ve katı ürün olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

5.1.1. Gaz ürün

Pirolizden elde edilen gaz ürün besleme ve proses parametrelerine bağlı olarak 15-22 MJ/Nm³ civarında orta ısı değerli bir gaz yakıttır. Pirolizden elde edilen gaz ürün kompleks ısı parçalanma proseslerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon gaz karışımlarını ve H₂, CO gibi gazları

içerir. Bileşim olarak H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O ve organik bileşiklerin buharlarından oluşur. Gaz ürün güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde, beslemenin kurutulmasında kullanılmaktadır (Bridgwater ve Bridge 1991; Mattucchi ve ark. 1987). Üretilen gaz ürün orta ısı değerli yakıt gazı olup, yüksek düzeyde organik maddelerin ve sıvı ürünlerin her ikisinin de buharlarını içerir. Ürünün soğuması sıvı ürünlerin yoğunlaşmasına sebep olacağından, bundan kaçınılmalıdır. Soğumaya alternatif olarak gaz, sıcak olarak da yakılabilir. Bu işlem sıvı ürünlerin yanmasındakinden fazla ısı verir ve parçalanmada daha etkilidir (Bridgwater ve Bridge, 1991). Gaz ürün, CO , CO_2 ve CH_4 içermektedir. Diğer bileşenler ise H_2 , propan, propilen, bütan, büten, etan vb.'dir (Goyal ve ark., 2008).

Gaz ürün kullanımı; Piroliz gazı, önemli miktarda metanla birlikte karbondioksit içerir. Bu gaz endüstrilerde kullanılabilir (Goyal ve ark., 2008).

5.1.2. Katı ürün

Piroliz, aktif karbon üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça % 30-40'ı oranında ürün verimi sağlamaktadır. Katı ürün, yavaş piroliz yolu ile günler ya da saatler süren reaksiyonla elde edilmektedir (Beenackers ve Bridgwater, 1989). Ürünün ısı değeri 22-28 MJ/kg ve kül içeriği ise biyokütleye bağlı olarak % 2-20 arasında değişmektedir. Hızlı veya flash piroliz işlemlerinde çok yüksek ısıtma hızlarında çok düşük katı ürün verimi elde edilmektedir. Katı ürün metalurjide (bakır, bronz, çelik, nikel ve elektromanganez üretiminde) ve kimya endüstrisinde (CS_2 , CO , Ca_2C , SiC , sodyum siyanat, aktif karbon, karbon siyahı, gübre ilacı üretimi) kullanım alanı bulmaktadır (Bridgwater ve Bridge, 1991). Katı ürün esas olarak karbon ve hidrojen içerir. Bunun yanında inorganik kısım da içermektedir (Goyal ve ark., 2008).

Katı ürün kullanım alanları; Aşağıda açıklandığı gibi katı ürün çeşitli endüstrilerde kullanılabilir.

- Katı ürün, küspe ya da diğer biyokütlelerin yakıldığı kazanlarda katı yakıt olarak kullanılabilir. Kazanlarda kullanılan bu yakıt yüksek verime sahiptir.
- Aktif karbon üretiminde kullanılabilir.

- Katı ürünün içerdiği karbonun karbon-nano-tüp yapımında kullanılabileceği keşfedilmiştir.
- Isıl parçalanma ile hidrojen zengin gaz elde etmek için gazlaştırma yönteminde kullanılabilir (Goyal ve ark., 2008).

5.1.3. Sıvı ürün

Elde edilen sıvı ürünün piroliz sıvısı, biyo-yakıt, biyo-ham yakıt, biyo yakıt odun sıvısı, odun distilatı, pirolitik katran olmak üzere birçok ismi bulunmaktadır. Ham piroliz sıvısı koyu kahverengi, kompleks yapıda oksijenli hidrokarbonlarla, yüksek miktarda su içeren bir sıvıdır. Biyoyakıtın içerisinde bulunan asılı katı, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bundan dolayı petrolden türeyen yakıtlar ile odunun pirolizinden elde edilen biyo-yakıt elementel bileşimi arasında farklılıklar vardır (Zhang ve ark., 2006).

Biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı yakıt, organik kısmının yanı sıra inorganik kısımda içerir. Biyoyakıtta sözü geçen organik kısımlar aşağıda verilmiştir:

- Asitler: Formik, asetik, propanoik, hekzanoik, benzoik vb.
- Esterler: Metil format, metil propionat, butyrolactone, metil bütirat vb.
- Alkoller: Metanol, etanol, 2-propen-1-ol, izobütanol vb.
- Ketonlar: Aseton, 2-bütanon, 2 pentanon, 2-siklopentanon, 2,3 pentendion, 2-hekzanon, siklo-hekzanon vb.
- Aldehitler: Formaldehit, asetaldehit, 2-bütenal, pentanal, etandial vb.
- Fenoller: Fenol
- Alkenler: 2-metil propen, dimetilsiklopenten vb.
- Aromatikler; benzen, toluen, ksilen, naftalen, fenantren vb.
- Azotlu bileşikler: Amonyak, metilamin, piridin, metilpridin vb.
- Furanlar: Furan, 2-metilfuran, furfural vb.
- Gayakoller: 2 metoksi fenol, 4-metil gayakol, etil gayakol vb.
- Şekerler: Levoglükosan, glükoz, fruktoz vb.

Biyoyakıtların inorganik kısmında ise Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Ti, Mn, Ln, Ba, V, Cl vb. bulunur (Goyal ve ark., 2008).

Biyoyakıt (sıvı ürün) kullanım alanları; Pirolizden elde edilen biyoyakıt aşağıdaki endüstrilerde kullanılır:

- Motor yakıtı; Piroliz sıvı ürününün uygun karışımı dizel motor yakıtı olarak kullanılabilir. Lağım pisliğinin pirolizinden elde edilen biyoyakıt dizel yakıtlı motorlarda doğrudan kullanılabilir.
- Enerji üretiminde kullanılabilir.
- Reçine ve kimyasalların üretimi; Biyoyakıt koruyucu madde olarak kullanılır. Örnek olarak ahşap koruyucu verilebilir. Yanıcı organik atıkların brikitleme ve paletlenmesinde bağlayıcı madde olarak kullanılır. Biyoyakıtlar yapıştırıcılarda kullanılabilir. Levoglükosan gibi anhidro-şeker üretiminde kullanılabilir.

Biyoyakıtlar depolanabilir ve taşınabilir olduğu için büyük bir üretim yerine ihtiyaç yoktur (Goyal ve ark., 2008).

5.2. İkincil Ürünler

Birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddeler, ikincil ürünler olarak adlandırılırlar. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil sıvı ürünler yakıt ve elektrik üretiminde kullanılabilirler (Bridgewater ve Bridge, 1991).

Kimyasal yapısı karmaşık olan biyokütleden pirolizle elde edilen birincil ürünler çok miktarda oksijenli bileşik içermektedir. Oksijen miktarı yüksek olan bileşikler düşük ısı enerjili olup, kararsız ve korozyon özelliklerine sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bu tür bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için hidrojenle zenginleştirme ve zeolit katalizör kullanımı olmak üzere iki uygun yöntem vardır (Renaud ve ark. 1987; Diebold ve Scahill 1988).

Hidrojenle zenginleştirme, biyo-yakıt içerisindeki oksijenin suya dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde düşük molekül ağırlıklı benzene eşdeğer sıvı

hidrokarbonlar üretilmekte ve oksijen ortamdan CO₂ olarak uzaklaştırılmaktadır (Goudrian ve Peferoen, 1990).

5.3. Piroliz Ürün Verimini Etkileyen Parametreler

Piroliz sıcaklığı başta olmak üzere ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör, reaktör geometrisi ve reaksiyon süresi piroliz verimlerini etkileyen parametrelerdir. Bunun yanında biyokütlenin organik-inorganik yapısı, nem içeriği, gözenekliliği, kül miktarı, uçucu bileşen miktarı, ısıl değeri, sabit karbon/uçucu madde oranı, selüloz/lignin oranı gibi özellikleri de piroliz ürün verimlerini etkilemektedir (McKendry 2002; Klas 1998).

5.3.1. Piroliz sıcaklığının etkisi

Piroliz sıcaklığı ürün bileşimi ve dağılımı üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Piroliz sıcaklığı arttığında sıvı ve gaz ürün miktarları artmakta, katı ürün miktarı azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise ikincil reaksiyonlar oluşmakta ve bunun sonucu gaz ürün miktarı artmaktadır (Probstein ve Hicks, 1982). Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak piroliz prosesleri endotermik veya ekzotermik olabilir. Biyokütle hammaddeleri selülozik yapılar içermektedir. Prosesin gerçekleşmesi için gerekli enerji beslemeden veya katı üründen sağlanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar piroliz hızı kontrollü, yüksek sıcaklıklarda ise kütle transferi kontrollü olarak gerçekleşmektedir (Chen ve ark., 2003).

5.3.2. Isıtma hızının etkisi

Isıtma hızı piroliz için önemli etkenlerden biridir. Isıtma hızı piroliz işlemine maruz kalacak olan biyokütlenin sıcaklığının artırılma hızıdır. Bu ısıtma hızı ne kadar fazla olursa biyokütleden elde edilen sıvı ürün miktarı da o kadar fazla olmaktadır (Uzun ve ark., 2006). Düşük sıcaklıklarda ısıtma hızının ürün

dağılımı ve bileşiminde oldukça önemli bir etkisi varken, yüksek sıcaklıklarda önemli bir etkisi yoktur. Yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımı ve bileşimi benzer eğilimler göstermektedir. Yüksek ısıtma hızlarında, yüksek sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir (Probstein ve Hicks, 1982).

5.3.3. Alıkonma zamanının etkisi

Alıkonma zamanı piroliz sırasında oluşan buharların piroliz ortamında tutulma süreleridir. Bu süre ne kadar kısaltılırsa, sıvı ürün verimi de o oranda fazla olmaktadır. Piroliz buharlarının ortamdaki hızlı bir şekilde uzaklaştırılması, gaz ürün oluşmasına neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller. Aynı zamanda koklaşmayı da engelleyerek katı ve gaz ürün veriminin azalmasını ve sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır (Uzun ve ark. 2006; Mohan ve ark, 2006) Uçucuların alıkonma süresi yükseldikçe, gaz ürün verimi artmaktadır. Bu artış birincil piroliz ürünlerinin parçalanma reaksiyonlarının oluşumu ile açıklanmaktadır. Uçucuların uzun alıkonma sürelerinde parçalanma reaksiyonları daha etkili olmaktadır (Chen ve ark., 2003).

5.3.4. Sürükleyici gaz akış hızının etkisi

Sürükleyici gaz akış hızı piroliz için önemli bir etkidir. Sürükleyici gaz akış hızının yüksek olması piroliz buharlarının ortamdaki daha hızlı bir şekilde ikincil reaksiyonların gerçekleşmesine izin vermeden ortamdaki uzaklaşmasını sağlar ve bunun sayesinde sıvı ürün verimi yüksek olur. Fakat sürükleyici gaz akış hızının iyi ayarlanması gerekmektedir, eğer sürükleyici gaz akış hızı çok yüksek olursa oluşan buharları hızlı bir şekilde soğutma sistemine gönderilir ve soğutma sisteminde bu buharların tutularak yoğunlaşması zorlaşacaktır. Piroliz işleminde genellikle sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmaktadır (Pütün ve ark., 2005).

5.3.5. Basıncın etkisi

Basıncı da uçucu verimini etkiler. Yüksek basınçlar verimi düşürürken, düşük basınç ise artırır. Bununla beraber yüksek basınç kraking reaksiyonlarını artırır ve böylece uçucu hidrokarbon gazlarının artmasına neden olur. Bunun tersi de mümkün olup düşük basınçlarda katran ve hafif yağların verimleri daha fazladır (Bridgwater, 1996). Basıncın etkisi, piroliz sıcaklığı yaklaşık 350 °C'nin üzerinde iken gözlemlenebilir. Daha yüksek basınçlar, reaksiyon bölgesinde uçucuların alıkonma zamanını artırır, böylece parçalanma reaksiyonları nedeni ile sıvı ürün verimi azalır, düşük molekül ağırlıklı gaz ürün verimi artar. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, gaz-katı reaksiyonları oluşur. Düşük basınç ve düşük alıkonma zamanında, katran molekülleri ve ağır sıvı ürünler daha ileri bozunma tepkimelerine girmeden ortamdan uzaklaşır. Gaz ürünler, katı kalıntı (char) ile tepkimeye girmeden önce uzaklaşır (Sadaka, 2009).

5.3.6. Katalizör etkisi

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere dönüştürülebilmektedir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılması, ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir (Bridgwater, 1996).

5.3.7. Piroliz ortamının etkisi

Pirolizin gerçekleştirildiği ortam ürün dağılımını etkileyen diğer bir parametredir. Biyokütlenin pirolizi; normal, sürükleyici gaz, subuharı ve hidrojen (hidropiroliz) ortamlarında yapılmaktadır. Sürükleyici gaz olarak N₂, He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır. Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın

oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır. İkincil tepkimelerin oluşumu, ya katı yüzeyinde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde ya da ortamdan hızla uzaklaştırılamayan buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşümü şeklinde olmaktadır (Sunol ve Sunol, 1994).

5.3.8. Parçacık boyutunun etkisi

Piroliz işlemlerinde genellikle parçacık boyutu 2 mm'nin altında tercih edilmektedir. Çünkü hammaddenin reaktörle arasındaki ısı transferi parçacık boyutu düşük olduğu zaman daha etkili olmaktadır. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimi üzerine etkisini araştırmak için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Uzun ve ark., 2006). Parçacık boyutu piroliz verimini etkiler ve ısıtma hızıyla ilgilidir. Büyük parçalar çok daha yavaş ısınacağından, ortalama parçacık büyüklüğü sıcaklıkları daha düşük olacaktır. Böylece uçucu verimlerinin daha düşük olması beklenir. Parçacık büyüklükleri yeteri derecede küçük ise örnek düzgün bir şekilde ısınacaktır (Probstein ve Hicks, 1983).

6. KATALİTİK PİROLİZ

Sıvı yakıt üretimi için biyokütle, tükenmeyen bir potansiyele sahiptir. Fermantasyon, piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma gibi tüm yöntemlerin amacı oksijence zengin olan biyokütlenin oksijeninin uzaklaştırılması ve hidrojenle zenginleştirilerek sıvı ürün veriminin artırılmasıdır (Haag ve ark., 1980).

Oksijence zengin pirolitik sıvıların gerek benzin gerekse dizel yakıt olarak kullanılabilmesi için iyileştirilmeleri gerekmektedir. Oksijen miktarı yüksek olan bileşikler düşük ısı değerli olup, kararsız ve korozif özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı bu tür bileşiklerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. İyileştirme için iki yol söz konusudur. Bunlardan birincisi hidrojenleme ile muamele diğeri ise zeolit teknolojisi ile sıvı yakıt üretimidir (Bridgwater ve Bridge, 1991).

6.1. Hidrojenle Zenginleştirme

Hidrojenle zenginleştirmede oksijen içeriği azaltılmakta ve yapıdaki oksijen su olarak ortamdaki kısmen de olsa uzaklaştırılmaktadır. Daha ağır fraksiyonlar ise yüksek molekül ağırlıklı polisiklik aromatik bileşikler olup, hidrojenle parçalama işlemi zorunlu olmaktadır. Parçalanma sonucu aromatik halka doygunluk kazanmaktadır (Soltes, 1998).

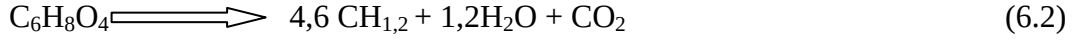
6.2. Zeolit Katalizör Kullanımı

Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde düşük molekül ağırlıklı benzine eşdeğer sıvı hidrokarbonlar üretilmekte ve oksijen ortamdaki karbondioksit olarak uzaklaştırılmaktadır.



Zeolit katalizörü kullanımı pirolitik sıvıların dönüşümü için daha uygun olmaktadır. Gerçekten de çok büyük miktarlarda oksijen içeren bileşikler HZSM-

5 kullanılarak, sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedir. Elde edilen tüm hidrokarbonlar benzine eşdeğerdir. Zeolit iyileştirme ilk defa Mobil monofonksiyonel ZSM-5 katalizörüyle metanolden benzin eldesinde kullanılmıştır.



Maksimum sitokiyometrik verim % 55 olmaktadır. Yüksek kalitede benzin (yüksek oktan sayısı) üretmek için zeolit bulunan ortama hidrojen gönderilebilir. Ürün içerisindeki BTX oranının arttığı gözlemlenmiştir. Bu elde edilen ürün çeşitli kimyasalların üretimi için önemli sayılmaktadır (Bridgwater ve Bridge, 1991).

6.2.1. Zeolit katalizörler

Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da Al_2O_3 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlülerin değişik şekilde uzayda birleşmelerinden zeolitın gözenek ve kanallarını içeren kristal yapısı meydana gelir (Dyer ve Wiley, 1988). $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ve $[\text{AlO}_4]^{-5}$ dört yüzlülerinin köşelerinde yer alan oksijen atomları Si ve Al atomları tarafından paylaşılmakta ve bu şekilde bu dörtyüzlüleri üç boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde birbirine bağlamaktadır. Bu köşe paylaşımı, tüm kristal yapıları maddelerde olduğu gibi, birbirine benzeyen hücrelerin birleşmesinden oluşan sonsuz örgü yapıları meydana getirir. Zeolitın yapısında bulunan suyun miktarı ve konumu zeolitın yapısında bulunan kanalların ve boşlukların büyüklüğü, şekli gibi tamamen zeolitın moleküler yapısal özelliklerine bağlıdır (Kallo ve Sherry, 1988).

Tüm zeolitler $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ve $[\text{AlO}_4]^{-5}$ koordinasyonlarının (çok yüzlü) birleşmesinden oluşan ve toprak alkali metal iyonlarını değiştirebilir biçimde içeren üç boyutlu bir yapıya sahip sulu alümina silikatlarıdır. Buradan da anlaşıldığı gibi içeriğinde mutlaka silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metalleri içermekle birlikte bunların oluşturduğu yapıların farklı olması ya da aynı yapıların üç boyutlu bağlanmalarının farklı şekilde olmasına bağlı olarak pek çok farklı zeolit türü oluşmuştur. Zeolitın türü ve kimyasal yapısı sadece bu

yapılarının uzaydaki üç boyutlu bağlanmalarına değil, aynı zamanda yapıda bulunan silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metallerin miktarlarına ve bu miktarların birbirleriyle oranına göre de değişir (Dyer ve Wiley, 1988).

“Zeolit” genel adıyla tanınan yapay ya da doğal zeolitler mevcuttur. Endüstriyel önemi olan doğal zeolit sayısının sınırlı olması sonucu, endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir. İyon değişimi, adsorblama, molekül eleme, silisce zengin kimyasal bileşim, kristal yapısı gibi özellikler doğal ve yapay zeolitlerde ortaktır. Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması ve daha düşük adsorplama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar (Köktürk, 1995). Yapay zeolitler katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. A, X ve Y tipi zeolitler ticari bakımdan en çok önem taşıyan yapay zeolitlerdir. Doğal zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları henüz yapay zeolitler kadar gelişmiş olmamakla birlikte çimento katkı maddesi olarak inşaat sanayinde, katkı maddesi olarak kâğıt sanayinde, toprak düzenleyici ve gübre katkı maddesi olarak tarımda kullanım alanı bulurlar. Ayrıca doğal zeolitler atık suların arıtılmasında, havanın oksijen ve azotunun ayrılmasında, asit gazların kurutulması ve arıtılmasında kullanılmaktadır (Yücel ve Çulfaz, 1984).

7. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Biyokütle atıklarının ısı dönüşüm süreçleri ile biyoyakıta ve faydalı kimyasallara dönüştürülerek bertaraf edilmesine yönelik çalışmalar her geçen gün önem kazanmaktadır. Biyoyakıt üretiminde en etkin yöntem katalitik piroliz çalışmalarıdır. Son yıllarda, özellikle talaş biyokütlesinin katalitik pirolizi ile ilgili çalışmalara ilgi oldukça artmıştır.

Thangalazhy-Gopakumar ve ark. (2010) çam talaşının hızlı pirolizini gerçekleştirmişler ve yüksek verimde sıvı ürün elde etmişlerdir. Önemli proses parametrelerinden piroliz sıcaklığının, alıkonma zamanının, hammadde çeşidinin ve nem içeriğinin üretilen biyoyakıtın kalitesine ve verimine olan etkisini araştırmışlardır. Elde edilen biyoyakıtın pH, su içeriği, üst ısı değeri, katı ve kül içeriği analiz edilmiş ve ASTM standartları ile karşılaştırılmıştır. Biyoyakıtın bileşiminde 32 farklı kimyasalın olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada, fenol ve fenol türevlerinin derişimlerinin piroliz sıcaklığının artışıyla yükseldiği bulunmuştur. Aynı zamanda sıcaklık artışıyla biyoyakıtın pH değeri düşmekte, asetik asit ve diğer asitlerin derişimleri sabit kalmakta veya artan sıcaklıkla yükselmekte olduğu tespit edilmiştir.

Aho ve ark. (2008) çam talaşının 450 °C’de bir akışkan yatak reaktöründe katalitik pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Reaktör içerisinde katalizör olarak farklı yapılardaki asidik zeolitler kullanılmıştır. Katalizörsüz piroliz deneylerinde referans madde olarak kuvars kumu kullanılırken, katalitik piroliz deneylerinde ise proton formundaki Beta, Y, ZSM-5 ve Mordenit katalizörleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen biyoyakıtın kimyasal bileşiminin, asidik zeolit katalizörlerinin yapılarına bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Elde edilen biyoyakıttaki en fazla bulunan bileşiklerin ketonlar ve fenoller olduğu saptanmıştır. ZSM-5 katalizörüyle, diğer katalizörlere göre; ketonların oluşumu daha yüksek, asitlerin ve alkollerin oluşumu ise daha düşük olduğu saptanmıştır. Mordenit ve kuvars kumu ile diğer katalizörlere oranla poliaromatik hidrokarbonların, daha düşük miktarlarda elde edildiği görülmüştür. Kullanılmış katalizörlerin rejenerasyonu, yapıları bozulmadan sağlanmıştır.

Torri ve arkadaşları (2010), çam talaşının 500 °C’de pirolizinden elde edilen gaz, biyoyakıtın ve katı atıkların karbon verimleri üzerine çeşitli katalizörlerin etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında laboratuvar ölçekli bir reaktör ile Py-GC-MIP-AED cihazı kullanılmıştır. Çalışılan katalizörlerin hepsinde biyoyakıt verimi % 14 -58 arasında, ağır fraksiyonların derişimlerinin ise % 0-70 gibi geniş bir aralıkta değiştii saptanmıştır. Çalışılan katalizörlerden CuO, yarı uçucu ürünlerde en yüksek verim sağlamıştır. Metal oksit katalizör karışımları ve ZnO biyoyakıtta sınırlı bir azalma ile ağır fraksiyon oluşumunda artışa neden olmuştur.

