

SOLANUM MELONGENA TARIMSAL ATIĞININ PİROLİZİ

Merve ATIL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Aralık 2020

ÖZET

SOLANUM MELONGENA TARIMSAL ATIĞININ PİROLİZİ

Merve ATIL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Aralık 2020

Danışman: Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL

Biyokütleyle uygulanan hızlı piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler hem enerji kaynağı hem de kimyasal madde eldesi için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, biyokütle adayı *Solanum Melongena* sapı yenilenebilir enerji kaynağı olarak incelenmiştir. Öncelikle hammaddenin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ekstraktif madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarı tayinleri ve elementel analizi yapılmıştır. Tarımsal atık olan *Solanum Melongena* sapının termal bozunma karakteristiği ve piroliz kinetiği incelenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile farklı ısıtma hızlarında (2, 3, 5, 7, 10, 12, 15°C/dk) ve 50mL/dk hızla beslenen inert azot atmosferinde piroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve *Solanum Melongena* sapının termal davranışı belirlenmiştir. Ayrıca, aktivasyon enerjisi Friedman (FR), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) kinetik modelleri kullanarak hesaplanmıştır. Hammaddenin piroliz deneyleri, bir sürükleyici gaz (N₂) atmosferinde 310 paslanmaz çelikten yapılmış sabit yataklı boru reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı ve sürükleyici gaz akış hızı gibi piroliz değişkenlerinin piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimi olan %28,16, 300°C/dk ısıtma hızında, 100cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, 550°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmıştır. Ayrıca sıvı ürün sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılmış, fraksiyonların FTIR spektrumları alınmış ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlere ve bunların

alt fraksiyonlarına uygulanan karakterize işlemlerinden sonra bu ürünlerin sıvı yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabileceğı belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Yenilenebilir enerji, Biyokütle, Solanum melongena, Piroliz, Tga.



ABSTRACT
PYROLYSIS OF EGGPLANT (*Solanum Melongena*) STALK
AGRICULTURAL WASTE

Merve ATIL

Department of Chemical Engineering

Programme in Process and Reactor Design

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, December 2020

Supervisor: Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL

Fast pyrolysis utilizes biomass to produce a product that is used both as an energy source and a feedstock for chemical production.

In this study, Eggplant (*Solanum Melongena*) stalk, a biomass candidate, was investigated as a renewable energy source. Moisture, ash, volatile matter, constant carbon percentage, hemicellulose, cellulose, lignin, extractive matter contents were determined and elementary analysis of the raw material was performed. The thermal decomposition characteristics and kinetics of Eggplant (*Solanum Melongena*) stalk, an agricultural waste, were investigated. To determine the thermal behaviour of Eggplant (*Solanum Melongena*) stalk, pyrolysis was performed using a thermogravimetric analyzer (TGA) at different heating rates (2, 3, 5, 7, 10, 12, 15°C/min) at 50mL/min inert nitrogen flow rate. Also, the activation energy was calculated using various degradation models including Friedman (FR), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Pyrolysis experiments were carried out in a 310 stainless steel, fixed bed tubular reactor in an inert gas atmosphere. The effect of pyrolysis parameters such as pyrolysis temperature and inert gas flow rate on the pyrolysis product yields were investigated. A maximum oil yield of 28,16% was obtained at a heating rate of 300°C/min, nitrogen gas flow rate of 100cm³/min and pyrolysis temperature of 550°C. The products were characterized by chromatographic and spectroscopic techniques. Furthermore, the liquid product was fractionated by column chromatography and the fractions were further investigated with FTIR spectra and elemental analyses. After characterization of the liquid products obtained from the

pyrolysis experiments and their lower fractions, it was determined that these products could be used as liquid fuel and chemical raw material source.

Keywords: Renewable energy, Biomass, Eggplant stalk, Pyrolysis, Tga.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince kıymetli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, önerileri ile çalışmamı yönlendiren, araştırmanın yürütülmesi ve başarıyla tamamlanmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, değerli zamanlarını benim için ayırarak ilgisini, hoşgörüsünü ve desteklerini hiç eksik etmeyen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli danışmanım Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL hocama sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmamın elementel analizinin yapılmasında emeği geçen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Yunus Emre ŞİMŞEK'e,

Hammadde ve elde ettiğim katı, sıvı ürünlerin FTIR analizinin yapılmasında yardımcı olan Araş. Gör. Çağla Gül GÜLDİKEN'e,

TGA'da kinetik analizin yapılmasında yardımcı olan Araş. Gör. Emre URAZ'a,

Deneyler sonucu elde ettiğim sütun kromatografisi alt fraksiyonunun GC/MS analizinde yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Dilek DEMİR'e,

Elde ettiğim sıvı ürünün ¹H-NMR analizinin yapılmasında yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi Personeli Uz. Bio. Süleyman YUR'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışmada hammadde olarak kullandığım *Solanum Melongena* sapının temininde yardımcı olan anneannem Fehime İNAN'a,

Çalışmam süresince benden zamanını ve desteğini esirgemeyen abim Serbest Muhasebeci Mali Müşaviri Melih ATIL'a,

Yaşamım boyunca tüm gücüyle bana en büyük desteği ve her türlü imkanı veren, beni yetiştiren, kararlarımı güvenen, hayatımın her anında yanımda olan, sonsuz sevgi ve ilgilerini sunan, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi sonsuz desteğini gösteren, verdikleri öğütlerle kendimi geliştirmeme vesile olan, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan canım annem Fatma ATIL'a ve canım babam Zafer ATIL'a içtenlikle teşekkürlerimi sunuyorum ve bu yüksek lisans tezimi kıymetli AİLEM'e ithaf ediyorum.

