

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE AKÇAAĞAÇ (*ACER PLATANOİDES*)
MEYVESİNDEN SIVI ÜRÜN ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali BAHADIR

**ARALIK 2013
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE AKÇAAĞAÇ (*ACER PLATANOİDES*)
MEYVESİNDEN SIVI ÜRÜN ELDESİ

Kimyager Ali BAHADIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09.12.2013
Tezin Savunma Tarihi : 27.12.2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Ali BAHADIR tarafından hazırlanan

HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE AKÇAAĞAÇ (*ACER PLATANOİDES*)

MEYVESİNDEN SIVI ÜRÜN ELDESİ

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 10 /12 / 2013 gün ve 1533 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan :Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sedat KELEŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erhan ÇALIŞKAN

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma, dünyada tükenmeye yüz tutmuş, insan sağlığı ve çevre açısından bir hayli olumsuz etkileri olan fosil yakıtların yerini alabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarına katkı sağlamak amacıyla yapılmıştır. Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı yakıtın enerji gereksinimini karşılamadaki önemini göstermek ve sonrasındaki iyileştirme teknolojilerine önayak olmak gaye edinilmiştir.

Danışmanlığımı üstlenen, önerileriyle çalışmamı yönlendiren, ilgi, hoşgörü ve desteklerini esirgemeyen değerli Hocam Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ' a

Bu alandaki bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarına katkılarını esirgemeyen değerli Hocam Yrd.Doç.Dr. Sedat KELEŞ' e

Yardımlarını gördüğüm, laboratuvar çalışmalarında desteğini aldığım değerli arkadaşlarım Arş. Grv. Turgay KAR ve Arş. Grv Emir ERİŞİR ' e

Bana sürekli maddi manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen aileme ve çok sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ali BAHADIR

Trabzon 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Hızlı piroliz yöntemiyle akçaağaç (*acer platanooides*) meyvesinden sıvı ürün eldesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ’un sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

09/12/2013

Ali BAHADIR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Dünyada Enerji	1
1.1.2. Türkiye’de Enerji	3
1.2. Fosil Yakıtlar.....	4
1.2.1. Küresel Isınma	5
1.2.2. Asit Yağmurları.....	6
1.3 Nükleer Enerji.....	7
1.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	8
1.4.1. Rüzgâr Enerjisi.....	8
1.4.2. Güneş Enerjisi.....	9
1.4.3. Jeotermal Enerji.....	10
1.4.4. Hidrolik Enerji.....	10
1.4.5. Dalga Enerjisi	11
1.4.6. Gelgit Enerjisi.....	11
1.4.7. Hidrojen Enerjisi.....	11
1.4.8. Biyokütle.....	12
1.4.8.1. Biyokütle Kaynakları.....	13
1.4.8.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri	14
1.4.8.2.1. Selüloz.....	15
1.4.8.2.2. Hemiselüloz.....	17

1.4.8.2.3.	Lignin.....	18
1.4.8.2.4.	İnorganik Mineraller.....	21
1.4.8.2.5.	Organik Ekstraktifler.....	21
1.4.8.3.	Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması.....	21
1.4.8.4.	Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri.....	22
1.4.8.4.1.	Isıl Dönüşüm Prosesleri.....	24
1.4.8.4.1.1.	Direkt Yakma.....	25
1.4.8.4.1.2.	Gazlaştırma.....	26
1.4.8.4.1.3.	Piroliz.....	28
1.4.8.4.1.3.1.	Geleneksel piroliz.....	31
1.4.8.4.1.3.2.	Hızlı Piroliz.....	31
1.4.8.4.2.	Biyolojik Dönüşüm Prosesleri.....	33
1.4.8.4.2.1.	Etanol Üretimi.....	33
1.4.8.4.2.2.	Biyodizel Üretimi.....	34
1.4.8.4.2.3.	Anaerobik Sindirim.....	34
1.4.8.4.2.4.	Piroliz Sıvısı (Biyoyakıt).....	35
1.7. 1.4.8.5.	Biyoyakıtın Bileşimi ve Termokimyasal Özellikleri.....	38
1.4.8.5.	Piroliz Ürün Verimini Etkileyen Şartlar.....	38
1.4.8.5.1.	Piroliz Sıcaklığının Etkisi.....	39
1.4.8.5.2.	Isıtma Hızının Etkisi.....	39
1.4.8.5.3.	Alıkonma Zamanının Etkisi.....	39
1.4.8.5.4.	Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi.....	40
1.4.8.5.5.	Parçacık Boyutunun Etkisi.....	40
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	41
2.1.	Biyokütleyle Uygulanan İşlemler.....	41
2.1.1.	Biyokütlenin Toplanması.....	41
2.1.2.	Biyokütlenin Kurutulması ve Depolanması.....	41
2.1.3.	Biyokütleyle Uygulanan Fiziksel Homojenizasyon İşlemi.....	41
2.2.	Biyokütleyle Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri	41
2.2.1.	Nem Miktarı Tayini	41
2.2.2.	Kül Miktarı Tayini.....	42

2.2.3.	Uçucu Madde Miktarı Tayini Tayinleri.....	42
2.2.4.	Sabit karbon Tayini.....	43
2.3.	İşlenmiş Biyokütle Uygulanan Bileşim Analizleri.....	43
2.3.1.	Organik Ekstraktif Miktarı Tayini	43
2.3.2.	Holoseüloz Miktarı Tayini.....	43
2.3.3.	Selüloz Miktarı Tayini.....	44
2.3.4.	Hemiselüloz Miktarı Tayini.....	44
2.3.5.	Lignin Miktarı Tayini.....	44
2.4.	Biyokütlenin Pirolizi.....	45
3.	BULGULAR.....	48
3.1.	Kısa Analiz Sonuçları.....	48
3.2.	Bileşen Analiz Sonuçları.....	48
3.3.	Piroliz Sonuçları.....	49
3.3.1.	Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	53
3.3.2.	Piroliz Ürün Verimi Üzerine Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi.....	56
3.3.3.	Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Parçacık Boyutunun Etkisi.....	59
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	62
5	ÖNERİLER.....	66
6.	KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans

ÖZET

HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİYLE AKÇAAĞAÇ (*ACER PLATANOIDES*)
MEYVESİNDEN SIVI ÜRÜN ELDESİ

Ali BAHADIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ
2013, 85 sayfa

Biyokütleye uygulanan hızlı piroliz işlemi ile elde edilen sıvı ürünler, yakıt, enerji kaynağı ve hammadde eldesi için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada sabit yataklı bir reaktörde akçaağaç meyvesinden (samara) hızlı pirolizi gerçekleştirildi. Piroliz işlemi süresince parçacık boyutu, piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerini nasıl etkilediği araştırıldı. Biyokütle kaynağı olarak akçaağaç samarası seçildi. Deneyler 200 °C/dak ısıtma hızında, 100, 200, 300, 400 cm³/dk azot akış hızında, 400, 500, 600, 700 °C sıcaklıklarında, 2-1 mm, 1-0,425, 0,425, 0,250 ve 0,125 parçacık boyutunda yapıldı. Piroliz ürün veriminin daha çok sıcaklığa bağlı olduğu gözlemlendi. Maksimum sıvı ürün verimi 600°C, 0,250 > D_p > 0,125 parçacık boyutu ve 100 cm³/dk azot akış hızında elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Hızlı Piroliz, Biyokütle, *Acer platanoides*, Samara

Master Thesis
SUMMARY
PRODUCTION OF LIQUID PRODUCTS FROM MAPLE (*ACER PLATANOIDES*)
FRUIT VIA FAST PYROLYSIS
Ali BAHADIR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Professor Kamil KAYGUSUZ
2013, 85 Pages

Liquid products obtained from biomass fast pyrolysis are used as fuel, power supply and production of raw materials.

In this study, fast pyrolysis of maple fruit (samara) was achieved in a fixed bed reactor. Fixed-bed fast pyrolysis experiments have been conducted on a sample of maple seeds to particularly determine the effects of pyrolysis temperature, particle size, and sweep gas flow rate on the pyrolysis product yields. Maple seeds were selected as a source of biomass. The sample was heated at a heating rate of $200\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to a pyrolysis temperature of 400, 500, 600 or $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Experiments were carried out with four various particle size ranges namely, $2,00 > D_p > 1,00\text{ mm}$, $1,00 > D_p > 0,425\text{ mm}$, $0,425 > D_p > 0,250\text{ mm}$ ve $0,250 > D_p > 0,125\text{ mm}$. The experiments were used with four sweeping gas flow rates, namely 50, 100, 200 and $400\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. The maximum oil yield of 50.2% was obtained at the final pyrolysis temperature of $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, particle size range of $0,250 > D_p > 0,125$, and sweep gas flow rate of $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ (N_2) in a fixed bed reactor.

Key Words: Fast Pyrolysis, Biomass, *Acer platanoides*, *Samara*

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	1990-2010 yılları dünya birincil enerji arzı ve 2035 yılı projeksiyonu.....	2
Şekil 2.	2010 yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı.....	2
Şekil 3.	Yıllara göre Türkiye’deki birincil enerji kullanımı.....	3
Şekil 4.	Türkiye’deki birincil enerji arzında kaynakların payı.....	3
Şekil 5.	1990- 2009 yılları arasında dünyada kullanılan enerji.....	4
Şekil 6.	Güneş ışınlarının izlediği yol.....	5
Şekil 7.	Küresel ısınmanın neden olduğu Dünyadaki sıcaklık değişimi.....	6
Şekil 8.	Asit yağmurları oluşumu.....	7
Şekil 9.	Biyokütlenin temel bileşenleri.....	15
Şekil 10.	Selülozun kimyasal yapısı.....	15
Şekil 11.	Zincir içindeki ve zincir dışındaki hidrojen bağları.....	16
Şekil 12.	Selülozdan levoglikosan oluşumu.....	17
Şekil 13.	Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler.....	18
Şekil 14.	Avrupa kayınından (Fagus Sylvatica) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı. Lignin, fenil propanoid birimlerinin karmaşık bir şekilde bağlanmasıyla oluşmuştur.....	19
Şekil 15.	Ligninin türetildiği p-kumaril alkol, koniferol alkol ve sinapil alkol’ün yapıları.....	20
Şekil 16.	Biyokütleye uygulanan dönüşüm prosesleri, ürünler ve uygulamaları.....	23
Şekil 17.	Biyokütleye uygulanan ısı dönüşüm işlemleri.....	24
Şekil 18.	Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar.....	28
Şekil 19.	Piroliz reaksiyon mekanizması.....	29
Şekil 20.	Tipik bir hızlı piroliz düzeneği.....	33
Şekil 21.	Hızlı piroliz deney düzeneği şeması.....	46
Şekil 22.	Akçaağaç samaranının pirolizi için 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutu ve 100 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	54
Şekil 23.	Akçaağaç samarasının pirolizi için 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutu ve 200 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	54

Şekil 24. Akçaağaç samaranının pirolizi için 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutu ve 300 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	55
Şekil 25. Akçaağaç samaranının pirolizi için 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutu ve 400 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	55
Şekil 26. 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu akçaağaç samarasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda piroliz dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi.....	56
Şekil 27. 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu akçaağaç samarasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda sıvı ürün dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi.....	57
Şekil 28. 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu akçaağaç samarasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı ürün dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi.....	57
Şekil 29. 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu akçaağaç samarasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda gaz ürün dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi.....	58
Şekil 30. 400 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında akçaağaç samarasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	59
Şekil 31. 500 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında akçaağaç samarasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	60
Şekil 32. 600 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında akçaağaç samarasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	60
Şekil 33. 700 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında akçaağaç samarasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	61

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Dünyadaki birincil enerji tüketimi ve yeni politikalar.....	2
Tablo 2. 2003 yılında Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli	13
Tablo 3. Pirinç saman ve kabuğunun bileşeni	14
Tablo 4. Odun yongaları içerisindeki mineral içeriği.....	21
Tablo 5. Piroliz metotları ve değişkenleri.....	29
Tablo 6. Odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristikleri.....	36
Tablo 7. Odundan elde edilen ham piroliz sıvısının özellikleri.....	37
Tablo 8. Biyoyakıt ve ağır fuel-oilin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	38
Tablo 9. Akçaağaç samarası kısa analiz sonuçları.....	48
Tablo 10. Akçaağaç samarasının bileşen analiz sonuçları.....	49
Tablo 11. Akçaağaç samarasının 2-1 mm parçacık boyutlu ve 400 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	49
Tablo 12. Akçaağaç samarasının 1-0,425 mm parçacık boyutlu ve 400 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	49
Tablo 13. Akçaağaç samarasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutlu ve 400 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	50
Tablo 14. Akçaağaç samarasının 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu ve 400 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	50
Tablo 15. Akçaağaç samarasının 2-1 mm parçacık boyutlu ve 500 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	50
Tablo 16. Akçaağaç samarasının 1-0,425 mm parçacık boyutlu ve 500 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	50
Tablo 17. Akçaağaç samarasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutlu ve 500 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	51
Tablo 18. Akçaağaç samarasının 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu ve 500 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	51
Tablo 19. Akçaağaç samarasının 2-1 mm parçacık boyutlu ve 600 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	51
Tablo 20. Akçaağaç samarasının 1-0,425 mm parçacık boyutlu ve 600 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	51
Tablo 21. Akçaağaç samarasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutlu ve 600 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	52
Tablo 22. Akçaağaç samarasının 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu ve 600 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	52
Tablo 23. Akçaağaç samarasının 2-1 mm parçacık boyutlu ve 700 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	52

Tablo 24.	Akçaağaç samarasının 1-0,425 mm parçacık boyutlu ve 700 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	52
Tablo 25.	Akçaağaç samarasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutlu ve 700 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	53
Tablo 26.	Akçaağaç samarasının 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu ve 700 ⁰ C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	53

SEMBOLLER DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BTU	: İngiliz ısı birimi
CFB	: Sirkülasyonlu akışkan yataklı
CHP	: Birleştirilmiş ısı ve güç sistemleri
D	: Dekstro
ETTE	: Etil tert butil eter
FID	: Alev İyonlaşma Detektörü
Gt	: Ciga ton
GW	: Giga watt
HHV	:Üst ısı değeri
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
KWh	: Kilovat saat
LHV	:Düşük Isıl Değeri
MJ	: Mega joule
MW	: Mega watt
MWt	: Megavat saat
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
MHV	: Orta ısı değeri
OECD	: Ekonimik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
OPEC	:Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü
PAH	:Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PE	: Potansiyel enerji
PHLEFR	:Plazma Isıtmalı Doğrusal Girişli Akışkan Reaktör
TAPPI	:Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TEP	:Ton eşdeğer petrol
TG	:Termogravimetri
TGA	:Termogravimetrik analiz
cP	: Santi poise
kW	: Kilo watt
MCM-41	:Ticari katalizör

O/C	:Oksijen karbon oranı
ppm	:Milyonda bir
ZSM-5	:Ticari zeolit katalizörü
α	:Alfa
β	:Beta
D _p	: Parçacık

1. GENEL BİLGİLER

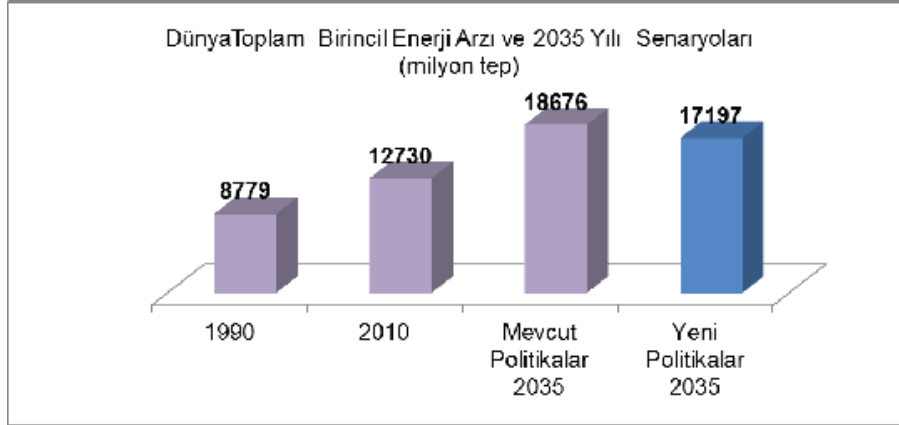
1.1. Giriş

İnsanoğlu 300 bin yıl önce ateşi bulduğundan bu güne kadar çeşitli işlemler için hep yanabilen maddelere ihtiyaç duymuştur. Yakma işlemi sonucunda elde edilen ısı enerjisi ilk başlarda ısınma ve ısıtma (pişirme) işlemlerinde kullanılmıştır. Daha sonraları motorun icadıyla enerjinin iş yapabilme özelliğinden faydalanıldı. Ancak bu enerji dönüşümleri termodinamiğin ikinci yasasında da belirtildiği gibi %100 olamamıştır. Günümüzde geliştirilen entegre sistemler sayesinde enerji dönüşümleri arasındaki kayıplar minimize edilmektedir.

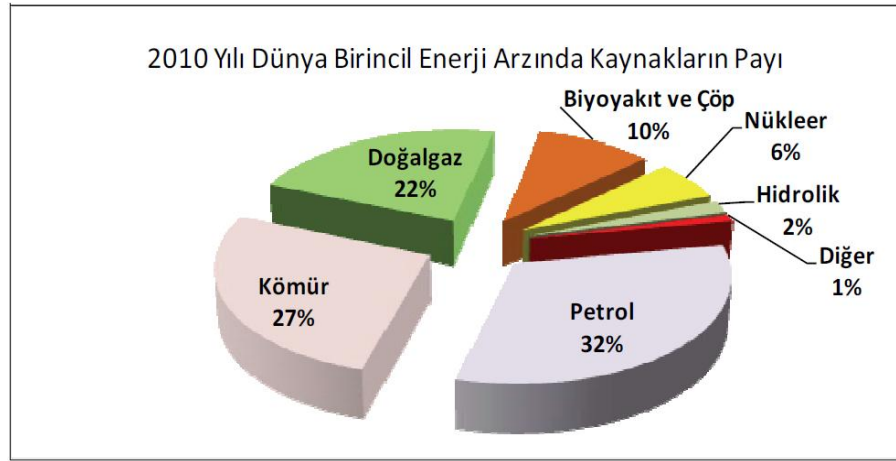
İnsanoğlu ilk başlarda yanabilen madde olarak doğadaki biyokütleyi kullanmıştır. Biyokütleyi doğrudan yakma yöntemiyle kimyasal bağ enerjisini ısı enerjisine çevirmiştir. 18. Yüzyılda Birleşik Krallıkta başlayıp bütün dünyaya yayılan sanayileşmenin devrimiyle enerji ihtiyacı artmıştır. Artan bu enerji ihtiyacını karşılamak için kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar kullanılmaya başlandı.

1.1.1. Dünyada Enerji

1990-2010 yılları arasında geçen yirmi yılda dünyada birincil enerjinin arzında ve elektrik üretimindeki kaynakların paylarında önemli gelişmeler ve değişiklikler olmuştur. Bu gelişmelere göre, dünyada enerji alanında gelecekteki talepleri karşılamak için senaryolar yapılmaktadır. Dünyadaki iklim değişikliği, kullanılan kaynakların giderek azalması, teknoloji ve enerji verimliliğindeki gelişmeler, ekonomik ve sosyal şartların getireceği zorunluluklar düşünülerek yapılan yeni politikalar ve senaryolarında, gelecekte birincil enerji arzı toplamında ve kaynakların çeşitliliğinde mevcut trendin dışına çıkılacağı öngörülmektedir (IEA, 2012).



Şekil 1. 1990-2010 yılları dünya birincil enerji arzı ve 2035 yılı projeksiyonu



Şekil 2. 2010 Yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı (IEA, 2012)

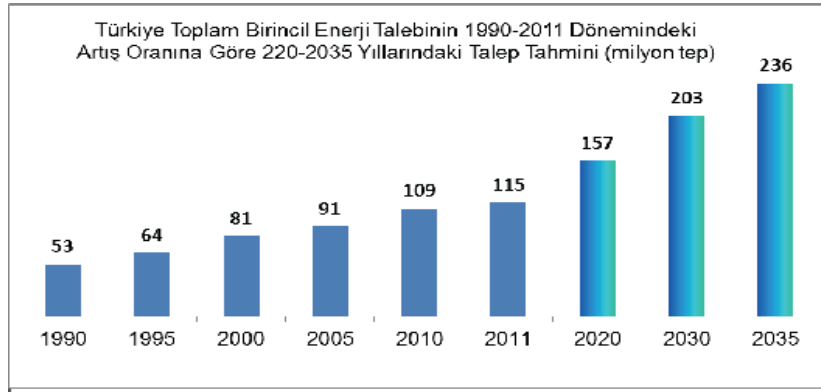
Tablo 1. Dünyadaki birincil enerji tüketimi ve yeni politikalar(mtep) (IEA, 2012)

	1990	2010	2015	2020	2030	2035	2010-35*
Kömür	2231	3474	3945	4082	40180	4218	0.8%
Petrol	3230	4113	4352	4457	4578	4656	0.5%
Doğalgaz	1668	2740	2993	3266	3820	4106	1.6%
Nükleer	526	719	751	898	1073	1138	1.9%
Hidrolik	184	295	340	388	458	488	2.0%
Biokütle	903	1277	1408	1532	1755	1881	1.6%
Diğer yenilenir	36	112	200	299	554	710	7.7%
Toplam	8779	12730	13989	14922	16417	17197	1.2%

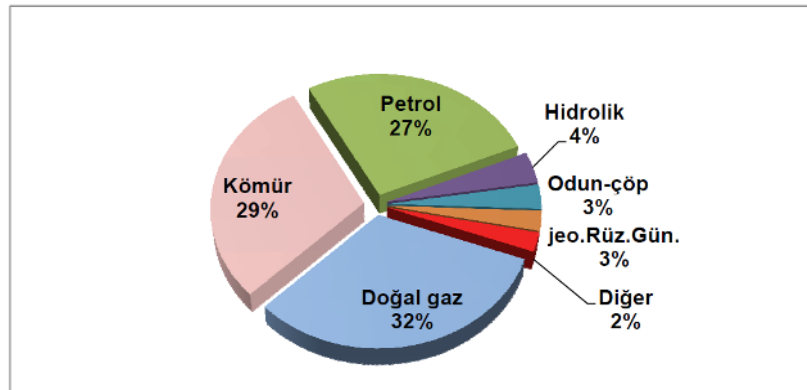
2010 yılında dünya Birincil Enerji arzında petrol %32, kömür %27, doğal gaz %22 ile toplam arzın %81' ini oluşturmuştur(Şekil 2). Dünya birincil enerji arzı 1990 yılında 8.779 milyon ton eşdeğer petrol (mtep) iken bu dönüşüm 20 yıl sonra %45 artarak 2010 yılında 12.730 mtep olmuştur. Mevcut politikalara göre, 2035 yılında dünya birincil enerji arzı 2010 yılına göre, % 35 artışla 17.197 mtep'e yükseleceği tahmin edilmektedir(IEA, 2012).