Chen ve ark. (2008) çam ağacı talaşının azot atmosferi altında 470 °C’de mikrodalgada katalitik pirolizini gerçekleştirmiş ve NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, NaCl, TiO₂, HZSM-5, H₃PO₄, Fe₂(SO₄)₃, olmak üzere sekiz farklı inorganik maddenin, piroliz reaksiyonu üzerine katalitik etkilerini araştırmışlardır. Tüm kullanılan katalizörler katı ürün verimini arttırmış, gaz ürün verimini düşürmüştür. Sıvı ürün veriminde ise belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Sıvı ürünlerin organik bileşimlerinde en çok bulunan asetoldür. Asetol oluşumunda en etkili olanlar ise dört sodyum bileşimidir ve seçicilikleri NaOH>Na₂CO₃≈Na₂SiO₃>NaCl şeklinde artmaktadır. TiO₂, asetol oluşumuna karşı etki gösterirken, HZSM-5’in ise asetol oluşumuna belirgin bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

Garcia ve ark. (1998) çam talaşının 650 ve 700 °C’de WFPP teknolojisi baz alınarak laboratuvar ölçeğinde bir akışkan yatak reaktöründe katalitik pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Ni-Al katalizörleri 1:2 molar oranlarında hazırlanmış ve 750 °C’de 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. Katalizör/biyokütle akış hızı oranının (W/mb) ürün dağılımı üzerine ve gaz ürün kalitesine etkisi incelenmiştir. W/mb oranının yükselmesiyle toplam gaz ürün verimi artmış, sıvı ürün verimi ise azalmıştır. W/mb oranı arttığı zaman CO₂, CH₄ ve C₂ ürünleri azalırken, H₂ ve CO ürünlerinin arttığı gözlenmiştir. Belirli W/mb oranında, H₂ ve CO ürünleri reaksiyon süresiyle azalırken, CO₂, CH₄ ve C₂ ürünleri arttığı gözlenmiştir.

Rutrowski (2009) tarafından yapılan çalışmada, çam ağacı talaşının polistiren ve polipropilen ile birlikte pirolizinden elde edilen biyoyakıtın kimyasal yapısı üzerine ZnCl₂ etkisini araştırılmıştır. Piroliz işlemi 450 °C sıcaklıkta ve 5

$^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında yürütülmüştür. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin verimi, ağırlıkça % 37-91 arasındadır. Biyoyakıtın yapısının ve kalitesinin, karışımın bileşimine ve ZnCl_2 eklenmesine bağlı olduğu kanıtlanmıştır. Elde edilen biyoyakıtın, FT-IR ve GC-MS ile analizleri yapılmıştır. Birlikte piroliz sırasında üretilen sıvının veriminin karışım içindeki polistiren oranının artmasıyla yükseldiği bulunmuştur. Odun/polistiren karışımından elde edilen biyoyakıtın yüksek karbon içeriği ve düşük oksijen içeriğine, odun/propilen karışımının pirolizinden elde edilen biyoyakıtın ise zengin hidrojen içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. Odun-sentetik polimer karışımlarına ZnCl_2 ilavesinin ise biyoyakıtın karbon içeriğinin yükselmesini sağladığı kanıtlanmıştır.

Heo ve ark. (2010) mobilya atık talaşlarının çeşitli proses koşullarında (piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, besleme hızı ve akış hızı) bir akışkan yatak reaktörde hızlı pirolizi üzerine çalışmışlardır. Biyoyakıt üretiminde, optimum sıcaklık $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve optimum parçacık boyutu ise 0,7 mm olarak bulunmuştur. Aşırı küçük ve büyük parçacık boyutlarının biyoyakıt ürünlerini negatif yönde etkilediği, yüksek akış hızı ve yüksek besleme hızının ise biyoyakıt üretiminde verimi arttırdığı saptanmıştır. Aynı zamanda elde edilen gaz ürünün akışkanlaştırmada kullanılmasının, biyoyakıt veriminin artırılmasında ciddi bir potansiyele sahip olduğu kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmalarda maksimum biyoyakıt veriminin ağırlıkça yaklaşık % 65 olduğu bulunmuştur.

French ve Czernik (2010), piroliz buharlarının katalitik olarak iyileştirilmesi ile organik bileşiklerden oksijenin uzaklaştırılması ve hidrokarbon dönüşümünün artırılması üzerine çalışmışlardır. Üç farklı biyokütle örneği olarak, selüloz, lignin ve odun seçilerek, katalizör eşliğinde $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda ve ağırlıkça 5-10 katalizör/biyokütle oranlarında piroliz deneyleri yürütülmüştür. En yüksek hidrokarbon verimi, Nikel, Kobalt, Demir ve Galyum bağlı ZSM-5 katalizörünün kullanımı ile gerçekleştirilmiştir.

Karagöz ve ark. (2005) belirli deneysel koşullarda (30 mL su, 5 g örnek, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 dak) çam talaşı, pirinç kabuğu, lignin ve selülozun hidrotermal sıvılaştırılması ile elde edilen biyoyakıt bileşimlerinin kapsamlı analizini çalışmışlardır. Elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. En yüksek dönüşüm selülozun pirolizinde elde edilmiştir (% 70).

Biyokütle bileşenlerinin dönüşüm sırası selüloz > çam talaşı > pirinç kabuğu > lignin olarak bulunmuştur. Toplam biyoyakıt verimi ise çam talaşı (%8,6) > pirinç kabuğu (% 8,3) > lignin (% 3,9) > selüloz (% 3,2) olarak bulunmuştur.

Zheng ve ark. (2006) pirinç kabuğu ve talaşın ısıl süreçler ile sıvı yakıtlara dönüştürülmesi üzerine çalışmışlardır. 420 ile 540 °C sıcaklıklar arasında bir akışkan yatak reaktörüyle, taşıyıcı azot gazı kullanılarak, piroliz işlemleri gerçekleştirilmiş ve sıvı yakıt elde edilmiştir. Maksimum verime pirinç kabuğu için 465 °C'de % 56 , talaş için 490 °C'de % 61, pirinç kabuğu ve talaş karışımları için ise 475 °C'de % 60 ile ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri yapılmıştır. Oluşan sıvı yakıtın çoğunluğunu su, asitler ve heterosiklik maddeler içeren karmaşık organik bileşiklerin içerdiği bulunmuştur. Elde edilen biyoyakıtın, herhangi bir iyileştirme işlemi uygulanmadan direkt yakıt olarak fırınlarda ve ısıtıcılarda ya da rafine edildikten sonra ise taşıtlarda kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Cao ve ark. (2009) sabit yataklı bir reaktörde SBA-1, MCM-41 ve HZSM-5 katalizörleri varlığında, odun biyokütlesi ve lastik atığının birlikte pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Karışımlardan elde edilen sıvı ürünlerin verimi saptanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin, jel kromatografisi, elementel analiz ve termal analiz yöntemleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca gaz kromatografisi ile sıvı ürünlerdeki polisiklik aromatik karbonların içeriği saptanmıştır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlarda piroliz sonucunda lastikten polisiklik karbonların üretilebileceği bulunmuştur. Biyokütle-lastik karışımının birlikte pirolizinde gerçekleşen hidrojen transferinin, sıvı ürünlerin kalitesini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, SBA-15 katalizörünün, düşük viskoziteli ve düşük yoğunluklu sıvı ürün üretiminde MCM-41 ve HZSM-5 katalizörlerinden daha etkin rol oynadığı saptanmıştır.

Lu ve ark. (2010) kavak ağacının hızlı pirolizini takiben, piroliz buharlarının Py-GC-MS analitik piroliz yöntemi kullanılarak katalitik olarak iyileştirilmesini çalışmışlardır. Bu çalışmada, üç tane ticari mezo veya makro gözenekli katalizörler (TiO_2 (rutil), TiO_2 (anates) ve $\text{ZrO}_2 \& \text{TiO}_2$) ve Ce, Ru veya Pd ile modifiye edilmiş halleri, katalizör olarak kullanılmıştır. Bu katalizörler, piroliz buharları üzerine farklı katalitik etkiler göstermişlerdir. TiO_2

bazlı katalizörler, özellikle Pd/Ce TiO₂ (rutil), lignin türevli oligomerleri monomerik fenolik yapılara dönüştürmede etkili olduğu bulunmuştur. Fenol, katalitik olmayan piroliz sonucunda % 25,6 iken, Pd/Ce TiO₂ ile katalitik pirolizden sonra % 37,2' ye yükseltilmiştir. Piroliz ürünlerinin içeriğinin değişiminde ZrO₂ ve TiO₂ bazlı katalizörlerin en etkin olduğu saptanmıştır. Bu katalizörler belirgin bir şekilde fenol, asit ve şeker içeriğini düşürmüş, aynı zamanda hidrokarbon, lineer keton ve siklo-pentan içeriğini arttırmıştır. En yüksek hidrokarbon içeriği ise % 13,1 olarak ZrO₂ ve TiO₂ ile elde edilmiştir.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada, çam talaşının sabit yataklı, yüksek ısıtma hızlı, borusal reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilerek, petrole eşdeğer biyoyakıt ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle hammaddenin parçacık boyutu, yığın yoğunluk, nem, kül, uçucu madde, holoselüloz, hemiselüloz, lignin, yağ ve ekstraktif analizleri yapılarak hammaddenin özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca hammaddenin termal davranışını belirlemek için termogravimetrik analizi, ısıl değerini belirlemek için elementel analizi ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için de FT-IR analizi yapılmıştır.

Hızlı piroliz deneyleri ise sabit yataklı, yüksek ısıtma hızlı, borusal reaktörde, hammaddenin bir Cr-Ni sepet aracılığıyla reaktöre yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi, piroliz sıcaklığı, azot akış hızı, ısıtma hızı, parçacık boyutu gibi önemli piroliz parametrelerinin ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Sıvı ürün üretimi için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Ardından bu koşullarda elde edilen sıvı ürünün iyileştirilebilmesi için çeşitli sentetik zeolit katalizörleri ile (ZSM-5, H-Y, MCM-41 gibi) muamele edilerek katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda katalitik piroliz deneyleri her bir katalizör için dört farklı sıcaklıkta (400, 450, 500 ve 550 °C) yapılarak katalizör sıcaklığının ürün verimlerindeki değişimleri incelenmiştir.

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR, ¹H-NMR ve GC-MS spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılarak molar gösterimleri saptanmış ve ısıl değerleri belirlenmiştir.

8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

Öncelikle hammaddenin parçacık boyutu, yığın yoğunluk, nem, kül, uçucu madde, holoselüloz, hemiselüloz, lignin, yağ ve ekstraktif analizleri yapılmıştır. Daha sonra hammaddenin elementel analizi, termogravimetrik analizi ve FT-IR analizi yapılmıştır.

8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde, Retsh–Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

8.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulmuş, örnek ve kutu tartılarak, yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanmıştır (ASTM, 1983a)

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

Burada;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

8.1.3. Nem miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş saat camına, hazırlanan örneklerden % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınmış ve 103±2 °C a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Etüve konulan örnek 2 saat arayla desikatörde soğutularak tartılmış, bu işleme iki tartım arasındaki fark % 0,6 oluncaya kadar devam edilmiştir. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM, 1983b).

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

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

8.1.4. Kül miktar tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600 °C'deki fırına konulmuş, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddenin, ~ 2 g tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulmuş ve üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiştir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmiştir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze+kapak ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur. Kroze içindeki örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı 580-600 °C arasında tutulmuş ve örneğin alev almasını önlemek için yavaş olarak ısıtma işlemi yapılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmış, bu işlem yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM, 1983c).

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

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

8.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20°C deki fırına konulmuş ve örneğin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında tam 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır.

Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM, 1983d).

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

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

8.1.6. Holoselüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 gram tartılmış, 200 mL 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılmış, daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanmış ve bu örnek kaynatma kabında 200 mL 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 mL 0,255 N H_2SO_4 ile yıkanmış ve etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınmış ve 103 ± 2 °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra 550 ± 15 °C'de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiş ve holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (TS, 1985).

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

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

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

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

8.1.7. Yağ miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 10 g tartılarak, kartuşun içine konulmuştur. Kartuş ekstraksiyon cihazına yerleştirilmiş ve balona yeterli miktarda n-hekzan çözücüsü konularak, dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü+yağ karışımı

alınmış ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır (TS, 1981).

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

Eşitlikte;

m_1 = Çözücünden uzaklaştırılmış yağ miktarı

m_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

8.1.8. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş G_0 gram biyokütle örneği, hacimce 2:1 oranında benzen:etanol karışımıyla sabit sıcaklıkta 3 saat boyunca özütlenmiştir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiş ve daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuştur. Hassas terazide tartılmış (G_1 ,g) ve ekstraktiflerin miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır (Li ve ark., 2004).

$$W_1 (\text{ağ.}\%) = \frac{G_0 - G_1}{G_0} * \%100 \quad (8.7)$$

8.1.9. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen G_1 gram örnek bir balona konulduktan sonra içerisine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilmiş ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat ısıtılmıştır. İçerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca ya da saf su ile yıkanmış ve örnek açık havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas teraziyle tartılmış (G_2 ,g) hemiselüloz miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Li ve ark., 2004).

$$W_2 (\text{ağ.}\%) = \frac{G_1 - G_2}{G_0} * \%100 \quad (8.8)$$

8.1.10. Lignin miktar tayini

Nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş örnekten 1 gram alınarak, ağırlığı sabit tartıma getirilmiş bir behere konulmuş ve hassas terazide tartılmıştır (G_3, g). Örnek içerisine % 72'lik 30 mL H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek 8-15 °C'de 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra 500 mL'lik bir balona konularak üzerine 300 mL saf su ilave edilmiş ve bir geri soğutucu altında bir saat boyunca bir ısıtıcıda kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra süzölmüş ve saf su ile sülfat iyonu kalmayınca kadar yıkanmıştır. Önce açık havada sonra da sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartılarak (G_4, g) lignin miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Li ve ark., 2004).

$$W_3 \text{ (ağ. \%)} = \frac{G_4(1 - W_1)}{G_3} * \%100 \quad (8.9)$$

8.1.11. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

8.1.12. Hammaddenin termogravimetrik analizi

Hammaddenin termal davranışını değerlendirmek için Linseis Thermowaage L 81 cihazına Diferansiyel Termal Analiz cihazı (DTA) bağlanarak termogravimetrik analizi (TGA) yapılmıştır.

8.1.13. Hammaddenin FT-IR spektrumu

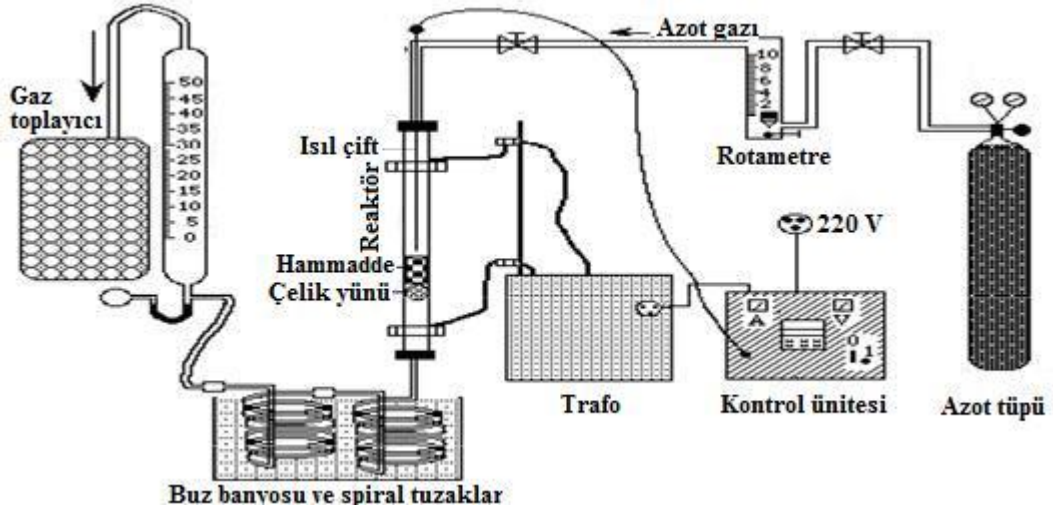
Hammaddenin FT-IR spektrumları, Jasco FT-IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) ve Bruker marka Tensor 27 model FT-IR cihazlarından alınmıştır.

8.2. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri katalizörsüz ve katalizörlü olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

8.2.1. Katalizörsüz piroliz deneyleri

Şekil 8.1 'de görüldüğü gibi hammaddenin hızlı pirolizinde 2,5 cm iç çapında, 90 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış; uçlarından ısıtmalı bir borsal reaktör kullanılmıştır. Deneyler süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, borsal reaktörün ortasında bulunan K tipinde (2,5 mm dış çapında) ısıl-çift ile (thermocouple) yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir.



Şekil 8.1. Hızlı piroliz deney düzeneği

Deneylerde kullanılan uçlardan ısıtmalı reaktörün uçları 3,5 kVA enerji verebilen trafoya 2 cm çaplı kablolarla bağlı olup, bu trafo istenilen şekilde kontrol etme yeteneğine sahip olan Commander-300 kontrol ünitesi ile kontrol edilmektedir. Deneylerde PID kontrol sistemi kullanılmıştır. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanları olup, sürükleyici

gaz boru hattında FT-37 hidrolik çelik çekme boru kullanılmıştır. Reaktöre girmeden hemen önce akış hızının tam olarak ayarlanabilmesi için 316 paslanmaz çelik Swagelok iğne vana kullanılmıştır. Hızlı pirolizde, ortalama parçacık boyutunda (0,752 mm) olan hammaddeden 3 g tartılmış ve reaktörün içine yerleştirilen Cr-Ni sepetin dış yüzeyi ile reaktör duvarının iç cidarının arasına yerleştirilmiştir. Cr-Ni sepetin kullanımı ile duvar ile hammadde arasındaki yüzey teması arttırılmış ve sistemdeki kütle ve ısı transferi iyileştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantıları yapılmıştır. Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı rotametre ile ayarlanmıştır. Daha sonra kontrol panelinden istenen sıcaklık, ısıtma hızı ve deney süresi ayarlanmıştır. Dolayısıyla piroliz işlemi sabit azot akış hızı ve ısıtma hızında, ayarlanan piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra, tepkimenin tamamlanması için yine kontrol panelinden ayarlanan süre boyunca beklenerek gerçekleştirilmiş ve deney sonlandırılmıştır. Piroliz işlemi sonunda, tuzaklarda birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı di klorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım sodyum sülfattan geçirilerek susuzlaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcı ile elde edilen sıvı üründen diklorometan ayrılmış ve sıvı ürün miktarı hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün verimi tartılarak; gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

DeneySEL çalışmaların ilk aşamasında, 300 °C/dak sabit ısıtma hızında, 400 cm³/dak azot akış hızında, ortalama parçacık boyutundaki çam talaşı örneklerinin hızlı pirolizi dört farklı reaksiyon süresinde (2,5, 5, 10, 15 dak) hızlı piroliz deneyleri yapılarak, reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisi araştırılmıştır. Optimum reaksiyon süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir. İkinci aşamasında ise hammaddenin, belirlenen optimum reaksiyon süresinde, 300 °C/dak sabit ısıtma hızında, 400 cm³/dak azot akış hızında ve 450, 475, 500, 525, 550 °C’de beş farklı piroliz sıcaklığında pirolizi yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine piroliz sıcaklığı 500 °C olduğunda ulaşılmıştır. Deneylerin üçüncü aşamasında, ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Piroliz deneyleri, 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 400 cm³/dak azot akış hızında ve 100, 300, 500, 700 °C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 300 °C/dak ısıtma hızında ulaşılmıştır. Hızlı piroliz çalışmalarının dördüncü

aşamasında, sürükleyici gaz akış hızının etkisini araştırmak amacıyla, 300 °C/dak sabit ısıtma hızında, 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve 100, 200, 400, 800 cm³/dak azot akış hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 400 cm³/dak azot akış hızında ulaşılmıştır. Son aşamada ise parçacık boyutunun ürün dağılımına etkisini incelemek amacıyla, piroliz deneyleri 500 °C sıcaklıkta, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 400 cm³/dak azot akış hızında ve beş farklı parçacık boyutunda (1,8>Dp>1,25 mm - 1,25>Dp>0,85 mm - 0,85>Dp>0,6 mm - 0,6<Dp<0,425 mm ve 0,425<Dp<0,224 mm) gerçekleştirilmiş ve maksimum sıvı ürün verimi için en uygun parçacık boyutunun 0,85>Dp>0,6 mm aralığı olduğu saptanmıştır.

8.2.2 Katalizörlü piroliz deneyleri

Katalizörsüz piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün, yüksek oranda su ve oksijenli bileşikleri içerdiği için kararsız, ısıl değeri düşük ve viskozdur, bu nedenle taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için katalizörlerle muamalesi gerekmektedir. Bu amaçla hammadde ile çeşitli sentetik zeolit katalizörler (ZSM-5, H-Y, MCM-41) ağırlıkça % 10 oranında karıştırılarak farklı sıcaklıklarda (400, 450, 500 ve 550 °C) piroliz deneyleri gerçekleştirilerek katalizör cinsinin ve sıcaklığının ürün dağılımlarına olan etkisi araştırılmıştır.

8.3. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün, ¹H-NMR, GC-MS, FT-IR spektrumları alınarak yapısı incelenmiş ve elementel analizi yapılarak, ısıl değeri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen katı ürünün de elementel analizi yapılmış ve FT-IR spektrumu alınmıştır.

8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ve katı ürünün elementel analizi

Katalizörsüz ve katalizörlü deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla

uygulanan elementel analiz Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizörsüz piroliz deneylerinde optimum koşullarda elde edilen katı ürünün de elementel analizi Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ve katı ürünün FT-IR spektrumları

Katalizörsüz ve katalizörlü deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları, Jasco FT-IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) ve Bruker marka Tensor 27 model FT-IR cihazlarından alınmıştır. Ayrıca katalizörsüz piroliz deneylerinde optimum koşullarda elde edilen katı üründen 0,001 g ve önceden kurutulmuş KBr' den 0,099 g alınarak karıştırılmıştır ve peletler basılmıştır. Hazırlanan bu peletler ile FT-IR cihazında katı ürünün fonksiyonel grupları belirlenmiştir.