Merve ATIL

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Merve ATIL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ.....	3
2.1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması	3
2.1.1. Dünya'da birincil enerji kaynaklarının durumu.....	4
2.1.2. Türkiye'deki birincil enerji kaynakları.....	5
2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	7
2.2.1. Rüzgar enerjisi.....	7
2.2.2. Güneş enerjisi	8
2.2.3. Dalga, Gel-Git enerjisi	9
2.2.4. Jeotermal enerji.....	9
2.2.5. Hidrolik enerji	10
2.2.6. Biyokütle enerjisi.....	11
3. BİYOKÜTLE	12
3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri.....	14
3.1.1. Selüloz.....	15
3.1.2. Hemiselüloz	16
3.1.3. Lignin.....	17

3.1.4. Organik ekstraktifler	18
3.1.5. İnorganik maddeler	19
3.2. Biyokütle Kaynakları	19
3.2.1. Bitkisel kaynaklar	20
3.2.2. Hayvansal kaynaklar	21
3.2.3. Şehir ve endüstri atıkları	21
3.3. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	21
3.3.1. Fiziksel süreçler	23
3.3.2. Biyokimyasal süreçler	23
3.3.3. Termokimyasal (ısı) süreçler	23
3.3.3.1. Yanma	24
3.3.3.2. Sıvılaştırma	24
3.3.3.3. Gazlaştırma	25
3.3.3.4. Piroliz	26
4. PİROLİZ	27
4.1. Piroliz Yöntemleri	28
4.1.1. Karbonizasyon	29
4.1.2. Geleneksel piroliz	30
4.1.3. Hızlı piroliz	30
4.1.4. Flash (ani) piroliz	31
4.1.5. Vakum piroliz	32
4.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Ürünler	32
4.2.1. Sıvı ürün	32
4.2.2. Katı ürün	33
4.2.3. Gaz ürün	34
4.3. Pirolizi Etkileyen Parametreler	34
4.3.1. Sıcaklık	34
4.3.2. Parçacık boyutu	34
4.3.3. Alıkonma zamanı	35
4.3.4. Isıtma hızı	35
4.3.5. Piroliz ortamı	35
4.3.6. Basınç	36

4.3.7. Katalizör	37
4.4. Piroliz Kinetiği.....	37
5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	42
5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	43
5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	43
5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	44
6. BİYOKÜTLE PİROLİZİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	45
7. <i>SOLANUM MELONGENA</i> VE ÖZELLİKLERİ.....	50
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
8.1. Hammaddede Uygulanan Analizler.....	52
8.1.1. Kullanılan hammaddenin kurutulması ve depolanması.....	52
8.1.2. Boyut küçültme ve elek analizi.....	52
8.1.3. Nem miktarı tayini	53
8.1.4. Kül miktarı tayini.....	53
8.1.5. Uçucu madde miktarı tayini.....	54
8.1.6. Sabit karbon miktarı.....	54
8.1.7. Ekstraktif miktar tayini.....	54
8.1.8. Hemiselüloz miktar tayini.....	55
8.1.9. Lignin miktar tayini	55
8.1.10. Selüloz miktarı.....	56
8.1.11. Elementel analiz.....	56
8.1.12. Isıl değerin belirlenmesi.....	56
8.1.13. Hammaddenin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu	56
8.2. Hammaddenin Pirolizi.....	57
8.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	58
8.4. Piroliz Katı Ürünlerinin Analizi	58
8.4.1. Piroliz katı ürününün elementel analizi	59
8.4.2. Piroliz katı ürününün ısı değeri	59
8.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Analizi	59
8.5.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizi	59
8.5.2. Piroliz sıvı ürününün ısı değeri.....	59

8.5.3. Piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumu	59
8.5.4. Piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumu.....	60
8.5.5. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.....	60
8.5.5.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri	60
8.5.5.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları	61
8.5.5.3. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi/ kütle spektrofotometresi (GC/MS)	61
9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	62
9.1. <i>Solanum Melongena</i> Sapı Hammaddesinin Özellikleri	62
9.1.1. Hammaddenin FTIR spektrumu	63
9.2. Farklı Parçacık Boyutunun Ürün Verimine Etkisi.....	64
9.3. Piroliz Deney Sonuçları	65
9.4. Hammaddenin Termogravimetrik Analizi	71
9.5. Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi.....	73
9.5.1. Piroliz katı ürününün elementel analiz ve ısı değeri sonucu	74
9.6. Piroliz Sıvı Ürününün İncelenmesi.....	74
9.6.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizi	74
9.6.2. Piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumu	75
9.6.3. Piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumu.....	76
9.6.4. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.....	77
9.6.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.....	77
9.6.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları	78
9.6.4.3. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi/ kütle spektrofotometresi (GC/MS)	79
10. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	81
KAYNAKÇA	85
ÖZGEÇMİŞ	101