1.1.2. Türkiye'de Enerji

Türkiye'de birincil enerji kullanımı dünyadaki kullanıma benzer şekilde fosil yakıtlar üzerine kurulmuştur. Buda enerji kullanımında fosil yakıtların ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Türkiye'deki birincil enerji kullanımı Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Yıllara göre Türkiye'deki birincil enerji kullanımı



Şekil 4. Türkiye'deki birincil enerji arzının dağılımı (TEİAŞ, 2012)

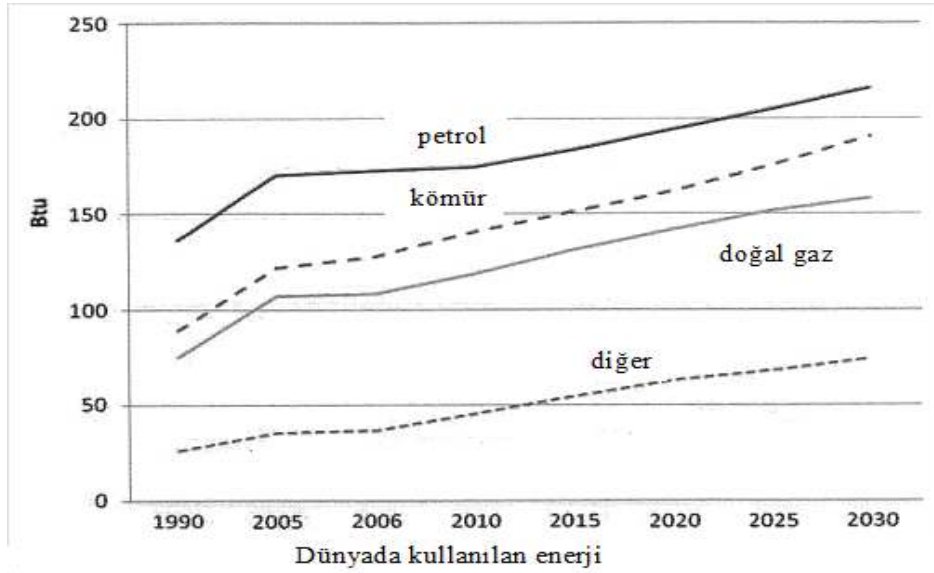
Türkiye'nin 2011 yılındaki toplam birincil enerji arzı ise 114,5 milyon ton eşdeğer petrol (mtep)'dir. Bu arzın kaynaklara dağılımında ilk sırayı 36,9 mtep ve toplam arzın

%32 oranı ile doğal gaz alırken bunu 33,5 mtep ve %29 ile kömür, 30,4 mtep ve %27 ile petrol, 4,5 mtep ve %4 ile hidrolik, 3,4 mtep ve %3 ile odun, hayvan ve bitki artıkları ve 2,9 mtep ve %3 oranı ile jeotermal, rüzgâr ve güneş gibi yenilenebilir kaynaklar izlemiştir. Şekil 4’de görüldüğü gibi ülkemizin henüz bir nükleer santrali yoktur ve fosil yakıtlarına bağımlıdır.

Şekil 4 ‘e göre Türkiye birincil enerjinin %88’i fosil kaynaklı yakıtlar, %4’ü hidrolik , %3’ü rüzgâr, %3’ü odun-çöp ve %2’si diğer kaynaklardan oluşmaktadır. Burada da görüldüğü gibi ülkemizin henüz nükleer enerjisi bulunmamaktadır.

1.2. Fosil Yakıtlar

Fosil yakıtlar mineral yakıtlar olarak da bilinir. Hidrokarbon içeren kömür, petrol ve doğal gaz gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Ölen canlı organizmaların oksijensiz ortamda milyonlarca yıl boyunca, çözülmesi ile oluşur. Fosil yakıtlar dünyanın belli bölgelerinde yer kabuğunun belli derinliklerinde bulunmaktadır. Şekil 5’te dünyadaki 1990 2009 yılları arasındaki enerji tüketimini ve 2030 yılına kadar olabilecek tüketim hakkında öngöründe bulunmaktadır (IEA, 2009).



Şekil 5. 1990- 2009 yılları arasında dünyada kullanılan enerji (IEA, 2009)

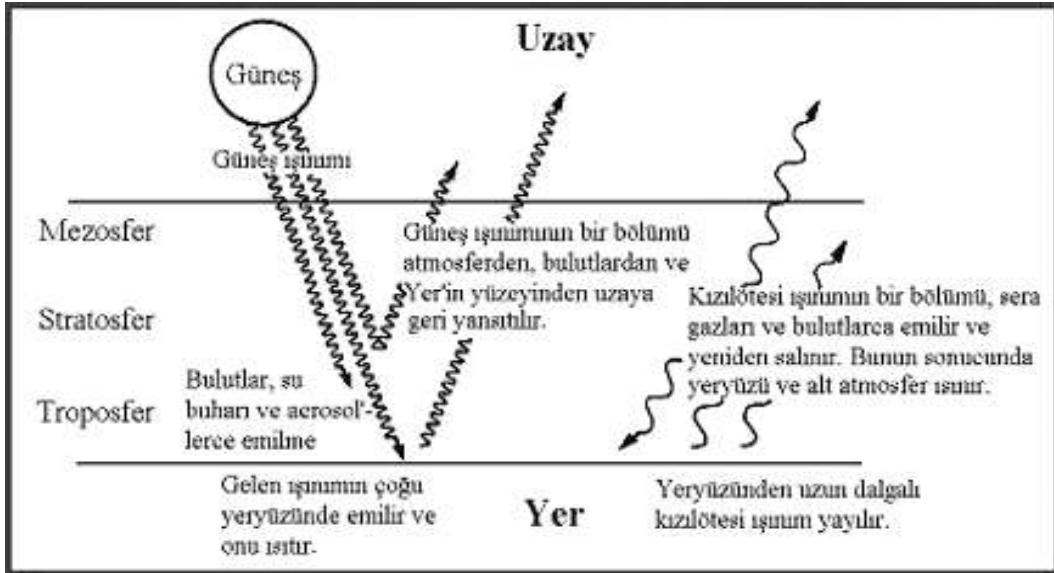
Fosil yakıtların sınırlı oluşu, çevre kirliliğinden dolayı kullanımında bazı güçlüklerle yol açmaktadır. Bunu gidermek ve petrol yakıt arz ve fiyatını düzenlemek için petrol arz

eden ülkeler tarafından 9-14 Eylül 1960 tarihinde Bağdat'ta, Suudi Arabistan, İran, Kuveyt, Irak ve Venezuela tarafından Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü (OPEC) kuruldu. Daha sonra arz talep dengesini sağlamak ve belli kurallara bağlamak için gelişmiş ekonomiler tarafından 14 Aralık 1960 tarihinde Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) kuruldu. Bu işbirliklerinin amacı dünyadaki petrol fiyat ve arzın düzenlenmesidir(URL 4, 2013).

Fosil yakıtların kullanımı sonucunda atmosfere salınan gazlar küresel ısınmaya ve asit yağmurlarına sebep olmaktadır.

1.2.1. Küresel Isınma

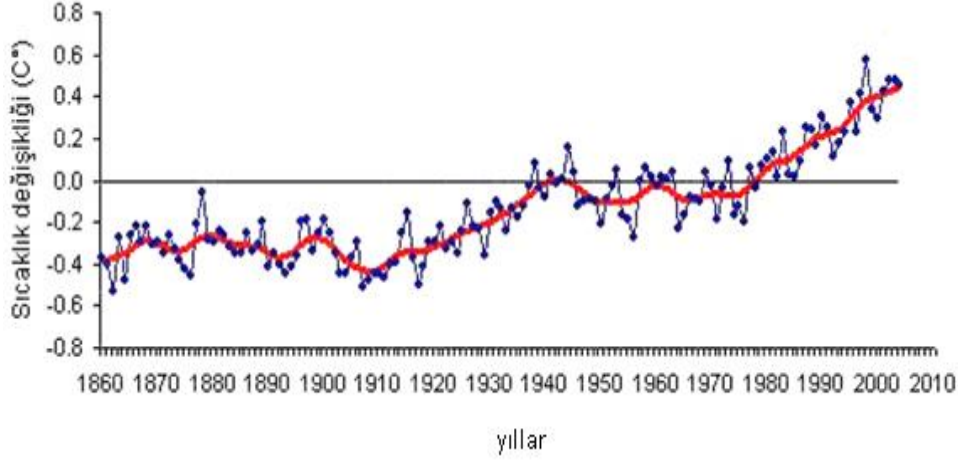
Atmosfere salınan su buharı, karbondioksit, ozon ve metan gibi gazların artışı Şekil 6'da görüldüğü gibi yeryüzüne gelen ışınların atmosfere geri yansımısını engellemektedir. Gazların bu etkisine sera etkisi denir. Yeryüzünde kalan bu ışınlar ısının artmasına sebep olmaktadır.



Şekil 6. Güneş ışınlarının izlediği yol

Son 50 yılda yerküredeki sıcaklık değişimi Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekilde görüleceği gibi son yıllarda sera etkisi iyice belirgin hale gelmiştir. Küredeki artan bu sıcaklık değişimi insanoğlunun yaşamını tehdit eder ölçüye ulaşmıştır. Kutuplardaki

buzullar erimeye başlamış bunun sonucunda su seviyesi artmış ve bazı adalar yok olmayla karşı karşıya kalmıştır. Bunun yanı sıra artan sıcaklık topraktaki iyonik bileşiklerin çözünürlüklerini artırdığından toprak ve su iyon dengesi bozulmuştur. Bütün bu etkiler insanlığı fosil yakıtlarının kullanımı hakkında düşündürmüştür.



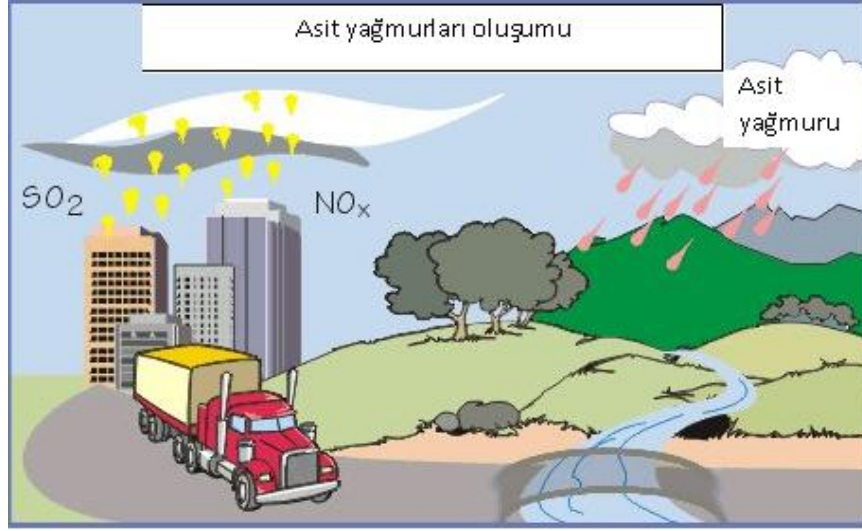
Şekil 7: Küresel ısınmanın neden olduğu dünyadaki sıcaklık değişimi(URL 3, 2013)

Fosil yakıtların yanması sonucunda atmosferdeki sabit karbon oranını değiştirmektedir. Artan bu sabit karbon sera etkisi oluşturmaktadır. Atmosfere salınan sera gazları küresel ısınmaya ve iklim değişimlerine yol açmaktadır. Buda fosil yakıtlarının kullanımı konusunda insanları tedirgin etmektedir.

1.2.2. Asit Yağmurları

Asit yağmurları dünyanın oluştuğu ilk günden beri oluşan fosil yakıtların yakılması ile oluşur. Oluşan fosil yakıtların işlenmesi ve çıkarılması sonrasında kullanılmaya hazır hale getirilmesi ve kullanıma hazır hale gelen yakıtların yakıldıktan sonra atmosfere verilen azot ve kükürt içeren gazlar asit yağmurlarının oluşmasında çok önemli bir yere sahiptir.

Petrol doğalgaz kömür gibi fosil yakıtlarının yakılması ardından çıkan gazlar su buharı ile birleşirler. Bu birleşme sonucu sülfürik asit ve nitrik asit gibi iki farklı yeni kimyasal ortaya çıkar. Bu olay Şekil 8'de gösterilmiştir. Ayrıca güneş ışınlarının bu kimyasal tepkimelere dahil olması ile daha kuvvetli hale gelen asit yağmurları özellikle yaz aylarında daha zararlı bir hal alır (URL 3, 2013)



Şekil 8. Asit yağmurları oluşumu (URL 3, 2013)

Küresel ısınma ve asit yağmurları gibi etkilerinden dolayı fosil yakıtlarının kullanımı insanoğlunun bu yakıtlara olan bakışını sorgulamaktadır. Buda bu yakıtların sınırsız kullanımını sorgulamamıza neden olmaktadır.

1.3. Nükleer Enerji

Enerji kaynaklarını çeşitlendirmeyi hedefleyen ülkelerden gelen talep ve alternatif enerji maliyetlerinin yüksek olması nükleer enerji sektörünü cazip bir hale getirmiştir. Nükleer enerjinin toplam elektrik üretiminin % 44'ünden fazlasını oluşturduğu Avrupa'da Rusya ve Fransa sektörün önemli oyuncularıdır. Karbon bazlı elektrik üretiminin küresel ısınma üzerindeki etkisi ile ilgili kaygıların petrol ve gaz tedarikinin güvenliği ile ilgili kaygılarla bir araya gelmesi, İngiltere ve İsveç gibi ülkelerde nükleer enerjiye yönelik ilginin yeniden canlanmasına neden olmuştur. Çin 2015 yılına kadar, 20.000 MW'ın üzerinde yeni kapasite inşa etmeyi planlamaktadır (EIA, 2012).

Dünyada 30 ülkede 435 nükleer santral üretimde, 60 santral inşa halindedir. Dünya elektrik üretiminin %13.8'i bu nükleer santrallerden karşılanıyor. Bu kurulu santrallerin yaklaşık yarısı ABD, Japonya, Fransa gibi gelişmiş ülkelerdedir. Bu ülkelerden olan Fransa, elektriğinin % 75'ini nükleerden karşılıyor (DEKTMK, 2013).

Nükleer enerjinin enerji değeri açısından çok zengin oluşu bütün bakışları bu enerjiye yoğunlaştırmaktadır. Nükleer enerjinin yakıtı olan uranyum'un 7-10 gramındaki enerji

içeriği yaklaşık 1 ton kömür veya 560 litre petrole denktir. Ancak nükleer santral teknolojisine sahip olan ülkeler bu teknolojilerini diğer ülkelerle paylaşmamaktadır. Bunun sebeplerinden biri de bu teknolojinin nükleer silah yapımında kullanılabilmesidir. Bu ve benzeri kaygılar yüzünden ülkemizin henüz bir nükleer santrali yoktur (DEKTMK, 2013).

Bütün bu olumlu yönlerinin yanı sıra Çernobil'deki nükleer santral patlaması ve Japonya'daki deprem sonrası nükleer sızıntılar nükleer enerji hakkındaki düşünceleri sorgulamıştır.

1.4.Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji sürekli devam eden doğal süreçlerdeki var olan enerji akışından elde edilen enerjidir.

1.4.1.Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr enerjisi; doğal, yenilenebilir, temiz ve sonsuz bir güç olup kaynağı güneştir. Güneşin dünyaya gönderdiği enerjinin %1-2 gibi küçük bir miktarı rüzgâr enerjisine dönüşmektedir. Güneşin, yer yüzeyini ve atmosferi homojen ısıtmamasının bir sonucu olarak ortaya çıkan sıcaklık ve basınç farkından dolayı hava akımı oluşur. Bir hava kütlesi mevcut durumundan daha fazla ısınır ve atmosferin yukarısına doğru yükselir ve bu hava kütlelerinin yükselmesiyle boşalan yere, aynı hacimdeki soğuk hava kütlesi yerleşir. Bu hava kütlelerinin yer değiştirmelerine rüzgâr adı verilmektedir. Diğer bir ifadeyle rüzgâr; birbirine komşu bulunan iki basınç bölgesi arasındaki basınç farklarından dolayı meydana gelen ve yüksek basınç merkezinden alçak basınç merkezine doğru hareket eden hava akımıdır. Rüzgârlar yüksek basınç alanlarından alçak basınç alanlarına akarken; dünyanın kendi eksenini etrafında dönmesi, yüzey sürtünmeleri, yerel ısı yayılımı, rüzgâr önündeki farklı atmosferik olaylar ve arazinin topografik yapısı gibi nedenlerden dolayı şekillenir. Rüzgârın özellikleri, yerel coğrafi farklılıklar ve yeryüzünün homojen olmayan ısınmasına bağlı olarak, zamansal ve yöresel değişiklik gösterir. Rüzgâr hız ve yön olmak üzere iki parametre ile ifade edilir. Rüzgâr hızı yükseklikle artar ve teorik gücü de hızının küpü ile orantılı olarak değişir. Rüzgâr enerjisi uygulamalarının ilk yatırım maliyetinin yüksek, kapasite faktörlerinin düşük oluşu ve değişken enerji üretimi gibi dezavantajları yanında üstünlükleri genel olarak şöyle sıralanabilir (URL 1, 2013).

Rüzgâr türbinleri, rüzgâr enerji santrallerinin ana yapı elemanı olup hareket halindeki havanın kinetik enerjisini öncelikle mekanik enerjiye ve sonrasında elektrik enerjisine dönüştüren makinelerdir. Bu dönüşüm sayesinde elektrik üretilmiş olur.

Rüzgâr türbinleri için gerekli düzenli rüzgâr akımı bu enerjinin kullanımını sınırlamaktadır. Rüzgâr türbinlerinin gürültülü çalışması bu enerjinin kullanımını sorgulamamıza neden olmaktadır.

1.4.2. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) açığa çıkan ısıma enerjisidir. Dünya atmosferinin dışında güneş enerjisinin şiddeti, yaklaşık olarak 1370 W/m^2 değerindedir, ancak yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferden dolayı $0-1100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasında değişim gösterir. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminden kat kat fazladır. Güneş enerjisinden yararlanma konusundaki çalışmalar özellikle 1970'lerden sonra hız kazanmış, güneş enerjisi sistemleri teknolojik olarak ilerleme ve maliyet bakımından düşme göstermiş, çevresel olarak temiz bir enerji kaynağı olarak kendini kabul ettirmiştir.

Güneş hücreleri (fotovoltaik hücreler), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken maddelerdir. Güneş enerjisi, güneş hücresinin yapısına bağlı olarak % 5 ile % 30 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir (URL 1, 2013).

Son yıllarda hükümet politikaları güneş enerjisinin kullanımını teşvik etmektedir. Su ısıtma sistemi için çatılarda kurulan güneş panellerinin belli bir miktarını teşviklerle karşılamaktadır.

1.4.3. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji yerkürenin iç ısıdır. Bu ısı merkezdeki sıcak bölgeden yeryüzüne doğru yayılır. İlk çağlardan yakın geçmişe kadar sadece sağlık amacıyla kullanılan jeotermal kaynaklardan günümüzde; doğrudan ısıtmada ya da başka enerji türlerine dönüştürülerek yararlanılmaktadır. 20. yüzyıl başına kadar sağlık ve yiyecekleri pişirme amacı ile yararlanılan jeotermal kaynakların kullanım alanları gelişen teknolojiye bağlı olarak günümüzde çok yaygınlaşmış ve çeşitlenmiştir. Bunların başında elektrik üretimi, ısıtmacılık ve endüstrideki çeşitli kullanımlar gelmektedir. Hazne sıcaklığı 200 °C ve daha fazla olan jeotermal akışkandan elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir. Ancak günden güne gelişmekte olan yeni teknolojilere göre 150 °C'ye kadar düşük hazne çıkışlı akışkandan da elektrik üretilmektedir (URL 1, 2013).

1.4.4. Hidrolik Enerji

Hidroelektrik santraller (HES) akan suyun gücünü elektriğe dönüştürürler. Akan su içindeki enerji miktarını suyun akış veya düşüş hızı tayin eder. Büyük bir nehirde akan su büyük miktarda enerji taşımaktadır. Ya da su çok yüksek bir noktadan düşürüldüğünde de yine yüksek miktarda enerji elde edilir. Her iki yolla da kanal yada borular içine alınan su, türbinlere doğru akar, elektrik üretimi için pervane gibi kolları olan türbinlerin dönmesini sağlar. Türbinler jeneratörlere bağlıdır ve mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler.

Dünyada nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme olguları, küreselleşme sonucu artan ticaret olanakları, doğal kaynaklara ve enerjiye olan talebi giderek artırmaktadır. Türkiye elektrik tüketimi 2011 yılı sonu itibariyle 230 milyar kWh seviyesine ulaşmış olup 2023 yılında 450 milyar kWh civarında olacağı öngörülmektedir.

Ülkemizin yenilenebilir enerji potansiyeli içinde en önemli yeri tutan hidrolik kaynaklarımız bakımından incelendiğinde Türkiye’de teorik hidroelektrik potansiyel 433 milyar kWh, teknik olarak değerlendirilebilir potansiyel 216 milyar kWh olarak ve ekonomik hidroelektrik enerji potansiyel 140 milyar kWh/yıl’dır. 31 Ağustos 2012 tarihi itibari ile Türkiye toplam elektrik kurulu gücü 55.380 MW’a ulaşmıştır. 2012 verilerine baktığımızda henüz yolun başında olduğumuzu söyleyebiliriz.

Son yıllarda doğu Karadeniz bölgesinde derelere yapılan aşırı miktardaki HES santralleri çevre açısından ve bölgedeki nem dengesi açısından sakıncalar oluşturmaktadır. Yüksek turizm potansiyeli olan doğu Karadeniz'deki doğa tahribatı bu enerjinin her elverişli yerde yapılmaması gerektiğini ortaya koymaktadır (URL 1, 2013).

1.4.5. Dalga Enerjisi

Dalgalar güçlü ve sınırsız bir doğal yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu enerji, dalganın yüzeyinden ya da yüzey altındaki dalgaların basıncından elde edilmektedir. Dalgalanma bilindiği gibi rüzgârın su yüzeyinde yaptığı salınım hareketidir.

Yeryüzünün % 70 den fazlası su ile kaplıdır. Buna bağlı olarak dalgaların oluşturduğu bu enerji yılda 80.000 TWh ye kadar üretim potansiyeline sahiptir. Bu da küresel enerji talebinin 1/5 ini karşılamak için yeterli bir rakamdır (URL 1, 2013).

1.4.6. Gelgit Enerjisi

Gelgit enerjisi, denizlerdeki oluşan gelgit olayından yararlanan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Gelgit enerjisinde, gelgit olayı için üretilmiş olan özel türbinler kullanılır. Bu türbinler, iki taraflı olarak hareket edebilirler. Gelgit olayı ile, deniz kabarır ve alçalır. Bu iki deniz seviyesi farkından yararlanılarak, türbinler çalışır. Böylece, elektrik üretilir. Gelgit enerjisi için özel türbinlerin yanında, gelgit barajı da gereklidir. Gelgit barajları, köprü gibidir. Altındaki, gelgit türbinleri ile haliçteki gelgit olayı ile elektrik üretilir (URL 1, 2013).

1.4.7.Hidrojen Enerjisi

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14.4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen (H₂) gazı tipik olarak yaklaşık -253°C'de (-423°F veya 20 K) sıvılaştırılarak depolanmaktadır. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine

sahiptir (Üst ısı değeri 140.9 MJ/kg, alt ısı değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur (URL 1, 2013).

1.4.8. Biyokütle

Biyokütle terimi biyolojik orjinli oluşan organik maddeler olarak tanımlanır. Bu maddeler kaynaklarına göre ikiye ayrılır. Bu kaynaklardan birincisi ototrof canlıların fotosentezi sonucunda oluşan ağaçlar, tarımsal ürünler ve alglerdir. İkinci kaynak ise heterotrof canlılar tarafından üretilen biyokütle ve atıklarıdır $(CH_2O)_x$ (Crocker, 2010).

Bitki sabit karbon gibi güneş enerjisini yakalar ve karbondioksit ve suyu şekere çevirir, $(CH_2O)_x$;



Üretilen bu şeker selüloz hemiselüloz ve nişasta gibi farklı polimer yapılarda depolanır (Crocker, 2010).

Biyokütle, esas olarak karbon, oksijen, hidrojen ve azottan oluşan her hangi bir hidrokarbon materyal olarak tarif edilebilir. Ayrıca az miktarda da yapısında kükürt barındırmaktadır. Bazı biyokütle türleri ise önemli miktarda inorganik maddeler de içerebilmektedir. Bu inorganik maddeler yardımıyla biyokütlenin kül içeriği yumuşak odun içerisinde %1'den düşük ve bitkisel biyokütle ve tarımsal atıklar içerisinde ise %15'lere kadar ulaşmaktadır (Meng vd., 2005).