8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS spektrumları

Katalizörsüz ve katalizörlü deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünlerinin spektrumları, HP (Hewlett Packard) 6890 model gaz kromatografi-kütle spektrometresi ile sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 mm * 0,25 mm iç çapı; 0,25 mm film kalınlığında) HP-5 kapiler sütun (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılarak yapılmıştır. GC-MS sonuçları WILEY spektrumu kütüphanesi ile karşılaştırmalı incelenmiştir.

8.3.4. ¹H-NMR Sonuçları

Katalizörsüz ve katalizörlü deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) laboratuvarında bulunan Bruker Avancell 500 MHz cihazından alınmıştır.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Biyokütle örneği olarak Türkiye’de bol bulunan çam talaşı seçilmiştir. Örneklerin nem, kül, uçucu madde içeriğini belirlemek için kısa analizleri, ısı değerini bulmak için elementel analizi, lignoselülozik olduğu bilinen hammaddenin selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktiflerini belirlemek amacıyla bileşen analizleri ve yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR analizi yapılarak hammaddenin özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca hammaddenin ısı davranışını belirlemek için termogravimetrik analizi yapılmıştır.

Hammaddenin özellikleri saptandıktan sonra, farklı piroliz koşullarında katalizörsüz piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve optimum koşullarda elde edilen katı ve sıvı ürünün elementel analizi ve FT-IR analizleri ile sadece sıvı ürünün ^1H -NMR ve GC-MS analizleri de yapılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimine ulaşmak için belirlenen optimum koşullarda dört farklı katalizör sıcaklığında (400, 450, 500 ve 550 °C), üç farklı sentetik zeolit (ZSM-5, H-Y ve MCM-41) ile katalitik piroliz deneyleri yürütülmüş ve bu koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi, FT-IR, ^1H -NMR ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekiller ve çizelgeler halinde verilmiş ve literatürdeki veriler ile karşılaştırılmıştır.

9.1. Hammaddenin Özellikleri

Yapılan deneysel çalışmada, hammadde olarak Bursa İnegöl yöresinden alınan mobilya endüstrisi atığı olan çam talaşı kullanılmıştır. Havada kurutulmuş biyokütle örneği, Retsh–Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde altı farklı parçacık boyutu ($1,8 > D_p > 1,25$ mm; $1,25 > D_p > 0,85$ mm; $0,85 > D_p > 0,6$ mm; $0,6 > D_p > 0,425$ mm; $0,425 > D_p > 0,224$ mm) elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu 0,752 mm olarak belirlenmiştir. Hammaddenin yığın yoğunluğu ise ASTM 321-D standartlarına göre $0,1658 \text{ kg/m}^3$ olarak bulunmuştur. Çizelge 9.1’de görüldüğü gibi uygulanan kısa analizlerle ağırlıkça % 9,60 nem, % 80,80 uçucu madde, % 0,38 kül içeriği bulunmuş ve bu değerlerin % 100’den farkı alınarak hammaddenin içerdiği sabit karbon yüzdesi % 9,22 olarak hesaplanmıştır.

Hammaddeye uygulanan bileşen analizi sonuçlarına bakıldığında hammaddenin ağırlıkça % 26,52 lignin, % 3,50 yağ, % 6,04 ekstraktif madde, % 71,24 holoselüloz, % 23,10 hemiselüloz içerdiği tespit edilmiştir. Holoselüloz yüzdesinden hemiselüloz yüzdesi çıkartılarak; hammaddenin selüloz içeriği % 48,14 olarak hesaplanmıştır.

Elementel analiz ile hammaddenin karbon (% 52,72), hidrojen (% 5,98) ve azot (% 1,40) içeriği bulunmuş ve oksijen içeriği % 39,90 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra H/C, N/C ve O/C oranları hesaplanmış ve bu oranlar kullanılarak molar gösterim $CH_{1,36}N_{0,02}O_{0,56}$ olarak belirlenmiştir. Hammaddenin ısı değeri 19,27 MJ/kg olarak Dulong formülü ile hesaplanmıştır.

Dulong Formülü aşağıda gösterilmektedir;

$$Q_{GCV} (MJ/kg) = 33,83C + 144,3(H - O/8) \quad (9.1)$$

Burada C, H ve O sırasıyla karbon, hidrojen ve oksijenin kütle kesirleridir (Probstein ve Hicks, 1982).

Çizelge 9.1. Çam talaşının analiz sonuçları

Kısa analiz (%)	
Nem	9,60
Uçucu madde	80,80
Sabit karbon	9,22
Kül	0,38
Bileşen analizi (%)	
Ekstraktif	6,04
Holoselüloz	71,24
Hemiselüloz	23,10
Selüloz (farktan)	48,14
Lignin	26,52
Yağ	3,50
Elementel analiz (% kuru külsüz baz)	
Karbon	52,72
Hidrojen	5,98
Azot	1,40
Oksijen (farktan)	39,90
Molar gösterim	$CH_{1,36}N_{0,02}O_{0,56}$
H/C	1,36
O/C	0,56
Isıl değer (MJ/kg)	19,27

Hammaddenin özellikleri ASTM ve TSE standartlarına göre belirlendikten sonra bulunan değerler, daha önce çam talaşıyla yapılmış çalışmalarda yer alan

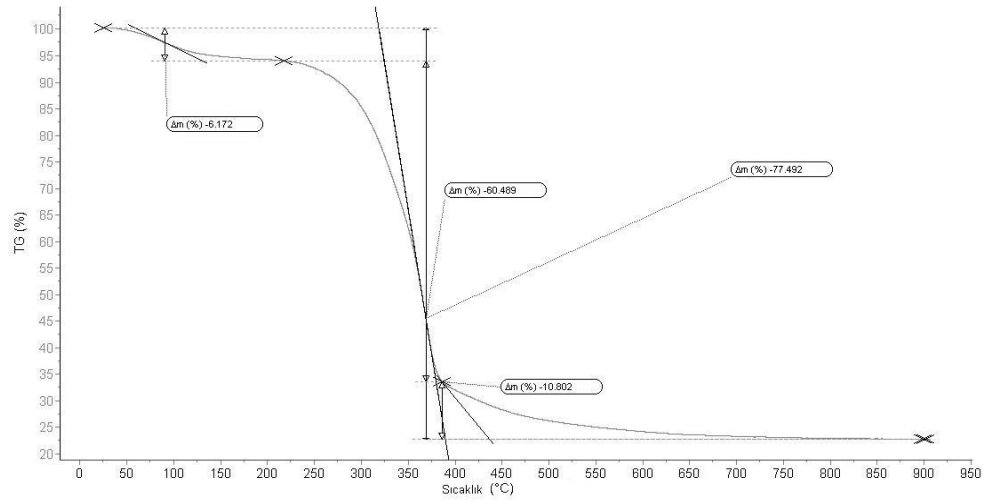
veriler ile karşılaştırılmıştır. Literatürde çam talaşına uygulanan analiz sonuçlarından elde edilen değerler Çizelge 9.2’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi çam talaşı örneklerine ait değerler geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu değer aralıkları sırasıyla; nem % 5-10, kül % 0,2-2,16, uçucu madde % 75-92, lignin % 26-31, selüloz % 40-45 ve hemiselüloz % 16-34 şeklindedir. Bu durum, farklı iklim ve coğrafik koşulların etkisiyle yetişen bitkinin bazı özelliklerinin değişiminden ortaya çıkmaktadır. Elde ettiğimiz deneysel veriler (Çizelge 9.1) ile literatür sonuçları (Çizelge 9.2) karşılaştırıldığında, hammadenin kısa analiz ve bileşen analiz sonuçları verilen aralıklarda olduğu saptanmıştır.

Çizelge 9.2. Literatürde yer alan çam talaşı analiz sonuçları

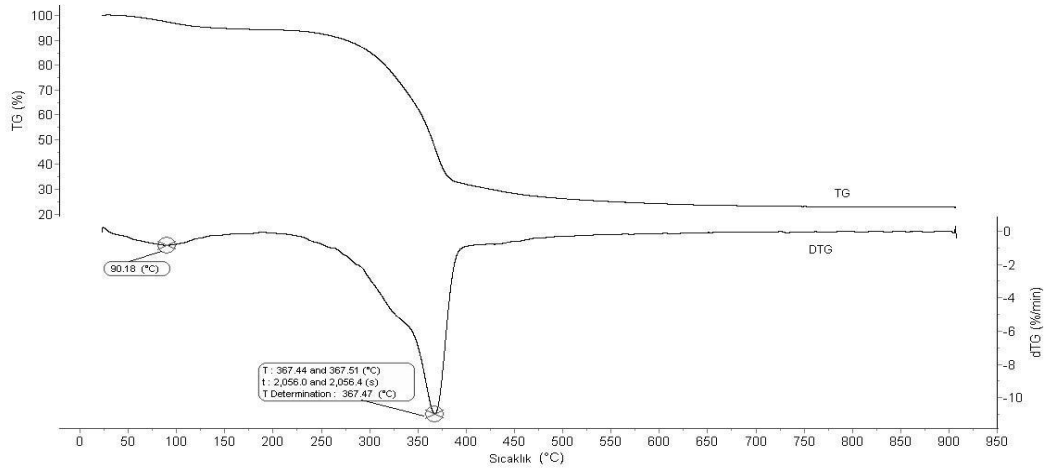
Literatür	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Lignin (%)	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Ekstraktif (%)
(Chen ve ark., 2003)	7,60	0,20	92,20	27,50	44,80	34,10	-
(Chen ve ark., 2008)	-	2,16	81,98	30,97	40,32	26,73	-
(Chen ve ark., 2010)	9,00	0,85	77,28	-	-	-	-
(Rutkowski, 2009)	9,75	0,44	84,34	-	-	-	-
(Thangalazhy-Gopakumar ve ark., 2010)	5,79	0,70	-	-	-	-	-
Qiang ve ark. (2009)	9,57	1,66	75,09	30,72	44,75	16,73	6,14
Wei ve ark. (2006)	5,01	0,34	77,71	26,41	43,76	25,21	4,28

9.2. Hammaddenin Termogravimetrik Analizi

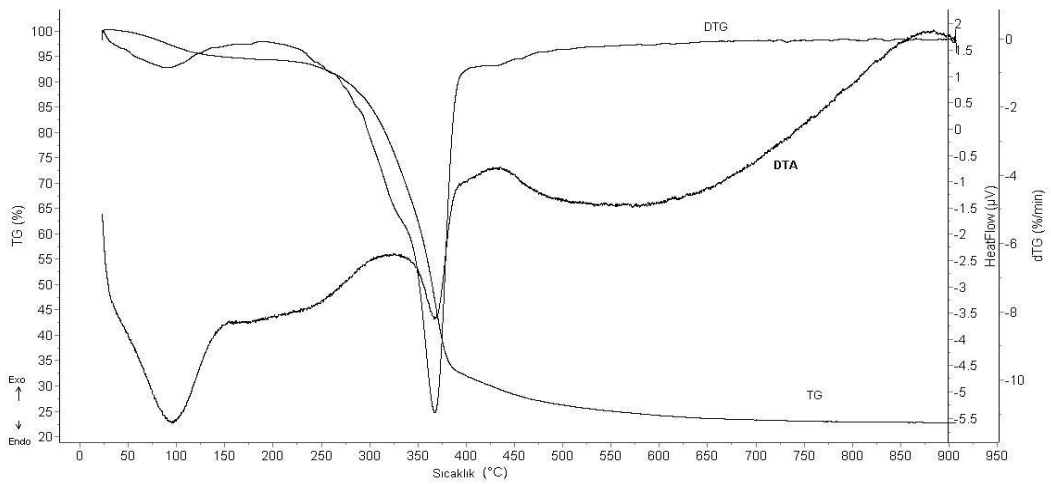
Hammaddenin ısı ve pirolitik davranışını belirlemek için TG, DTG ve DTA analizleri yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 9.1’de verilmiştir. Biyokütle genellikle hemiselüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalardan bilindiği üzere, 30-150 °C aralığında nemin uzaklaşması ile ağırlık kaybı oluşmakta, 150-350 °C sıcaklık aralığında ise hemiselüloz ve selülozun ısı bozunması ile ağırlık kaybı oluşmaktadır. Bunun yanında 275-500 °C geniş sıcaklık aralığında ise ligninin bozunması gerçekleşmektedir (Önal ve ark, 2011).



(a)



(b)



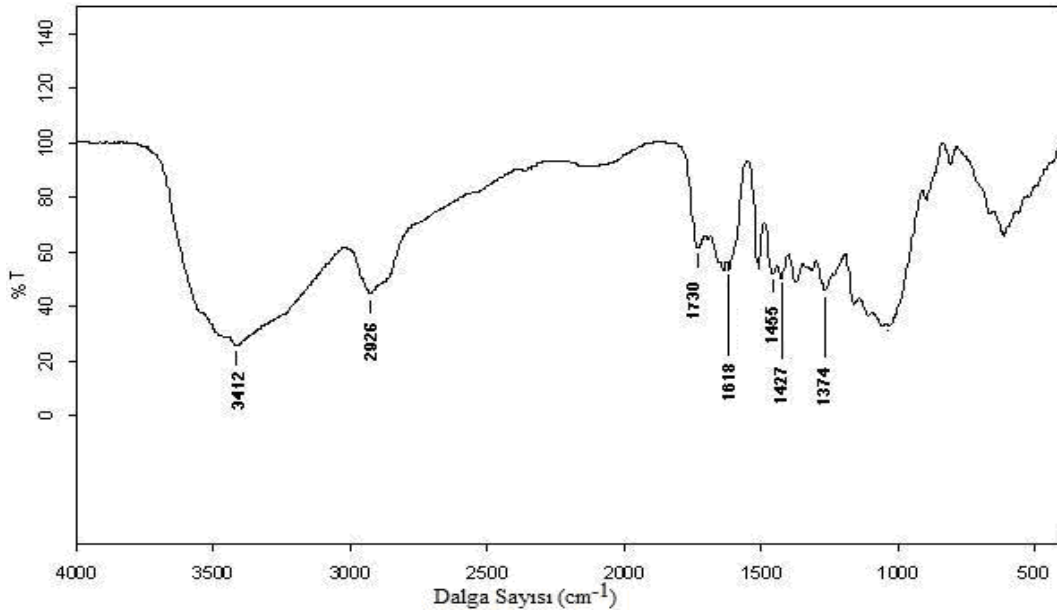
(c)

Şekil 9.1. Çam talaşının TGA eğrileri (a), TGA veDTG eğrileri (b), TGA, DTG ve DTA eğrileri (c)

Termogravimetrik analiz 10 °C/dak ısıtma hızında ve 20 mL/dak azot akış hızında, 21,9 mg hammadde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 9.1.'de görüldüğü gibi oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar kaydedilmiştir. 80-220 °C aralığında hammaddenin neminin uzaklaşması ile ilk ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu ağırlık kaybı Şekil 9.1.a'dan da görüldüğü gibi % 6,17'dir ve hammaddenin içerdiği nem miktarını göstermektedir. 220-650 °C aralığında ise piroliz prosesine bağlı olarak ikinci ağırlık kaybı gerçekleşmiştir ve daha sonra ciddi bir ağırlık kaybı oluşmamıştır. Toplam uçucu maddeden kaynaklanan ağırlık kaybı % 77,497'dir. Ağırlık kayıplarından sonra kalan kalıntı, kül ve sabit karbona karşılık gelmektedir. DTG verileri ilk ağırlık kaybını veren maksimum pikin 90,18 °C'de oluştuğunu, ikinci büyük ağırlık kaybının 220 °C'de başladığını 367,47 °C'de maksimum noktaya ulaştığını ve 390 °C'de sonlandığını göstermektedir. DTA incelendiğinde ise 367,47 °C'deki pikin, endotermik reaksiyonların oluşması ile hemiselüloz ve selülozun bozunmasını gösterdiği saptanmıştır.

9.3. Hammaddenin FT-IR analizi

Hammaddenin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinmek için FT-IR spektrumu alınmış ve Şekil 9.2'de verilmiştir. Şekil 9.2 lignoselülozik materyal olan çam talaşının kimyasal yapısının farklı fonksiyonel gruplardan oluştuğunu göstermektedir. 3412 cm⁻¹ civarındaki geniş ve yayvan band olan O-H gerilme titreşimleri hammaddenin nem içeriğini gösteren hidroksil grupları olarak yorumlanabilir. 2926 cm⁻¹'deki güçlü band C-H gerilme titreşimlerini belirtmekte ve alkanların varlığını göstermektedir. 1730 cm⁻¹'deki güçlü band C=O bağlarına ait olup, esterler, ketonlar, karboksilli asitler ve aldehytlerin varlığını göstermektedir. 1618 cm⁻¹ 'deki güçlü band alken yapısını göstermekte olup, C=C bağlarına ya da C=N bağlarına ait olabilir. 1455 ve 1427 cm⁻¹'deki bandlar ise aromatik halkaların varlığını gösteren C-H eğilme titreşimlerini göstermektedir. 1374 cm⁻¹'de ise O-H eğilme ve C-O esneme titreşimleri yer almakta olup, tersiyer alkollerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır.



Şekil 9.2. Çam talaşının FT-IR spektrumu

9.4. Katalizörsüz Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

Çam talaşının özellikleri belirlendikten sonra farklı koşullarda piroliz deneyleri yapılmıştır. Reaksiyon süresi, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, azot akış hızının ve parçacık boyutu gibi önemli parametrelerinin piroliz ürün dağılımına olan etkisi araştırılmıştır.

9.4.1. Reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisi

Reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisini görmek amacıyla, piroliz deneyleri 450 °C sıcaklıkta, 400 cm³/dak azot akış hızında, 300 °C/dak ısıtma hızında ve dört farklı reaksiyon süresinde (2,5, 5, 10 ve 15 dak) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 9.3 ve Şekil 9.3’de verilmiştir.

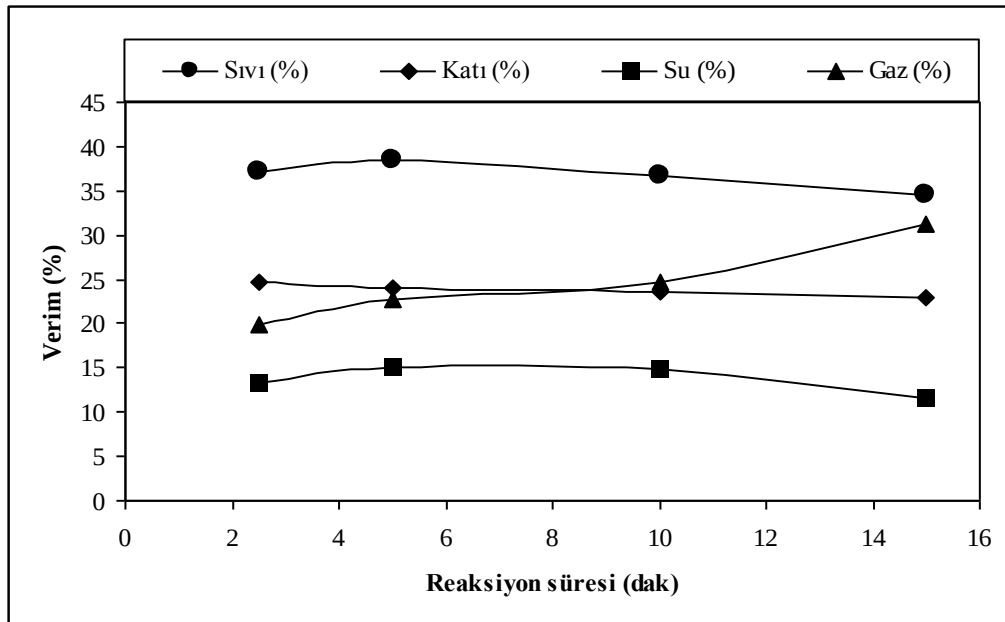
Çizelge 9.3’de görüldüğü gibi düşük reaksiyon sürelerinde yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 5 dakika reaksiyon süresinde % 38,38 ile ulaşılmıştır. Şekil 9.3’de görüldüğü gibi artan reaksiyon süresi ile gaz ürün veriminin yükseldiği, katı ürün veriminde ise belirgin bir

değişimin olmadığı saptanmıştır. Oluşan su miktarının ise zamanla azaldığı görülmektedir.

Çizelge 9.3. Reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisi

Isıtma hızı : 300 °C/dak		Azot akış hızı : 400cm ³ /dak		
Parçacık boyutu : Ortalama (0,752 mm)		Piroliz sıcaklığı : 450 °C		
Reaksiyon süresi (dak)	2,5	5	10	15
Sıvı ürün (%)	37,20	38,38	36,78	34,42
Katı ürün (%)	24,59	23,93	23,69	22,91
Oluşan su (%)	13,25	15,00	14,92	11,51
Gaz ürün (%)	19,87	22,69	24,61	31,16

Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, literatüre uygun sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Uzun ve arkadaşları, farklı reaksiyon sürelerinde (5, 10 ve 15 dak.) zeytin artıklarının hızlı pirolizini gerçekleştirmişler ve en yüksek sıvı ürün verimine 500 °C sıcaklıkta 5 dakika reaksiyon süresinde ulaşmışlardır (Uzun ve ark., 2007).



Şekil 9.3. Reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisi

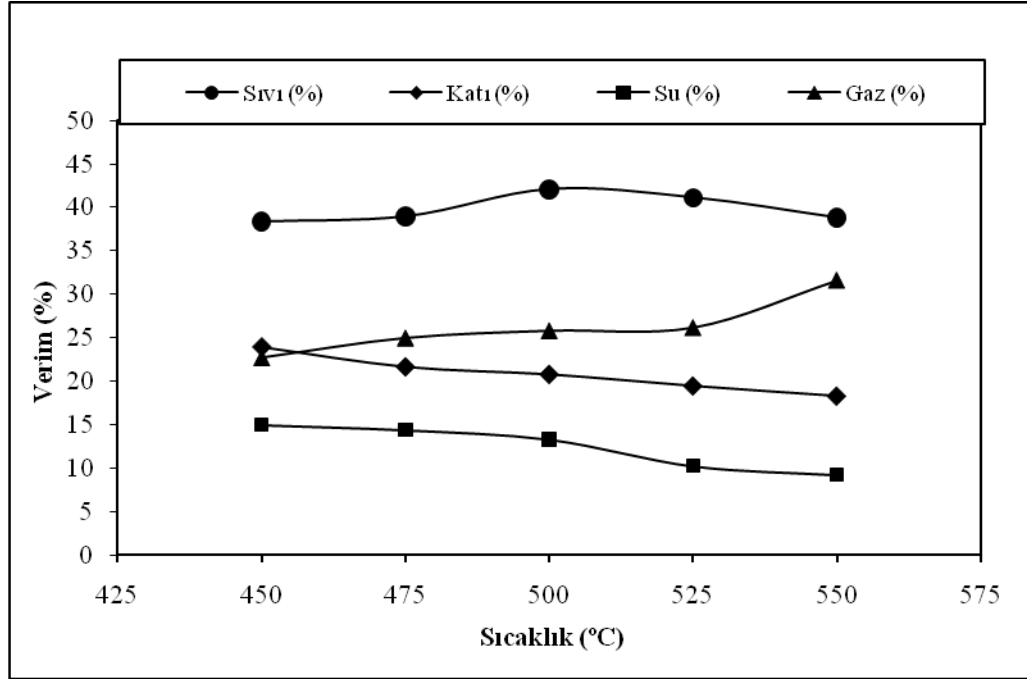
9.4.2. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi

Termokimyasal bir süreç olan pirolize etki eden en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır (Probstein ve Hicks, 1982). Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisini incelemek amacıyla, piroliz deneyleri 400 cm³/dak azot akış hızında, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve beş farklı piroliz sıcaklığında (450, 475, 500, 525 ve 550 °C) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 9.4 ve Şekil 9.4’de verilmiştir.