1800'lü yılların sonuna kadar biyokütle dünya enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılamaktaydı. Bu yıllardan sonra fosil yakıt çağının başlamasıyla biyokütleye verilen önem gittikçe azalmıştır. Bu durum 1970'lerin sonuna kadar böyle devam etmiştir. 1970'lerin sonunda ilk petrol krizinin başlamasıyla biyokütle enerji kaynağı ve kimyasal madde üretimi için tekrar önemini kazanmaya başlamıştır. Üçüncü dünya ülkeleri için biyokütle uzun yıllar boyunca enerji ve yakıt kaynağı olmuştur. Endüstrileşmiş ülkeler için ise yeniden enerji ve yakıt kaynağı olarak önemini kazanmaya başlamıştır (Klass, 1998). Son yıllarda biyokütle ve onun ürünleri alternatif enerji ve kimyasal ürün eldesi için yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Kullanılan biyokütlenin en önemli avantajı sülfür, azot ve metal içeriğinin çok düşük olmasıdır. Biyokütlenin kullanılması ayrıca hareketli karbon çevriminin sabit kalmasını sağlamaktadır. Bu katkılarından dolayı biyokütle çevresel

problemleri minimize etmemize yardımcı olmaktadır (Pütün vd., 2001). Tablo 2’de 2003 yılına göre Türkiye’nin yıllık biyokütle potansiyeli ve enerji değerleri gösterilmiştir.

Tablo 2. 2003 yılında Türkiye’nin yıllık biyokütle potansiyeli (Bilgen vd., 2007)

	Yıllık potansiyel (milyon ton)	Enerji değeri (MTEP)
Yıllık bitkiler	50	14,4
Çok yıllık bitkiler	18	4,4
Orman atıkları	20	6,0
Tarım endüstrisi atıkları	14	4,2
Orman endüstrisi atıkları	8	2,0
Hayvan atıkları	10	3,0
Diğer	6	1,4
Toplam	126	35,4

1.4.8.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle doğal ve türetilmiş kaynaklar olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Biyokütle kaynakları odun, odun atıkları, endüstriyel ürünler, tarımsal ürünler ve onlardan elde edilen yan ürünler, kentsel katı atıklar, hayvan atıkları, gıda endüstrisi atıkları, su bitkileri ve algleri içermektedir (Meng vd., 2005).

Biyokütle kaynakları üç alt gruba ayrılmaktadır;

Atıklar: tarımsal ürün atıkları, tarımsal proseslerin atıkları, mahsul atıkları, odun atıkları, kentsel odun atıkları, kentsel katı atıklar.

Orman ürünleri: odun, tomruk kalıntıları, ağaçlar, çalılar ve odun atıkları, talaş, ağaç kabuğu benzeri orman temizliği sonucu açığa çıkan ürünler

Enerji ürünleri: Kısa dönüşümlü odun ürünleri, odunsu bitkiler, otlar, mısır, buğday gibi mahsullerin atıkları, şeker atıkları, yağlı tohum atıkları (Goyal vd., 2008).

Biyokütle çok geniş alanlara yayıldığı ve yoğunluğu oldukça düşük olduğu için toplanması ve taşınması yüksek masraf gerektirmektedir. Örnek olarak bir biyokütle kaynağının verimli olabilmesi için en azından yıllık hektar başına kuru biyokütle yaklaşık 10 ton kuru vermelidir. Enerji bitkilerinin kullanıldığı Güney Avrupa da bu oran hektar başına 15 hatta 20 ton kuru biyokütleyle tekabül etmektedir. Sonuç olarak 100 hektarlık bir

alandan üretilen yıllık 1000 kuru ton biyokütle düşük dönüşüm verimli 150 kW güç çıkışı veya yüksek çevrim verimli 300 kW enerji sağlamaktadır.

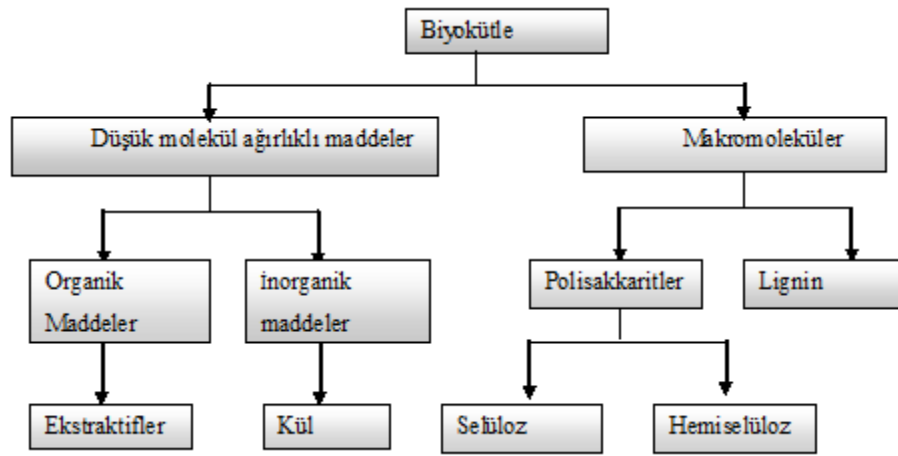
Biyokütle kaynaklarının sezona bağlı olması, yılda sadece birkaç ay boyunca hasat edilebilmeleri, enerji bitkileri ve tarımsal atıklar sadece hasat zamanları toplanabilmeleri, ormanlar ve çalılıklar ise sadece kış aylarında enerji kaynağı olarak kullanılabilmeleri nedeniyle biyokütlenin elde edilmesinde zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu sorunu çözmek için uygulanabilecek olan bir çözüm ise çoklu yakıt sistemidir, bu sistemle farklı yakıtları ya karışık ya da ayrı ayrı elde edilmektedir ve sonuçta bu sistemler oldukça küçük olmalarına rağmen 5–15 MW’lık bir güç sağlayabilmektedir ve buda kısa periyotta enerji talebini karşılayabilmektedir. Geniş ölçekli biyoenerji ısı ve güç dönüşüm tesisinin endüstrinin yaygın olduğu bölgelere yakın yerlere kurulması durumunda atıkların değerlendirilmesi ile yerel endüstri için güç ve ısı sağlayabilmektedir (Bridgwater, 2006; Klass, 1998).

1.4.8.2. 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. Odun ve diğer biyokütle türleri oksijen ihtiva eden organik polimerlerden oluşan kompozit bir materyaldir. Biyokütle içerisinde yüksek mol kütlesine sahip esas yapısal kimyasal bileşenler karbonhidrat polimerleri ve oligomerler (% 65 – % 75) ile lignindir (% 18 – % 35). Ayrıca odun içerisinde düşük mol kütlesine sahip çoğunlukla organik ekstraktiflerden ve inorganik maddelerden oluşan (% 4 – % 10) maddeleri de ihtiva etmektedir. 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. Pirinç samanı ve pirinç kabuklarının kimyasal bileşimi Tablo 3’de verilmiştir (Lim vd., 2012).

Tablo 3. Pirinç samanı ve kabuğunun bileşeni (Lim vd, 2012)

biyokütle	Pirinç samanı (%)	Pirinç kabuğu (%)
hemiselüloz	35,7	28,6
Selüloz	32,0	28,6
Lignin	22,3	24,4
Organik ekstraktive	10,0	18,4



Şekil 9. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd., 2006).

1.4.8.2.1. Selüloz

Selüloz bir polisakkarittir, molekül formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ve ortalama molekül ağırlığı 300,000 -500,000 aralığındadır. Pamuk hemen hemen saf alfa selülozdan oluşurken kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi için ham madde olarak kullanılan odun selülozu ise yapısında selülozun yanında hemiselüloz ve lignini de içermektedir. Su içinde çözünemeyen selüloz çoğu karasal biyokütlenin iskelet yapısını ve hücre duvarı bileşenlerinin yaklaşık olarak %50'sini oluşturmaktadır. Nişasta $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüne sahip bir polisakkarittir.

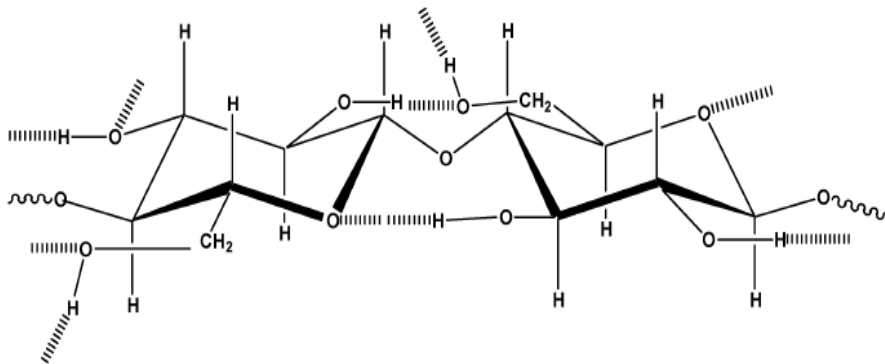
Selüloz fiberleri oduna dayanıklılık sağlarlar. Kuru odunun ağırlıkça %40– %50'sini oluştururlar. Selüloz, β -(1–4)-D- glukopranoz birimlerinin yüksek molekül ağırlıklı (10^6 veya daha çok) lineer bir polimeridir. Şekil 10'da selülozun moleküler yapısı verilmiştir. Her bir glikoz biriminden suyun uzaklaştırılması ile elde edilen anhidro glikoz polimerleşerek selüloz birimlerini oluşturur ve her bir selüloz birimi yaklaşık olarak 5000

ile 10000 arasında anhidro glikoz birimlerinden oluşmaktadır. Selüloz birimlerinin temel tekrarlanan birimleri iki tane anhidro glukoz molekülünden oluşur.



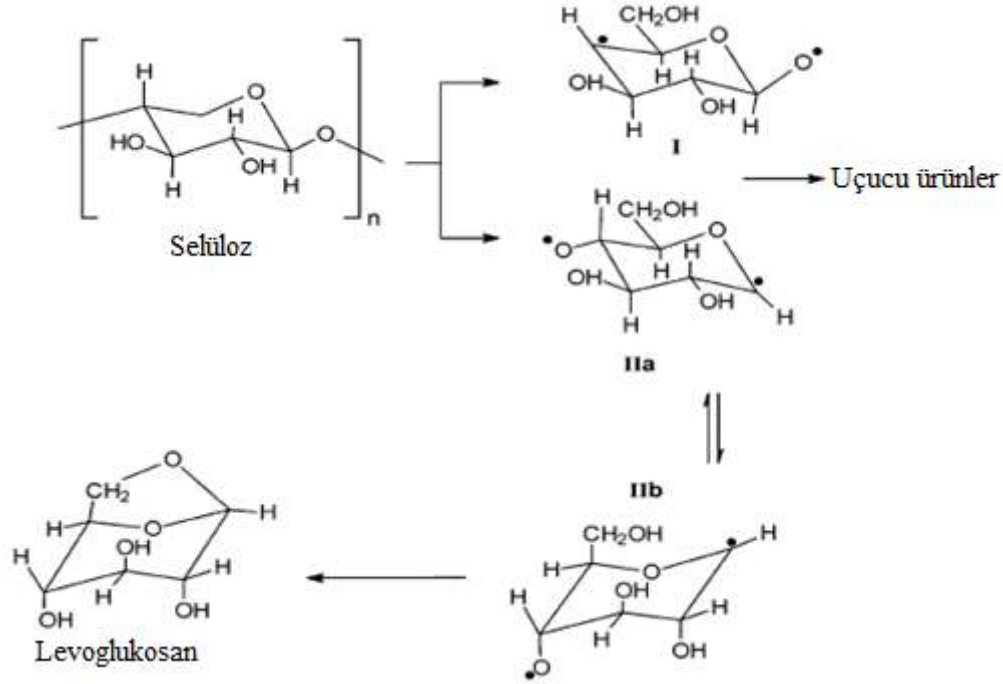
Şekil 10. Selülozun kimyasal yapısı (Mohan vd., 2006).

Molekül içi ($_2\text{HO}$ -, $_3\text{HO}$ -, $_5\text{HO}$ -, $_6\text{HO}$ -) ve molekül dışı ($_3\text{HO}$ - ve $_6\text{HO}$ -) hidrojen bağları yapının düz bir yapı olarak kalmasını sağlar. Her bir anhidro glikoz birimi zincir içerisinde 180° döner. Her bir selüloz birimi amiloz gibi diğer bazı çözünmeyen polisakkaritlerden ne daha az hidrofobik nede daha az hidrofobiktirler. Buna rağmen selülozun molekül dışı ve molekül içi hidrojen bağlarını kullanarak kristal oluşturma eğilimleri normal sulu çözeltilerde çözünememe özelliğini sağlar. Selüloz hidrojen bağları yardımıyla birimlerin birbirlerine bağlanmalarıyla oluşur, bu durum Şekil 11’de gösterilmiştir. Mikrofibril tabakalarını oluşturmak için selüloz zincirleri eşleşirler oluşan bu yapı pek çok karmaşık fiber için temel yapıyı oluşturur. Bu mikrofibriller 3 boyutlu borusal bir yapıyı oluşturur. Bu kristalin yapı termal bozunmalara karşı hemiselülozdan daha dayanıklıdır. Suyun hidratasyonunu ve serbest su moleküllerini içeren selüloz birimi içerisindeki amorf bölgeler mevcuttur. Hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman bu su, selüloz moleküllerinin kimyasal dehidrasyonundan önce ortamdan uzaklaşarak yapının bozulmasına yol açar (Mohan vd., 2006).



Şekil.11. Zincir içindeki ve zincir dışındaki hidrojen bağları (Mohan vd., 2006).

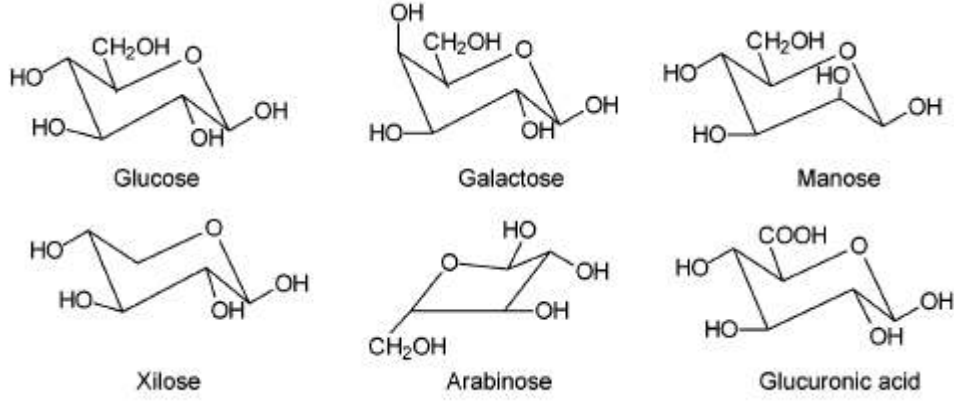
Selülozun bozunması 240–350 °C arasında olur ve bu bozunma sonucunda anhidroselüloz ve levoglukosan oluşur. Levoglukosan birbirlerini izleyen monomer birimlerinden oksijen köprülerinin kırılmalarıyla oluşmaktadır ve bu durum Şekil 12 de gösterilmiştir.



Şekil 12. Selülozdan levoglukosan oluşumu (Mohan vd., 2006).

1.4.8.2.2. Hemiselüloz

İkinci esas odun kimyasal bileşeni polyos olarak bilinen hemiselülozdur. Genellikle hemiselüloz kuru odunun kütlece % 25 - % 35'ini oluşturmaktadır. Bu oran yumuşak odunda % 28 iken sert odunda % 35'lere çıkmaktadır. Hemiselüloz glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4 -o- metil glukuronik asit ve galakturonik asit gibi birkaç tane polimerleşmiş monosakkaritin bir karışımıdır ve Şekil 13'te gösterilmiştir. Hemiselüloz selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Tekrarlanan sakkarit monomerlerinin sayısı selülozda 5000 ile 10000 arasında değişirken hemiselülozda bu sayı yaklaşık 150 civarındadır. Selüloz, yapısında sadece glikoz moleküllerine sahipken hemiselüloz bir heteropolisakkarittir ve ana polimer zincirine sahip bazı kısa yan zincirleri de ihtiva etmektedir yani dallanmış bir yapıya sahiptir.

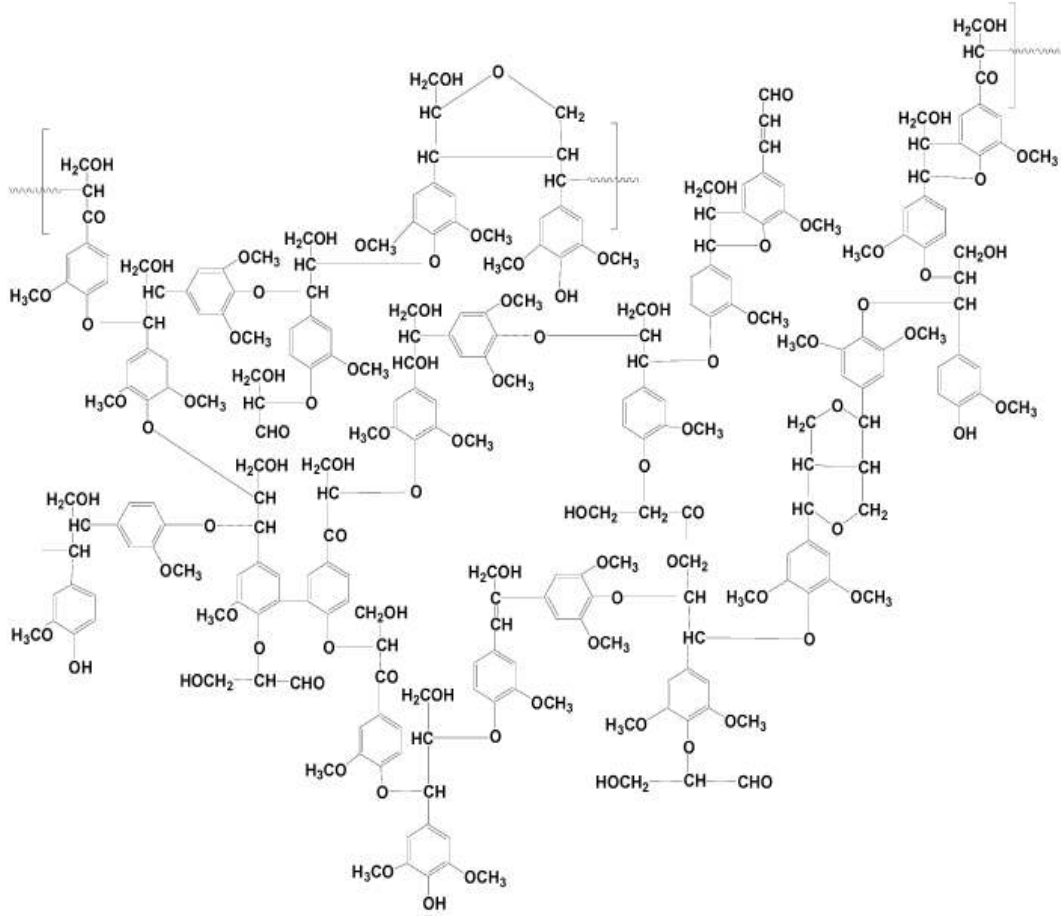


Şekil 13. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler (Mohan vd., 2006).

Hemiselüloz 200–260 °C sıcaklık aralığında bozunur ve selülozdan daha az sıvı ürün ve odun kömürü verirken, daha fazla uçucu madde vermektedir. Piroliz sırasında odundan salınan asetik asidin çoğu hemiselülozun deasetilasyonuna katkıda bulunmaktadır. Sert odunun hemiselülozları ksilence zengin ve az miktarda glikomannan içerirken yumuşak odunun hemiselülozu ise az miktarda ksilen ihtiva eder ve galaktoglikomannanca zengindir. Hemiselülozun ısıl bozunması kristalin yapıya sahip olan selüloza göre daha düşük sıcaklıklarda olmaktadır. Odunun yavaş pirolizinde hemiselüloz kaybı 130–194 °C aralığındadır ve bu hemiselüloz kaybının büyük bir çoğunluğu 180 °C'nin üzerinde gerçekleşmektedir. Selüloza nazaran hemiselülozun daha hızlı bozunması birkaç saniyede tamamlanan hızlı pirolizde görülmemektedir (Keleş, 2009).

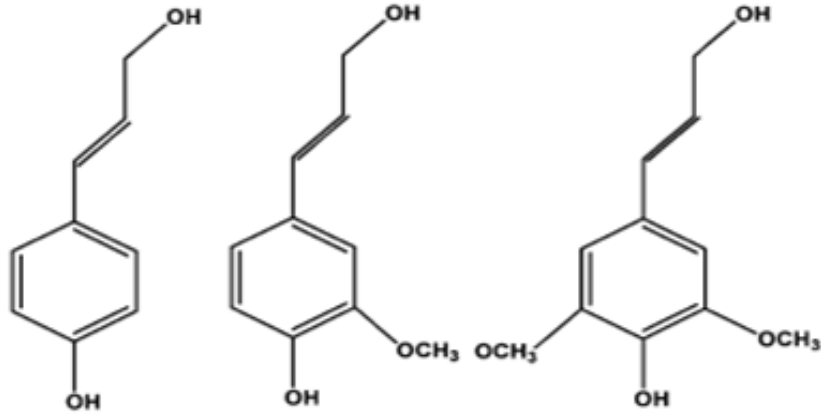
1.4.8.2.3. Lignin

Odunun üçüncü büyük bileşeni yumuşak odunun % 23 - % 33'ünü oluşturan ve sert odunun % 16 - % 25 ini oluşturan lignindir. Tam yapısı bilinmeyen çapraz bağlı amorf bir reçinedir. Lignin üç boyutlu yüksek oranda dallanmış hidroksi ve metoksi substitue olmuş fenil propan birimlerinin düzensiz bağlanmasından oluşan bir yapıdır. Şekil 14'te Avrupa kayınından elde edilen ligninin parça yapısı görülmektedir.



Şekil 14. Avrupa kayınından (*Fagus Sylvatica*) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı. Lignin, fenil propanoid birimlerinin karmaşık bir şekilde bağlanmasıyla oluşmuştur (Mohan vd., 2006).

Sert odun lignini ve yumuşak odun lignini farklı yapılara sahiptir. Ligninin türetildiği p-komaril alkol, koniferol alkol ve sinapil alkol'ün yapıları Şekil 15'de görülmektedir. Yumuşak odun içerisinde baskın olarak bulunan "Guaiacyl" lignin yüksek oranda koniferol fenilpropan birimlerinin polimerizasyonundan oluşur. Tipik olarak pek çok sert odunun yapısında bulunan " Guaiacyl-syringyl" lignin hem koniferol birimlerini hem de yumuşak odunun sahip olduğundan daha yüksek sinapil birimi fraksiyonuna sahip olan fenilpropan birimlerinden oluşan bir kopolimerdir. Lignin amorf bir yapıya sahip olduğundan bireysel birimler arasında sayısız bağlanmalar mevcuttur. Selüloz ve hemiselüloz içerisinde asetal fonksiyonların bulunmasından farklı olarak lignin birimleri arasında eter bağları baskındır, fakat karbon – karbon bağları da mevcuttur. Ayrıca lignin ve polisakkaritler arasında kovalent bağlanma vardır.



Şekil 15. Ligninin türetildiği p-kumaril alkol, koniferol alkol ve sinapil alkol'ün yapıları

Lignini izole etmekte kullanılan ekstraksiyon ve izolasyon tekniklerine bağlı olarak ligninin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır. İzolasyon süresince lignin modifiye edildiği ve kısmi olarak bozunduğu için ısı bozunma çalışmaları bu bileşenin piroliz davranışları ile yeterince örtüşmemektedir. Lignin 280–500 °C arasında ısıtıldığı zaman parçalanır. Ligninin piroliz ürünleri eter ve karbon-karbon bağının kırılması yoluyla oluşan fenollerdir. Ligninin dehidrate olması selüloz ve hemiselülozdan çok daha zordur. Ligninin pirolizi, selülozun pirolizinden daha fazla odun kömürü üretmektedir. Yavaş ısıtma hızında yapılan DTA çalışmalarında 290 °C'den 389 °C'ye yayılan bir ekzoterm, 420 °C'de ikinci bir ekzotermik pik ve bu pik 500 °C'nin yukarısına uzanmaktadır. Odun içerisindeki lignin bozunmaya 280 °C'de başlar ve 450–500 °C'ye kadar uzanır. En fazla bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık aralığı ise 350–450 °C'dir (Mohan vd., 2006 ; Yaman, 2004; Klass, 1998).