Çizelge 9.4. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi

Isıtma hızı : 300 °C/dak Parçacık boyutu : Ortalama (0,752 mm)			Azot akış hızı : 400 cm ³ /dak Reaksiyon süresi : 5 dak		
Sıcaklık (°C)	450	475	500	525	550
Sıvı ürün (%)	38,38	38,98	42,09	41,13	38,84
Katı ürün (%)	23,93	21,64	20,77	19,44	18,27
Oluşan su (%)	15,00	14,41	11,33	10,25	9,23
Gaz ürün (%)	22,69	24,97	25,81	29,18	33,66

Çizelge 9.4’de görüldüğü gibi en yüksek sıvı ürün verimine 500 °C sıcaklıkta % 42,09 değeri ile ulaşılmıştır. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde 500 °C’ye kadar artan sıcaklık ile birlikte sıvı ürün verimlerinde bir artış, bu sıcaklıktan sonra ise sıvı ürün verimlerinde bir azalış gözlenmiştir. Şekil 9.4’den de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte katı ürün verimlerinde keskin bir azalma, gaz ürün verimlerinde ise yükselme saptanmıştır. 450 °C’de % 23,93 olan katı ürün verimi, 550 °C’de % 18,27’ye düşmüştür. Bununla beraber 450 °C’de % 22,69 olan gaz ürün veriminin, 550 °C’de % 33,66’ya kadar yükseldiği görülmüştür. Oluşan su miktarı ise sıcaklık artışı ile azalmıştır.



Şekil 9.4. Sıcaklığın ürün dağılımına olan etkisi

Elde edilen sonuçlar diğer çalışmalardan elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Örneğin, Zheng ve arkadaşları, pirinç kabukları, talaş ve bunların karışımlarının birlikte pirolizine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Çalışılan tüm hammaddelerde artan sıcaklık ile sıvı ürün verimlerinin önce arttığı, sonra azaldığını gözlemlemişlerdir. Pirinç kabuğu, talaş ve karışımları için maksimum sıvı ürün verimleri sırasıyla % 56 (465 °C), % 61 (490 °C) ve % 60 (475 °C) olarak bulunmuştur (Zheng ve ark., 2006).

Heo ve arkadaşları ise katı ürün veriminin 400 °C’de % 35,8’den 550 °C’de % 21,3’e düştüğünü, sıvı ürün veriminin 450 °C’de % 58,1 değeriyle maksimuma ulaştığını, artan sıcaklıklarda ise sıvı veriminin azaldığını bulmuşlardır (Heo ve ark., 2010).

Bu sonuçlar, artan sıcaklıkla beraber yüksek molekül ağırlıklı pirolitik sıvı bileşenlerinin parçalanması ile gaz ürün veriminin artmasından kaynaklanmaktadır. Artan sıcaklık ile katı ürün verimindeki azalma ise yüksek sıcaklıklarda ikincil bozunma reaksiyonlarının gerçekleşmesi ile açıklanabilir (Sınağ ve ark., 2010).

9.4.3. Isıtma hızının ürün dağılımına olan etkisi

Isıtma süresinin uzunluğu, yoğunluğu ve hızı piroliz reaksiyonlarını, bu reaksiyonların sırasını ve son ürünlerin bileşimini etkilemektedir (Sadaka, 2009). Bu bölümde ısıtma hızının ürün dağılımına olan etkisini incelemek için piroliz deneyleri 500 °C sıcaklıkta, 400 cm³/dak azot akış hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı ısıtma hızlarında (100, 300, 500 ve 700 °C/dak) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 9.5 ve Şekil 9.5’de verilmiştir.

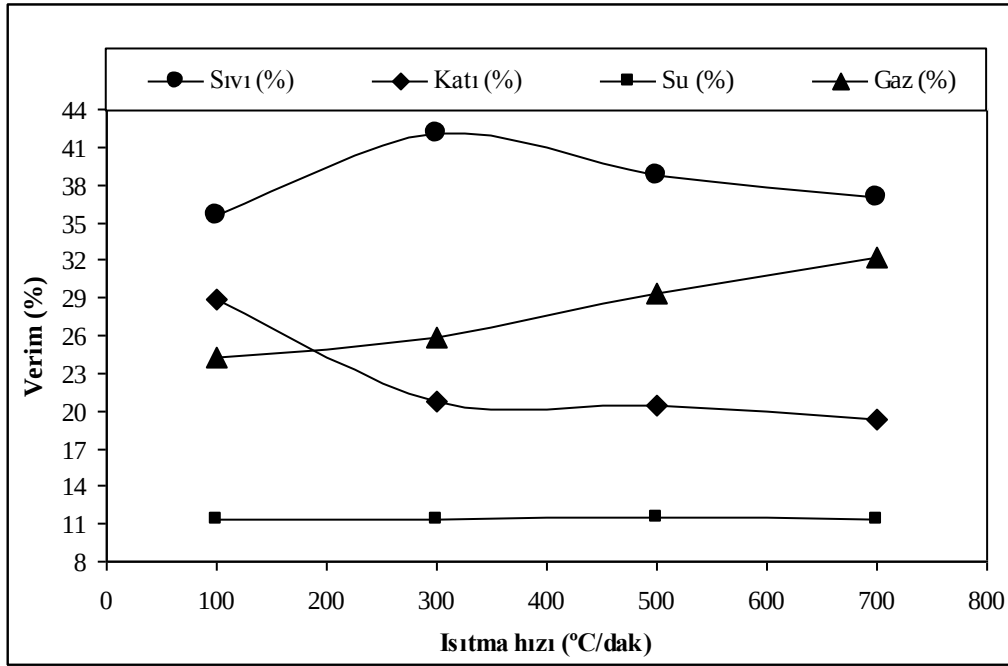
Çizelge 9.5. Isıtma hızının ürün dağılımına olan etkisi

Piroliz sıcaklığı : 500 °C Parçacık boyutu : Ortalama (0,752 mm)		Azot akış hızı : 400 cm ³ /dak Reaksiyon süresi : 5 dak		
Isıtma hızı (°C/dak)	100	300	500	700
Sıvı ürün (%)	35,54	42,09	38,72	37,04
Katı ürün (%)	28,92	20,77	20,47	19,37
Oluşan su (%)	11,33	11,33	11,48	11,41
Gaz ürün (%)	24,21	25,81	29,33	32,18

Çizelge 9.5’de görüldüğü gibi ısıtma hızının 100 °C/dak’dan 300 °C/dak’ya artırılması ile sıvı ürün verimleri en yüksek değerine ulaşmıştır. Isıtma hızının daha da artırılması ise sıvı ürün verimlerinin bir miktar azalmasına neden olmuştur. En yüksek sıvı ürün verimine 300 °C/dak’da % 42,09 değeri ile ulaşılmıştır. Şekil 9.5 incelendiğinde de yüksek ısıtma hızlarında (>300 °C/dak) sıvı ve katı ürün verimleri azalırken, gaz ürün verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Oluşan suda ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde; Tsai ve arkadaşları, pirinç kabuğunun 0,50 mm’den küçük parçacık boyutunda, 500 °C piroliz sıcaklığında, 1 dak. reaksiyon süresinde, 1000 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızında farklı ısıtma hızlarında (100,200,300,400 ve 500 °C/dak) hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. 200 °C/dak ısıtma hızında maksimum sıvı ürün verimine ulaşmışlar, daha yüksek ısıtma hızlarında ise verimin azaldığını bulmuşlardır (Tsai ve ark., 2007).

Demiral ve Ayan yaptıkları çalışmada ise, üzüm küspesinin 550 °C sıcaklıkta ve 10 °C/dak ısıtma hızındaki pirolizinde sıvı ürün verimi % 22,97 iken, ısıtma hızının 50 °C/dak'ya artırılması ile ise sıvı ürün veriminin % 25,43'e yükseldiğini bulmuşlardır. Sonuç olarak aynı piroliz sıcaklığında, ısıtma hızı artırıldığında sıvı ürün verimlerinde belirgin bir artış olduğu saptanmıştır (Demiral ve Ayan, 2011).



Şekil 9.5. Isıtma hızının ürün dağılımına etkisi

9.4.4. Azot akış hızının ürün dağılımına olan etkisi

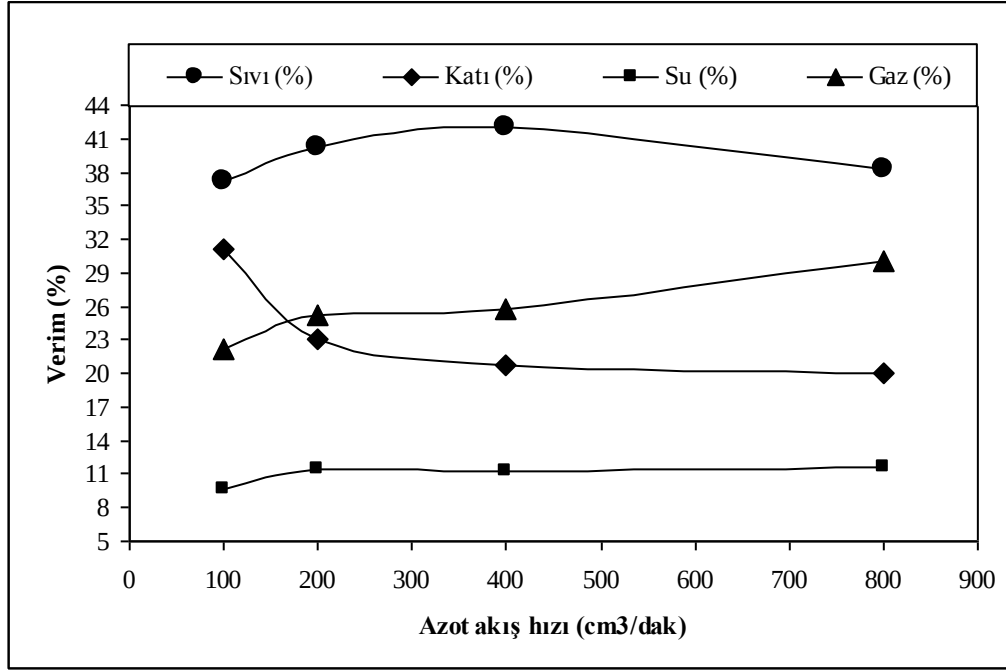
Sürükleyici gaz (N_2 , Ar vb. gibi inert gazlar), oluşan piroliz buharlarını sıcak ortamdan sürükleyerek, ikincil reaksiyonların oluşumuna (ısı parçalanma, polimerizasyon, yoğunlaşma) izin vermediğinden, sıvı ürün veriminde artışa neden olmaktadır (Encinar ve ark., 2000). Deneysel çalışmanın bu bölümünde azot akış hızının ürün dağılımına olan etkisini görmek amacıyla yapılan piroliz deneyleri, 500 °C sıcaklıkta, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı azot akış hızlarında (100, 200, 400 ve 800 cm^3/dak) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 9.6 ve Şekil 9.6'da verilmiştir.

Çizelge 9.6. Azot akış hızının ürün dağılımına etkisi

Piroliz sıcaklığı : 500 °C		Isıtma hızı : 300 °C /dak		
Parçacık boyutu : Ortalama (0,752 mm)		Reaksiyon süresi : 5 dak		
Azot akış hızı (cm³/dak)	100	200	400	800
Sıvı ürün (%)	37,14	40,24	42,09	38,24
Katı ürün (%)	31,15	23,11	20,77	20,07
Oluşan su (%)	9,57	11,41	11,33	11,70
Gaz ürün (%)	22,14	25,24	25,81	29,99

Şekil 9.6 incelendiğinde, azot akış hızının yükselmesi ile katı ürün verimlerinin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Katı ürün verimi 100 cm³/dak'da % 31,15 iken; 800 cm³/dak'da ise % 20,07'ye düştüğü saptanmıştır. Çizelge 9.6' dan da görüldüğü gibi en yüksek sıvı ürün verimine 400 cm³/dak'da % 42,09 değeriyle ulaşılmıştır. Ancak sürükleyici gaz akış hızı daha da arttırıldığında, beklenildiği gibi sıvı ürün verimleri yükselmemiştir. Bu durum ise tümüyle deneysel koşullardan kaynaklanmaktadır. Reaktörün çıkışına bağlanan tuzaklarda bulunan buz yeterli yoğunlaşma sağlayamadığı düşünülmektedir. Çünkü sürükleyici gaz ortamında yapılan biyokütlenin pirolizinde oluşan buhar çok çabuk yoğunlaşmamaktadır. Yoğunlaşmayı sağlamak için soğutma kuru buz ile yapılmaktadır (Beaumont,1984). Sürükleyici gaz, piroliz reaksiyonları esnasında oluşan uçucu bileşiklerin piroliz ortamındaki alıkonma zamanlarını etkileyerek, katı oluşumu (charlaşma), polimerizasyon ve kondenzasyon gibi ikincil reaksiyonların oluşumunu azaltmaktadır (Encinar ve ark., 2000). Şekil 9.6'da görüldüğü gibi, azot akış hızı arttırıldığında katı ürün verimleri azalırken, gaz ürün verimleri artmaktadır.

Pütün ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, dört farklı azot akış hızının (50, 100, 200 ve 400 mL/dak) piroliz ürün verimlerine olan etkisini araştırmışlar ve maksimum sıvı ürün verimine 200 mL/dak azot akışında ulaşmışlardır (Pütün ve ark., 2004).



Şekil 9.6. Azot akış hızının ürün dağılımına olan etkisi

9.4.5. Parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisi

Piroliz ürün dağılımını etkileyen diğer bir parametre ise hammaddenin parçacık boyutudur. Bu bölümde parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisini incelemek amacıyla, piroliz deneyleri 500 °C sıcaklıkta, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 400 cm³/dak azot akış hızında ve beş farklı parçacık boyutunda (1,8>Dp>1,25 mm - 1,25>Dp>0,85 mm - 0,85>Dp>0,6 mm - 0,6>Dp>0,425 mm ve 0,425>Dp>0,224 mm) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 9.7 ve Şekil 9.7’de verilmiştir.

Şekil 9.7.’de parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisi görülmektedir. Genellikle, küçük parçacık boyutunun yüksek sıvı ürün verimine neden olduğu bilinmektedir (Encinar ve ark., 2000). Ancak Şekil 9.7’de de görüldüğü gibi maksimum sıvı ürün verimi için en uygun parçacık boyutu aralığı 0,85>Dp>0,6 mm’dir. Bu parçacık boyutu aralığında % 42,09 sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Artan parçacık boyutunun ise sıvı ürün verimlerini azalttığı saptanmıştır. Bunun nedeni olarak büyük parçacıkların çok daha yavaş ısınıp, örneğin ortalama sıcaklığını düşürmesi ve hızlı piroliz sürecinin

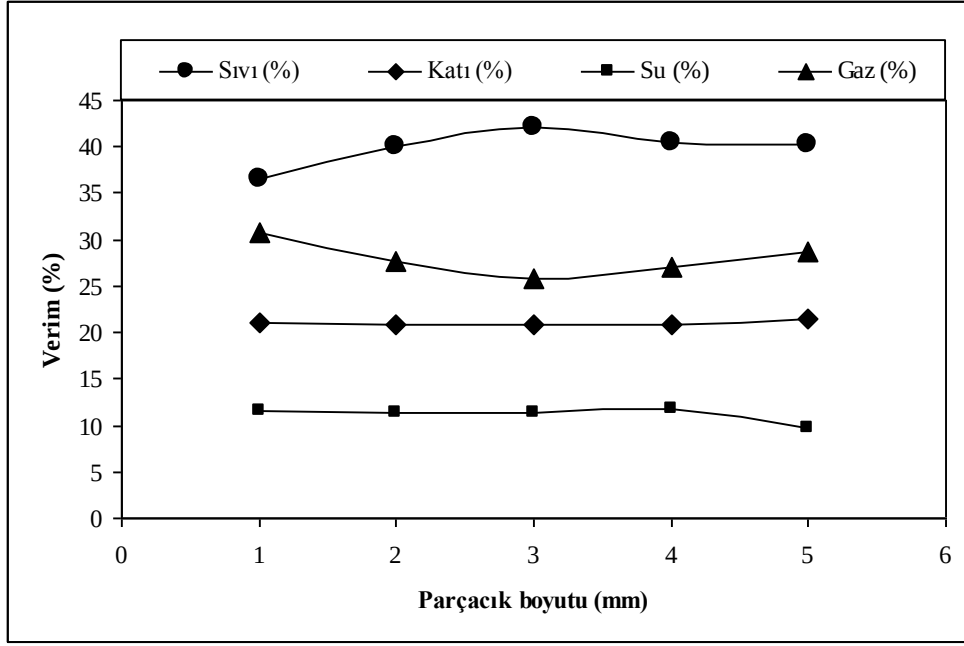
tamamlanamayarak uçucu ürün oluşumunu azaltması gösterilebilir. Parçacık boyutu $1,8 > D_p > 1,25$ mm aralığında olduğunda yetersiz ısı transferine bağlı olarak sıvı ürün verimi % 36,50 değerine düşmüştür. Parçacık boyutu 0,6 mm'nin altında olduğunda da sıvı ürün verimlerinde yine azalma görülmüştür. Bu durum ise küçük parçacıkların aşırı ısınması ile yoğunlaşabilen piroliz buharlarının gaz dönüşerek; sıvı ürün verimini azaltması ve gaz ürün verimini arttırmasından kaynaklanabilir (Islam ve ark., 1999).

Çizelge 9.7. Parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisi

Isıtma hızı : 300 °C/dak Reaksiyon süresi : 5 dak			Azot akış hızı : 400 cm ³ /dak Piroliz sıcaklığı : 500 °C		
Parçacık boyutu (mm)	PB1	PB2	PB3	PB4	PB5
Sıvı ürün (%)	36,50	40,13	42,09	40,44	40,17
Katı ürün (%)	21,13	20,89	20,77	20,89	21,57
Oluşan su (%)	11,56	11,41	11,33	11,70	9,67
Gaz ürün (%)	30,81	27,57	25,81	26,97	28,59

PB1: $1,8 > D_p > 1,25$ mm; PB2: $1,25 > D_p > 0,85$ mm; PB3: $0,85 > D_p > 0,6$ mm;
PB4: $0,6 > D_p > 0,425$ mm; PB5: $0,425 > D_p > 0,224$ mm

Shen ve arkadaşları, parçacık boyutunun (0,18-5,6 mm), odunsu biyokütlenin bir akışkan yatak reaktörde 500 °C'deki pirolizine olan etkisini araştırmışlardır. Parçacık boyutunun 5,6 mm'den 1,5 mm'ye düşürülmesinin piroliz ürünlerinde hiçbir değişikliğe neden olmadığını, ancak parçacık boyutunun 1,5 mm'den 0,3 mm'ye düşürülmesinin sıvı ürün veriminde belirgin bir artışa, gaz ve katı üründe ise azalışa neden olduğunu gözlemlemişlerdir (Shen ve ark., 2009).



Şekil 9.7. Parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisi

Parçacık boyutu; 1: $1,8 > D_p > 1,25$ mm; 2: $1,25 > D_p > 0,85$ mm; 3: $0,85 > D_p > 0,6$ mm;
4: $0,6 < D_p < 0,425$ mm; 5: $0,425 < D_p < 0,224$ mm

9.5. Elde Edilen Sıvı ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

Katalizörsüz olarak, optimum koşullarda yapılan piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ve katı ürünün elementel ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Ayrıca sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

9.5.1. Sıvı ürünün ve katı ürünün elementel analiz sonuçları

Biyokütlenin ısı değeri, kimyasal bağlarında bulunan enerji miktarı ile ölçülmekte ve bu enerji yanma ile ısıya çevrilmektedir. Isıl değer, bir yakıtın sahip olduğu enerji miktarını gösteren en önemli özelliktir. Bir biyokütle enerji sisteminin tasarımı ve kontrolü, büyük ölçüde kullanılacak biyoyakıtın ısıl değerine bağlıdır (Erol ve ark., 2010). Bu nedenle seçilen biyokütleden elde edilen sıvı ve katı ürünlere elementel analiz uygulanmıştır. Çam talaşının optimum koşullardaki pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün (biyoyakıt) ve katı ürünün

(char) elementel analiz sonuçları ve hesaplanan ısı değerleri Çizelge 9.8’de verilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak bir karşılaştırma yapıldığında, sıvı ürünün ısı değeri ve H/C oranının hammadde (Çizelge 9.2) ve katı üründen daha yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 9.8’de görüldüğü gibi elde edilen sıvı ürünün ısı değeri (29,42 MJ/kg) ve H/C oranı (1,52) ham petrol ürünlerine oldukça yakın olduğu bulunmuştur. Katı ürünün elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise büyük miktarlarda oksijen içerdiği görülmektedir. Katı ürünün hidrojen/karbon (H/C) ve oksijen/karbon (O/C) oranları sırasıyla 0,71 ve 0,52’dir. Katı ürünün ısı değeri ise 16,71 MJ/kg olarak bulunmuştur. Bu ısı değeri linyitin ısı değerine (~17 MJ/kg) oldukça yakındır (Uzun ve ark., 2007).

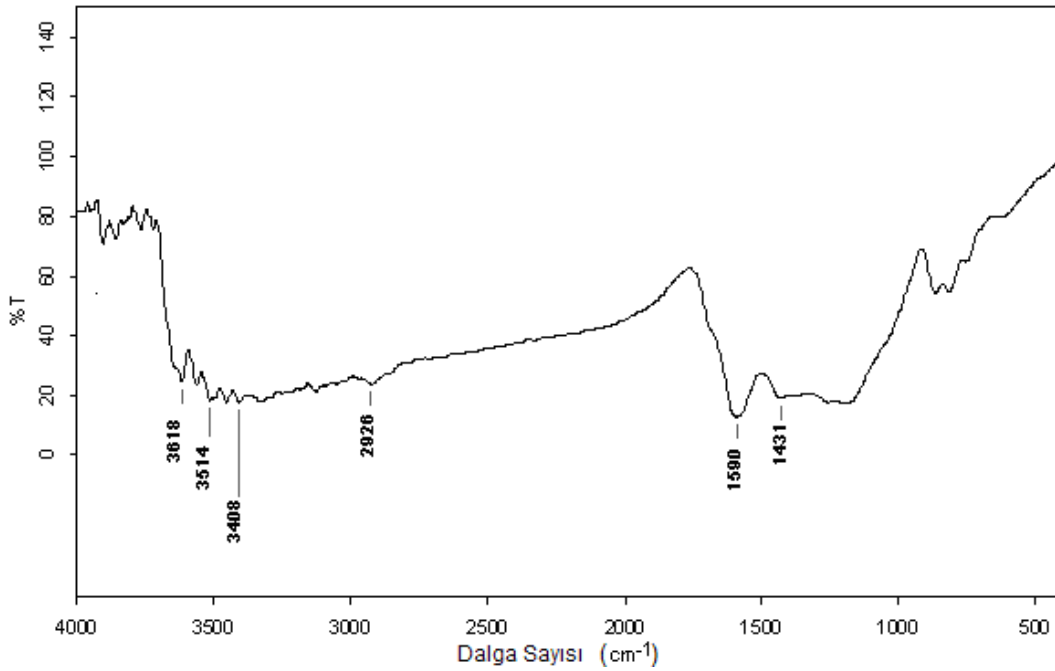
Çizelge 9.8. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve katı ürünün elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri

Bileşen	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)
C	65,20	56,04
H	8,25	3,34
N	1,36	1,43
O*	25,19	39,19
H/C	1,52	0,71
O/C	0,30	0,52
Molar gösterim	$CH_{1,52}N_{0,016}O_{0,30}$	$CH_{0,71}N_{0,022}O_{0,52}$
Isıl değer (MJ/kg)	29,42	16,71

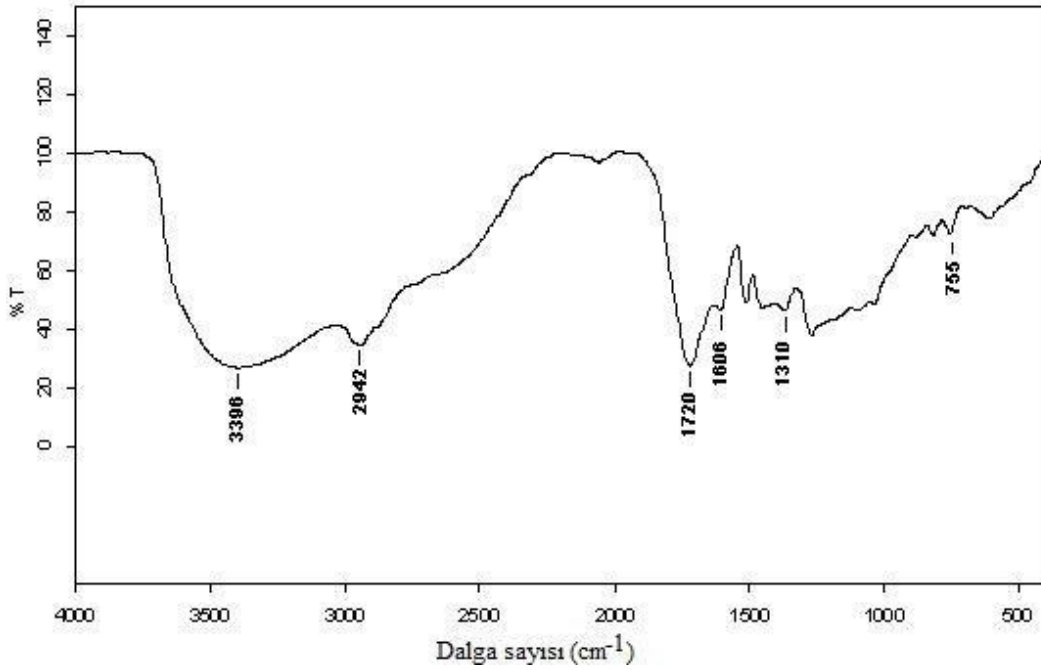
9.5.2. Sıvı ürünün ve katı ürünün FT-IR spektrumları

Biyokütle karbon, hidrojen, oksijen içeren; selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan kompleks bir yapıdır (Chen ve ark., 2010). Katı ürünün infrared spektrumu Şekil 9.9’da verilmiştir. Spektrumda 3618 ve 3408 cm^{-1} arasında O-H esneme titreşimleri görülmektedir. 3514 ve 3408 cm^{-1} ’de görülen N-H esneme titreşimleri aminlerin varlığını, 2926 cm^{-1} ’de görülen C-H esnemesi alkanların varlığını, 1590 cm^{-1} ’de görülen C=C bağları aromatik halkaların varlığını, 1431 cm^{-1} ’de görülen C-H eğilme titreşimleri alkan (-CH₃) varlığını göstermektedir. Ayrıca 895-790 cm^{-1} aralığında görülen C-H eğilme titreşimleri disüstitüye ve trisüstitüye alkenlerin varlığını işaret etmektedir.

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, birçok farklı yapıdaki organik bileşikler içermektedirler. Şekil 9.10'da görüldüğü gibi FT-IR spektrumu sıvı ürünün sahip olduğu fonksiyonel grupları göstermektedir. Sıvı ürünün 3600-3200 cm^{-1} arasındaki O-H gerilme titreşimleri fenollerin ve alkollerin varlığını göstermektedir. 2970-2850 cm^{-1} arasında görülen C-H gerilim titreşimleri ise alifatik hidrojenlerin (alkanların) varlığını göstermektedir. 1760-1690 cm^{-1} arasında yer alan gerilme titreşimleri C=O bağlarına aittir ve aldehitler, ketonlar, esterler ve karboksilli asitlerin varlığını kanıtlamaktadır. 1470-1340 cm^{-1} arasındaki C-H titreşimleri ise aromatik halkaların varlığını göstermektedir. 1310 cm^{-1} 'de görülen pik, O-H eğilme ve C-O esneme titreşimlerine aittir ve birincil, ikincil, tersiyer alkollerin ve fenollerin varlığına işaret eder. 900-700 cm^{-1} aralığında görülen C-H eğilme titreşimleri ise aromatik yapının (alkenler) varlığını göstermektedir.



Şekil 9.9. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 9.10. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu

9.5.3. Sıvı ürünün ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR spektrumu, kompleks bileşiklerden oluşan karışımda bulunan farklı tip hidrojenlerin belirlenebilmesi için birkaç değişik kimyasal kayma bölgesine ayrılmıştır. Elde edilen sıvı ürüne ait yapısal özellikleri gösteren ^1H -NMR band bölgeleri Çizelge 9.9 'da verilmiştir.

^1H -NMR spektrumu, kimyasal kaymalar ve spesifik proton tipleri baz alınarak aromatik, olefinik ve alifatik olarak üç bölgeye ayrılabilir. olefinik ve alifatik rezonanslar sırasıyla 9,0–6,0 ppm, 6,0–4,0 ppm ve 3,0–0,5 ppm kimyasal kayma bölgelerinden oluşurlar (Uzun ve ark., 2007). Aromatik ^1H -NMR sonuçları incelendiğinde, çam talaşının pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün aromatikliğinin % 10 civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca sıvı ürünün büyük miktarlarda alifatik (% 50) ve fenolik (% 26) bileşikler içerdiği de saptanmıştır.

Çizelge 9.9. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Sıvı ürün (%)
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH_3 ve parafinik CH_3	1,0-0,5	---
Aromatik halkaya β konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	1,5-1,0	10,44
Naftenlere bağlı CH_2 ve CH	2,0-1,5	---
Aromatik halkaya α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	3,0-2,0	38,08
TOPLAM ALİFATİKLER	3,0-0,5	48,52
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	14,81
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	25,81
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	10,86

9.5.4. Sıvı ürünün GC-MS sonuçları

Biyokütle pirolizinin sıvı ürünü, yüzlerce farklı organik bileşik içeren kompleks bir karışımdır. İki farklı fazdan oluşur. Sulu faz, düşük molekül ağırlıklı oksijenlenmiş organik bileşikler (asetik asit, metanol, aseton gibi) içerirken, susuz faz organik bileşikler (alifatik alkoller, karboniller, asitler, fenoller, krezoller, benzendioller, gayakoller ve alkilenmiş türevleri gibi), tek halkalı aromatik bileşikler olan hidrokarbonlar (benzen, toluen, inden ve alkilenmiş türevleri gibi), ve çok halkalı (polisiklik) aromatik hidrokarbonlar (PAH) (naftalin, flüor, fenantren ve alkilenmiş türevleri gibi) içermektedir (Nilsen ve ark., 2007). Ürünlerin tanımlanması ve ayrılması için, optimum koşullarda elde edilen sıvı ürüne gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) uygulanmıştır. GC-MS sonuçları WILEY spektrumu kütüphanesi ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Şekil 9.11’de, GC-MS toplam iyon kromatogramında görülen pikler verilmiştir ve Çizelge 9.10’da piroliz sıvısının içerisindeki bileşikler fenoller, alkoller, asitler,

ketonlar, aldehitler ve çok halkalı aromatik bileşikler olarak gruplandırılmıştır. Çizelge 9.10 incelendiğinde piroliz sıvısının kimyasal yapısında en çok fenoller (% 45,51) ve ketonlar (% 16,98) olduğu görülmektedir. Bu bileşikler içerisinde ise en baskın grupların 2-metoksi-4-metil-fenol ve 2-hidroksi-2siklopenten-1-on olduğu saptanmıştır.

Çizelge 9.10. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri

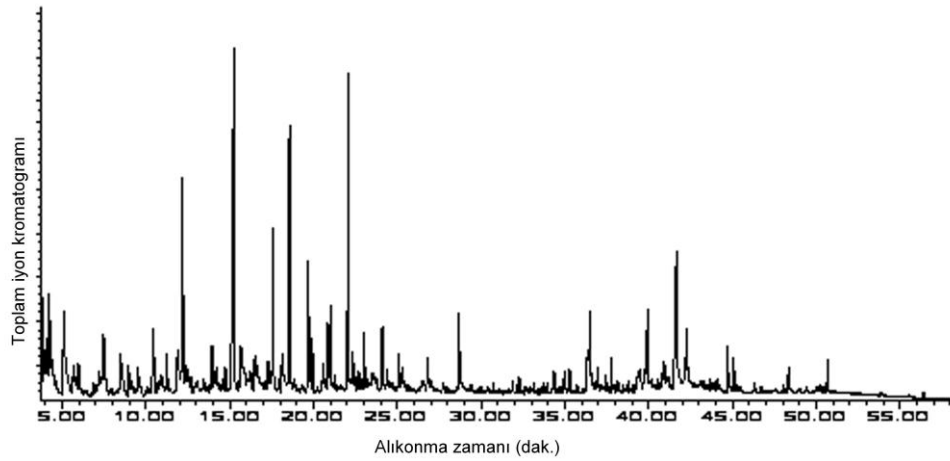
Bileşik	Alıkonma zamanı (dak)	% Alan
Fenol, 2-metil-	11,223	1,00
Fenol, 4-metil-	11,881	1,95
Fenol, 2-metoksi-	12,173	5,39
Fenol, 2,4-dimetil-	13,936	1,05
2-metoksi-4-metil- fenol	14,742 / 15,235	13,30
Fenol, 4-etil-3-metil-	16,482	0,54
Fenol, 4-etil-2-metoksi-	17,581	3,40
2-Metoksi-4-vinilfenol	18,559	6,21
Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-	19,686	2,51
Fenol, 2-metoksi-4-propil-	19,927 / 22,347	1,57
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	20,991 / 22,078	8,04
Fenol, 2-[2-(4-metoksifenil)etenil]-, (E)-	39,353	0,14
Fenol, 4,4'-[(tetrahidro-3,4-furandil)bis(metilen)]bis[2-metoksi-, (3R-trans)-	48,348	0,41
Hekzanol-5-D2	4,048	0,70
1,2-Benzendiol	15,658	1,29
1,2-Benzendiol, 3-metil-	17,272	0,81
1,2-Benzendiol,4-metil-	18,118	1,96
2,6-Dietenil-1,4-benzendiol	19,789	0,71
Asetik asit, metil ester	3,848	1,88
Propanoik asit, 2-oxo-, metil ester	4,225	1,66
Benzenasetik asit, 4-hidroksi-3-metoksi-	26,799	1,01
Linoleik asit	36,389	1,10

Çizelge 9.10. (Devam) Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri

Bileşik	Alıkonma zamanı (dak)	% Alan
Oleik asit	36,497	1,57
Benzenasetik asit, 4-hidroksi-3-metoksi-, metil ester	39,725	0,45
Dehidroabietik asit	39,948 /41,659	7,80
Abietik asit	40,858	0,53
Rosin asitler	40,955	0,38
2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	5,965	0,71
2(5H)-Furanon	7,184	1,29
2-Hidroksi-2siklopenten-1-on	7,447	3,46
2-Metiliminoperhidro-1,3-oxazin (1SR,3RS,4RS)-3-exo-Metoksi-7-oxabisiklo[2.2.1]heptan-2-on	9,484	0,54
2-siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	10,445	2,26
1-(2,4-Dimetil-furan-3-yl)-ethanon	20,556	0,79
Ethanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	23,022	1,25
1-(3-Etoksifenil)-2-propanon	24,390	0,66
propan 3-metoksi-4-hidroksifenon	25,277	0,32
4-Hidroksi-2-1-metilbisiklo[5.3.0]dec-6-ene-2,5-dion	28,681	2,37
5,8-Dihidroksi-3-metil-1,2-dihidro -9,10-antraquinon	34,363	0,37
3,4-Dihidro-3-metil-1-fenilquinolin-2(1H)-on	35,021	0,42
Azasiklotridekan-2-on, 1-(3-aminopropil)-	35,284	0,49
1-Hidroksi-6-(3-isopropenil-sikloprop-1-enil)-6-metil-heptan-2-on	39,868	1,46

Çizelge 9.10. (Devam) Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri

Bileşik	Altkonma zamanı (dak)	% Alan
4H-1-Benzopiran-4-on, 2-(3,4-dimetoksifenil)-7-hidroksi-	45,086	0,59
2-Furankarboksaldehit	5,061/5,095	4,33
1H-Imidazol-2karboksaldehit, 1-metil-	8,946	0,80
2-Furankarboksaldehit, 5-(hidroksimetil)-	16,602	1,12
Benzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksi (Vanillin)	20,854	1,68
1-Fenantrenkarboksaldehit	36,995	0,39
3-tert-Butilamino akrilonitril 2-Butanamin, hidroklorit	12,402	0,77
2-Amino-4-metil-oxazol	14,187	1,12
5-(Asetilaminometil)-4-amino-2-metilpirimidin	25,099	0,81
Fenantren, 1-metil-7-(1-metiletil)-	37,791	0,54
1,4-Dihidro-9-isopropilidene-5,6,7,8-tetrametoksi-1,4-methanonaftelen	42,265	1,01
Estra-1,3,5(10)-triene-3,17-diol 17.beta.)-	44,731	0,79
7-metil-6,8,9-trifenilbenzosiklo-okten	50,682	0,78



Şekil 9.11. Çam talaşının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

9.6. Katalizörlü Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

Katalitik piroliz deneyleri, hammaddenin içerisine ağırlıkça % 10 oranında çeşitli sentetik zeolit katalizörler (ZSM-5, H-Y ve MCM-41) karıştırılarak, dört farklı sıcaklıkta (400, 450, 500 ve 550 °C) gerçekleştirilmiştir. Katalizör cinsinin ve sıcaklığının ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır.

9.6.1. ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinin sonuçları

Çalışmanın bu aşamasında katalik piroliz deneyleri; hammaddenin içerisine ağırlıkça % 10 oranında ZSM-5 sentetik zeolit katalizörü karıştırılarak, 400 cm³/dak azot akış hızında, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 450, 500 ve 550 °C) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 9.11 ve Şekil 9.12’de verilmiştir.

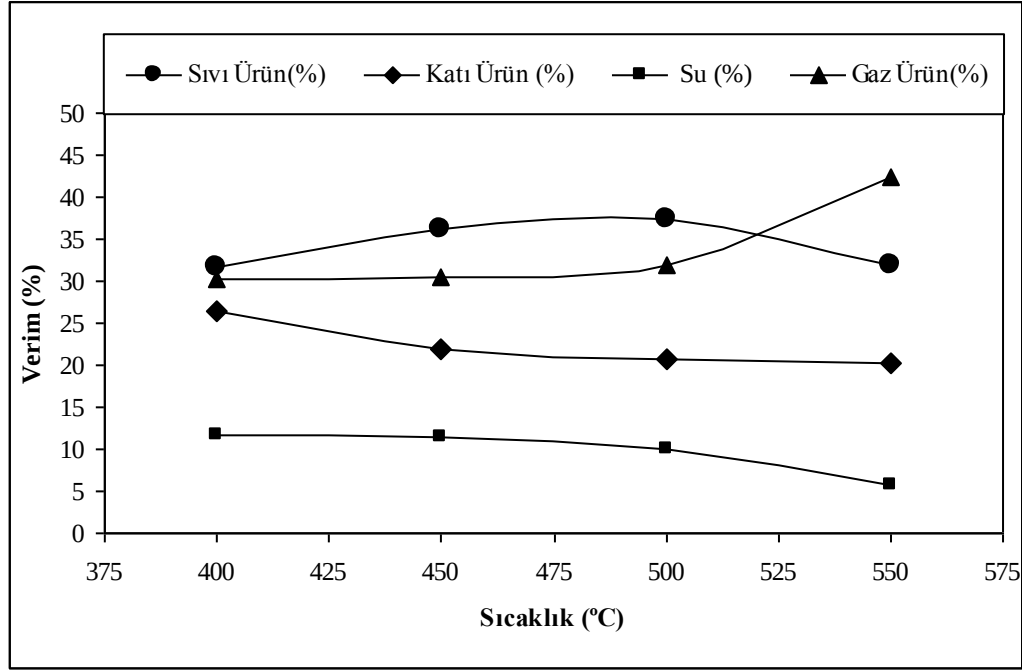
Sıvı ürün verimleri incelendiğinde 500 °C’ye kadar artan sıcaklık ile birlikte sıvı ürün verimlerinde bir artış, bu sıcaklıktan sonra ise sıvı ürün verimlerinde bir azalış gözlenmiştir. Çizelge 9.8’de görüldüğü gibi en yüksek sıvı ürün verimine 500 °C sıcaklıkta % 37,48 değeri ile ulaşılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı ürün verimi azalırken, gaz ürün verimi artmıştır. Pütün ve

arkadaşları da yaptıkları çalışmada bu durumun nedenini maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda gazlaşma reaksiyonlarının gerçekleşmesi olarak göstermişlerdir ve yüksek sıcaklıkların gaz ürün üretimi için uygun olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Pütün ve ark., 2006). Şekil 9.7’ den de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte katı ürün verimlerinde azalma gözlenirken, gaz ürün verimlerinde de sürekli bir artış gözlenmektedir. Sıcaklıkla birlikte hem gazlaşma hem de katalitik etki sonucunda, katalitik pirolizden elde edilen gaz ürün verimlerinin, katalizörsüz yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara (Çizelge 9.4) göre oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte oluşan su miktarında azalma saptanmıştır.

Çizelge 9.11. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi (ZSM-5)

Isıtma hızı : 300 °C/dak		Azot akış hızı : 400 cm³/dak		
Parçacık boyutu : Ortalama (0,752 mm)		Reaksiyon süresi : 5 dak		
Katalizör cinsi : ZSM-5		Katalizör oranı : % 10		
Sıcaklık (°C)	400	450	500	550
Sıvı ürün (%)	31,71	36,29	37,48	31,87
Katı ürün (%)	26,49	21,92	20,68	20,13
Oluşan su (%)	11,56	11,41	9,93	5,63
Gaz ürün (%)	30,24	30,38	31,91	42,37

Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, katalizör kullanımının gaz ürün verimini arttırdığı kaydedilmiştir. Örneğin, Williams ve Horne, çam talaşının katalitik pirolizini ZSM-5 katalizörü kullanılarak, dört farklı katalizör sıcaklığında (400, 450, 500 ve 550 °C) gerçekleştirmişlerdir. Gaz ürün veriminin 400 °C’de % 20,2 iken, 550 °C’de % 38,7 ‘e yükseldiğini gözlemişler ve artan sıcaklık ile gaz ürün verimlerinin sürekli arttığını saptamışlardır (Williams ve Horne, 1994).



Şekil 9.12. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine olan etkisi (ZSM-5)

Pütün ve arkadaşları, zeytin artıklarının ZSM-5 katalizörü ile iki basamaklı bir reaktör sisteminde pirolizini gerçekleştirmişler ve katalizör yatak sıcaklığının piroliz ürün verimlerine olan etkisini araştırmışlardır. 350, 400, 450 ve 500 °C sıcaklıklarda çalışmışlar ve maksimum sıvı ürün verimine 400 °C’de % 20,72 değeriyle ulaşmışlardır. Sıcaklığın 400 °C’den 500 °C’ye arttırılması ile sıvı ürün veriminin azaldığını saptamışlardır. Bunun nedenini, katalizör ve yüksek sıcaklık etkisiyle piroliz buharlarının parçalanarak, sıvılaştırılamayan gaz ürünlere dönüşmesi olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada, katalizör yatak sıcaklığının arttırılmasıyla gaz ürün verimlerinin belirgin bir şekilde arttığı bulunmuş ve maksimum gaz ürün verimine % 39,23 ile 500 °C’de ulaşmışlardır. 500 °C’de katalizörsüz piroliz deneyleri sonucu elde edilen gaz ürün verimini % 19,09 olarak bulmuşlar ve katalizör kullanımının, gaz ürün veriminde keskin bir yükselmeye neden olduğunu saptamışlardır (Pütün ve ark., 2009).