Pyrolitik asit olarak bilinen sıvı ürün kuru lignin hesabı üzerinden % 20 civarında sulu bileşenler ve % 15 katran içermektedir. Sulu kısım metanol, asetik asit, aseton ve sudan oluşmaktadır. Halbuki katran esas olarak fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürünler orijinal ligninin ağırlıkça % 10'unu oluşturmaktadır ve bunlarda metan, etan ve karbon monoksittir (Keleş, 2009).

1.4.8.2.4. İnorganik Mineraller

Biyokütle az miktarda mineral içermektedir ve bu mineraller piroliz işlemi sonucunda külde kalmaktadır. Tablo 4, odun yongaları içerisindeki minerallerin oranlarını vermektedir.

Tablo 4. Odun yongaları içerisindeki mineral içeriği (Mohan vd., 2006).

Element	Kuru maddedeki oranı
Potasyum	0,1
Sodyum	0,015
Fosfor	0,02
Kalsiyum	0,2
Magnezyum	0,04

1.4.8.2.5. Organik Ekstraktifler

Beş farklı odun bileşeninin organik ekstraktifler açısından karşılaştırılması literatürde verildi (Yaman, 2004). Bunlar polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hegzan gibi) yardımıyla odundan ekstrakte edildiler. Bu organik ekstraktiflere şu örnekleri verebiliriz; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, zamlar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar, glikosidler ve saponinlerdir. Ekstraktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı kullanılmaktadır (Mohan vd., 2006 ; Yaman, 2004).

1.4.8.3. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması

Biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biokütle dünya enerji ihtiyacının %14'ünü sağlarken, gelişmekte olan ülkelerde yenilenebilir, ucuz ve bol olması nedeniyle bu oran %40'lara çıkmaktadır. Çevreye karşı duyarlı bir enerji kaynağı olduğu için büyük öneme ve dünya çapında gittikçe artan bir ilgiye sahiptir (Tsai vd., 2007). Yüksek nem içeriği ve düşük enerji içeriği nedeniyle, biyokütlenin enerji kaynağı olarak direkt

kullanımı uygun değildir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu taşınabilir sıvı yakıtla dönüştürülerek kullanılması daha uygun bir yöntemdir (Zhong ve Wei, 2004).

Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğal gaz gibi tükenmekte olan enerji kaynaklarının kısıtlı olması, ayrıca bunların çevre kirliliği oluşturması nedeni ile biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmek için giderek önem kazanmaktadır (Klass, 1998).

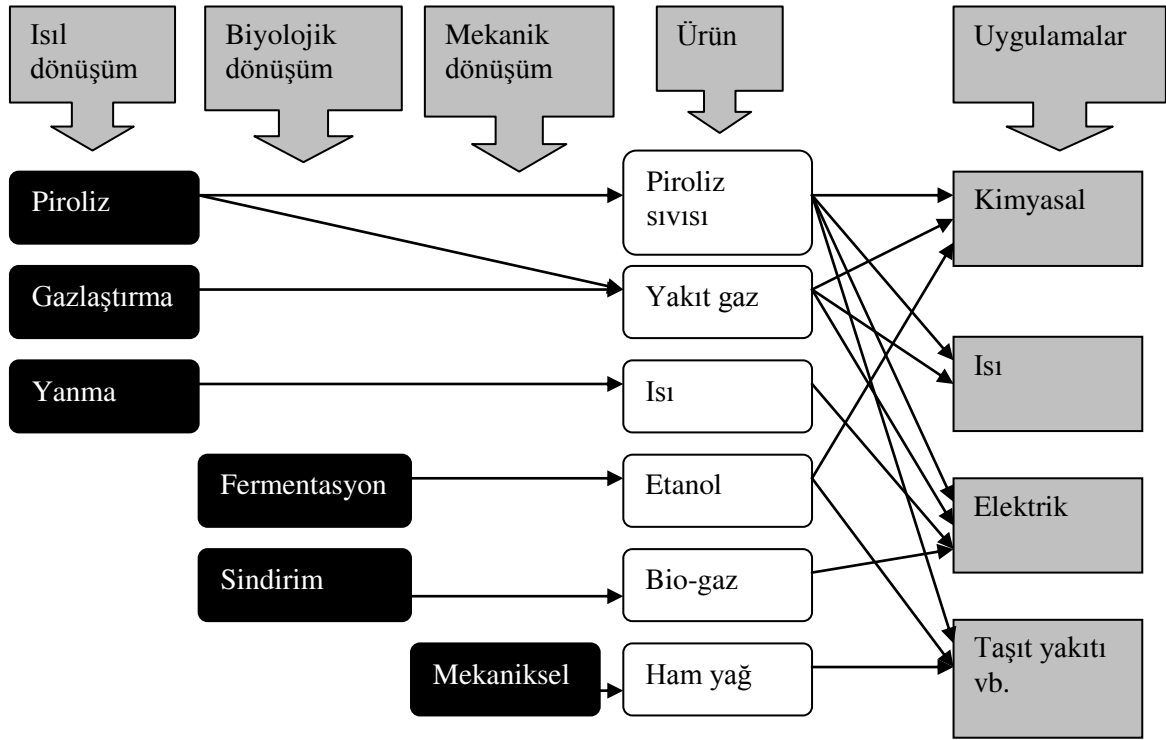
Çağlar boyunca biyokütlenin direkt yanması ısı değeri nedeniyle kullanılmıştır fakat nem içeriğinin yüksek olması kararlı yanmayı engellemektedir. Sonuç olarak; biyokütle, yüksek oranda değişen yanma oranlarına sahiptir. Diğer bir yandan ise birçok biyokütle türü için yoğunluğu kömürün ki ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük olduğu için biyokütlenin nakliyesi sorun olmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için biyokütlenin yakılmadan önce briket haline getirilerek kullanılması tercih edilmektedir. Dahası, değişik oranlarda biyokütle ile kömürü karıştırarak kömür-biyokütle briketleri hazırlamakta mümkündür. Biyokütleden elde edilen briketlerin toplam uçucu madde içerikleri (biyobriket) biyokütle içerikleriyle doğru orantılıdır. Biyobriket içerisindeki biyokütle kömürün düşük alev alma özelliğine sahip olması nedeniyle bu durumu ortadan kaldırır ve daha kolay briketin alev alarak yanmasını sağlar. Genellikle yanma işlemi iki evrede gerçekleşir. Birincisi biyokütle içerisindeki uçucuların yayılması ve daha sonra sabit karbon içeriğinin yanmasıdır. Bu noktaya kadar biyokütlenin yanma işlemi için bir destekleyici olarak davrandığı gözlenmiştir.

Biyobriketlerin hem mekanik dayanıklılığı hem de yanma karakteristikleri büyük oranda briketlenme şartlarına bağlıdır. Mekanik olarak kuvvetli biyobriketleri elde etmek için briketleme basıncı ve zamanı operasyon süresince özel olarak ayarlanmalıdır. Optimum değerin altındaki basınçlarda briketleme işlemi gerçekleşmemektedir. Fakat aşırı yüksek basınçlar mekanik dayanıklılığına negatif etki göstermektedir (Yaman, 2004).

1.4.8.4. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri

Biyokütle kaynaklarından katı, sıvı ve gaz yakıt elde etmek için çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanmaktadır. Biyokütle termal, biyolojik, mekanik ve fiziksel yöntemlerle enerjiye dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm prosesleri Şekil 16'de özetlenmiştir (Bridgwater, 2006).

Isıl ve biyolojiksel dönüşümler arasındaki farka bakıldığında biyolojik dönüşüm etanol ve biyogaz (yaklaşık % 60'ı metanolden oluşur) gibi bir veya birkaç spesifik ürünün oluştuğu ve reaksiyonun tamamlanması saatler, günler, haftalar (anaerobik fermentasyon gibi) hatta yıllar süren yavaş bir prosestir. Hâlbuki ısıl dönüşüm saniye ve dakikalarla tamamlanabilen çok sayıda ve karmaşık ürünler oluşmaktadır. Katalizörler yardımıyla istenilen ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir (Bridgwater, 2006).



Şekil 16. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm prosesleri, ürünler ve uygulamaları (Bridgwater, 2006).

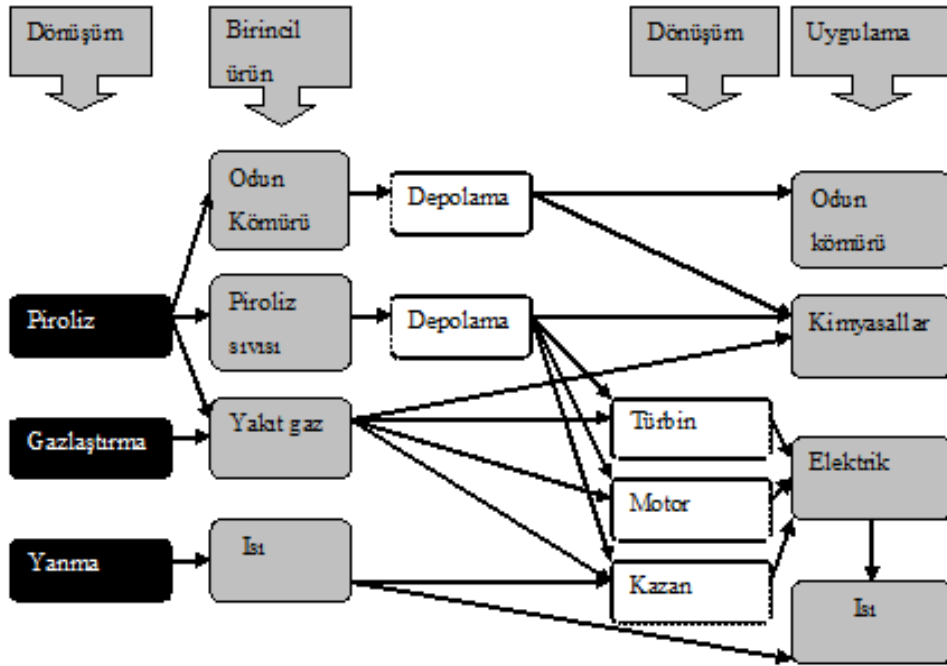
Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılması için;

- Biyokütle türleri hasat edilir ve dönüşüm prosesi için nakliyesi yapılması.
- Ardı ardına dönüşüm prosesleri için biyokütlenin depolanması ve ön işlemlere maruz bırakılması.
- Örneğin gazlaştırma ve piróliz gibi yöntemlerle biyokütlenin daha kullanışlı olan enerji formlarına dönüştürülmesi.
- Ana ürünlerin rafine edilmesi ve temizlenmesi.

- Elektrik, ısı, biyoyakıtlar ve kimyasallar şeklinde elde edilen birincil ürünlerin kullanışlı hale dönüştürülmesi.

1.4.8.4.1. Isıl Dönüşüm Prosesleri

Daha kullanışlı enerji şekillerine dönüştürmek için biyokütleye uygulanan üç tane ısı dönüşüm prosesi vardır. Bunlar piroliz, gazlaştırma ve direkt yakmadır. Şekil 17, bu yöntemler sonucunda elde edilen ürünleri ve bu ürünlerin uygulamalarını özetlemektedir. Direkt yakma çok eskiden beri tüm dünyada yaygın olarak ısıtma amacıyla ve son zamanlarda ise elektrik üretiminde de kullanılmaktadır (Bridgwater, 2006; Klass, 1998).



Şekil 17. Biyokütleye uygulanan ısı dönüşüm işlemleri (Brightwater, 2006)

Isıl dönüşüm proses ürünleri gaz, buhar ve katrandan oluşan uçucu bileşenlere ve karbonca zengin katı atığa ayrılmaktadır. Piroliz prosesi radikal oluşumlarını içeren bir dizi karmaşık reaksiyondan oluşmaktadır. Biyokütlenin gazlaştırılması ise büyük oranda gaz ürünlerin ve az miktarda odun kömürü ve külün oluşumuyla sonuçlanan ısı bir olaydır. Eğer amacımız sıvı ürün verimini maksimize etmek ise, işletme şartları düşük operasyon sıcaklığı, yüksek ısıtma hızı ve kısa gaz alıkonma zamanı olarak ayarlanmalıdır. Yüksek odun kömürü verimi elde edebilmek için ise düşük çalışma sıcaklığı ve ısıtma hızı olarak

işletim şartlarının ayarlanması gerekmektedir. Yüksek oranda gaz ürün elde edebilmek için ise yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve düşük gaz alıkonma zamanı olarak şartların ayarlanması gerekmektedir (Bridgwater, 2003; Yaman, 2004).

Biyokütlenin yakıt olarak kullanılmasından başka ısı dönüşüm proseslerinden elde edilen ürünler özel alanlarda kullanılabilirler. Örneğin; genellikle pirolizden elde edilen odun kömürü gözenekli bir yapıya sahip olduğu için bu yapı aktif karbon olarak kullanılmaya elverişlidir. Ayrıca pirolizden elde edilen sıvılar çok sayıda kimyasal bileşiği içermektedir ki bu bileşikler saf çözücüler, yapıştırıcılar ve gübreler gibi saf kimyasalları elde etmek için hammadde kaynağı olarak kullanılabilir (Yanik vd., 2007; Bridgwater, 2006; Zhong ve Wei, 2004).

1.4.8.4.1.1. Direkt Yakma

Yakıtlar ile oksijen arasındaki kimyasal reaksiyonlara özel olarak yanma denir. Yanma reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Hava içerisinde biyokütlenin yanması depolanmış olan kimyasal enerjinin proseslerde kullanılan çeşitli ekipmanlarla (soba, fırın, kazan, buhar türbünü ve turbo jeneratör gibi...) ısıya, mekanik güce ve elektriğe dönüştürülmesi olarak adlandırılır. Biyokütlenin yanmasıyla yaklaşık olarak 800–1000 °C sıcaklıkta sıcak gaz üretilir (McKendry, 2002). Biyokütle direkt olarak havayla yakılır ve içerisinde bulunan kimyasal enerji ısı, güç ve elektriğe dönüştürülebilir. Genellikle direkt olarak yakma her çeşit biyokütleyle uygulanabilmektedir, fakat uygulanacak biyokütlenin nem içeriğinin % 50'den düşük olması gerekmektedir. Yanma işlemi birçok dezavantaja sahiptir. Biyokütle nadiren ön işleme tabi tutulmadan direkt yakma prosesinde kullanılmaktadır, genellikle kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra kullanılmaktadır (Goyal, vd., 2008).

Yanma için kullanılan sistemler, yerel ısıtmalar için çok küçük ölçekli sistemlerden 100–3000 MW arasında enerji üretimi için kullanılan geniş ölçekli sistemlere kadar uzanır. Biyokütlenin güç sistemleri için net dönüşüm verimi % 20 ile % 40 arasındadır. Daha üst donanımlı sistemlerle bu oran artırılabilir (McKendry, 2002).

1.4.8.4.1.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma 800–900 °C gibi yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin kısmi gazlaştırma yöntemiyle yanabilen gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Direkt olarak yakılabilen veya gaz türbünlerinde yakıt olarak kullanılabilen düşük kalorili gaz üretilmektedir (yaklaşık olarak 4–6 MJ/m³). Üretilen gaz metanol gibi kimyasalların üretiminde sentez gazı olarak kullanılmaktadır (Keleş, 2009).

Biyokütleden sentez gazı üretilir, eğer bunun için yükseltgeyici madde olarak hava kullanılmışsa kısmi oksidasyon yoluyla karbondioksit, karbonmonoksit, hidrojen, metan ve azot gazları üretilmektedir. Ya da bu gazlar buhar veya pirolitik gazlaştırma yöntemleriyle elde edilebilmektedir.

Hava ile yapılan kısmi oksidasyon metoduyla elde edilen ana gazlaştırma ürünleri CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂ ve katrandır ve bu yöntemle ısı değeri yaklaşık 5 MJ.m⁻³ olan değerli gaz üretilmektedir. Ancak özellikle gaz türbinlerinde bu gazın yakılmasında kullanım problemleri doğmaktadır.

Oksijenle yapılan kısmi oksidasyon yöntemi ile elde edilen gazlaştırma ürünleri ise CO, CO₂, H₂, CH₄ ve katrandır (N₂ üretilmemektedir). Elde edilen gaz orta derecede ısı değere sahiptir ve bu değer yaklaşık olarak 10-12 MJ.m⁻³'dür. Oksijen kullanılmasından dolayı işletme maliyeti biraz artmaktadır fakat elde edilen gaz daha kaliteli olduğu için bu dezavantaj fazla dikkate alınmamaktadır.

Buhar (Pirolitik) gazlaştırmada ise elde edilen ürünler CO, CO₂, H₂, CH₄ ve katrandır. Elde edilen gazın ısı değeri orta düzeydedir ve bu yaklaşık 15-20 MJm⁻³'tür. Bu proses iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk reaktörde gaz ve odun kömürü üretilmektedir, üretilen bu odun kömürü kumla birlikte ikinci reaktöre aktarılır burada odun kömürü yakılarak kumun yeniden ısınmasını sağlar, ısınan bu kum ise birinci reaktördeki reaksiyon ısını sağlar. Bu gazlaştırmadan elde edilen gazın ısı değeri maksimuma ulaşmıştır. Bunun nedeni ise gaz karışımında elde edilen yüksek oranda metan ve hidrokarbon içeriğine sahip olmasıdır. Fakat ikinci reaksiyonda karbonun harcanması nedeniyle tüm reaksiyonun verimi düşüktür.

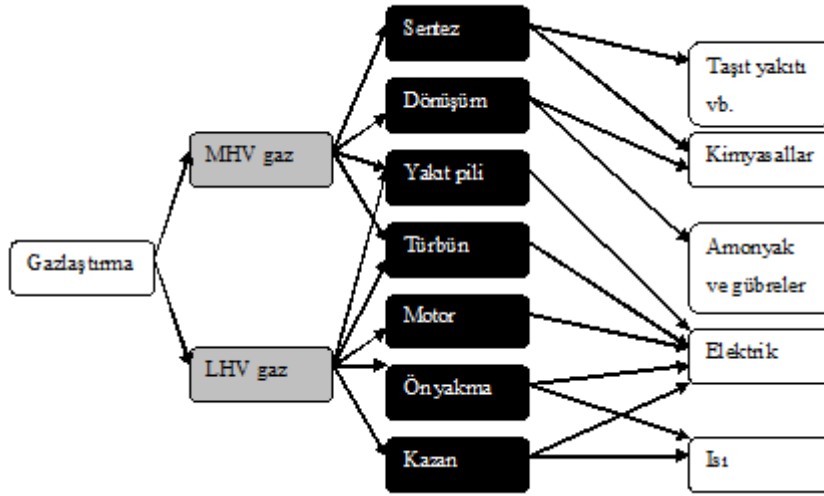
Basıncı metotlarda ise gazlaştırıcı genellikle 15–50 bar arasında çalıştırılmaktadır. Bu tür gazlaştırıcılarda hem ilk yatırım hem de işletme maliyetleri oldukça yüksektir. Besleme katı biyokütle yerine sıvı halinde verilmektedir ve bu durum hem ekonomik

olarak hem de işletme kolaylığı açısından avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemde oksitleyici olarak genellikle oksijen kullanılmaktadır.

Oksijenli metotlar ise genellikle basınçlı yöntemlerle birlikte kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde daha yüksek reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığı için katran içeriği düşüktür. Yüksek gaz kalitesine sahip olması nedeniyle hem güç sistemlerinde hem de sıvı yakıt olarak kullanılmasında üstünlük sağlamaktadır. Fakat yinede önemli miktarda enerji oksijenin sağlanmasında ve kullanılmasında harcanmaktadır.

Gazlaştırma reaksiyonu birbirleriyle alakalı bir dizi reaksiyondan oluşmaktadır. İlk adım kurutmadır, göreceli olarak oldukça hızlı bir adımdır. İkinci adım pirolizdir, bu adım oldukça hızlı ve karmaşıktır, ayrıca oluşan katran gazlaştırma prosesi için problem oluşturmaktadır. Katı biyokütle örneği 350–500 °C'ye ısıtılarak ve oksijensiz ortamda yakılarak odun kömürü, yoğunlaşmış hidrokarbonlar (veya katran) ve gaz oluşmaktadır. Bu işlem sonucunda oluşan odun kömürü, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları esas olarak ısıtma hızına ve piroliz sıcaklığına bağlıdır. Kısmi oksidasyonla yapılan gazlaştırmada hem gaz ve sıvılar hem de katı ürün kısmi oksitleyici ile (genellikle bu havadır), CO, CO₂, H₂ ve az miktarda gaz hidrokarbonlar elde edilmektedir. Buhar veya pirolitik gazlaştırmada odun kömürü ikincil bir reaktörde yakılarak gazlaştırma için gerekli olan ısıyı sağlamaktadır.

Odun kömürünün gazlaştırılmasından ve diğer piroliz ürünlerinin kısmi oksidasyonu sonucunda elde edilen gaz ürünlerin bileşimleri birçok etkene bağlıdır. Bunlar; besleme bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin okside olma yaygınlıkları. Yinede tüm reaksiyonlar sonucunda oluşan denge bileşimi C-H-O sisteminden oluşmaktadır. Biyokütle içerisindeki alkali metaller gazlaştırma reaksiyonların oluşması için katalizör olarak davranmaktadırlar. Biyokütle gazlaştırma sistemlerinin uygulamaları Şekil 18'da verilmiştir (Keleş, 2009).



Şekil 18. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar

1.4.8.4.1.3. Piroliz

Piroliz oksijensiz ortamda ısıl bozunma olayıdır. Gazlaştırma işlemindeki ilk olaydır. Pirolizi takiben oluşan birincil ürünler tamamen ya da kısmi oksidasyon yoluyla ikincil ürünlere dönüşmektedir. İdeal şartlar altında örnek içerisinde hemen hemen hiç sıcaklık gradienti oluşmamaktadır. Moleküllerin termal uyarılmaları çok kısa bir sürede gerçekleşir. Birincil uçucu bozunma ürünleri bozunma gerçekleşmeden katı kalıntı içerisinde uzaklaştırılması gerekmektedir. İdeal şartlar altında gazların yarısı yoğunlaşır ve bu yoğunlaşan gazın üçte biri düşük molekül ağırlıklıdır. İdeal durumdan sapmalar zamanla düşük molekül ağırlıklı bileşenler ile yüksek molekül ağırlıklı katran ve odun kömürü dönüşümüne neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini kaçınılmaz kılar (Keleş, 2009).

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, 2006).

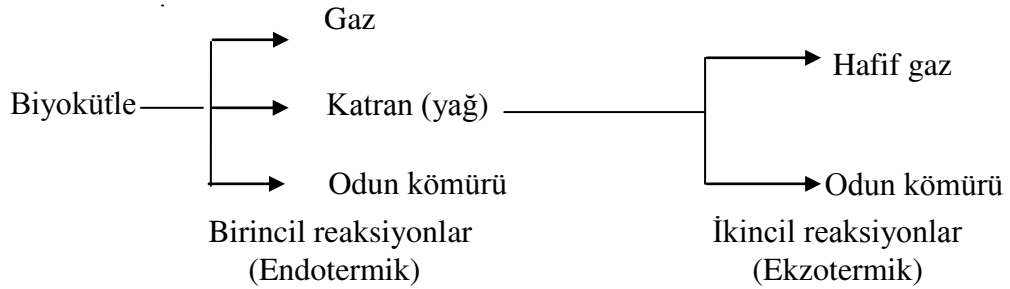
Tablo 5. Piroliz metotları ve değişkenleri (Mohan vd., 2006)

Piroliz teknolojisi	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Sıcaklık °C	Ürün
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	400	Odun kömürü
Geleneksel	5–30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, gaz, odun kömürü
Hızlı	0,5–5 s	Çok yüksek	650	Biyoyakıt
Hızlı-sıvı	<1 s	Yüksek	<650	Biyoyakıt
Hızlı-gaz	<1 s	Yüksek	<650	Kimyasallar, gaz
Ultra	<0,5	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2–30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	<500	Biyoyakıt
Metanpiroliz	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasallar

1970’li yıllardan sonra biyokütlenin pirolizi üzerine yapılan detaylı çalışmalar piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının kontrolüyle katı, sıvı ve gaz ürünlerinin bileşimi istenilen seviyeye çekilebilmektedir. Piroliz şartları ile oynayarak yüksek verimli gaz ve sıvı ürünler ile % 5 seviyesinde odun kömürü üretilebilmektedir. Piroliz metotları ve değişkenleri Tablo 5’te verilmiştir (Mohan vd., 2006).