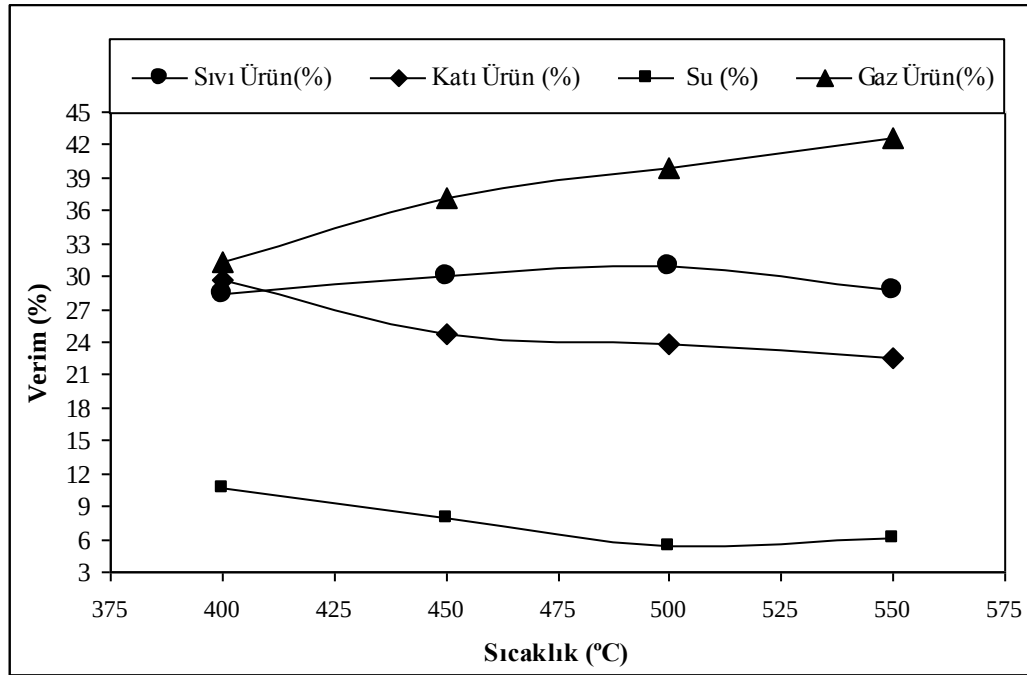
9.6.2. H-Y katalizörü ile gerçekleştirilen piroliz deneylerinin sonuçları

Katalitik piroliz deneyleri; hammaddenin içerisine % 10 oranında H-Y sentetik zeolit katalizörü karıştırılarak, 400 cm³/dak azot akış hızında, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 450, 500 ve 550 °C) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 9.12 ve Şekil 9.13’de verilmiştir.

Çizelge 9.12. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi (H-Y)

Isıtma hızı : 300 °C/dak		Azot akış hızı : 400 cm³/dak		
Parçacık boyutu : Ortalama (0,752 mm)		Reaksiyon süresi : 5 dak		
Katalizör cinsi : H-Y		Katalizör oranı : % 10		
Sıcaklık (°C)	400	450	500	550
Sıvı ürün (%)	28,35	30,04	30,89	28,72
Katı ürün (%)	29,69	24,76	23,83	22,54
Oluşan su (%)	10,69	7,97	5,45	6,18
Gaz ürün (%)	31,27	37,23	39,83	42,56

Çizelge 9.12’de görüldüğü gibi en yüksek sıvı ürün verimine 500 °C sıcaklıkta % 30,89 değeri ile ulaşılmıştır. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde 500 °C’ye kadar artan sıcaklık ile birlikte sıvı ürün verimlerinde bir artış, bu sıcaklıktan sonra ise sıvı ürün verimlerinde bir azalış gözlenmiştir. Şekil 9.13 incelendiğinde, sıcaklık artışıyla birlikte katı ürün verimlerinde azalış, gaz ürün verimlerinde ise keskin bir artış olduğu gözlenmektedir. Katı ürün verimi 400 °C’de % 29,69 iken 550 °C’de % 22,54 değerine düşmüş; bununla birlikte gaz ürün verimi de 400 °C’ de % 31,27 iken 550 °C’ de % 42,56’ya yükselmiştir.



Şekil 9.13. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine olan etkisi (H-Y)

Pütün ve arkadaşları, H-Y katalizörü kullanarak gerçekleştirdikleri katalitik piroliz sonucunda katalizör yatak sıcaklığının piroliz ürün verimlerine olan etkisini araştırmışlardır. 350, 400, 450 ve 500 °C sıcaklıklarda çalışmışlar ve maksimum sıvı ürün verimine 450 °C’de % 21,39 değeriyle ulaşmışlardır. Sıcaklığın 400 °C’den 500 °C’ye arttırılması ile sıvı ürün veriminin yaklaşık olarak % 16 değerine azaldığını gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada katalizör yatak sıcaklığının arttırılmasıyla gaz ürün verimlerinin belirgin bir şekilde arttığı bulunmuş ve maksimum gaz ürün verimine yaklaşık olarak % 40 ile 500 °C’de ulaşmışlardır (Pütün ve ark., 2009).

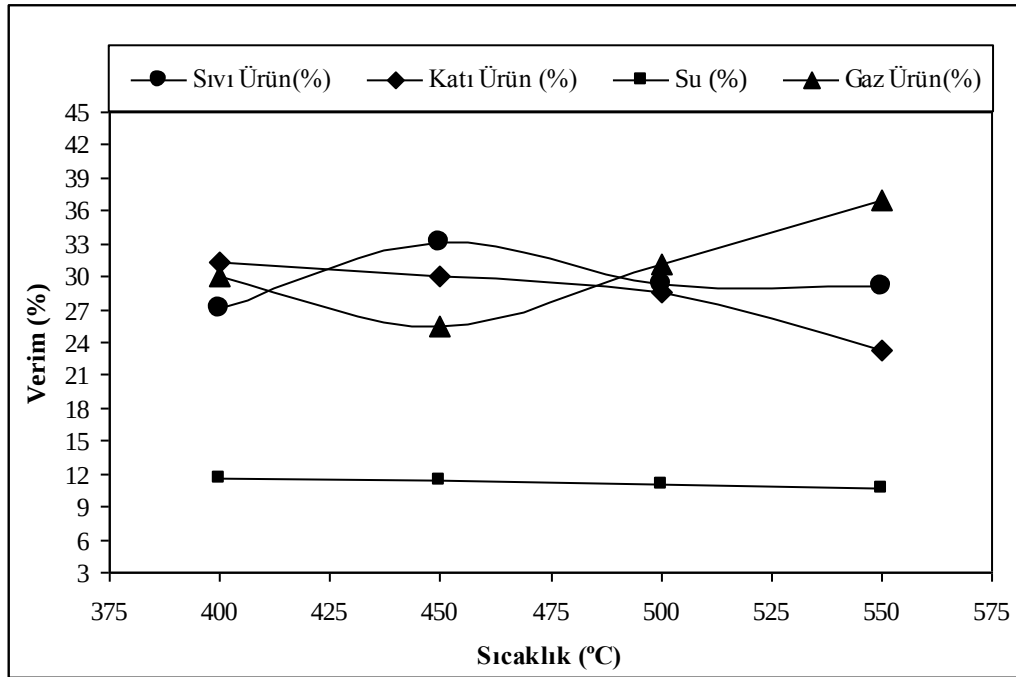
9.6.3. MCM-41 katalizörü ile gerçekleştirilen piroliz deneylerinin sonuçları

Çalışmanın bu aşamasında katalik piroliz deneyleri; hammaddenin içerisine %10 oranında MCM-41 sentetik zeolit katalizörü karıştırılarak, 400 cm³/dak azot akış hızında, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 450, 500 ve 550 °C) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 9.13 ve Şekil 9.14’de verilmiştir.

Çizelge 9.13. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi (MCM-41)

Isıtma hızı : 300 °C/dak	Azot akış hızı : 400 cm ³ /dak			
Parçacık boyutu : Ortalama (0,752 mm)	Reaksiyon süresi : 5 dak			
Katalizör cinsi : MCM-41	Katalizör oranı : % 10			
Sıcaklık (°C)	400	450	500	550
Sıvı ürün (%)	27,10	33,19	29,23	29,04
Katı ürün (%)	31,24	29,98	28,65	23,28
Oluşan su (%)	11,56	11,38	11,01	10,75
Gaz ürün (%)	30,10	25,45	31,11	36,93

Çizelge 9.13 incelendiğinde, en yüksek sıvı ürün verimine 450 °C sıcaklıkta % 33,19 değeri ile ulaşıldığı görülmektedir. Şekil 9.14’den de görüldüğü gibi sıvı ürün verimleri 450 °C’ ye kadar artan sıcaklık ile yükselirken, bu sıcaklıktan sonra ise azalmıştır. Katı ürün verimlerinde de artan sıcaklık ile sürekli bir azalış olduğu gözlenmiştir. Gaz ürün verimleri ise sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu 450 °C sıcaklıkta % 25,45 ile en düşük değere; 550 °C’de ise % 36,93 ile en yüksek değere ulaştığı saptanmıştır.



Şekil 9.14. Piroliz sıcaklığının piroliz verimlerine olan etkisi (MCM-41)

Sonuç olarak, katalizör kullanılması sıvı ürün verimini azaltırken, gaz ürün verimini arttırmıştır. Katalizörlü yapılan deneyler kendi aralarında incelendiğinde 450-500 °C sıcaklık aralığı sıvı ürün üretimi için uygun olduğu düşünülmektedir. ZSM-5 katalizörü ile 500 °C’de % 37,48, H-Y katalizörü ile 500 °C’de % 30,89 ve MCM-41 katalizörü ile 450 °C’de % 33,19 değeriyle en yüksek sıvı ürün verimlerine ulaşılmıştır. Gaz ürün verimleri katalizör kullanımıyla genel anlamda artarken, H-Y katalizörüyle 500 °C’de % 42,56 değeriyle maksimuma ulaşılmıştır.

9.7. Katalizörlü Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Katalitik piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin önce elementel analizleri, ardından FT-IR, ¹H-NMR ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

9.7.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Isıl değer, bir yakıtın sahip olduğu enerji miktarını gösteren en önemli özelliktir. Çam talaşının katalizörlü pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan ısı değerleri Çizelge 9.14’de gösterilmiştir. Çizelge 9.14’de verilen ısı değerler, katalizörsüz piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün ısı değeri (Çizelge 9.8) ile karşılaştırıldığında, katalizör kullanımının ısı değeri oldukça yükselttiği saptanmıştır ve en yüksek ısı değere 35,65 MJ/kg ile MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün sahip olduğu belirlenmiştir. Katalizörsüz piroliz sıvı ürününün karbon içeriği % 65,20 (Çizelge 9.8) iken, ZSM-5 katalizörü ile % 70,51’e, H-Y katalizörü ile % 70,66’ya, MCM-41 ile %71,48’e yükseldiği görülmektedir. Katalizörsüz piroliz sıvı ürününün oksijen içeriği ise % 25,19 (Çizelge 9.8) iken, ZSM-5 katalizörü ile % 18,42’ye, H-Y katalizörü ile % 18,55’e, MCM-41 ile % 17,68’e düştüğü görülmektedir.

Çizelge 9.14. Çam talaşının katalizörlü pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri

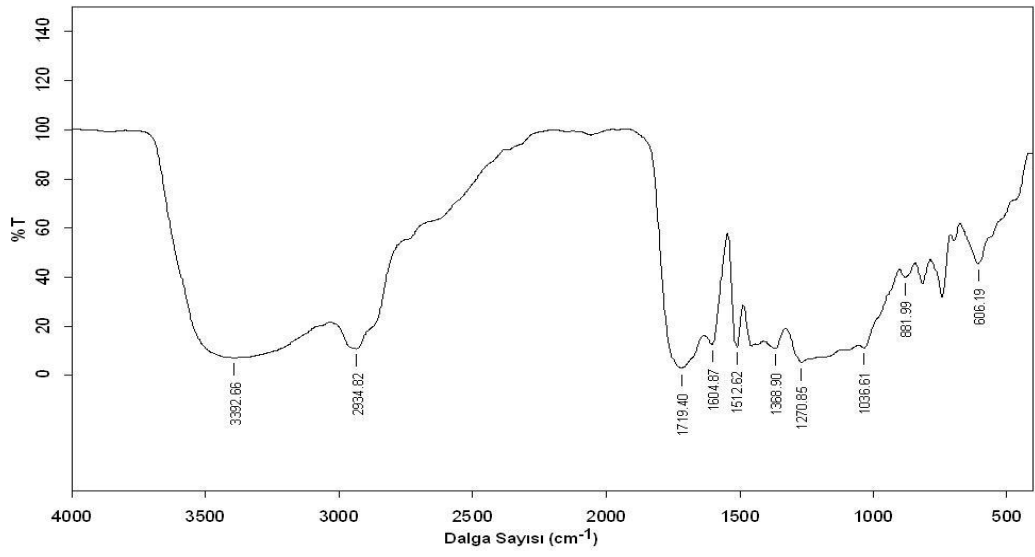
Bileşen	Katalizör cinsi		
	ZSM-5	H-Y	MCM-41
C (%)	70,51	70,66	71,48
H (%)	9,92	10,23	10,16
N (%)	1,15	0,56	0,68
O* (%)	18,42	18,55	17,68
H/C	1,68	1,73	1,71
O/C	0,20	0,20	0,19
Isıl Değer (Mj/kg)	34,84	35,32	35,65
Molar Gösterim	$CH_{1,68}N_{0,014}O_{0,20}$	$CH_{1,73}N_{0,007}O_{0,20}$	$CH_{1,71}N_{0,008}O_{0,19}$

* : Farktan

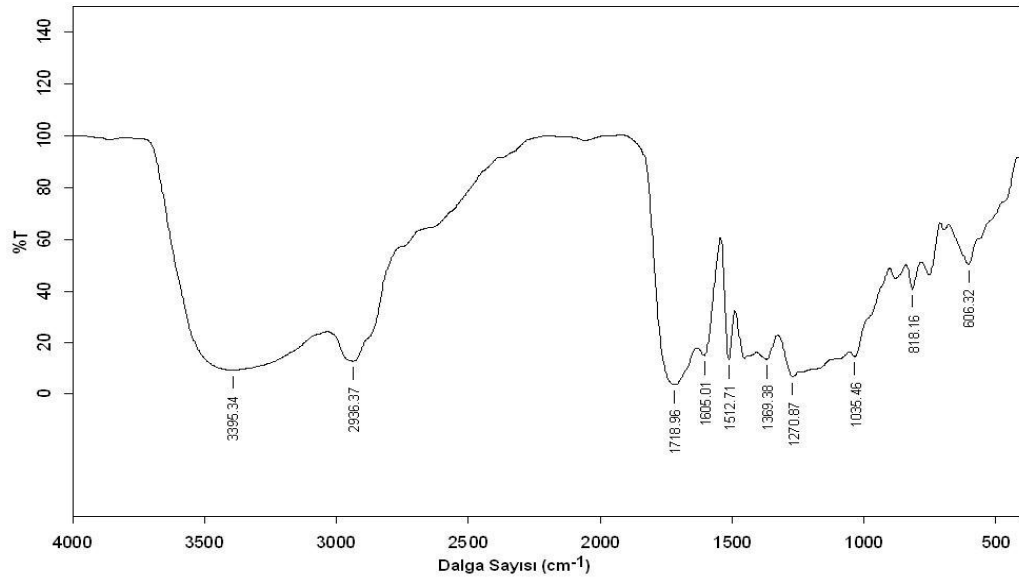
Sonuç olarak, katalizör kullanımının belirgin bir biçimde karbon içeriğini arttırdığı, oksijen içeriğini ise azalttığı saptanmış ve karbon içeriğinin artırılması ve oksijen içeriğinin azaltılması açısından en uygun katalizörün MCM-41 katalizörü olduğu belirlenmiştir. Sıvı ürünün hidrojen içeriği ise H-Y katalizörü ile % 10,23 değeriyle maksimuma ulaşmış, katalizörsüz sıvı ürünün H/C oranı 1,52 (Çizelge 9.8) iken, H-Y katalizörü ile 1,73'e yükselmiştir. Genel olarak incelendiğinde, H/C oranlarının katalizör kullanımıyla yükseldiği saptanmıştır.

9.7.2. Sıvı ürünlerin FT-IR sonuçları

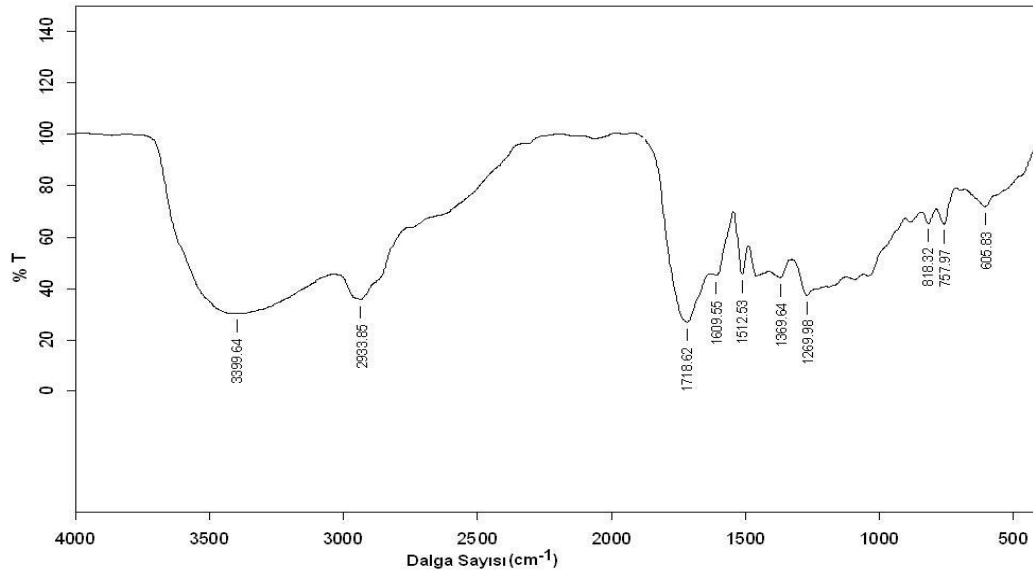
Katalitik piroliz sıvılarının fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 9.15, 9.16 ve 9.17 incelendiğinde tüm spektrumlarda $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı civarında merkezlenen yayvan O-H gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının (hidrojene bağlı alkoller ve fenollerin) varlığını, $2970-2850\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen C-H gerilim titreşimleri ise alifatik hidrojenlerin (alkanların) varlığını göstermektedir. $1760-1690\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan titreşimler



Şekil 9.15. Çam talaşının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 9.16. Çam talaşının katalizörlü (H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 9.17. Çam talaşının katalizörlü (MCM-41) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu

C=O bağlarına aittir ve aldehitler, ketonlar, esterler ve karboksilli asitlerin varlığını göstermektedir. 1370-1365 cm^{-1} aralığında ise alifatik metal gruplarının simetrik C-H eğilme titreşim bantları, 1036 cm^{-1} civarlarında görülmektedir. 900-700 cm^{-1} aralığında görülen C-H eğilme titreşimleri ise aromatik yapının varlığını göstermektedir.

9.7.3. Sıvı ürünlerin ^1H -NMR sonuçları

Katalitik piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlere ait yapısal özellikleri gösteren ^1H -NMR band bölgeleri Çizelge 9.15 'de verilmiştir. ^1H -NMR spektrumu, kimyasal kaymalar ve spesifik proton tipleri baz alınarak aromatik (9,0-6,0 ppm), olefinik (6,0-4,0 ppm) ve alifatik (3,0-0,5 ppm) olarak üç bölgeye ayrılmıştır. Çizelge 9.15. incelendiğinde; MCM-41 katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün % 33,70 oranında, H-Y katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün % 54,98 oranında ve ZSM-5 katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün ise % 28,72 oranında toplam alifatik içeriğe sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 9.15. Piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	MCM-41	H-Y	ZSM-5
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH_3 ve parafinik CH_3	1,0-0,5	---	0,67	---
Aromatik halkaya β konumundaki CH_3, CH_2 ve CH	1,5-1,0	3,99	6,07	5,04
Naftenlere bağlı CH_2 ve CH	2,0-1,5	---	---	---
Aromatik halkaya α konumundaki CH_3, CH_2 ve CH	3,0-2,0	29,71	48,24	23,68
TOPLAM ALİFATİKLER	3,0-0,5	33,70	54,98	28,72
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	7,03	10,16	11,59
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	47,11	25,89	44,84
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	12,16	9,24	14,86

Bu bulgular katalizörsüz deneylerden elde edilen sıvı ürünün toplam alifatik içeriği (Çizelge 9.9) ile karşılaştırıldığında, ZSM-5 ve MCM-41 katalizörleri varlığının alifatikliği azalttığı saptanmıştır. Aromatikler ise katalizör varlığında artmıştır ve en yüksek aromatik içeriği % 14,86 ile ZSM-5 katalizörü varlığında elde edilmiştir. Fenolik veya olefinik gruplar ise katalizörsüz yapılan deneyler sonucu elde edilen sıvı üründe % 25,81 (Çizelge 9.9) iken, H-Y katalizörü ile çok az bir artış göstererek % 25,89'a, ZSM-5 ile ise % 44,84'e yükselirken, MCM-41 ile % 47,11 değeriyle maksimum değerine ulaşmıştır.

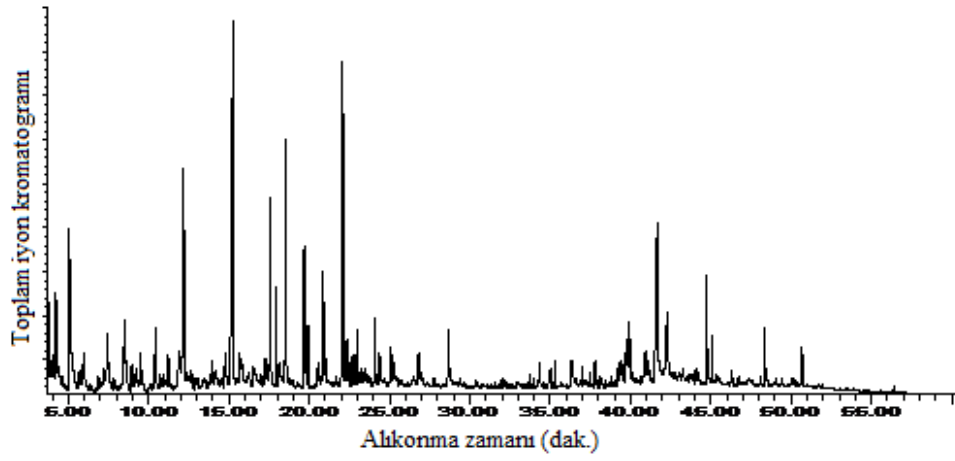
9.7.4. Sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları

Çam talaşının katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin içerdikleri bileşikler GC-MS analizi yapılarak araştırılmıştır. Sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları Şekil 9.18, 9.19 ve 9.20'de verilmiştir. Kromatografik pikler WILEY spektrumu kütüphanesi yardımı ile karakterize edilmiş ve sıvı ürünlerin

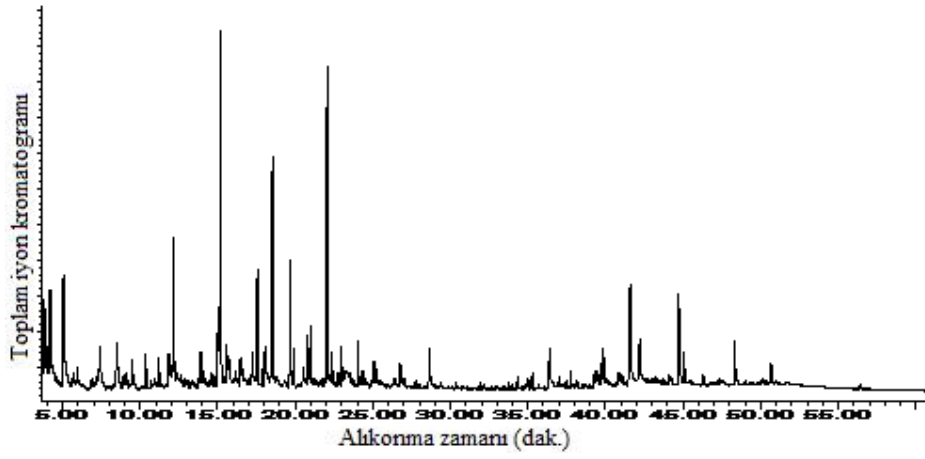
içermiş olduğu bileşikler Çizelge 9.16-18 arasında fenoller, alkoller asitler, ketonlar, aldehitler ve çok halkalı aromatik hidrokarbonlar olarak gruplandırılmıştır. Çizelgelerden de görüldüğü gibi katalitik piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerde en baskın grup fenollerdir. Fenol gruplarının içerisinde ise en baskın bileşik olarak 2-metoksi-4-metil- fenol saptanmıştır.

Bu bulgular literatürdeki bulgular ile de uyum sağlamaktadır. Aho ve arkadaşları da farklı katalizörler kullanarak çam talaşının katalitik pirolizini gerçekleştirmiş ve elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal içeriklerini GC-MS analizi ile belirlemişlerdir. Elde edilen sıvı ürünlerde baskın grupların fenoller ve ketonlar olduğunu bulmuşlar ve asetik asit, 1-hidroksi-2-propanon ve 2-metoksi-4-metil- fenol bileşiklerinin en baskın bileşikler olduğunu saptamışlardır (Aho ve ark., 2008). Bu bulgular literatürdeki bulgular ile de uyum sağlamaktadır.

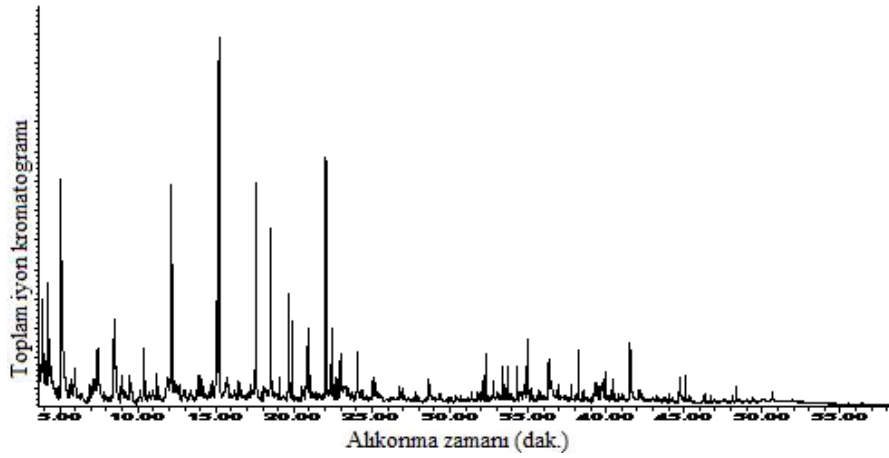
Fenolik bileşikler yüksek ticari değere sahiptirler. Sıvı ürünlerin fenol içerikleri karşılaştırıldığında; katalizörsüz piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün fenol içeriği % 45,51 iken, ZSM-5 ve MCM-41 katalizörü kullanımı ile yükseldiği saptanmıştır. Ayrıca H-Y katalizörünün alkollü bileşikleri önemli bir şekilde arttırdığı bulunmuştur. Katalizörsüz piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün % 16,38 asit içeriğine sahipken, katalizör kullanımı ile asit içerikleri azalmıştır. En düşük asit içeriğine % 7,54 ile MCM-41 katalizörünün kullanımı ile ulaşılmıştır. Korozif etkileri nedeniyle asitler sıvı ürünlerde istenmeyen bileşiklerdir. Karbonil gruplarından aldehitler, katalizör kullanımı ile belirgin bir artış göstermişlerdir. Ketonlar ise MCM-41 katalizörü ile önemli bir değişikliğe uğramazken; diğer katalizörlerin kullanımıyla belirgin bir azalış göstermiştir.



Şekil 9.18. Katalitik piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (ZSM-5)



Şekil 9.19. Katalitik piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (H-Y)



Şekil 9.20. Katalitik piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (MCM-41)

Çizelge 9.16. Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (ZSM-5)

Bileşik	Altkonma zamanı (dak)	% Alan
Fenol, 2-metil-	11,229	0,72
Fenol, 4-metil-	11,893	1,57
Fenol, 2-metoksi-	12,190	4,89
Fenol, 2,4-dimetil-	13,947/13,981	0,97
Fenol, 2-metoksi-3-metil-	14,748	0,43
Fenol, 2-metoksi-4-metil-	15,252	13,05
Fenol, 3-etil-5-metil-	16,488	0,16
Fenol, 4-etil-2-metoksi-	17,592	3,57
Fenol, 2-Metoksi-4-vinil	18,565	5,39
Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-	19,692	2,42
Fenol, 2-metoksi-4-propil-	19,932	0,93
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	20,991 / 22,089	7,96
Fenol, 2-metoksi-4-propil-	22,353 / 24,098	2,26
Fenol, 5-[2-(3-hidroksi-5-metoksifenil)etil]-2- metoksi-	39,730	0,81
Fenol, 4,4'-[(tetrahidro-3,4-furandil)bis(metilen)]bis[2-metoksi-, (3R-trans)-	48,370	1,01
1,2-Benzendiol	15,652	1,02
1,2-Benzendiol, 4-metil-	18,124	1,13
2,7-Fenantreniol, 9,10-dihidro-3,4,6-trimetoksi-	42,277	2,52
Asetik asit, metil ester	3,853	0,81
Propanoik asit, 2-oxo-, metil ester	4,237	1,44
4-Hidroksi-3-metoksibenzenasetik asit	26,810	0,79
Linoleik asit	36,331	0,38
Oleik asit	36,429	0,38
Dehidroabietik asit	39,953 / 41,664	7,56
(-)-isopimara-7(8),15-dien-19-oic asit	40,857	0,54
Rosin asitler	40,960	0,50

Çizelge 9.16. (Devam) Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (ZSM-5)

Bileşik	Alıkonma zamanı (dak)	% Alan
2(3H)-Furanon, 5-metil-	5,931	0,25
2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	5,976	0,83
2(5H)-Furanon	7,189	1,02
1,2-Siklopentandion	7,458	2,35
3-Metil-5-metiliden-2(5H)-furanon	8,957	0,60
2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	10,451	1,79
Etanon, 1-(2,4,6-trimetilfenil)	22,713 / 22,879	0,92
Etanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	23,022	1,09
propano 3-metoksi-4-hidroksifenon	25,277	0,28
5,8-Dihidroksi-3-metil-1,2-dihidro-9,10-anthraquinon	34,369	0,36
Azasiklotridekan-2-on, 1-(3-aminopropil)-	35,290	0,54
2-Metoksi-5-(2',3'-dimetoksifenil)siklohepta-2,4,6-trien-1-one	39,250	0,40
4H-1-Benzopiran-4-on, 2-(3,4-dimetoksifenil)-7-hidroksi-	45,097	0,72
2,8-diizopropil-peri-xantenoxanten-4,10-quinon	50,688	0,85
Pental	4,054	0,30
2-Furankarboksaldehit	5,078	5,86
2-Furankarboksaldehit, 5-metil-	8,494/8,591	2,68
4-Hidroksi-2-metoksicsinamalaldehit	28,687	1,65
Naftalen	14,828	0,74
Naftalen, 1-metil-	17,930	1,55
Naftalen, 2-etil-	20,550	0,50
Naftalen, 1,7-dimetil-	20,842	2,48
Naftalen, 2,3,6-trimetil-	24,384	0,78
Fenantren, 1-metil-7-(1-metiletil)-	37,796	0,35
2,7-Fenantrendiol, 9,10-dihidro-3,4,6-trimetoksi-	42,277	2,52
Benzene, 1,2-dimetil-	5,828	0,44

Çizelge 9.16. (Devam) Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (ZSM-5)

Bileşik	Alıkonma zamanı (dak)	% Alan
Benzene, 1,2,4-trimetil-	9,249	0,33
Pirazin, 2-metoksi-3-(1-metiletil)-	25,105	0,80
Benzenamine, 3-nitro-N-(fenilmetilen)-	39,358	0,81
Dihidrourasil, 1-N-Metil	12,093	0,46
1,2-Dihidro-4H-2-(p-anisil)-3,1-benzoxazin	39,862	1,37
1,1'-2,2'-Bis[2,3-dimetilbenzoquinonil]	44,760	2,28

Çizelge 9.17. Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (H-Y)

Bileşik	Alıkonma zamanı (dak)	% Alan
Fenol, 2-metil-	11,195	1,08
Fenol, 3-metil-	11,847	2,07
Fenol, 2-metoksi-	12,150	5,14
Fenol, 2,4-dimetil-	13,913	1,35
Fenol, 2-metoksi-4-metil-	15,195	11,4
Fenol, 2-etil-5-metil-	16,465	0,36
Fenol, 4-etil-2-metoksi-	17,563	3,33
Fenol, 4-etenil-2-metoksi-	18,530	7,57
Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-	19,669	3,51
Fenol, 2-metoksi-4-propil-	19,915/22,318	1,89
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	20,974	1,35
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	22,055	8,74
Fenol, 4,4'-[(tetrahidro-3,4-furandil)bis(metilene)]bis[2-metoksi-, (3R-trans)-	48,353	1,17
1,8-Nonadien-3-ol	4,031	0,63
Sikloheksanol, 4-metil-	15,069	4,95
1,2-Benzendiol	15,566	1,53
1,2-Benzendiol, 3-metil-	17,220	1,26

Çizelge 9.17. (Devam) Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (H-Y)

Bileşik	Altkonma zamanı (dak)	% Alan
1,2-Benzendiol, 4-metil-	18,056	2,70
Benzenetanol, 4-hidroksi-3-metoksi-	24,069	1,35
Androst-5,16-dien3,beta,-ol	44,731	3,15
Asetik asit, metil ester	3,831	1,98
Propanoik asit, 2-oxo-, metil ester	4,203	1,89
Benzenasetik asit, 4-hidroksi-3-metoksi-	26,770	0,90
Linoleik asit	36,337	0,45
Oleik asit	36,440	1,08
Pimarik asit	39,828	1,17
Dehidroabietik asit	39,948/41,202	6,22
Abietic asit	42,202	1,62
1,2-Siklopentandion	7,396	1,89
2,4-Imidazolidindion, 3-metil-	9,473	1,80
1,2-Siklopentandion, 3-metil-	10,365	1,53
Ethanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	22,988	0,99
Dibenz[d,f]sikloheptanon, 2,3,9-trimetoksi-	45,080	0,72
2-Furankarboksaldehit	5,050	5,86
2-Furankarboksaldehit, 5-metil-	8,477	3,16
Benzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksi- (Vanillin)	20,814	1,71
4-Hidroksi-2-metoksisinamaldehyt	28,641	1,62
(5-(Asetilaminometil)-4-amino-2-metilpirimidin	25,076	0,81

Çizelge 9.18. Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (MCM-41)

Bileşik	Altkonma zamanı (dak)	% Alan
Fenol, 2-metil-	11,218	1,02
Fenol, 4-metil-	11,887	1,39
Fenol, 2-metoksi-	12,168	6,46
Fenol, 2,4-dimetil-	13,930	0,88
Fenol, 2-metoksi-4-metil-	15,212	10,31
Fenol, 2-etil-6-metil-	16,476	0,28
Fenol, 4-etil-2-metoksi-	17,581	5,13
Fenol, 2-metoksi-4-vinil-	18,531	4,48
Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-	19,675 /22,484	3,98
Fenol, 2-metoksi-4-propil-	19,921 /22,324/ 24,069	4,02
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	20,980	1,62
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-, (E)-	22,050	5,50
Hekzanol-5-D2	4,048	0,58
1,4-Benzendiol	8,958	0,92
Asetik asit, metil ester	3,848	1,24
Propanoik asit 2-oxo-, metil ester	4,226	2,79
Oleik asit	36,429	0,44
Dehidroabietik asit	39,942 /41,554	3,07
2,3-DICHLOROQUINONE	5,021	0,24
2-Propanon, 1(asetiloksi)-	5,976	1,01
2(3H)-Furanon, 5-metil-	7,430	2,98
3-Siklobuten-1,2-dion, 3,4-dihidroksi-	9,490	0,67
2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	10,405	2,10
2,3-Dihidro-5-hidroksi-6-metil-4H pyran-4-on	12,065	0,43
2-Metilsiklopentan-1-on	14,119	1,05
(1R)-1-hidroksi-3,6-dioxabisiklo[3,2,1]octan-2-on	15,092	4,08
Etanon, 1-(2,4,6-trimetilfenil)-	22,702 /22,868	0,89

Çizelge 9.18. (Devam) Çam talaşının katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerisindeki bileşiklerin GC-MS ile bulunan alan yüzdeleri (MCM-41)

Bileşik	Altkonma zamanı (dak)	% Alan
Etanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	22,994	1,15
2-t-Butilnafto[2,3-b]furan-4,9-dion	32,057	0,40
Azasiklotridekan-2-on, 1-(3-aminopropil)	34,953	1,13
androst-2-en-17-on	44,714	0,85
4H-1-Benzopyran-4-on, 2-(3,4-dimetoksifenil)-7-hidroksi-	45,075	0,57
2-Furankarboksaldehit	5,078	11,25
2-Furankarboksaldehit-5 metil-	8,488	4,68
Benzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksi- (Vanilin)	20,814	1,67
4-Hidroksi-2 metoksisinamaldehyt	28,647	0,89
Nafto[2,3-b]furan-3-karboksaldehit-9-metoksi-4,5-dimetil-)	32,286	1,02
3,4-Dimetoksi-2-metil-6-fenilbenzaldehyt	33,402	0,77
Guanidin siyano-	4,363	1,61
Naftalen, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimetil-	19,114	0,50
5-(Asetilaminometil)-4-amino-2-metilpirimidin	25,082	0,62
7,7-Dimetil-7,8-dihidro-6H-5,9-oxadibenzo[a,c]siklononen	32,807	0,70
1,4a,beta,-Dimetil-7-izopropil-2,3,4,4a,9,10-hekzahidrofenanthrene	33,745	0,66
Naftalen, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propil-	34,312	0,93
4,4'-Diasetildifenilmethan	36,332	0,77
1-Metoksi-3-metil-2-fenilnaftalin	40,457	0,34

10. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıranabilir:

- Çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan çam talaşına uygulanan kısa analizlerle ağırlıkça % 9,60 nem, % 80,80 uçucu madde, % 0,38 kül içeriği bulunmuş ve bu değerlerin % 100'den farkı alınarak hammaddenin içerdiği sabit karbon yüzdesi % 9,22 olarak hesaplanmıştır.
- Hammaddeye uygulanan bileşen analizi ile ağırlıkça % 26,52 lignin, % 3,50 yağ, % 6,04 ekstraktif madde, % 71,24 holoselüloz, % 23,10 hemiselüloz içeriği bulunmuştur. Hammaddenin selüloz içeriği ise % 48,14 olarak hesaplanmıştır.
- Elementel analiz ile hammaddenin karbon (% 52,72), hidrojen (% 5,98), azot (% 1,40) ve oksijen (% 39,90) içerikleri bulunmuştur. Dulong formülü ile de hammaddenin ısı değeri 19,27 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.
- Reaksiyon süresinin ürün dağılımına olan etkisini görmek amacıyla, piroliz deneyleri 450 °C sıcaklıkta, 400 cm³/dak azot akış hızında, 300 °C/dak ısıtma hızında ve dört farklı reaksiyon süresinde (2,5, 5, 10 ve 15 dakika) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi arttırıldığında, sıvı ürün verimlerinde bir azalma gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 5 dakika reaksiyon süresinde % 38,38 ile ulaşılmıştır. Artan reaksiyon süresi ile sıvı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin yükseldiği, katı ürün veriminde ise belirgin bir değişimin olmadığı saptanmıştır.
- Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisini incelemek amacıyla, piroliz deneyleri 400 cm³/dak azot akış hızında, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve beş farklı piroliz sıcaklığında (450, 475, 500, 525 ve 550 °C) gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 500 °C sıcaklıkta % 42,09 değeri ile ulaşılmıştır. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde 500 °C'ye kadar artan sıcaklık ile birlikte sıvı ürün verimlerinde bir artış, bu sıcaklıktan sonra ise sıvı ürün verimlerinde bir azalış gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık artışıyla birlikte katı ürün verimlerinde keskin bir azalma, gaz ürün verimlerinde ise yükselme saptanmıştır.

- Isıtma hızının ürün dağılımına olan etkisini incelemek için piroliz deneyleri 500 °C sıcaklıkta, 400 cm³/dak azot akış hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı ısıtma hızlarında (100, 300, 500 ve 700 °C/dak) gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının 300 °C/dak'ya arttırılması ile sıvı ürün verimleri en yüksek değerine ulaşmıştır. Isıtma hızının daha da arttırılması ise sıvı ürün verimlerinin bir miktar azalmasına neden olmuştur. En yüksek sıvı ürün verimine 300 °C/dak'da % 42,09 değeri ile ulaşılmıştır. Yüksek ısıtma hızlarında (300 °C/dak'dan sonra) sıvı ve katı ürün verimleri azalırken, gaz ürün verimlerinin arttığı gözlenmiştir.
- Azot akış hızının ürün dağılımına olan etkisini görmek amacıyla yapılan piroliz deneyleri, 500 °C sıcaklıkta, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı azot akış hızlarında (100, 200, 400 ve 800 cm³/dak) gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 400 cm³/dak'da % 42,09 değeriyle ulaşılmıştır.
- Parçacık boyutunun ürün dağılımına olan etkisini incelemek amacıyla, piroliz deneyleri 500 °C sıcaklıkta, 300 °C/dak ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 400 cm³/dak azot akış hızında ve beş farklı parçacık boyutunda (1,8>Dp>1,25 mm - 1,25>Dp>0,85 mm - 0,85>Dp>0,6 mm - 0,6<Dp<0,425 mm ve 0,425<Dp<0,224 mm) gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyutu 0,85>Dp>0,6 mm aralığında olduğunda 42,09 % ile en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Artan parçacık boyutunun ise sıvı ürün verimlerini azalttığı saptanmıştır. Parçacık boyutu 1,8>Dp>1,25 mm aralığında olduğunda yetersiz ısı transferine bağlı olarak sıvı ürün verimi % 36,50 değerine düşmüştür. Parçacık boyutu 0,6 mm'nin altında olduğunda da sıvı ürün verimlerinde yine azalma görülmüştür.
- Çam talaşının optimum koşullardaki pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün (biyoyakıt) ve katı ürünün (char) elementel analizleri gerçekleştirilmiş ve ısı değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 29,42 MJkg⁻¹ ve H/C oranı 1,52 olarak saptanmıştır. Sıvı ürünün ısı değeri ve H/C oranının hammadde ve katı üründen daha yüksek olduğu saptanmıştır. Katı ürünün elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise büyük miktarlarda oksijen içerdiği görülmektedir. Katı ürünün hidrojen/karbon (H/C) ve

oksijen/karbon (O/C) oranları sırasıyla 0,71 ve 0,52'dir.

- Çam talaşının pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ analizi gerçekleştirilmiş ve sıvı ürünün yaklaşık olarak aromatik içeriğinin % 10, alifatik içeriğinin % 50 ve fenolik içeriğinin % 26 olduğu saptanmıştır.
- GC-MS ile piroliz sıvısının kimyasal yapısında en çok fenoller (% 45,51) ve ketonlar (% 16,98) olduğu bulunmuştur. Bu bileşikler içerisinde ise enbaskın grupların 2-metoksi-4-metil- fenol ve 2-hidroksi-2siklopenten-1-on olduğu saptanmıştır.
- Katalitik piroliz deneyleri; hammaddenin içerisine % 10 oranında ZSM-5 sentetik zeolit katalizörü karıştırılarak, $400\text{ cm}^3/\text{dak}$ azot akış hızında, $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 450, 500 ve $550\text{ }^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar artan sıcaklık ile birlikte sıvı ürün verimlerinde bir artış, bu sıcaklıktan sonra ise sıvı ürün verimlerinde bir azalış gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta % 37,48 değeri ile ulaşılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı ürün verimi azalırken gaz ürün verimi artmıştır.
- Katalitik piroliz deneyleri; hammaddenin içerisine % 10 oranında H-Y sentetik zeolit katalizörü karıştırılarak, $400\text{ cm}^3/\text{dak}$ azot akış hızında, $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 450, 500 ve $550\text{ }^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta % 30,89 değeri ile ulaşılmıştır. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar artan sıcaklık ile birlikte sıvı ürün verimlerinde bir artış, bu sıcaklıktan sonra ise sıvı ürün verimlerinde bir azalış gözlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte katı ürün verimlerinde azalış, gaz ürün verimlerinde ise keskin bir artış olduğu bulunmuştur.
- Katalik piroliz deneyleri; hammaddenin içerisine % 10 oranında MCM-41 sentetik zeolit katalizörü karıştırılarak, $400\text{ cm}^3/\text{dak}$ azot akış hızında, $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 450, 500 ve $550\text{ }^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine $450\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta % 33,19 değeri ile ulaşıldığı görülmektedir. Sıvı ürün verimleri $450\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar artan sıcaklık ile yükselirken, bu

sıcaklıktan sonra ise azalmıştır. Katı ürün verimlerinde de artan sıcaklık ile sürekli bir azalış olduğu gözlenmiştir.