Piroliz işleminde daha düşük proses sıcaklıkları ve daha uzun buhar alıkonma zamanı odun kömürü oluşumu lehinedir. Yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun alıkonma zamanları ise biyokütlenin gaz ürünlere dönüşmesini sağlarken ayarlanmış sıcaklıklarda ve daha kısa buhar alıkonma zamanı ise sıvı ürün oluşumu lehinedir.

Lignoselülozik biyokütlenin pirolizi çok sayıda birbirinden bağımsız reaksiyonlardan oluşan çok karmaşık bir reaksiyondur. Fakat bu karmaşıklık Broido-Shafizadeh mekanizması olarak bilinen bir mekanizmayla daha basite indirgenebilir (Şekil 16).



Şekil 19. Piroliz reaksiyon mekanizması (Fagbemi vd., 2001)

İkincil reaksiyonlar uçucu sıvıların termal bozunma reaksiyonlarıdır. İkincil reaksiyonlar boyunca güçlü etkileşimler meydana gelir. Bu ikincil reaksiyonlar sonucunda basıncın arttırılması ve ısıtma hızının azaltılması uçucu sıvıların uzaklaştırılması sonucunda katı ve daha sert odun kömürü oluşmaktadır. Bu ayrım pirolizin yavaş ve hızlı piroliz olmasını belirler. Hızlı piroliz dakikada 500 °C ile 1000 °C ısıtma hızında ve odun kömürü oluşmaksızın sıvı ürün veriminin % 60 - % 70 den daha büyük olduğu piroliz yöntemidir. Yavaş piroliz ise odun kömürü veriminin % 35'lere ulaştığı yavaş ısıtma hızında yapılan piroliz türüdür (Fagbemi vd., 2001; Klass, 1998; Mohan vd., 2006).

Düşük sıcaklıkta selülozun parçalanması iki tür temel bileşiğin oluşmasıyla sonuçlanır:

- Selülozun depolimerizasyonundan oluşan levoglukosan gibi monomerik uçucu şekerler
- Katı atık odun kömürünün oluşmasını sağlayan anhidroselüloz olarak bilinen kısmi olarak depolimerize olmuş bileşikler

Oluşan bu iki grup temel bileşikten daha yüksek sıcaklıklarda parçalanmaları sonucunda ise değişik fraksiyonlarda katı odun kömürü, hafif gazlar, su ve sıvı fraksiyonu oluşmaktadır (Fagbemi vd., 2001).

Piroliz sıcaklığına bağlı olarak odun kömürü fraksiyonu değişik oranlarda inorganik materyal küllerini, organik maddelerin termal bozunmalarından üretilen karbonlu atıkları ve dönüşüme uğramayan organik katkıları içermektedir. Sıvı fraksiyonu suyun ve organik kimyasalların karmaşık bir karışımıdır. Oldukça yüksek oranda selüloz içeren biyokütle türleri için sıvı fraksiyonu genellikle asitleri, alkolleri, aldehytleri, ketonları, esterleri, heterosiklik türevleri ve fenolik bileşikleri içermektedir. Piroliz sıvıları oksijenlenmiş aromatik ve alifatik bileşiklerin kompleks bir karışımıdır. Tarlar, reçineleri, ara karbonhidratları, fenoller, aromatikleri, aldehytleri, onların yoğunlaşmış ürünlerini ve diğer türevleri ihtiva etmektedir. Preligneous asit % 50 metanol, aseton, fenol ve sudan oluşmaktadır. Metil alkol biyokütlenin pirolizinden elde edilmektedir. Metil alkol üronik asidin metoksi gruplarından ve metil esterlerin parçalanmalarından türetilmektedir. Asetik asit hemiselülozlardaki asetil gruplarından türetilmektedir. Piroliz gazı esas olarak CO₂, CO, CH₄, H₂, C₂H₆, C₂H₄, az miktarda daha yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve su buharını içermektedir. 400 °C'nin altında ki sıcaklıklarda biyokütlenin birincil bozunması bir parçalanma prosesinden oluşmaktadır, hâlbuki 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda

meydana gelen ikincil termaliz reaksiyonları ise bir aromatisasyon prosesini içermektedir (Keleş, 2009).

Kullanılan işletme şartlarına bağlı olarak piroliz prosesleri geleneksel ve hızlı piroliz olarak iki gruba ayrılabilir. Geleneksel piroliz ayrıca yavaş piroliz olarak ta adlandırılmaktadır. Geleneksel piroliz esasen odun kömürü üretimi ve metanol ve asetik asit gibi kimyasalların üretimi için uzun yıllardır kullanılan bir piroliz yöntemidir. Yavaş piroliz ve hızlı piroliz bir yere kadar gelişigüzel verilmiş adlardır, ısıtma hızı ve zamanı tam anlamıyla tanımlayamamaktadırlar. Kayın odun talaşı için Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel TG analizleri odunun bozunmasının yaklaşık 200 °C’de başladığını 350 °C’de kütle kaybının maksimuma ulaştığı ve 500 °C’ye kadar devam ettiğini kanıtlamıştır (Zhong ve Wei, 2004; Mohan vd., 2006).

1.4.8.4.1.3.1. 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 kalmayana 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. Yavaş ve hızlı ısıtma hızında vakum piroliz ayrı bir değişkendir. Yavaş ısıtma hızı ve hızlı ısıtma hızları çoğu açıdan keyfidir (Yaman, 2004; Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006).

1.4.8.4.1.3. 2. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin oksijen yokluğunda hızlı bir şekilde ısıtılarak buharları, aerosoller ve bazı odun kömürü gibi katıları oluşturmak için parçalanma işlemidir. Buhar ve aerosollerin soğutulup yoğunlaştırılmasından sonra ısı değeri yaklaşık olarak fuel-oil’in ısı değerinin yarısına eşit olan koyu kahverenginde bir sıvı oluşur. Hızlı piroliz prosesinde kullanılan biyokütle türüne bağlı olarak ağırlıkça % 60

- % 75 oranında sıvı ürün, % 25 oranında odun kömürü ve % 10 - % 20 arasında gaz ürünler elde edilmektedir. Atık üretilmez, çünkü biyoyakıt ve odun kömürü kullanılabilir ve gaz ürünler ise prosese yeniden gönderilebilir. Hızlı piroliz de geleneksel pirolize göre çok daha hızlı ısıtma yapılır. Piroliz prosesleri daha yüksek sıvı ürün verebilmek için dikkatli bir şekilde kontrol edilmektedir. Hızlı bir piroliz prosesinde kontrol edilmesi gereken dört farklı özellik vardır. İlk olarak çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları kullanılır, ikincisi iyi bir şekilde kontrol edilen piroliz sıcaklığı bu sıcaklık genellikle 425 – 500 °C'dır. Üçüncü olarak ise kısa buhar alıkonma zamanı yaklaşık olarak 2 saniyeden daha düşük ve son olarakta piroliz buharları ve aerosoller bio-oili oluşturmak için hızlı bir şekilde soğutulmalıdır. Hızlı ısıtma ve hızlı soğutma piroliz sıvı ürünlerini oluşturur aksi takdirde bunlar yapılmazsa, uzun süre ısıyla muamele olan sıvı buharları içerisindeki yüksek molekül ağırlıklı türlerin parçalanarak gaz ürünlere dönüşmesine neden olmaktadır. Yüksek reaksiyon hızı odun kömürü oluşumunu en aza indirmektedir. Bazı şartlar altında ise hiç odun kömürü oluşmamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklardaki hızlı piroliz işleminde ana ürün gaz olmaktadır (Fagbemi vd., 2001; Yanik vd., 2007; Yaman, 2004; Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006).

Odunun ana bileşeni olan selülozun pirolizi, normal piroliz sıcaklıklarının üzerinde olmaktadır. Hızlı piroliz için gerekli olan değişkenlerin düzenlenmeleri gerekmektedir, bunlar; ham maddenin kurutulması, parçacık büyüklüğü, ön işlemler, reaktörün tasarım şekli, ısı kaynağı, ısı transferi, ısıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı, buhar alıkonma zamanı, ikincil kraking, odun kömürü ayrılması, kül ayrılması ve sıvı toplanmasıdır (Mohan vd., 2006).

Sıvı ürün elde etmek için kullanılan prosesin temel özellikleri şunlardır;

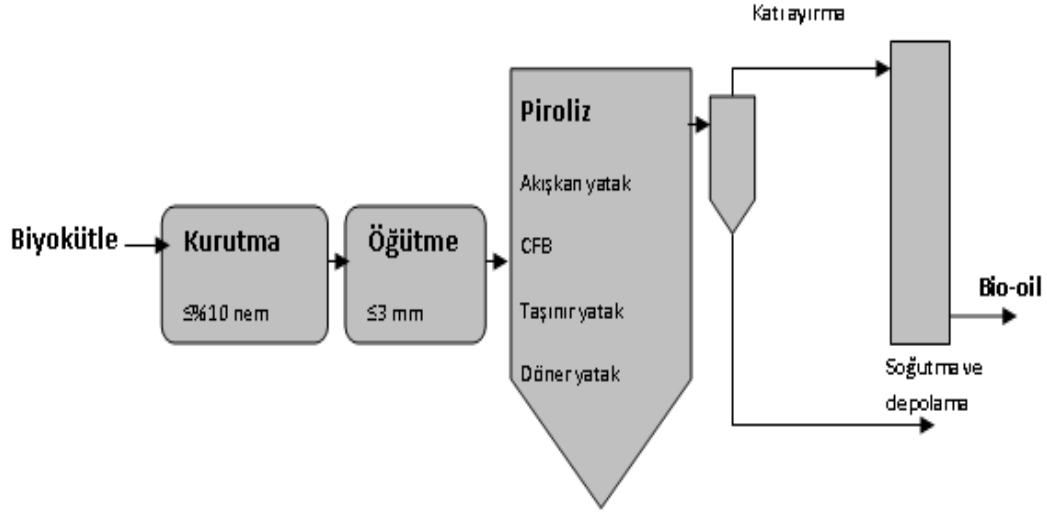
- Proses sırasında ısıtma hızının ve ısı transfer hızının çok yüksek olması
- Piroliz sıcaklığının uygun olarak seçilmesi gerekir ki bu da yaklaşık olarak 400–500 °C arasında olmalı
- Buhar alıkonma zamanının iki saniyeden daha az olması
- Daha fazla piroliz sıvısı elde etmek için buharın hızlı soğutulması

Kurutulmuş biyokütleyle uygulanan hızlı piroliz işlemi ile birlikte % 75'e kadar sıvı ürün elde edilmektedir. Sıvı ürünün yanında prosese ısı sağlamak için kullanılan katı ve gaz ürünlerde elde edilmektedir.

Hızlı piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı üründe bulunan su içeriğini % 15'in altında tutabilmek için biyokütlenin orijinal nem içeriğinin % 10'dan daha düşük olması

gerekmektedir. Ayrıca reaksiyonun daha hızlı gerçekleşebilmesi için hammaddenin parçacık boyutunun 2 mm'den daha düşük olması gerekmektedir.

Piroliz için her hangi bir biyokütle çeşidi kullanılabilir, fakat genellikle bu amaç için odun tercih edilmektedir. Tipik bir hızlı piroliz prosesi Şekil 20'de gösterilmektedir. (Bridgwater, 2006; Bridgwater, 2003).



Şekil 20. Tipik bir hızlı piroliz düzeneği (Bridgwater, 2006)

1.4.8.4.2. Biyolojik Dönüşüm Prosesleri

1.4.8.4.2.1. Etanol Üretimi

Fermantasyonla etanol üretmek için fermentasyondan önce lignoselüloz içerisindeki selüloz ve hemiselülozun şekerlere hidroliz olmaları gerekir. Bu hidroliz işlemi ise enzim ya da asitlerle yapılır. Ayrıca nişasta gibi karbohidratlarında hidroliz edilmeleri gerekir. Hemiselülozdan etanol elde edilebilmesine rağmen ticari olarak genellikle selülozdan elde edilmektedir. Lignin bu proseslerde atıktır ya prosesin ısısını sağlamak için kullanılır ya da aromatik kimyasalların üretiminde kullanılır. Ligninin enerji sağlamak için kullanıldığı sistemler, biyorafineri olarak adlandırılmaktadır.

Selülozdaki karbonun yarısından fazlası atık olarak kaldığı için etanol üretiminde verim oldukça düşüktür. Lignindeki karbonun dönüştürülememesi de bunun nedenlerinden biri olduğundan elde edilen seyreltik etanol çözeltisinin deriştirilmesi gerekmektedir.

Fermentasyonda hammaddenin kurutulmasına gerek duyulmadığı için yüksek nem içerikli biyokütle örneklerinin kullanılması mümkündür. Etanol kolayca bir gaz yağı ilavesi olarak kullanılabilen etil tert butil etere (ETTE) dönüştürülebilir. Ayrıca elde edilen bu etanol taşıtlarda yakıt olarak ta kullanılabilmektedir (Bridgwater, 2006).

1.4.8.4.2.2. Biyodizel Üretimi

Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağların metanol ya da etanolle reaksiyonu ile oluşturduğu esterlerdir. Bitkisel yağlar kanola, kolza, pamuk çekirdeği, ayçekirdeği gibi yağlı tohumlardan elde edilmektedir. Elde edilen bu yağlar çoğu uygulamalar için aşırı viskoz olması ve bazı olumsuz özelliklere sahip olması nedeniyle direkt olarak kullanılamamaktadır bu nedenle esterizasyonla metil ve etil esterlere dönüştürülmeleri gerekmektedir. Fakat yinede soğuk preslenmiş yağın taşıt yakıtı olarak kullanıldığı uygulamalarda mevcuttur.

En yaygın olarak kullanılan bitkisel ürün kolza yağıdır. Kolza bitkisi yağ verimini artırmak için solvent ekstraksiyonu ile birlikte preslenerek kolza yağı elde edilmektedir. Elde edilen ham yağ daha düşük viskoziteli ve daha kararlı ürünler elde etmek için bir katalizör üzerinde metanol ve etanolle esterizasyona maruz bırakılmaktadır ve yan ürün olarak gliserin elde edilmektedir. Elde edilen ester tamamıyla dizele yakın bir enerji değerine sahiptir ve biyodizel, yenilenebilir taşıt yakıtı olarak gittikçe artan bir öneme sahiptir (Bridgwater, 2006).

1.4.8.4.2.3. Anaerobik Sindirim

Anaerobik sindirim oksijensiz ortamda organik materyallerin metan ve CO₂'ye mikrobiyal dönüşümüdür. Elde edilen gaz ürün genel olarak % 60 civarında metan içermektedir. Anaerobik sindirim kurutmaya gerek duyulmaksızın yüksek nem içerikli biyokütle örneklerine kolayca uygulanabilmektedir. Biyogaz içerisindeki CO₂ ve diğer bileşenler uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen metan gazı küçük ölçekli prosesler için ısı sağlayabilmekte, motor ve türbün içerisinde güç üretimi için yakıt pillerinde ve taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmektedir. Gaz ıslak olduğu ve asit bileşenleri ihtiva ettiği için kullanılmadan önce gazın kurutularak bu asit bileşenlerinin uzaklaştırılmaları

gerekmektedir. Çünkü bu ıslaklık ve asit bileşenleri güç üretimi ve ısı uygulamalarında problemlere neden olmaktadır (Bridgwater, 2006).

1.4.8.4.2.4. Piroliz Sıvısı (Biyoyakıt)

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyokütle piroliz sıvısı, biyoyakıt, piroliz sıvısı, ham biyoyakıt, piroliz yağı, odun sıvısı, odun yağı, sıvı duman, odun destilatı, piroligno asidi, sıvı odun, katran ve pirolitik katran gibi değişik isimlerle adlandırılmaktadır. Biyoyakıt piroliz sırasında termodinamik dengeye sahip bir ürün değildir fakat piroliz buharlarının kısa alıkonma zamanı nedeni ile hızlı bir şekilde dallanmasıyla ve soğutulması ile kararlı bir yapıya sahip olabilmektedir. Bu depolanma sıcaklığında termodinamik dengede olmayan bir yoğunlaşma ürünüdür. Biyoyakıtın depolanması süresince termokimyasal dengeye ulaşmak için yapısı değişebilmektedir (Keleş, 2009).

Ham piroliz sıvısı veya biyoyakıt koyu kahve renkte ve elementel bileşimi hemen hemen biyokütlenin bileşimine yakındır. Hem orijinal nemden gelen hem de ürünlerden açığa çıkan suyu ihtiva eden oksijenlenmiş hidrokarbonları içeren oldukça karmaşık bir karışımdır. Ayrıca biyoyakıtın içerisinde katı odun kömürü de bulunabilmektedir (Bridgwater, 2006).

Sıcaklıktaki hızlı artışla selüloz, hemiselüloz ve lignin ayrılırlar ve hızlı bir şekilde doğal olarak depolimerize olarak piroliz sıvısını oluştururlar. Hızlı soğutma ile lignin, hemiselüloz ve selülozun piroliz ürünleri oluşmaktadır. Biyoyakıt hızlı soğutulması ile çok sayıda reaksiyonun gerçekleşmesi ve ara ürünlerin oluşması engellenmiş olur. Eğer yüksek sıcaklıklarda alıkonma zamanı artırılsa, biyoyakıt çok sayıda reaktif türleri ihtiva eder. Biyoyakıt yapısında guaiacol, catecol, syringol, vanilin, furankarboksialdehit, isoeugenol, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitleri içeren kimyasal olarak karmaşık bir karışımdır. Ayrıca hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, karboksilik asitleri ve fenolikleri içermektedir. Bio-oil içerisindeki oligomerik türlerin çoğunluğu ligninden türetilirken az miktarı ise selülozdan üretilmektedir. Hızlı pirolizde biyokütle içerisindeki serbest su hızlı bir şekilde buharlaşır ve daha sonra biyokütle parçacıkları ile etkileşerek ısı transferine yardımcı olmaktadır. Tablo 6, odunun pirolizi sonucunda elde edilen biyoyakıtın tipiksel özelliklerini ve karakteristiklerini vermektedir. Biyoyakıt çok

sayıda özellik ve karakteristiklere sahiptir. Biyokütleyle herhangi bir uygulama yapmadan önce bu özelliklerin sağlanması gerekmektedir.

Hızlı piroliz sıvısının yaklaşık olarak % 25'i sudan oluşmaktadır ve bu su kolayca piroliz sıvısından ayıramamaktadır. Bu sıvının ısı değeri oldukça yüksektir yaklaşık olarak 16–17 MJ/kg'dır. Piroliz sıvısı içerisinde çok sayıda oksijenlenmiş türler ihtiva ettiği için kullanımı sırasında bazı zorluklar teşkil etmektedir. Biyokütleden elde edilen piroliz sıvısı herhangi bir hidrokarbon yakıtla karışmamaktadır. Tablo 7 odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristiklerini vermektedir. (Bridgwater, 2006).

Tablo 6. Odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristikleri (Bridgwater, 2006).

• Sıvı yakıt • Kazan, makine ve türbinler gibi çoğu uygulama için geleneksel yakıtlarla kolayca yer değiştirebilir • Ağırlıkça %25 su ihtiva eden piroliz sıvısının ısı değeri yaklaşık olarak 17 MJ/kg dır ve bu değer fuel oil/dizelin yaklaşık olarak %40'ına eşittir. • Hidrokarbon yakıtlarıyla karışmamaktadır. • Fosil yakıtlar kadar kararlı bir yapıya sahip değildir. • Her bir uygulama için ayrı ayrı kalitesinin artırılması gerekmektedir.

Piroliz sıvısını % 99,7'si karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan bileşiklerin kompleks karışımlarından oluşur, bu bileşikler; asitler, alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar, şekerler, fenoller, guaikoller, syringoller, furanlar, lignin türevi fenoller ve çoklu fonksiyonel gruplara sahip ekstrakte edilebilen terpenleri içermektedir (Mohan vd., 2007).

Wang ve arkadaşları (2004) *F. Manstrütuca*'nın pirolizi sonucunda elde edilen piroliz sıvısının yapısını GS-MS gaz-kütle kromatografisi tekniğini kullanarak analiz ettiler. Furfural, dimetil fenol, 2-metoksi 4-metil fenol, eugenol, cedrol ve furanon gibi piroliz sıvısının temel bileşenlerini ihtiva ettiğini ve hemen hemen tüm bio-oillerde bu bileşenler mevcut bulunmaktadır. Yapıları aydınlanan bileşiklerin çoğu aldehit ve keton grupları ile yüksek oksijen içirikli grupların çoğunu ihtiva eden fenollerden oluşmaktadır.

Luo ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan *P. indicus*'ın pirolizinden elde edilen bio-oilin yapılan GS-MS analizleri sonucunda esas olarak levoglukosan, furfural, fenol, (metil, metoksi ve propenil gruplarını ihtiva eden) aldehitler, (metil ve hidroksil gruplarını ihtiva eden benzaldehitleri içeren) ve vanilin ihtiva ettiği belirlenmiştir.

Adam ve arkadaşları (2005) ladin odununa uyguladıkları piroliz işlemi sonucunda *P. indicus* 'un pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içeriğine benzer bir içerik belirlemişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2001) Piroliz sonucunda elde ettikleri sıvı ürünü alüminyum bir kolonda sıvı ekstraksiyonunu ve sıvı kromatografisini kullanarak alifatik, aromatik, polar ve uçucu olmayan fraksiyonlar olmak üzere 4 fraksiyona ayırmışlardır. Yapı aydınlatılması sonucunda su fazında yüksek oranda asetik asit ve hidroksi aseton, yağ fazında ise daha çok polar bileşenler ve daha az alifatik ve aromatik hidrokarbonları ihtiva ettiği görülmüştür.

Sonuç olarak piroliz sıvısı oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Esterler, eterler, aldehitler, ketonlar, fenoller, karboksilli asitler ve alkoller gibi oksijen ihtiva eden tüm organik maddeleri ihtiva eden oldukça yüksek oksijen içeriğine sahip karmaşık bir karışımdır (Bridgwater, 2006).

Tablo 7. Odundan elde edilen ham piroliz sıvısının özellikleri (Bridgwater, 2006)

Özellikleri	Karakteristiklikleri
Görünüş	Hızlı piroliz türüne ve başlangıç biyokütle türüne bağlı olarak siyah veya koyu kırmızı kahverengiden koyu yeşile kadar değişebilen renklerde
Nem içeriği	Üretim ve depolanmasına bağlı olarak ağırlıkça %15'den ağırlıkça %50 'lere kadar uzanan bir üst limite kadar nem içeriğine sahip olabilir.
Yoğunluk	Bio-oilin yoğunluğu yaklaşık olarak 1,2 kg/l'dir. Hâlbuki fuel oilin yoğunluğu yaklaşık olarak 0.85 kg/l dir.
Viskozitesi	Biyokütle besleme türüne bağlı olarak 40 °C'deki viskozite ölçümleri sonucunda bio-oilin viskozitesinin 25 cSt'den 1000 cSt'ye değiştiği gözlenmiştir.
Destilasyonu	100 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda buhar fazının yoğunlaştırulmasından sonra tekrar tamamen yoğunlaştırulamaz, sıvı ürünün ağırlıkça yaklaşık %50'si katı ürüne dönüşür.
Piroliz sıvısı	Alışılmamış bir şekilde zamanla değişen özellikler göstermektedir, örneğin zamanla viskozitesi artar, uçuculuğu azalır gibi.

1.7.1.4.8.5. Biyoyakıtın Bileşimi ve Termokimyasal Özellikleri

Piroliz sıvısı selüloz, hemiselüloz ve ligninin depolimerizasyonu ve parçalanmasından oluşan farklı büyüklükteki molekülleri içeren çok bileşenli bir karışımdır. Biyoyakıtın ve petrolden türetilen fuel-oilin kimyasal bileşimleri farklıdır ve bu fark Tablo 8’de verilmiştir (Czernik ve Bridgwater, 2004; Goyal vd., 2008; Sannita vd., 2012).

Tablo 8. Biyoyakıt ve ağır fuel-oilin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (Bridgwater, 2006).

Fiziksel özellik	Biyoyakıt	Ağır fuel-oil
Nem içeriği (%)	15–30	0,1
pH	2,5	-
Spesifik yoğunluk	1,20	0,94
Elementel analiz (%)		
C	54–58	85
H	5,5–7	11
O	35–40	1
N	0–0,2	0,3
Kül	0–0,2	0,1
Ürünün üst ısı değeri (HHV) (MJ/kg)	16–19	40
Vizkozitesi (50 °C) (cp)	40–100	180
Katı atık (% ağırlıkca)	0,2–1	1
Vakum destilasyon atığı	Max. %50	1

1.4.8.5. Piroliz Ürün Verimini Etkileyen Şartlar

Piroliz termokimyasal bir işlem olduğu pirolizden elde edilen ürün verimleri; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutu olmak üzere dört değişkene bağlıdır.

1.4.8.5.1. Piroliz Sıcaklığının Etkisi

Termokimyasal bir proses olması nedeniyle pirolizi etkileyen en önemli etkenlerden biri sıcaklıktır. Pirolizin kullanım amacına bağlı olarak sıcaklık istenilen değere ayarlanabilmektedir. Eğer piroliz işlemi sonucunda sıvı ürün hedefleniyorsa bu durumda sıcaklık 400–650 °C aralığında olmalıdır. Eğer bu sıcaklığın aşağısında piroliz sıcaklığı ayarlanmışsa katı ürün ana ürün olarak elde edilir. Eğer bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar çıkılırsa bu kez piroliz prosesinin ana ürünü gaz ürünler olmaktadır. Piroliz sıcaklığının etkisini artırmak için reaktörün yapılmış olduğu malzemenin ısı transfer hızının yüksek olması gerekmektedir. Isı transfer hızının yüksek olması piroliz sıcaklığında biyokütle ısınsın daha erken ve daha iyi bir şekilde ulaşmasını sağlamaktadır. Piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi için literatür de çok sayıda çalışma yapılmıştır (Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006; Czernik ve Bridgwater, 2003; Putun vd., 2001; Açıkgoz vd., 2004; Kockar vd., 2000; Gerçel ve Pütün, 2002; Pütün vd., 2005; Özbay vd., 2006; Uzun vd., 2006; Ioannidou vd., 2008; Demirbaş, 2004; Tsai vd., 2007; Becidan vd., 2007; Haykırı vd., 2006; Beis vd., 2002; Zhang vd., 2008).

1.4.8.5.2. 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 o kadar fazla olmaktadır (Ozbay vd., 2006; Mohan vd., 2006; Kockar vd., 2000; Demirbaş, 2004; Uzun vd., 2006; Tsai vd., 2007; Becidan vd., 2007; Strezov vd., 2008; Haykırı vd., 2006; Beis vd., 2002; Zhang vd., 2008).

1.4.8.5.3. Alıkonma Zamanı

Alıkonma zamanı piroliz sırasında oluşan buharların piroliz ortamında tutulma süreleridir. Bu süre ne kadar kısaltılırsa sıvı ürün verimi 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. Alıkonma zamanı kullanılan pirolizin türüne bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Eğer piroliz

işleminde hedeflenen ürün sıvı ürün ise hızlı, ultra ve flash piroliz türleri kullanılacaktır ve bu tür pirolizler de alıkonma zamanı 10 s'den daha düşük tutulmalıdır (Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006; Lede vd., 2006; Shuangning vd., 2005; Tsai vd., 2007; Uzun vd., 2006; Gerçel ve Pütün, 2002).

1.4.8.5.4. Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi

Sürükleyici gaz akış hızı piroliz için önemli bir etkidir. Sürükleyici gaz akış hızının yüksek olması piroliz buharlarının ortamdan daha hızlı bir şekilde ikincil reaksiyonların gerçekleşmesine izin vermeden ortamdan 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. Piroliz sıcaklığı üzerine sürükleyici gaz akış hızının belirlenmesi için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Putun vd., 2001; Putun vd., 2006; Koçkar vd., 2000; Pütün vd., 2001; Gerçel ve Pütün, 2002; Pütün vd., 2005; Gerçel, 2002; Açıkgöz vd., 2004; Tsai, 2007; Şensöz ve Angın, 2008).

1.4.8.5.5. Parçacık Boyutunun Etkisi

Parçacık boyutunun düşük olması piroliz işlemi sırasında örnekle reaktör arasındaki ısı transferini artırdığı için piroliz de parçacık boyutu genellikle 2 mm'den daha düşük olarak seçilmektedir. Diğer taraftan 2 mm'den daha yüksek parçacık boyutu ısı transferini azalttığı için piroliz işleminde pek tercih edilmemektedir. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimi üzerine etkisini araştırmak için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Onay ve Kockar, 2003; Zhang vd., 2008; Beis vd., 2002; Açıkgöz, 2004; Uzun vd., 2006; Pütün vd., 2005; Pütün vd., 2004).

Biyokütle enerjisi tükenmez bir kaynak olması, her yerde elde edilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

2.YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Biyokütleyle Uygulanan İşlemler

2.1.1.Biyokütlenin Toplanması

Karadeniz Teknik Üniversitesi kampus alanındaki akçaağaçlardan sonbahar mevsiminde yeterince olgunlaşmış akçaağaç samaraları (kanatlı nuks) toplanarak biyokütle örneği olarak seçildi.

2.1.2.Biyokütlenin Kurutulması ve Depolanması

Toplanan akçaağaç samaraları özenle kurutuldu. Biyokütlenin su içeriğinin azaltılması için kurutma işlemi uygulanır. Biyokütlenin su içeriğinin fazla olması biyokütlenin depo sırasında çürümesine neden olur.

2.1.3.Biyokütleyle Uygulanan Fiziksel Homojenizasyon İşlemi

Akçaağaç samaralarının mekaniksel olarak homejen hale getirilmesi için öğütme ve eleme işlemi yapılır. Öğütme işleminde 2 mm çapında öğütme yapabilen değirmen kullanıldı. Öğütülmüş akçaağaç samaraları farklı boyutlardaki elekler yardımıyla 2-1 mm, 1 - 0,425 mm, 0,425 - 0,250 mm, 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutunda dört fiziksel homejen numuneye ayrıldı.

2.2.Biyokütleyle Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri

2.2.1.Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı tayini için, 103 ± 2 °C 'de sabit tutulan etüve saat camı kondu. Sabit tartıma gelene kadar kızdırıldı ve sonra sabit tartımları yapıldı. Saat cam üzerine $5,00 \pm 0,5$ gram öğütülmüş akçaağaç samaraları yayılır ve etüve konuldu. iki saat etüvde nem

uzaklaştırma işlemi yapıldı. Nemi uzaklaştırılan numunenin sabit tartımı yapıldı. Eşitlik (1) kullanılarak yüzde nem hesaplandı.

$$\% \text{ nem} = [(m_0 - m_1)/m_0] \times 100 \quad (1)$$

Burada;

m_0 = başlangıç deney numunesi, g

m_1 = nemi uzaklaştırılmış deney numunesi, g (son sabit tartım – ilk sabit tartım)

2.2.2. Kül Miktarı Tayini

Kül oranının belirlenmesinde, 575 ± 25 °C sıcaklıktaki fırında yakma metodunun uygulandığı TAPPI T 211 om-93 standart yöntemine göre deneyler yapıldı ve sonuçlar tam kuru biyokütle ağırlığına oranla % olarak verildi.

2.2.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu madde miktarı tayini ASTM E 987-82'den faydalanılarak yapıldı. Bunun için sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 gram tartıldı ve kroze kapağı ile örtülerek 950 ± 20 °C'deki fırına konuldu. Burada örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 20 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde sabit tartım için soğutuldu ve tartıldı. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

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

Bu eşitlikte;

g_1 : kullanılan örneğin ağırlığı (g)

g_2 : örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M: kullanılan örneğin nem miktarı (g)

2.2.4. Sabit karbon Tayini

Örneğin uçucu madde, nem ve kül miktarları belirlendikten sonra sabit karbon yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde})$$

2.3.İşlenmiş Biyokütle Uygulanan Bileşim Analizleri

2.3.1.Organik Ekstraktif Miktarı Tayini (Alkol Benzende Çözünürlük)

Alkol-benzen karışımında çözünen madde miktarları, TAAPPI T 204 cm-97 standardına göre 2/1 oranında benzen alkol karışımı (33 hacim %95'lik etil alkol, 67 hacim benzen) ile 4 saat ekstrakte edilerek belirlendi. Karışımda çözünen kısım, tam kuru ağırlığa oranla % olarak hesaplandı.

2.3.2.Holoselüloz Miktarı Tayini

Holoselüloz oranının belirlenmesinde Wise ve arkadaşları tarafından geliştirilen klorit yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem klor uygulamasının yanı sıra, klorlama ve ClO_2 yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbohidrat oranının daha az olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kullanılan bu yöntemle, holoselülozun %2-4 oranında kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün olmaktadır (Rydholm, 1965; Browning, 1967; Tank,1978; Huş vd., 1975).

Klorit yönteminde holoselüloz miktarını belirlemek için 5 g hava kurusu örnek, 160 mL su, 1,5 g NaClO_2 ve 10 damla (0,5 mL) asetik asitle birlikte 250 mL'lik bir erlenmayere konularak bir termostat yardımıyla sıcaklığı 78 °C'ye ayarlanan su banyosunda bir saat süreyle muamele edilmiştir. İçine örnek konulan erlenin ağzı, ters çevrildi 50 mL'lik bir erlenle kapatıldı.

Reaksiyon süresince erlen zaman zaman çalkalanarak karıştırıldı ve bir saat sonra karışıma 1,5 g NaClO_2 ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edildi. Bu işlem dört kez tekrar edildi. İşlem sonrasında süspansiyon bir buz banyosunda soğutulmuş krozedden süzüldü. Kalıntı önce asetonla ve daha sonra soğuk su ile yıkanarak 105 ± 3 °C'de kurutuldu. Burada, asetik asit ortamın pH 'sını 4 dolayında tutmakta ve reaksiyon sonucunda ClO_2 çıkmasını

sağlamaktır. Çıkan ClO_2 lignini oksitleyerek, klorolignin halinde çözünmesini ve karbohidratlardan ayrılmasını sağlamaktadır(Huş vd., 1975).

2.3.3.Selüloz Miktarı Tayini

Selüloz oranının belirlenmesinde Kurscher ve Hoffner'in 'Nitrik asit' yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış yaklaşık 2 g örnek bir balona koyularak üzerine 10 mL 40°Be 'lik HNO_3 ile 40 mL %96'lık etil alkol karışımı ilave edilmiş ve soğutucu altında bir saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Bu süre sonunda balondaki sıvı, kroze yardımıyla süzölmüş ve 10 mL HNO_3 ile 40 mL etil alkolden oluşan 50 mL'lik yeni karışım kroze üzerindeki deney örnekleri ile birlikte tekrar balona konularak bir saat süreyle karıştırılmıştır. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır.

Süzme işlemi yapıldıktan sonra kroze de kalan deneyörnekleri sıcak su ile yıkanmış ve $105\pm 3^\circ\text{C}$ 'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır.sonuç tam kuru ağırlığa oranla yüzde olarak hesaplanmıştır(Huş vd.,1975;Boran, 2003).

2.3.4.Hemiselüloz Miktarı Tayini

Hemiselüloz miktarı, holoselüloz miktarından selüloz miktarını çıkararak bulundu. Holoselüloz selüloz ve hemiselülozdan oluştuğu için holoselüloz miktarından selüloz miktarını çıkararak hemiselüloz miktarı belirlendi(Boran, 2003).

2.3.5.Lignin Miktarı Tayini

Biyokütlerde hücre çeperinin önemli bileşenlerinden biri olan lignin, bitkinin lifsel olmayan amorf yapıdaki hidrofobik bir bileşiği olduğundan, lifler arasındaki hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir (Boran, 2003).

Bitkisel maddelerdeki lignin oranının tayin edilmesin de en çok "Klason lignini" yöntemi kullanılır. Belirlenmiş koşullarda konsantre sülfürik asit karbohidratları hidrolizleyerek çözer ve aside dayanıklı olan lignin kalıntı olarak elde edilir (Casey, 1961).

Lignin oranı, %72'lik sülfürik asidin kullanıldığı TAPPI T 22 om-02 standart yöntemine göre belirlendi. Bu yöntemde; ekstrakte edilmiş yaklaşık 1 g hava kurusu örnek bir behere koyularak üzerine $12 - 15^\circ\text{C}$ sıcaklıkta %72'lik H_2SO_4 ilave edilip 2 saat

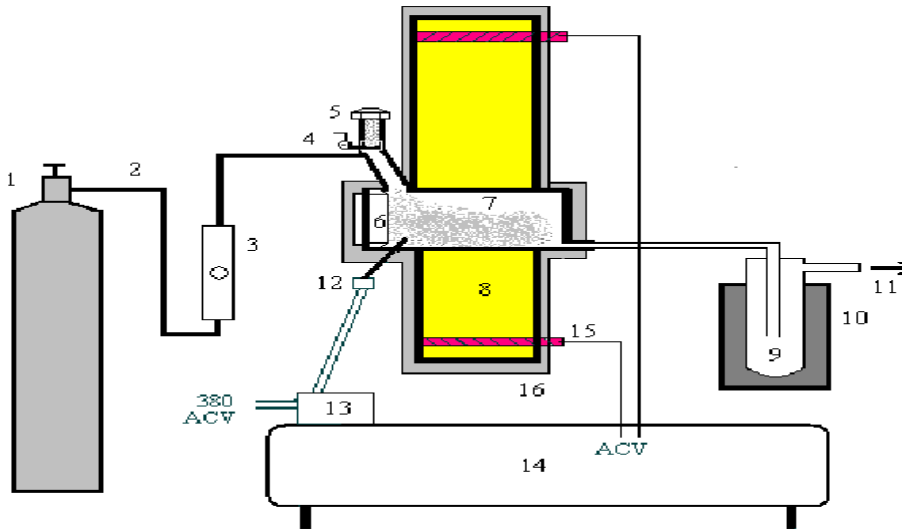
bekletildi. Bu süre sonunda beherdeki madde bir litrelik erlene konularak asit konsantrasyonu %3 olacak şekilde sıvı miktarı 560 mL'ye kadar destile su ile seyreltilti. Karışım soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatıldı ve sonuç, ağırlığının yüzdesi olarak belirlendi.

2.4.Biyokütlenin Pirolizi

Piroliz deneylerinde Şekil 21'de görülen 90 cm³ hacminde 316 paslanmaz krom-nikel sabit yataklı bir reaktör ile bunu saran 316 paslanmaz krom-nikel endiktüf bir reaktör kullanıldı. Deney süresince reaktör sıcaklığını ölçmek için reaktör içerisine PT 100 sıcaklık ölçer monte edildi. Sıcaklık ölçer bir güç kaynağı ile reaktöre verilen akıma karşı reaktörün göstermiş olduğu direnç yardımıyla istenilen deney sıcaklığına erişilebilmektedir. Sıcaklık değeri güç kaynağının üzerine monte edilmiş olan sıcaklık elektronik kontrol ünitesi yardımıyla kontrol edildi. Deney düzeneğindeki tüm bağlantıların sızdırmazlıkları kelepçe ve sıvı contalarla sağlandı. Piroliz buharlarını yoğunlaştırmak için kullanılan soğutma sistemi rodajlı cam malzemeden yapılmış, sızdırmazlıkları teflon bantla sağlanan ve sıvı azot ihtiva eden bir banyo içerisine yerleştirildi.

Piroliz deneylerini gerçekleştirmek için piroliz sisteminin öncelikle istenilen sıcaklığa ulaşması sağlandı. Değirmende öğütülerek parçacık boyutlarına göre ayrılan havada kurutulmuş akçağaç samarası örneklerinden istenilen parçacık boyutuna göre 2,00 ±0,01 g hassas terazide tartılarak numune doldurma vanası yardımıyla reaktörün numune bekleme kısmına doldurularak vana kapatıldı. Sürükleyici gaz olarak kullanılacak olan azot gazı akış metre yardımıyla debisi ayarlanarak reaktör içerisine gönderildi. Belirlenen deney sıcaklığına gelmiş olan reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek reaktör ortamının inert olması sağlandıktan sonra vana açılarak numune reaktörün içerisine gönderildi ve vana kapatıldı. Piroliz deneyleri; 40 dak süresince reaktör sıcaklığı deney sıcaklığında tutularak, gaz çıkışı gözlenmeyene kadar sürdürüldü. Deney sırasında çıkan buharlar reaktörden sıvı toplama ünitesine gönderildi ve sıvılaştırıldı. Sıvılaşmayan kısım ise bir tahliye hortumu yardımıyla atmosfere gönderildi. Sıvı toplama kabında birikmiş olan piroliz sıvısı sıvı azot banyosu içerisinden çıkartılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelmiş olan piroliz sıvısı % 99'luk diklorometanla yıkanarak 250 mL'lik bir ayırma hunisine alındı. Burada bir saat kadar bekletildikten sonra sulu faz ve organik faz ayrıldı. Daha yoğun olan organik faz ayırma hunisinin altından alınarak 100 mL'lik bir

balona aktarıldı ve döner buharlaştırıcıda içerisindeki diklorometan uçurulduktan sonra tartılarak miktarı belirlendi. Miktarı belirlenmiş olan piroliz sıvısı 50 mL destile pentanda bir gece bekletildi ve pentanda çözünen kısım 100 mL'lik başka bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra tartılarak miktarı belirlendi. Katı ürün miktarı reaktör içerisinde kalan katı ürün alınarak tartıldı ve miktarı belirlendi. Gaz ürün miktarı ise farktan belirlendi.



. Azot tüpü	Piroliz ünitesi	Reaktör sıcaklık elektronik kontrol ünitesi
. Azot akış hattı	Endüktif reaktör	Güç kaynağı
. Akış metre	Sıvı ürün toplama kabı	Reaktör elektrik giriş ve çıkışı bağlantı aparatı
Reaktöre numune transfer vanası	Soğutma ünitesi	İzolasyon
. Numune doldurma vanası	Gaz çıkışı	
. Katı ürün alma kapağı	PT100 sıcaklık ölçer	

Şekil 21. Hızlı piroliz deney düzeneği şeması

Deneylerde akçaağaç samarası $2,00 > D_p > 1,00$ mm, $1,00 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm ve $0,250 > D_p > 0,125$ parçacık boyutuna ayrıldı. Sürükleyici gaz akış hızı olarak 100, 200, 300 ve 400 cm³/dk seçildi ve piroliz sıcaklığı olarak ta 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklar seçildi.

İlk grup piroliz deneylerinde ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi araştırıldı. Bunun için 2 g hammadde reaktöre yerleştirildi ve ilk olarak 400, 500, 600 ve 700 °C’de $0,250 > D_p > 0,125$ mm parçacık boyutu için ayrı ayrı 100, 200, 300 ve 400 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızları için deneyler gerçekleştirildi.

Diğer grup deneylerde ise ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırıldı. Bunun için 100, 200, 300 ve 400 cm³/dk olmak üzere 4 farklı sürükleyici gaz akış hızında ve ayrı ayrı 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında deneyler yapıldı. Bu deneylerde parçacık boyutu $0,250 > D_p > 0,125$ mm olarak seçildi. Sıvı, katı ve gaz ürün verimleri ile piroliz dönüşümü belirlendi.

Üçüncü grup deneylerde ise ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi araştırıldı. 200 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında ve $2,00 > D_p > 1,00$ mm, $1,00 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm ve $0,250 > D_p > 0,125$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda ürün dağılımları araştırıldı.

3. BULGULAR

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan biyokütle örneğinin (akçaağaç samarası) kül, nem, uçucu madde içeriklerini belirlemek için kısa analizleri yapıldı. Daha sonra lignoselülozik olduğu bilinen hammaddenin selüloz, hemiselüloz, holoselüloz, lignin ve organik ekstraktlarını belirlemek için bileşen analizleri yapılarak biyokütle hakkında temel bilgiler elde edildi. Akçaağaç samaralarının bileşen özellikleri belirlendikten sonra piroliz işlemleri yapıldı. Piroliz işlemlerinde, piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın, sürükleyici gaz akış hızının ve parçacık boyutunun etkisi araştırıldı.

3.1. Ön Analiz Sonuçları

Akçaağaç samarasından elde edilen ham örnek üzerine gerçekleştirilen nem, kül, uçucu madde miktarı ve sabit karbon yüzdesi Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Akçaağaç samarası kısa analiz sonuçları

ön analiz	Akçaağaç meyvesi (ağırlıkça %)
Nem	8,72
Kül	6,27
Uçucu madde	78,13
Sabit karbon*	6,88

*sabit C= 100-(nem+kül+uçucu madde)

3.2. Bileşen Analiz Sonuçları

Akçaağaç samarasının hemiselüloz, selüloz, holoselüloz, lignin ve organik ekstraktif değerleri tablo 10’da verilmiştir.

Tablo 10. Akçaağaç samarasının bileşen analiz sonuçları

Bileşen	Akçaağaç samarası (ağırlıkça %)
Selüloz	21,11
Holoselüloz	57,66
Hemiselüloz	36,55
Lignin	17,10
Organik ekstraktif	29,80

3.3. Piroliz Sonuçları

Yapılan piroliz deneyleri 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, $2,00 > D_p > 1,00$ mm, $1,00 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm $0,250 > D_p > 0,125$ mm parçacık boyutlarında ve 100, 200, 300 ve 400 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızlarında akçaağaç samarası üzerine ürün verimlerinin değişimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen tüm değerler aşağıdaki tablolarda verilmiştir (Tablo 11-26).