- Katalizörsüz piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün ısı değeri ile katalizörlü piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin ısı değerleri karşılaştırıldığında, katalizör kullanımının ısı değeri oldukça yükselttiği saptanmıştır ve en yüksek ısı değere 35,65 MJ/kg ile MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün sahip olduğu belirlenmiştir. Katalizörsüz piroliz sıvı ürününün oksijen içeriği ise % 25,19 iken, ZSM-5 katalizörü ile % 18,42'ye, H-Y katalizörü ile % 18,55'e, MCM-41 ile % 17,68'e düştüğü saptanmıştır. Sonuç olarak katalizör kullanımının belirgin bir biçimde karbon içeriğini arttırdığı, oksijen içeriğini ise azalttığı saptanmış; karbon içeriğinin arttırılması ve oksijen içeriğinin azaltılması açısından en uygun katalizörün MCM-41 katalizörü olduğu belirlenmiştir. Sıvı ürünün hidrojen içeriği ise H-Y katalizörü ile % 10,23 değeriyle maksimuma ulaşmış ve katalizörsüz sıvı ürünün H/C oranı 1,52 iken, H-Y katalizörü ile 1,73'e yükselmiştir.
- ¹H-NMR sonuçları ile MCM-41 katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün % 33,70 oranında, H-Y katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün % 54,98 oranında ve ZSM-5 katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün ise % 28,72 oranında toplam alifatik içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. Bu bulgular katalizörsüz deneylerden elde edilen sıvı ürünün toplam alifatik içeriği ile karşılaştırıldığında, ZSM-5 ve MCM-41 katalizörleri varlığının alifatikliği azalttığı saptanmıştır. Aromatikler ise katalizör varlığında artmıştır ve en yüksek aromatik içeriği % 14,86 ile ZSM-5 katalizörü varlığında elde edilmiştir. Fenolik veya olefinik gruplar ise katalizörsüz yapılan deneyler sonucu elde edilen sıvı üründe % 25,81 (Çizelge 9.9) iken, H-Y ile çok az bir artış ile % 25,89' yükselmiş, ZSM-5 ile % 44,84'e yükselmiş ve MCM-41 katalizörü ile ise % 47,11 değeri ile maksimum değere ulaşmıştır.
- GC-MS sonuçları ile katalitik piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerde en baskın grubun fenoller olduğu saptanmıştır. Fenol gruplarının içerisinde ise en baskın bileşik olarak 2-metoksi-4-metil- fenol saptanmıştır. Bu bulgular literatürdeki bulgular ile de uyum sağlamaktadır. Sıvı ürünlerin fenol içerikleri

karşılaştırıldığında katalizörsüz piroliz sonucu elde edilen sıvı üründe fenol içeriği % 45,51 iken ZSM-5 ve MCM-41 katalizörü kullanımı ile fenol içeriği artmış. Ayrıca H-Y katalizörünün alkol bileşiklerini önemli bir şekilde arttırdığı bulunmuştur. Katalizörsüz piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün % 16,38 asit içeriğine sahipken, katalizör kullanımı ile asit içerikleri azalmıştır. En düşük asit içeriğine % 7,54 ile MCM-41 katalizörünün kullanımı ile ulaşılmıştır. Karbonil gruplarından aldehytler katalizör kullanımı ile belirgin bir artış göstermişlerdir. Ketonlar ise MCM-41 katalizörü ile önemli bir değişikliğe uğramazken diğer katalizörlerde azalış göstermiştir.

Farklı sanayi kollarında endüstriyel atık olarak açığa çıkan talaş, bol bulunması ve ucuza temin edilmesi açısından ülkemiz ve pek çok dünya ülkesi için önemli bir biyokütle kaynağıdır. Son yıllarda orman atıklarından enerji üretiminde faydalanılması tüm dünyada giderek yaygınlaşmaktadır. Bu amaçla yapılan bu çalışmada hızlı pirolizle sıvı ürün üretiminin optimizasyonu yapılarak, elde edilen koşullarda katalitik piroliz ile dizel yakıta eşdeğer sıvı ve faydalı kimyasal ürün üretimi sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M. (2008), *Türkiye’de biyokütle – biyoetanol ve biyomotorin kaynakları ve biyoyakıt enerjisinin geleceği*, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES’2008, İstanbul.
- Aho, A., Kumar, N., Eranen, K., Salmi, T., Hupa, M., Murzin D. (2008), “Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure”, *Fuel*, 87, 2493–2501.
- Akbulut H. (2001), *Enerji Diplomasisi*, Uluslar arası Ekonomik Sorunlar Dergisi, 2.
- Akgül, M. (2003), *Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi*, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, TMMOB, Kayseri, 281-283.
- Akkuş, M.S. (2010), *Türkiye’nin enerji kaynakları ve alternatif bir kaynak olarak rüzgâr ve güneş enerjisinin değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Akpınar, A., Kömürcü, M.İ., Filiz, M.H. (2008), *Türkiye’nin enerji kaynakları ve çevre, sürdürülebilir kalkınma ve temiz enerji kaynakları*, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul.
- Akpınar, A. (2007), *Türkiye, Avrupa Birliği ve Dünya’nın Toplam Elektrik ve Hidroelektrik Enerji Üretim Projeksiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon. Türkiye.
- Alemdaroğlu, N. (2007), *Enerji sektörünün geleceği, Alternatif enerji kaynakları ve Türkiye’nin önündeki fırsatlar*, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, Yayın No:29, s.13., İstanbul.
- Alkin K. (2003), *Türkiye’nin Stratejik Yeraltı Kaynakları Ekonomik Değerleri ve Uluslararası Yeri*, İ.T.O Yayınları, İstanbul.
- Altın, V. (2002), *Yeni Ufuklara Enerji*, Bilim ve Teknik, Ocak.
- Anonim (2011), Kömür, tr.wikipedia.org/wiki/Kömür, ET:12.2009, GT: 08.2011.
- Anonim (2009a), (www.taskomuru.gov.tr, ET:12.2009).
- Anonim (2009b), *Enerji Sistemleri: Biyokütle Enerjisi*,

<http://www.kimyamuhendisi.com/dokumanlar/15-enerji-sistemleri.html>,
ET: 12.2009.

- Anonim (2005a), BP Statistical Review of World Energy, Haziran 2005.
- Anonim (2005b), *5346 Sayılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun*, Resmi Gazete, Sayı: 25819.
- Anonim (2004), TÜGİAD, *Türkiye'nin enerji sorunları ve çözüm önerileri*, Ajans-Türk Basın ve Basım A.S., Ankara.
- Aslan Ö. (2007), *Hidrojen Ekonomisine Doğru*, İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 11, 284.
- ASTM (1983a), *Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels*, ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA.
- ASTM (1983b), *Standart test method for moisture content of wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA.
- ASTM (1983c), *Standart test method for ash in wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA.
- ASTM (1983d), *Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA.
- Ateşok, G. (2003), *Enerjinin Stratejik Önemi ve Türkiye*, Türkiye 9. Enerji Kongresi, DEKTMK Yayını, İstanbul.
- Atılğan İ. (2009), *Nükleer Enerji, Toryum Elementi ve Türkiye İçin Önemi*, TMMOB Mühendis ve Makina Dergisi, 529, 29-34.
- Beaumont, O. ve Schwob, Y. (1984), "Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 637-641.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W. (1992), "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 27, 10834–10843.

- Beenackers, A.A.C.M., Bridgwater, A.V. (1989), *Gasification and Pyrolysis of biomass in Europe*, Proceeding of an International Conference of Pyrolysis and Gasification, Luxembourg.
- Bridgwater T. (2006), “Review Biomass for Energy”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1755-1768.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G., (2002), “A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248.
- Bridgwater, A.V. (1996), “Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass”, *Catalysis Today*, 29, 285-295.
- Bridgwater, A.V. (1994), “Catalysis in thermal biomass conversion”, *Applied Catalysis A: General*, 116, 5-47.
- Bridgwater, A. V. and Cottom, L.M., (1992), *Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading*, Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, Edited by G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, London and New York, 679-692.
- Bridgwater, A.V. ve Bridge, S.A. (1991), *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, Elsevier Applied Science, London and New York.
- Browning, B.L. (1963), *The Chemistry of Wood*, John Wiley, New York.
- Cao, Q., Jin, L., Bao, W., Lv, Y. (2009), “Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire”, *Fuel Process Technology*, 90, 337-342.
- Carlo N.H., Geertjevan H., Pcfaaij A. (2005), “Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-,middle- and long-term”, *Biomass and Bioenergy*, 28, 384–410.
- Chen, T., Deng, C., Liu, R. (2010), “Effect of Selective Condensation on the Characterization of Bio-oil from Pine Sawdust Fast Pyrolysis Using a Fluidized-Bed Reactor”, *Energy Fuels*, 24, 6616–6623.

- Chen, M., Wang, J., Zhang, M., Zhu, X., Min, F., Tan, Z. (2008), “Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine mood sawdust by microwava heating”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 145-150.
- Chen, G., Andries, J., Luo, Z. (2003), “Biomass pyrolysis/gasification for product gas production the overall investigation of parametric effects”, *Energy Conv. Manag.*, 44, 1875-1884.
- Chon, H. and Woo, S.İ. (1996), *Recent advenced and new horizons in zeolite science and technology*, Elsevier Science, A.B.D.
- Chornet, E. ve Overend, R.P. (1987), *Liquid fuels from lignocellulosics, Biomass-renewable energy*, John Wiley & Sons Inc., London.
- Demiral, İ., Ayan, E.A. (2011), “Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product”, *Bioresource Technology*, 102, 3946–3951
- Demirbaş, A. (2001), “Energy balance, energy sources, energy policy, future developments and energy investments in Turkey”, *Energy Conversion and Management*, 42, 1239-1258.
- Demirtaş S. (2010), *Avrupa Birliği ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunlarda biyokütlenin önemi*, 46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu, Orman Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Diebold, J.P. ve Scahill, J.W. (1988), *Zeolite catalysts for producing hydrocarbon fuels from biomass*, Thermochemical conversion program annual meeting: Proceedings, USA, 21-32.
- Drahor M.G., Kumlutaş D., Göktürkler G. (2001), Dünya 'da ve Türkiye 'de Jeotermal Enerji ve Kullanımı, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir, 61-68.
- Dura C. (1991), *Türkiye Ekonomisi*, Erciyes Üniversitesi Basımevi, Kayseri.
- Dyer A., Wiley J. (1988), *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Encinar, JM., Gonzalez, JF., Gonzalez, J. (2000), “Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions”, *Fuel Processing Technology*, 63, 209-222.

- Enis A. (2005), *Enerji Politikaları; Yerli, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları*, TMMOB Türkiye 5.Enerji Sempozyumu Bildiriler Kitabı, TMMOB Yayınları, 177.
- Erdoğan, S. (2003), *Alternatif Enerji kaynakları ve Türkiye Enerji potansiyeli*, 3e Electrotech Dergisi, 110.
- Erol, M., Haykiri-Acma, H., Kuçukbayrak, S. (2010), “Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data”, *Renewable Energy*, 35, 170–173.
- Erten, P., Önal, S. (1985), *Ağaç Türlerimizdeki Odun ve Kabukların Kalori Değerlerinin Saptanmasına İlişkin Araştırmalar*”, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi, No: 62.
- Fidan, A., (2006), *Türkiye’de Enerji Tüketimi ve Ekonomik Büyüme İlişkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- French, R., Czernik, S. (2010), “Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production”, *Fuel Processing Technology*, 91, 25–32.
- Garcia, L., Salvador, M., Arauzo, J., Bilbao, R. (1998), “Influence of catalyst weight/biomass flow rate ratio on gas production in the catalytic pyrolysis of pine sawdust at low temperatures”, *American Chemical Society*, 37, 3812-3819.
- Geray, U. (2006), *Ormanların Yeni İşlevi, Yenilenebilir Enerji*, İstanbul.
- Goudrian, F. ve Peferoen, D.G.R. (1990), “Liquid fuels from biomass via on hydrothermal process”, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 2729-2734.
- Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxseno, R.C., (2008). “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504-517.
- Gültekin, A., Örgün Y. (1993), *Doğalgaz ve Çevre*, Çevre Dergisi, 9.
- Güneş, M.A., (2009), *Türkiyenin Enerji Sorunu için Alternatif Çözüm Önerileri ve Rüzgar Enerjisinin Önemi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.

- Haag, W.D., Rodewald, P.G., Weisz, P.B. (1980), *Catalytic production of aromatics and olefins from plant materials*, Symp. On Alternative Feedstocks for petrochemicals, ACS-Div. Petroleum Chem., S.Francisco.
- Heo, H., Park, H., Park, Y., Ryu, C., Suh, D., Suh, Y., Yim, J., Kim, S. (2010), "Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed", *Biosource Technology*, 101, 91-96.
- Islam, MN., Zailani, R., Ani, FN. (1999), "Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterisation", *Renew. Energy*, 17, 73-84.
- İder S.K. (2009), *Hidrojen Enerji Sistem*, Metalurji Dergisi, 134, 101-105.
- Kallo, D. and Sherry, H. S. (1988). Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Budapest: Akademiai Kiado.
- Karaağaçlı M., Erden O. (2008), *Hedef Sıfır Yokoluş ve Kirlilik Açısından Sürdürülebilir Enerji-Çevre İlişkilerinde Eğitim ve Kamuoyu Bilinci Gereksinimi*, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu-Utes 2008 Bildiriler Kitabı, Su Vakfı, İstanbul, 121-130.
- Karadağ, Ç., Gülsaç, I., Ersöz, A., Çalışkan, M. (2009), *Çevre Dostu ve Temiz: Yenilenebilir Enerji Kaynakları*, Bilim ve Teknik, 498, 24-27.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y. (2005), "Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husks, lignin and cellulose by hydrotherhmal treatment", *Fuel*, 84, 875-884.
- Kaygusuz K. (2004) "Hydropower and the World's Energy Future", *Energy Sources*, 26, 215-224.
- Keskin, M.H. (2006), *Stratejik açıdan Avrupa Birliği enerji politikası ve uluslararası güvenlik sistemine etkisi*, Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Klass, D.L. (1998), *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, London.
- Köktürk, U., (1995), *Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri*, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

- Kresge, C.T, Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., (1992), “Ordered mesoporous molecular synthesized by a liquid-crystal template mechanism”, *Nature*, 359, 710-712.
- Külekçi, Ö.C. (2009), *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Jeotermal Enerjinin Yeri ve Türkiye Açısından Önemi*, Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi, 2, 83-91.
- Leckner, B., Amand, L.-E., Lucke, K., Werther, J. (2004), “Gaseous Emissions from Co-combustion of Sewage Sludge and Coal/Wood in a Fluidized bed”, *Fuel*, 83, 477-486.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q. (2004), “Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas”, *Fuel Processing Tech.*, 85, 1201- 1211.
- Lu, Q., Zhang, Y., Tang, Z., Li, W., Zhu, X. (2010), “Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts”, *Fuel*, 89, 2096–2103.
- Mattucchi, E., Grassi, G. and Palz, W. (1987), *Thermochemical Conversion of Biomass, Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Project*, Elsevier, London and New York.
- Mckendry, P. (2002), Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, 83, 47-54.
- Mohan, D., Pittman, J., Charles, U., Steele, P.H. (2006), “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review”, *Energy & Fuels*, 20, 848–889.
- Nilsen, M.H., Antonakou, E., Bouzga, A., Lappas, A., Mathisen, K., Stöcker, M. (2007), “Investigation of the effect of metal sites in Me–Al-MCM-41 (Me = Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, 189–203.
- OGM, (2009), *Yenilenebilir Enerjide Orman Biyokütlesinin Durumu*, BiyoEnerji Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

- Olgun, H., Doğru, M., Howarth, C.R. (2000), *Katı Atıkların Enerji Dönüşümünde Kullanılması ve Gazlaştırıcılar*, IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi Bildiri Kitabı, İzmir, 837-838.
- Onbaşıoğlu, S. (2005), *Neden Yenilenebilir Enerji ?*, Termodinamik Dergisi, 128, 59.
- Oye, G., Sjöblom, J., ve Stöcker, M. (2001), *Synthesis, characterization and potential applications of new materials in mesoporous range*, Adv. In Coll. and Inter. Sci., 89-90, 439-466.
- Öğüt H. (2002), *Biyodizel-Biyomotorin yada Yeşil Enerji*, Konya Ticaret Borsası Dergisi 13, 50-55.
- Önal, E., Uzun, BB., Pütün, AE. (2011), “[Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production](#)”, *Fuel Processing Technology*, 92, 879-885.
- Parikka M., (2004), Global Biomass Fuel Resources, *Biomass and Bioenergy*, 27, 613-620.
- Probstein, R.F. ve Hicks, R.E. (1982) *Synthetic fuels*, Mc Graw-Hill Book Company, New York.
- Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün A.E. (2009), *Rapid Pyrolysis of Olive Residue*. 2. “Effect of Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors in a Two-Stage Fixed-Bed Reactor”, *Energy & Fuels*, 23, 2248–2258.
- Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün A.E. (2006), “Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate”, *Bioresource Technology*, 97, 701–710.
- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P. ve Pütün, E. (2005), “Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products”, *Fuel Processing Technology*, 86, 1207-1219.
- Pütün, A.E., Apaydın, E., Pütün, E., (2004), “Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis”, *Energy*, 29, 2171-2180.
- Qiang, L., Wen-zhi, L., Dong, Z., Xi-feng, Z. (2009), “Analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84, 131–138.

- Renaud, M., Grandmaison, J.L., Roy, C.H. ve Kaliaguine, S. (1987), "Conversion of vacuum pyrolytic oils from populus deltoides over HZSM-5, Production, analysis and upgrading of oil from biomass", *Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem.*, Washington, D.C., 32, 276-286.
- Rutowski, P. (2009), "Influence of zinc chloride addition on the chemical structure of bio-oil obtained during co-pyrolysis of wood/synthetic polymer blends", *Waste Management*, 29, 2983-2993.
- Sadaka, P.E. (2009), Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies, Iowa State University, Nevada.
(<http://bioweb.sungrant.org/General/Biopower/Technologies/Pyrolysis/Pyrolysis+of+Biomass+Resources/Default.htm>)
- Saracoğlu, N. (2008), *Biyokütleden enerji üretiminde enerji ormancılığının önemi*, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu-Utes 2008 Bildiriler Kitabı, Su Vakfı, İstanbul.
- Saxena, R.C., Adhikari, D.K., Goyal, H.B. (2009), "Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 167-178.
- Shen, J., Wang, X., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M.J., Li, C. (2009), "[Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass](#)", *Fuel*, 88, 1810-1817.
- Sınağ, A., Uskan, B., Gülbay S. (2010), "Detailed characterization of the pyrolytic liquids obtained by pyrolysis of sawdust", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, 48-52.
- Sjostrom, E. (1993), "Wood Chemistry", Academic Press, New York.
- Skodras, G., Grammelis, P., Basinas, P., Kakaras, E. ve Sakellariopoulos, G., (2006), "Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3791-3799.
- Soltes. E.J. (1988), *Pyrolysis oils from biomass producing analyzing and upgrading*, ACS Symposium Series 376, Washington D.C.
- Sunol, Z.S.G., Sunol, A.K. (1994), Pyrolysis of coal, *Coal Resources Properties Utilization*, O.Kural (Ed.), İstanbul, 337-351.

- Şahin, H.T. (2005), *Kağıt ve kompozit ürünleri için hammadde kaynakları*, Orman Mühendisliği, 4-5-6, 21-25.
- Şen, Z. (2002), *Enerji kullanımının tarihçesi*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R., B., Fasina, O., Tu, M., Fernando, S.D., (2010), Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor”, *Bioresource Technology*, 101, 8389–8395.
- Tolay, M., Yamankaradeniz, H., Daradimos, G., Hirschfelder, H., Vostan, P. (2008), “*Temiz enerji üretimi için gazlaştırma teknolojisi*”, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES’2008, İstanbul.
- Torri, C., Reinikainen, M., Lindfors, C., Fabbri, D., Oasmaa, A., Kuoppala, E. (2010), “Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88, 7-13.
- TS (1985), *Odun-holoselüloz tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 4431.
- TS (1981), *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 769.
- Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M. (2007), “Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions”, *Bioresource Technology*, 98, 22–28.
- Tugrul, A.B. (2009), *Türkiye’nin enerji açılımları*, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı Bildiriler Kitabı, İstanbul, 15-17.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E. (2006), “Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions”, *Bioresource Technology*, 97, 569-576.
- Uzun, BB., Pütün, A.E., Pütün, E. (2007), “Rapid Pyrolysis of Olive Residue. 1. Effect of heat and mass transfer limitations on product yields and bio-oil compositions”, *Energy & Fuels*, 21, 1768-1776.
- Üçgül, İ., Akgül, G. (2010), *Biyokütle Teknolojisi*, Yekarum Dergi, 1, 3-11.
- Ürün, G. (2003), *Petrol Piyasalarının Yapısı, Petrolün Etkileşim Ağları ve Petrol Şirketleri Arasındaki Rekabet Ortamı*, Avrasya Dosyası, Cilt 9, Sayı 1, 94.

- Varınca, K.B., Gönüllü, M.T. (2006), *Türkiye’de Güneş Enerjisi Potansiyeli ve Potansiyelin Kullanım Derecesi, Yönetimi ve Yaygınlığı Üzerine bir Araştırma*, I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Eskişehir.
- Vigouroux, R.Z. (2001), *Pyrolysis of Biomass*, Doktora tezi, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm.
- Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, H., Liu, S. (2006), “Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor”, *Fuel Processing Technology*, 87, 863–871.
- White J.E. (1998), *Implementation and Effect of High-Performance Work Practices in Nuclear Power Plants*, The Pennsylvania State University, A.B.D.
- Williams P.T., Horne P.A. (1994), “Characterisation of oils from the fluidized bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading”, *Biomass and Bioenergy*, 7, 233-236.
- Yamak, T. (2006), *Türkiye’nin alternatif enerji kaynakları potansiyeli ve ekonomik analizleri*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Yaman, S. (2004), “Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks”, *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.
- Yan, J.H., Chen, T., Li, X.D., Zhang, J., Lu, S.Y., Ni, M.J., Cen, K.F.(2006), “Evaluation of PCDD/Fs Emission from Fluidized Bed Incinerators Co-firing MSW with Coal in China”, *Journal of Hazardous Materials A*, 135, 47-51.
- Young, R. A. (1992), *Wood and Wood Products*, Riegels Handbook of Industrial Chem., 9th ed., New York.
- Yücel, H., Çulfaz, A. (1984), *Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları*, ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, 3, 10, 1-20.
- Yüksek, Ö., Kaygusuz, K. (2005), *Small hydropower plants as a new and renewable energy source*. *Energy Sources Part B-Economics Planning and Policy*, 1, 279-290.

- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., V. ve Ying, X. (2006), "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research", *Energy Conversion & Management*, 48, 87-92.
- Zheng, J., Zhu, X., Guo, Q., Zhu, Q. (2006), "Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel", *Waste Management*, 26, 1430-1435.