Tablo 11. Akçaağaç samarasının 2-1 mm parçacık boyutlu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C		Parçacık boyutu: 2-1 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	60,5	41,8	39,5	18,7
200	61,9	39,8	38,1	22,1
300	64,4	40,2	35,6	24,2
400	60,6	35,2	39,4	25,4

Tablo 12. Akçaağaç samarasının 1-0,425 mm parçacık boyutlu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C		Parçacık boyutu: 1-0,425 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	61,3	31,7	38,7	29,6
200	61,5	39,5	38,5	22,0
300	61,0	44,8	39,0	16,2
400	60,8	38,3	39,2	22,5

Tablo 13. Akçaağaç samarasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutlu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C		Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	60,1	38,4	39,9	21,7
200	61,1	33,3	38,9	27,8
300	63,6	37,0	34,4	26,6
400	63,0	38,9	37,0	24,1

Tablo 14. Akçaağaç samarasının 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C		Parçacık boyutu 0,250-0,125 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	65,2	41,1	34,8	24,1
200	64,4	38,5	35,6	25,9
300	64,2	37,3	35,8	26,9
400	63,4	33,6	35,6	29,8

Tablo 15. Akçaağaç samarasının 2-1 mm parçacık boyutlu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C		Parçacık boyutu: 2-1 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	70,6	47,2	29,4	23,4
200	67,1	44,6	32,9	22,5
300	68,1	45,4	31,9	22,7
400	69,4	44,9	30,6	24,5

Tablo 16. Akçaağaç samarasının 1-0,425 mm parçacık boyutlu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C		Parçacık boyutu: 1-0,425 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	70,0	47,0	30,0	23,0
200	70,9	48,0	29,1	22,9
300	72,3	40,9	27,7	31,4
400	70,1	49,4	29,9	20,7

Tablo 17. Akçaağaç samarasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutlu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C		Parçacık boyutu:0,425-0,250 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	69,8	49,5	30,2	20,3
200	67,9	43,3	32,1	24,6
300	69,1	45,4	30,9	23,7
400	71,2	40,7	28,8	30,5

Tablo 18. Akçaağaç samarasının 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C		Parçacık boyutu0,250-0,125 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	72,5	45,8	27,5	26,7
200	69,7	41,1	30,3	28,6
300	70,7	39,8	29,3	30,9
400	71,4	37,6	28,6	33,8

Tablo 19. Akçaağaç samarasının 2-1 mm parçacık boyutlu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C		Parçacık boyutu:2-1 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	71,4	49,,1	28,6	22,3
200	71,6	48,2	28,4	23,4
300	72,3	45,7	27,7	26,6
400	72,7	46,9	27,3	25,8

Tablo 20. Akçaağaç samarasının 1-0,425 mm parçacık boyutlu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C		Parçacık boyutu:1-0,425 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	73,1	46,5	26,9	26,6
200	71,7	40,3	28,3	31,4
300	72,5	38,6	27,5	33,9
400	71,2	28,9	28,8	42,3

Tablo 21. Akçaağaç samarasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutlu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C		Parçacık boyutu:0,425-0,250 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	72,9	46,8	27,1	26,1
200	73,6	45,6	26,4	28,0
300	73,8	42,6	26,2	31,2
400	73,5	41,1	26,5	32,4

Tablo 22. Akçaağaç samarasının 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C		Parçacık boyutu:0,250-0,125 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	73,9	50,2	26,1	23,7
200	73,8	47,2	26,2	26,6
300	74,3	45,4	25,7	28,9
400	74,3	44,2	25,7	30,1

Tablo 23. Akçaağaç samarasının 2-1 mm parçacık boyutlu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Parçacık boyutu:2-1 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	74,0	49,6	26,0	24,4
200	73,4	46,2	26,6	27,2
300	73,5	45,1	26,5	28,4
400	72,7	39,4	27,3	33,3

Tablo 24. Akçaağaç samarasının 1-0,425 mm parçacık boyutlu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Parçacık boyutu:1-0,425 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	74,4	43,5	25,6	30,9
200	74,5	42,2	25,5	32,3
300	74,1	37,9	25,9	36,2
400	73,4	40,5	26,6	32,9

Tablo 25. Akçaağaç samarasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutlu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

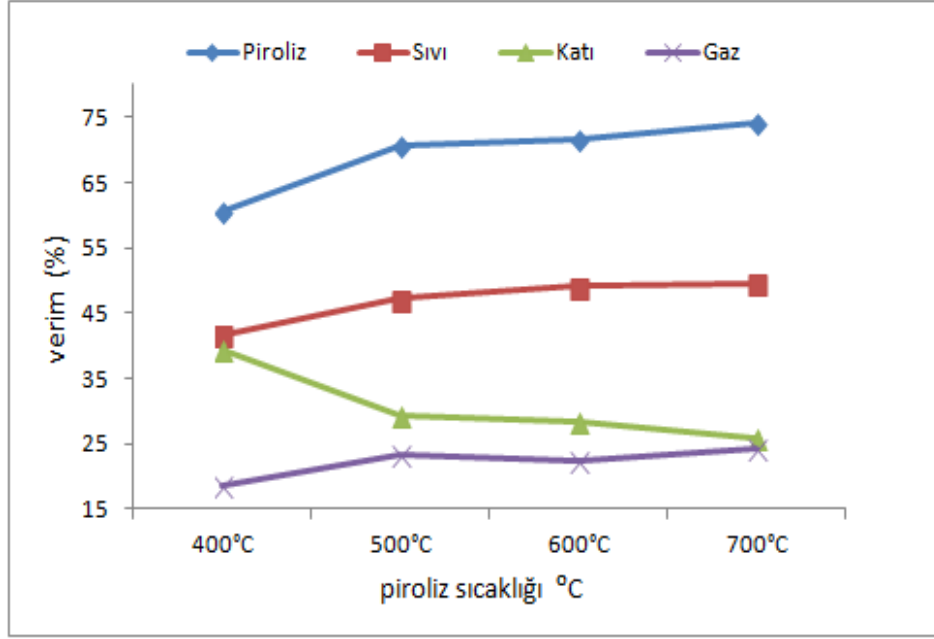
Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Parçacık boyutu:0,425-0,250 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	74,0	48,0	26,0	26,0
200	73,7	41,2	26,3	32,5
300	73,8	39,4	26,2	34,4
400	74,3	37,7	25,7	36,6

Tablo 26. Akçaağaç samarasının 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

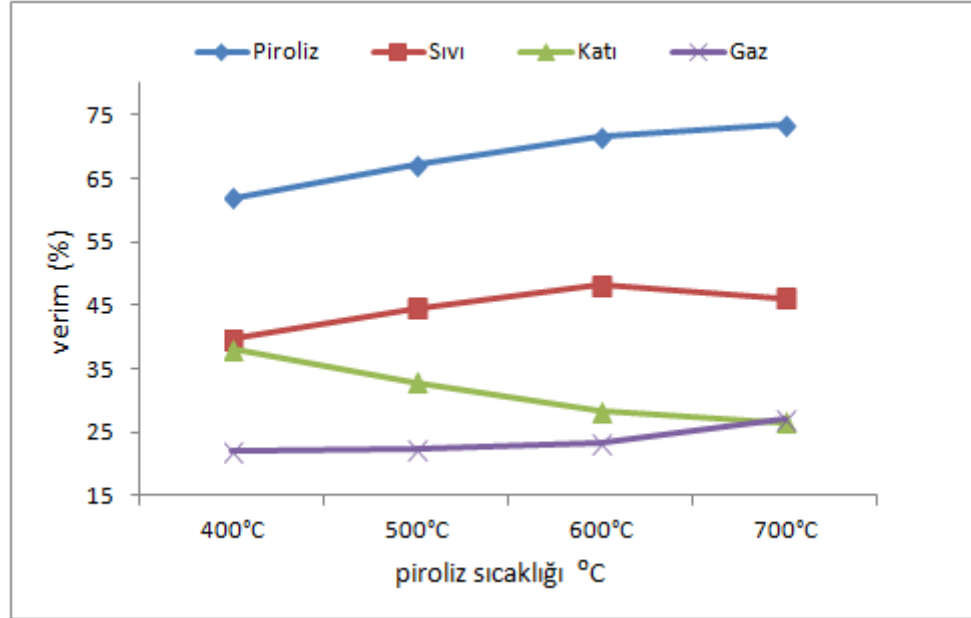
Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Parçacık boyutu:0,250-0,125 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	75,6	45,4	24,4	30,2
200	75,8	40,6	24,2	35,2
300	75,9	36,8	24,1	39,1
400	74,7	35,2	25,3	39,5

3.1.1. Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

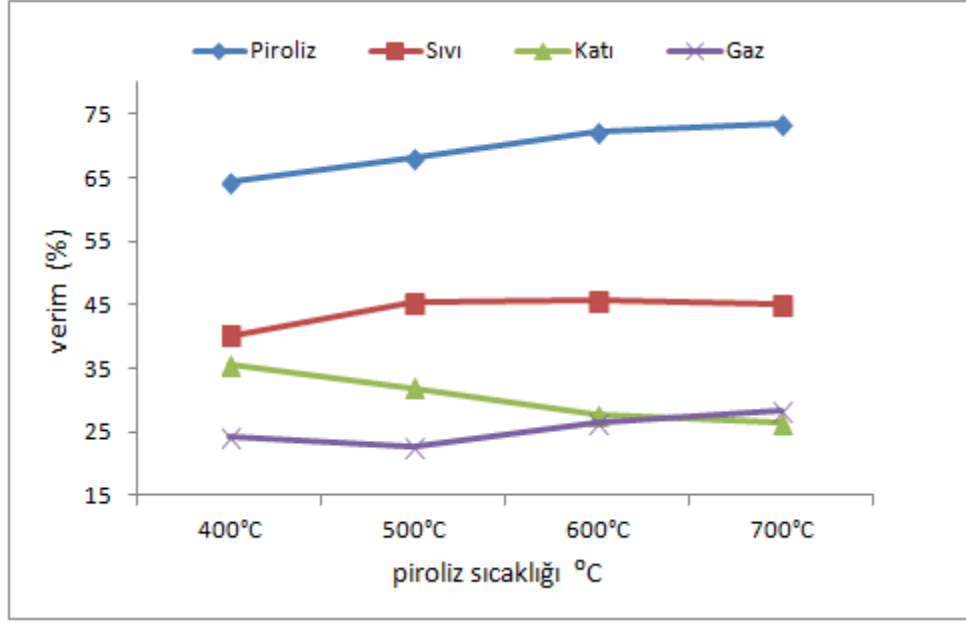
Yapılan deneylerde dört farklı piroliz sıcaklığı kullanıldı. Elde edilen deney sonuçlarına göre en yüksek sıvı ürün verimine 0,250-0,125 mm parçacık boyutunda ulaşılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği parçacık boyutunda piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 22-25).



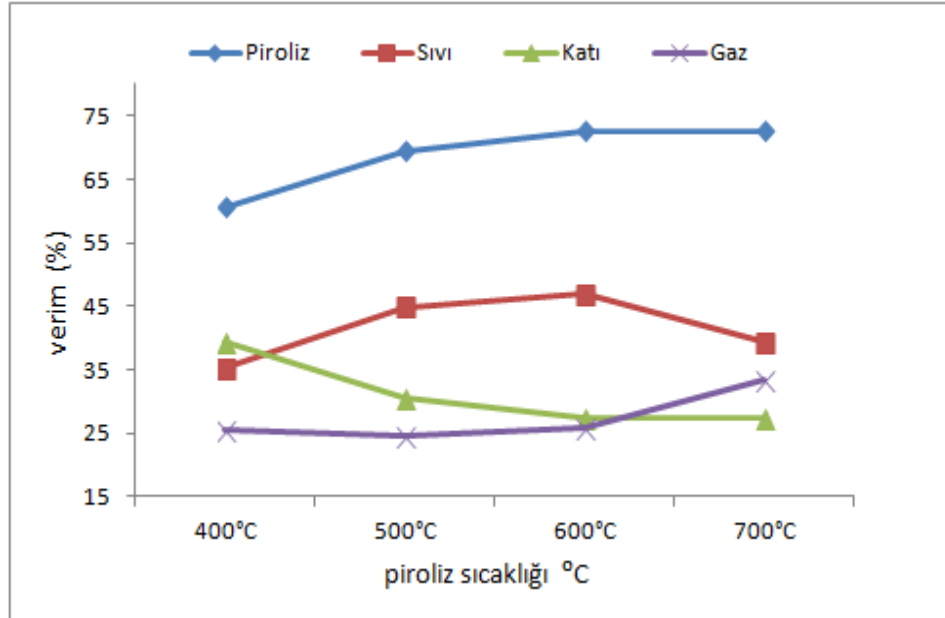
Şekil 22. Akçaağaç samarasının pirolizi için 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutu ve 100 cm³/dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 23. Akçaağaç samarasının pirolizi için 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutu ve 200 cm³/dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 24. Akçaağaç samaranınin pirolizi için 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutu ve 300 cm³/dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



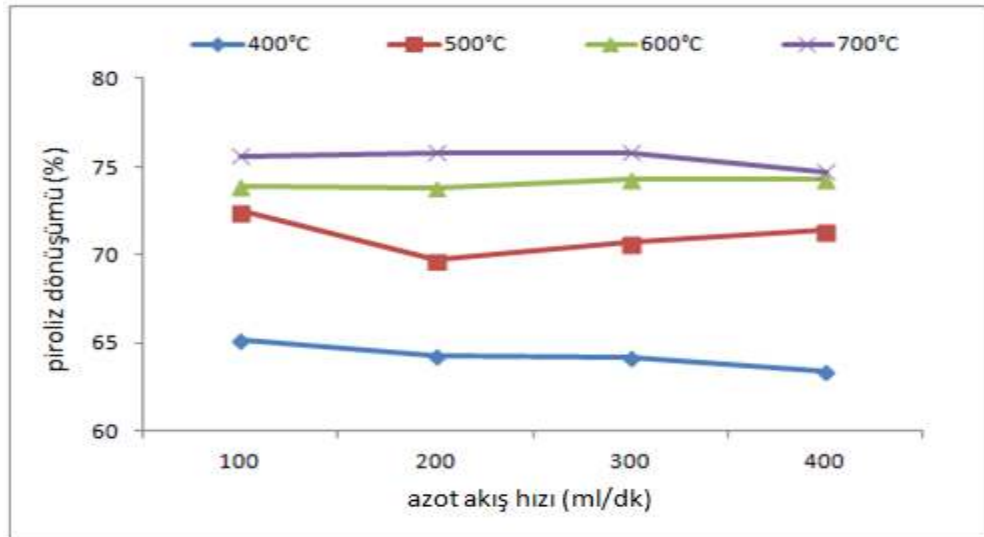
Şekil 25. Akçaağaç samaranınin pirolizi için 0,250 - 0,125 mm parçacık boyutu ve 400 cm³/dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi

Sıcaklığa karşı verim grafiklerine (Şekil 22-25) bakıldığında, en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C’de ulaşıldığı görülmüştür. Şekil 25’te görüldüğü gibi piroliz sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye çıkması ile piroliz dönüşümünün genellikle artış gösterdiği, bu artışa 600 °C’ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın 600 °C’den sonra ise gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu görülmektedir. Şekil 25’teki bu değişim Şekil 22,23,24 için de benzer bir dağılım göstermektedir. Sıcaklık 400 °C’den 700 °C’ye çıkması ile piroliz dönüşümünde % 63,4’ten % 74,7’e kadar yükseldiği gözlenmiştir.

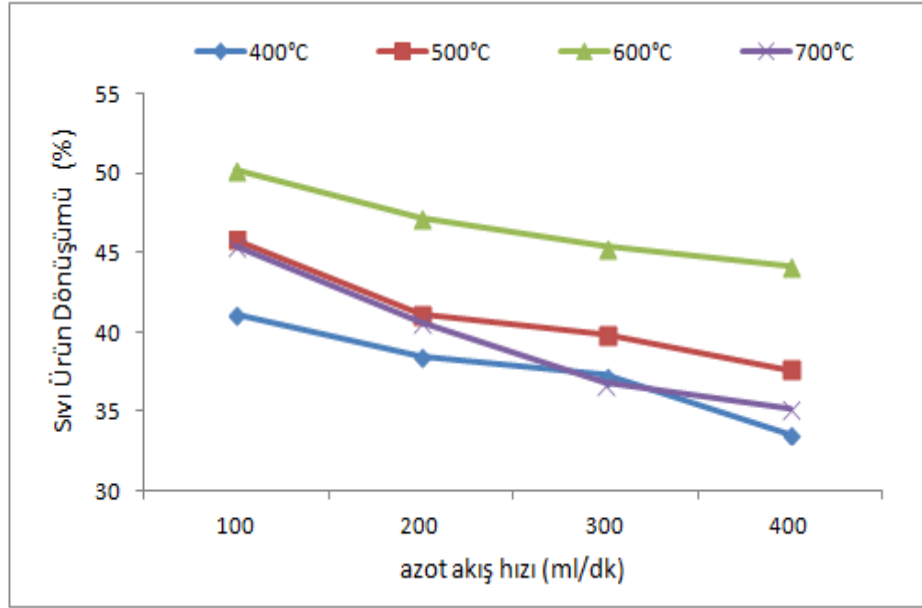
Grafikler incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C’de % 50,2 ile 0,250 - 0,125 mm parçacık boyut ve 100 cm³/dk debi ile ulaşıldığı gözlenmiştir. En iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği şartlarda piroliz dönüşümü % 73,9 olurken, katı ürün verimi % 26,1, gaz ürün verimi ise % 23,7 olarak bulunmuştur.

3.3.2. Piroliz Ürün Verimi Üzerine Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi

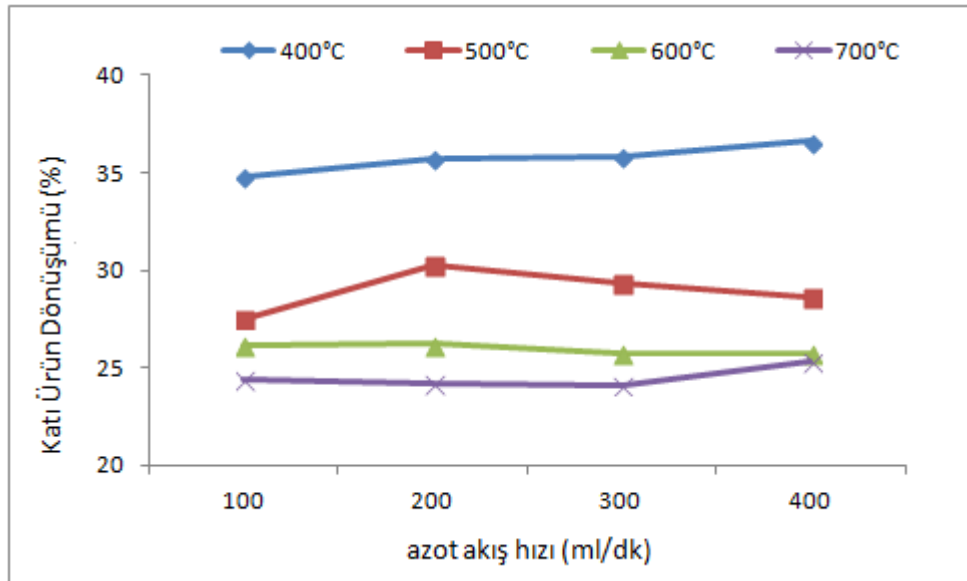
Bu bölümde ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı. Bu grup deneylerde en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 0,250-0,125 mm parçacık boyutundaki akçaağaç samarası hammadde olarak seçildi ve ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi. Elde edilen grafikler aşağıdaki gibidir (Şekil 26-29).



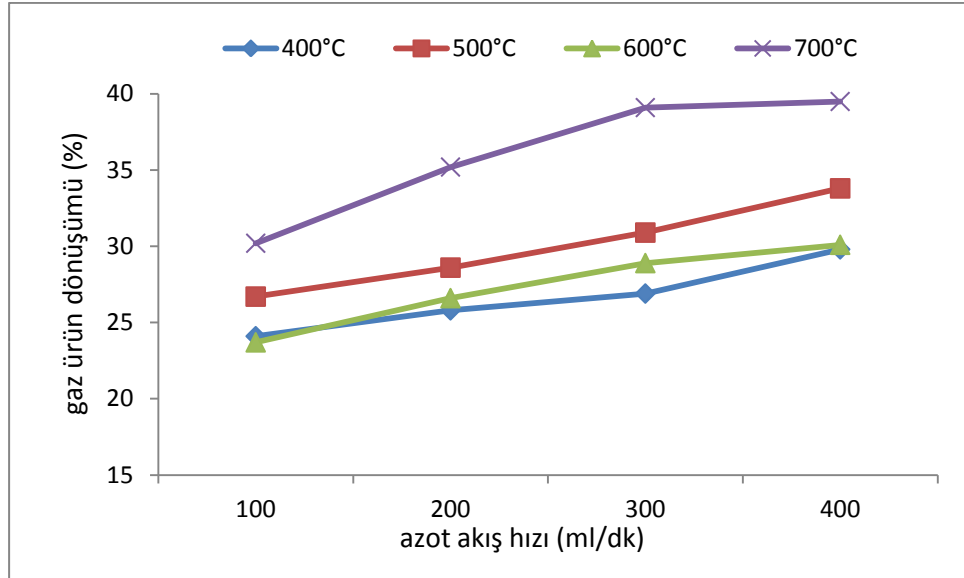
Şekil 26. 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu akçaağaç samarasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda piroliz dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 27. 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu akçaağaç samarasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda sıvı ürün dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 28. 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu akçaağaç samarasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı ürün dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 29. 0,250-0,125 mm parçacık boyutlu akçaağaç samarasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda gaz ürün dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi

Şekil 26 incelendiğinde piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızının 400 cm³/dk olduğu durumda en yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C sıcaklıkta, 400 cm³/dk azot gazı akış hızında 74,7' ile ulaşılmıştır. Diğer sıcaklık dönüşüm ve sürükleyici gaz akış hızı değerleri: 600 °C' de, % 73,4 piroliz dönüşümü ve sürükleyici gaz akış hızı 200 cm³/dk ,500 °C' de % 71,4 ve sürükleyici gaz akış hızı 200 cm³/dk, 400 °C' de % 63,4 piroliz dönüşümü ve 200 cm³/dk azot akış hızı olarak görülmüştür.

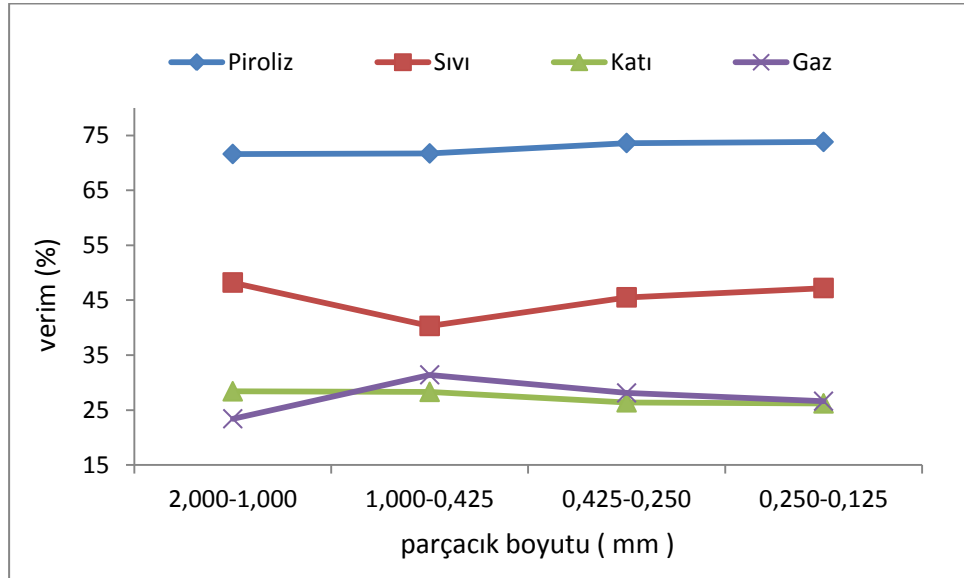
Azot gazı akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde (Şekil 27); 400, 500, 600 °C sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile sıvı ürün veriminin düştüğü gözlenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızının 100'den 400 cm³/dk'ya değişmesiyle sıvı ürün veriminin 400 °C'de % 41,1'den % 33,6'ye düştüğü, 500 °C'de % 45,8'den % 37,6'ya düştüğü, 600 °C'de % 50,2'den % 44,2'ye düştüğü, 700 °C % 45,4' ten, % 35,2' e düştüğü görülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimine 600 °C'de 100 cm³/dk azot gazı akış hızında % 50,2 ile ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Katı ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisine bakıldığında (Şekil 28) , en düşük katı ürün verimi 100 cm³/dk azot gazı akış hızında % 24,4 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra en yüksek katı ürün 400 °C ve azot gazı akış hızı 400 cm³/dk'da %35,6 olarak bulunmuştur.

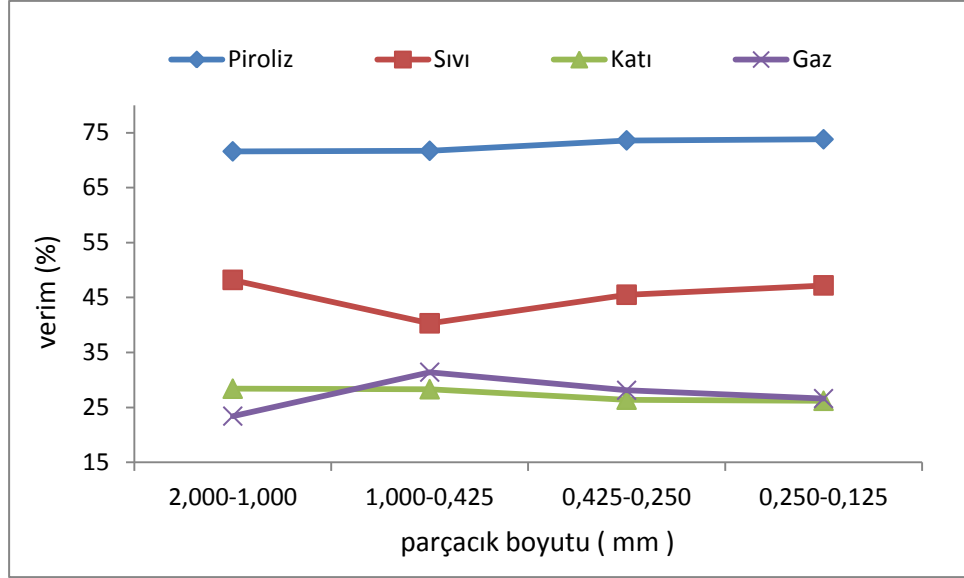
Gaz ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisinin verildiği grafik (Şekil 29) incelendiğinde, sürükleyici gaz akış hızının artması gaz ürün veriminin artmasına yol açtığı belirlenmiştir.

3.3.3. Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Parçacık Boyutunun Etkisi

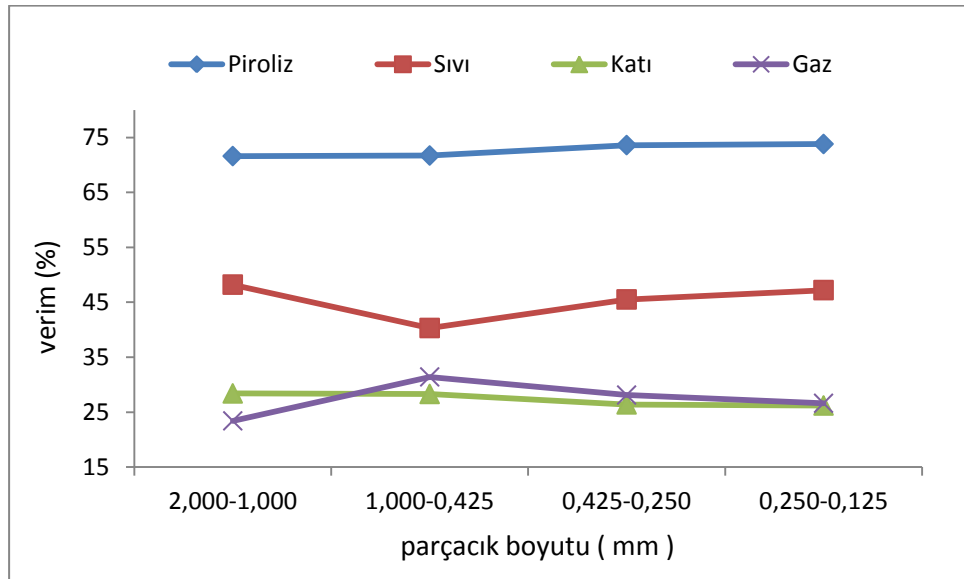
Ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisini araştırmak için, değişik piroliz sıcaklıklarında 200 cm³/dak azot gazı akış hızında $2,00 > D_p > 1,00$ mm, $1,00 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm, $0,250 > D_p > 0,125$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda piroliz ürün verimlerinin nasıl değiştiği araştırıldı. Grafikler aşağıdaki gibi verilmiştir. (Şekil 30-33).



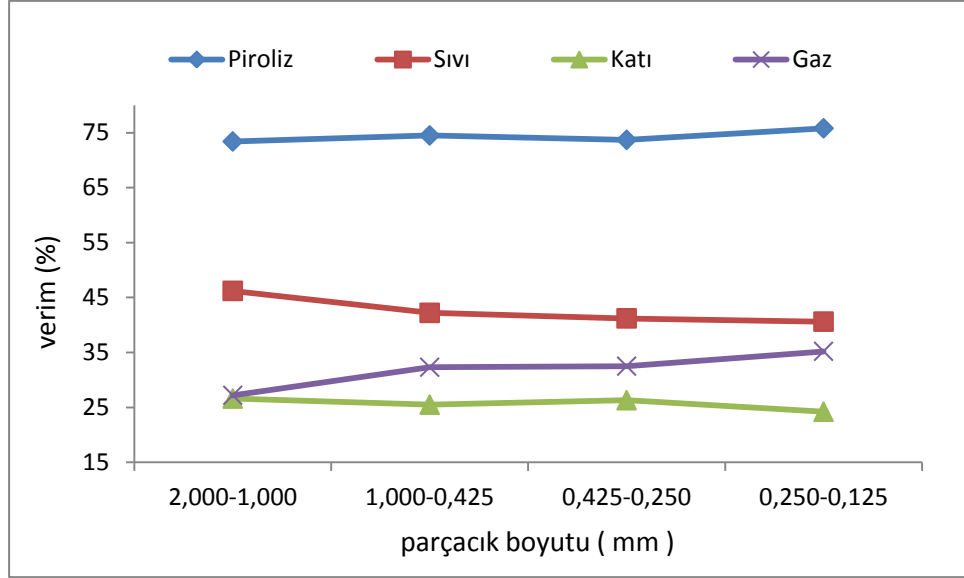
Şekil 30. 400 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında akçaağaç samarasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 31. 500 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında akçaağaç samarasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 32. 600 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında akçaağaç samarasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 33. 700 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında akçaağaç samarasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi

Piroliz ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisinin incelendiği bu kısımda (Şekil 30-33) dört farklı piroliz sıcaklığı için parçacık boyutunun değişmesiyle piroliz ürün verimlerindeki değişimler incelendi. 200 ml/dk azot akış hızında en düşük piroliz dönüşümü 400 °C'de % 61,1 ve en yüksek piroliz dönüşümü 700 °C'de %75,8 olarak ölçülmüştür. Yine aynı grafikler incelendiğinde parçacık boyutu küçüldükçe piroliz dönüşümünün arttığı gözlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Akçaağaç samarasının kısa analizleri yapılmış ve yapılan analizler neticesinde nem %8,72, kül %6,27, uçucu madde %78,13, sabit karbon %6,88 bulunmuş olup bu değerler akçaağaç samarasının biyokütle kaynağı olarak kullanılabilmesi için elverişlidir. Çünkü nem içeriği ve kül miktarı düşüktür. Bu da akçaağaç samarasının biyokütle kaynağı olarak kullanılabileceğini gösterir.

Akçaağaç samarasının bileşen analiz sonuçlarına bakıldığında %21,11 selüloz, %57,66 holoselüloz, %36,55 hemiselüloz, %17,10 lignin ve %29,8 organik ekstraktif içerdiği tespit edilmiştir. Selüloz ve hemiselüloz miktarının yüksek oluşu alifatik yapının olduğuna, lignin içeriğinin düşük oluşu da aromatik içeriğin daha az olduğuna işaret eder. Bizim seçtiğimiz biyokütle örneği için elde edilen selüloz ve hemiselüloz miktarları alifatik içeriğin aromatik içeriğe göre daha fazla bulunacağı anlamına gelmektedir.

Yapılan hızlı piroliz deneylerinde ilk olarak, 200 °C/dk ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, $2,00 > D_p > 1,00$ mm, $1,00 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm, $0,250 > D_p > 0,125$ mm parçacık boyutlarında ve 100, 200, 300 ve 400 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızlarında ürün verimlerinin değişimi araştırılmıştır.

$0,250 > D_p > 0,125$ mm parçacık boyutlarında yapılan hızlı piroliz deneylerinde azot akış hızı 100, 200, 300 ve 400 ml/dk için piroliz ürün verimlerindeki değişimler incelenmiştir.

Yapılan incelemeler sonucunda en düşük piroliz dönüşümü %63,4 ile 400 °C ölçülmüş en yüksek piroliz dönüşümü, %75,9 ile 700 °C'de ölçülmüştür. Bu da bize sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümünün arttığını göstermektedir. Piroliz dönüşümündeki bu artışın nedeni 600 °C'ye kadar sıvı ürün verimindeki artış ve gaz ürün verimindeki artış neden olurken, 600 °C'den sonra ise sadece gaz ürün verimindeki artış piroliz dönüşümünün artmasına neden olmaktadır.

Sıvı ürün veriminin sıcaklıkla olan ilişkisi incelendiğinde en düşük sıvı ürün veriminin 400 °C'de %33,6 ve en yüksek sıvı ürün veriminin %50,2 ile 600 °C'de elde edildiği görülmüştür. Ayrıntılı inceleme yapıldığında 400 °C 'den 700 °C' ye ısıtma işlemi yapıldığında sıvı ürünün 600 °C'ye kadar düzenli artışı 600 °C'de %50,2 ile maksimum

değere ulaştığı ve daha yüksek ısıtma değerinde azaldığı görülmüştür. Bu da bize akçaağaç samarası için sıvı ürün verimi için en uygun sıcaklığın 600 °C olduğunu göstermiştir.

Katı ürün verim dönüşümü sıcaklıkla olan ilişkisi incelendiğinde en düşük katı ürün veriminin 700 °C ' de %24,2 ve en yüksek katı ürün veriminin %33,6 ile 400 °C'de elde edildiği görülmüştür. Ayrıntılı inceleme yapıldığında sıcaklık arttığında katı ürün veriminin düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümündeki sürekli gözlenen artış nedeniyle katı ürün veriminde sürekli bir azalma eğilimindedir.

Gaz ürün verim dönüşümü sıcaklıkla olan ilişkisi incelendiğinde en düşük gaz ürün veriminin 400 °C ' de %24,1 ve en yüksek gaz ürün veriminin %39,5 ile 700 °C'de elde edildiği görülmüştür. Ayrıntılı inceleme yapıldığında, sıcaklık arttığında gaz ürün dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Bu da bize sıcaklıkla gaz ürün veriminin doğru orantılı olduğunu göstermektedir.

Gerçekleştirilen deneylerin ilk gurubunda sıcaklığın piroliz ürün verimine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık piroliz ürün verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Isıtma hızının 200 °C/dk olduğu deneylerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz sıcaklığının ürün verimine etkisinin en iyi şekilde belirlendiği parçacık boyutu $0,250 > D_p > 0,125$ mm ve sürükleyici gaz akış hızı olarak 100 cm³/dk olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde piroliz sıcaklığının ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine %50,2 ile 600 °C'de ulaşıldığı görülmüştür. Piroliz sıcaklığının 400 °C'den 700 °C'ye çıkması ile piroliz dönüşümünün genellikle artış gösterdiği, bu artışa 600 °C'ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın neden olduğu, 600 °C'den sonra ise gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu görülmektedir. Sıcaklık 400 °C'den 700 °C'ye çıkması ile piroliz dönüşümü %63,4'ten %75,9'a kadar yükseldiği görülmüştür. Sıcaklık artışıyla katı ürün veriminde sürekli bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Çünkü piroliz sıcaklığının artması biyokütlenin ikincil ürünler dediğimiz sıvı ve gaz ürünlere dönüşmesini sağlamaktadır. Katı ürün veriminin en düşük olduğu sıcaklık 700 °C ve bu sıcaklıktaki katı ürün verimi %24,2'dir. Yine grafiklere bakıldığında gaz ürün veriminin piroliz sıcaklığının artması ile önce fazla değişmediği fakat piroliz sıcaklığının 700 °C'ye çıkmasıyla ani bir artış gösterdiği gözlenmiştir. Diğer taraftan elde edilen en yüksek gaz ürün veriminin 700 °C'de %39,5 olduğu görülmüştür.

Gerçekleştirilen ikinci grup deneylerde ise piroliz ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırıldı. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı. Bu grup deneylerde en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği $0,250 > D_p > 0,125$ mm parçacık

boyutundaki akçaağaç samarası seçildi, ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi. Piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızı değişikçe çok belirgin değişimler göstermediği görülmektedir. Bunun nedeni zaten parçacık boyutu 2 mm'nin altına düştüğü için piroliz dönüşümü yeterince yükselmiştir, bundan sonra parçacık boyutunu küçültmek piroliz dönüşümünü belirgin bir oranda değiştirmez. Azot gazı akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde azot akış hızı arttıkça sıvı ürün veriminin düştüğü gözlenmektedir. Buda bize kullandığımız biyokütlenin bileşimindeki maddelerin ısı reaktöründe daha uzun süre kaldıklarında daha çok sıvı ürün elde edilebileceğini göstermektedir. En yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C sıcaklıkta, 400 cm³/dk azot gazı akış hızında %75,8 ile ulaşılmıştır. Bunun nedeni ise bu sıcaklıktaki yüksek gaz verimidir. Hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile katı ürün veriminin düzgün değişmediği görülmüştür. Gaz ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisinin verildiği grafik incelendiğinde, sürükleyici gaz akış hızının artması gaz ürün veriminin artmasına yol açtığı gözlenmiştir. Azot akış hızı arttıkça gaz ürün verimi artar. de belirgin bir değişikliğe sebep olmadığı gözlenmiştir

Ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisini araştırmak için gerçekleştirilen üçüncü grup piroliz deneylerinde, değişik piroliz sıcaklıklarında 200 cm³/dk azot gazı akış hızında $2,00 > D_p > 1,00$ mm, $1,00 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm ve $0,250 > D_p > 0,125$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda piroliz ürün verimlerinin nasıl değiştiği araştırıldı. Bu grup piroliz sonuçları incelendiğinde parçacık boyutu küçüldükçe piroliz ürün dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Parçacık boyutu küçüldükçe biyokütlenin parçalanma yüzdesi artmaktadır. Üçüncü grup grafikler incelendiğinde sıvı ürün dönüşümünün parçacık boyutu küçüldükçe arttığı gözlenmiştir. Katı ürün dönüşümü için yapılan araştırmada parçacık boyutu küçüldükçe katı ürünün azaldığı görülmüştür. Buda bize parçacık boyutu küçüldükçe biyokütlenin ısı dönüşüme daha elverişli hale geldiğini göstermektedir. Parçacık boyutunun gaz ürün verimine olan etkisi araştırıldığında: parçacık boyutu küçüldükçe az da olsa gaz ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Piroliz dönüşümü, sıvı ürün, katı ürün ve gaz ürünün dönüşümü değerlendirildiğinde; parçacık boyutu $2,00 > D_p > 1,00$ mm, $1,00 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm ve $0,250 > D_p > 0,125$ mm parçacık boyutuna gidildikçe biyokütlenin ısı dönüşüm için daha uygun hale geldiği gözlenmiştir

Yapılan piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün veriminin 100 ml/dk azot akış hızında (en düşük azot akış hızında), $0,250 > D_p > 0,125$ mm parçacık boyutunda ve 600 °C’de %50,2 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar da bize en yüksek sıvı ürün verimi için; parçacık boyutunun en düşük parçacık boyutunda olması gerektiğini, azot akış hızında bizim piroliz deneylerinde seçmiş olduğumuz en düşük azot akış hızı olan 100 ml/dk olduğu ve sıcaklığında 600 °C’de olması gerektiği bulunmuştur. Bu sonuçlar akçaağaç samarasının hızlı piroliz yöntemi için biyokütle kaynağı olarak seçilmesinde maksimum sıvı ürün verimi elde etmek için dikkate alınacak optimum parametreler olarak belirlenmiştir.

5. ÖNERİLER

Hızlı nüfus artışı ile enerji ihtiyacının giderek artması ve fosil yakıtların sınırlı olması nedeniyle alternatif enerji kaynakları gittikçe daha büyük önem kazanmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların çevreye ve canlılara verdiği zarar günden güne artmakta, bu da yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının daha fazla ve etkin kullanımının önemini artırmaktadır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada biyokütleden yenilenebilir sıvı yakıt elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için akçaağaç samarasının hızlı piroliz işlemi uygulanmış, çeşitli şartlarda daha verimli sıvı ürün elde etmek için farklı parametrelerle deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar, daha ileri düzey endüstriyel uygulamalarda akçaağaç sıvı yakıt eldesine önayak olabilir.

Ayrıca akçaağaç samarasının pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin kimyasal olarak yapıları incelenirse yapısında bulunan çeşitli hidrokarbon türevlerinin kimyasal hammadde eldesi için de kullanılabileceği öngörülebilmektedir.

Sonuç olarak akçaağaç samarasından elde edilen sıvı yakıtın alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılabileceği ve bu biyokütleden çeşitli kimyasal hammaddeler elde edilebileceği düşünülmektedir.

Yapılan çalışmanın ileride daha farklı biyokütle kaynaklarıyla yapılan çalışmalara rehberlik edeceği, ayrıca daha farklı ve gelişmiş sistemlerle sıvı ürün veriminin çok daha iyi olacağı deneyler yapılabileceği anlaşılmaktadır.

Yapılan çalışmada elde edilen sıvı ürün verimini artırmak için çeşitli katalizörler kullanılabilir ya da iyileştirme teknikleri uygulanarak elde edilen sıvının verimi ve enerji içeriği yükseltilebilir.

İleriki çalışmalarda sıvı ürünlere ek olarak gaz ve katı ürünler üzerine de çalışmalar yapılarak içeriklerinin belirlenmesi ve bu alandaki kullanımlarına katkıda bulunulması düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Açıkgöz, C., Onay, O. ve Kockar, O.M., 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71,417–429.
- Adam J, B.M.ve Me'sza'ros, E., 2005. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts. *Fuel*, 84,494–502.
- Becidan, M., Skreiberg, Q. ve Hustad, J.E., 2007. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78,207-213.
- Beis, S.H., Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M.,2002. Fixed-bed pyrolysis safflower seed:influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, *Renewable Energy*, 26 , 21-32.
- Bilgen, S., Keles, S. ve Kaygusuz, K., 2007. The role of biomass in greenhouse gas mitigation, *Energy Sources, Part A*, 29, 1243-1256.
- Boran, S., 2003. Antrakinon Kullanılarak veya Kullanılmadan Sülfat Yönteminin Etil Alkol veya Etilen Glikolle Modifiye Edilmesinin Hamur ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Bridgwater, T., 2006. Review Biomass for Energy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86,1755-1768.
- Browning, B.L., 1967. *Methods of Wood Chemistry*, Vol: 1-2, Interscience Publishers, NewYork.
- Casey J.P., 1961. *Pulp and Paper Second Edition*, Interscience Publishers Inc., New York,
- Crocker, M. *Thermochemical Conversion Of Biomass To Liquid Fuels And Chemicals*, USA, 2010.
- Czernik, S. ve Bridgwater, A.V., 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy&Fuels*, 18, 590-598.
- Demirbaş, A., 2004 .Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71 , 803-815.
- Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi (DEKTMK) Enerji raporu, Ankara, 2012.
- Energy Information Administration (EIA), 2009.
- Energy Information Agency (EIA), United States Department of Energy, 2009.

- Fagbemi, L., Khezami, L. ve Capart, R.,2001. Pyrolysis Products from Different Biomasses, Applied Energy, 69 ,293-306.
- Gerçel, H.F., 2002. Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflowerpressed bagasse, Bioresource Technology, 85, 113-117.
- 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.
- Haykırı-Acma, H., Yaman, S. ve Kucukbayrak, S.,2006. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed, Renewable Energy, 31, 803-810.
- Huş, S., Tank, T. ve Göksel, E., 1975. Türkiye (Tarsus Karabucak)'de yetişen okaliptüs türü odunlarının morfolojik yönden etüdü ve yarıkimyaal selülozunun kağıt sanayinde değerlendirilme imkanları, TÜBİTAK Yayınları, 275.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakoi, E.V., Papazisi, K.M., Lappas, A.A. ve Attanassiou, C., 2009. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 750-762.
- Keleş, S. Hızlı piroliz Yöntemi ile Fındık Kupulasının Katalitik Pirolizi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
- Klass, D.L. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, San Diego, USA, 1998.
- Koçkar, Ö.M., Onay, Ö., Pütün, A.E. ve Pütün, E.,2000. Fix-Bed Pyrolysis of Hazelnut Shell: A study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, Energy Sources, 22 , 913-924.
- Lede, J., Broust, F., Ndiaye, F.T. ve Ferrer. M., 2007. Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor, Fuel, 86, 1800-1810.
- Lim, JS., 2012. A review on utilization of biomass from rice industry as a source of renewable energy, Renewable And Sustainable Energy Reviews, 16 ,3084-3094.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. ve Cen, K., 2004. Resource on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, Biomass and Bioenergy, 26, 455-462.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies, Bioresource Technology, 83, 47-54.
- Meng, X., Xu, C., Gao, J. ve Li, L.,2005. Studies on Catalytic Pyrolysis of Heavy Oils: Reaction Behaviours and Mechanistic Pathways, Applied Catalysis, 294 ,168-176.
- Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. ve Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, Energy & Fuels, 20, 848 – 889.

- Onay, O. ve Kockar, O.M., 2003. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, *Renewable Energy*, 28, 2417-2433.
- Özbay, N., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Bio-oil production from rapid pyrolysis of coottonseed cake: product yields and compositions, *Int. J. Energy Res.*, 30, 501-510.
- Pütün, A.E., Ozcan, A., Gercel, H.F. and Putun, E., 2001. Production of biocrudes from biomass in a fix-bed tubular reaktor: product yields and compositions, *Putun, Fuel*, 1371-1378.
- Pütün, A.E., Apaydın, E. ve Pütün, E., 2004. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis, *Energy*, 29, 2171-2180.
- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P. ve Pütün, E., 2005. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, *Fuel Prosessing Technology*, 86, 1207-1219.
- Rydholm, S.A., 1965. *Pulping Processes*, Interscience Publishers, New York.
- Sannita, E., 2012. Medium Temperature Conversion Of Biomass And Wastes Into Liquid Products, A Review, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 16 , 6455-6475.
- Sensöz, S. ve Angın, D., 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed pres cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the products yields, *Bioresource Technology*, 99, 5492-5497.
- Shuangning, X., Weinimg, Y. ve Li, B., 2005. Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor, *Biomass and Bioenergy*, 29, 135-141.
- Skodras, G., Grammelis, P., Basinas, P., Kakaras, E. ve Sakellaropoulos, G., 2006. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 , 3791-3799.
- Strezov, V., Evans, T.J. ve Hayman, C., 2008. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal, *Bioresource Technology*, 99, 8394-8399.
- Tank, T., 1978. Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin Nötral Sülfid Yarıkimyasal (NSSC) Metodu ile değerdendirilme İmkanları, İ. Ü. Orman Fakültesi, 231.
- Tsai, W.T., Lee, M.K. ve Chang, Y.M., 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, 98 , 22-28.
- Türkiye Elektrik İdaresi Amonim Şirketi (TEİAŞ) 2012
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, 97, 569-576.

URL ,1 www.eie.gov.tr/yenilenebilir_enerji 29 Aralık 2013

URL 2, [www.google.com/ kürenin+ısınma+sıcaklığı&espv](http://www.google.com/kürenin+ısınma+sıcaklığı&espv) 29 Aralık 2013

URL 3, [www.nenasılınicin.com/asit yağmurları](http://www.nenasılınicin.com/asit_yağmurları) 29 Aralık 2013

URL 4, www.wikipedia.com/wiki/OPEC, 29 Aralık 2013

Wang, S.R., Luo, Z.Y. ve Tan, H., 2004. The analyses of characteristics bio-oil produced from biomass flash pyrolysis, *J. Eng. Thermophys*, 25, 1049-1052.

Yaman, S., 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45 , 651-671.

Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M. ve Yüksel, M., 2007. Fast Pyrolysis of Agricultural Wastes: Characterization of Pyrolysis Products, *Fuel Processing Technology*, 88, 942-947.

Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. ve Xiao, G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*, 2008.

Zhang, S.P., Yan, Y.J. ve Ren, Z.W., 2001. Analyses of liquid product obtained by fast pyrolysis of biomass, *J. Chin. Sci. Tech.*, 27, 666-668.

Zhong, C. ve Wei, X. A., 2004. Comparative Experimental Study on The Liquefaction of Wood, *Energy*, 29 ,1731-1741.

Zhong, C. ve Wei, X., 2004. A Comparative Experimental Study on The Liquefaction of Wood, *Energy*, 29, 1731-1741.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Trabzon'da doğdu, ilköğrenimini Taşkiran Mustafa Özer İlköğretim Okulu, orta öğrenimini Trabzon Zehra Kitapçıoğlu Ortaokulu ve lise öğrenimini Trabzon Affan Kitapçıoğlu Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-ed Kimya Bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Gümüşhane Üniversitesi Şiran Mustafa Beyaz MYO'da öğretim görevlisi olarak çalışmaktayım. Orta derecede İngilizce bilmekteyim.