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	4
Tablo 2.2. 2017 yılı ülkelerin yenilenebilir elektrik güç kapasiteleri (Gw).....	5
Tablo 2.3. Güneş enerjisi potansiyelinin Türkiye'deki bölgelere bağlı dağılımı	9
Tablo 3.1. Yaşam ortamına göre biyokütle türleri	20
Tablo 4.1. Piroliz teknolojileri, değişkenleri ve oluşan ürünler	29
Tablo 4.2. Katı hal kinetiklerin incelenmesinde kullanılan yöntemler	37
Tablo 7.1. Yıllar itibarıyla Türkiye'de üretilen toplam patlıcan miktarı	51
Tablo 9.1. Solanum Melongena sapının ön analiz, lignoselülozik yapısal kompozisyon ve elementel analiz sonuçları ile ısı değeri.....	63
Tablo 9.2. Farklı parçacık boyutuna göre, 550°C/dk piroliz sıcaklığı, 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz sonuçları.....	64
Tablo 9.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 50 cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları	66
Tablo 9.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 100 cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları	66
Tablo 9.5. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 200 cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları	67
Tablo 9.6. Piroliz katı ürününün elementel analiz sonucu, molar gösterimi ve ısı değeri.....	74
Tablo 9.7. Piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonucu, molar gösterimi ve ısı değeri.....	75
Tablo 9.8. Piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumundaki farklı hidrojen türlerinin yüzde miktarları	77
Tablo 9.9. Piroliz sıvı ürününe uygulanan sütun kromatografisi sonucu.....	77
Tablo 9.10. Solanum Melongena sapının piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan, toluen ve metanol eluatlarının elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Türkiye'nin 2017 yılı birincil enerji kaynakları kullanım oranları	5
Şekil 2.2. Türkiye'nin 2017 yılı tükenmeyen (yenilenebilir) enerji kapasitesi.....	6
Şekil 3.1. Doğal biyokütle çevrimi	12
Şekil 3.2. Van Krevelen diyagramı	14
Şekil 3.3. 2013 yılı küresel biyokütle kaynaklarının birincil enerji arzı	14
Şekil 3.4. Biyokütlenin temel bileşenleri.....	15
Şekil 3.5. Selülozun kimyasal yapısı	16
Şekil 3.6. Selülozdan levoglukosan oluşumu	16
Şekil 3.7. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler	17
Şekil 3.8. Avrupa kayınından meydana gelen lignin molekülünün parça yapısı	18
Şekil 3.9. Biyokütle dönüşüm süreçleri.....	22
Şekil 3.10. Termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler.....	24
Şekil 3.11. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar	25
Şekil 4.1. Piroliz işleminin aşamalarının şematik gösterimi	27
Şekil 4.2. Piroliz yöntemlerinin son ürünlerinin kuru temelde % verimleri.....	29
Şekil 5.1. Termal analiz yöntemleri.....	43
Şekil 7.1. Solanum Melongena'nın genel görünümü	50
Şekil 8.1. Öğütülmüş Solanum Melongena sapı.....	53
Şekil 8.2. Sabit yataklı borusal reaktör deney düzeneği	57
Şekil 8.3. Pirolizden sonra elde edilen sıvı ürün	58
Şekil 9.1. Hammaddenin FTIR spektrumu	64
Şekil 9.2. 550°C/dk piroliz sıcaklığı, 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında, parçacık boyutu değişiminin piroliz ürün verimlerine etkisi	65
Şekil 9.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 50 cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	68
Şekil 9.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 100 cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	68
Şekil 9.5. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 200 cm ³ /dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	68

Şekil 9.6. 550°C piroliz sıcaklığında, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi	69
Şekil 9.7. Piroliz dönüşümünün farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi.....	69
Şekil 9.8. Katı ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi.....	70
Şekil 9.9. Sıvı ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi.....	70
Şekil 9.10. Gaz ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi.....	71
Şekil 9.11. Solanum Melongena sapının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	72
Şekil 9.12. Solanum Melongena sapının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.....	72
Şekil 9.13. Dönüşüm kesrine (α) karşılık aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri	73
Şekil 9.14. Piroliz sıvı ürününün sürükleyici gaz ortamında FTIR spektumu	76
Şekil 9.15. Piroliz sıvı ürününün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	76
Şekil 9.16. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları (a) n-pentan, (b) toluen, (c) metanol	79
Şekil 9.17. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi n-pentan eluatının GC/MS spektumu.....	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Standartları)
A	: Arrhenius faktörü (dk^{-1})
Dk	: Dakika
D _p	: Parçacık boyutu
E _a	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
ETKB	: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
¹ H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LHV	: Alt ısı değeri
OFW	: Ozawa-Flynn-Wall
R	: Evrensel gaz sabiti
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TS	: Türk Standartları
α	: Dönüşüm oranı
B	: Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)

1. GİRİŞ

Enerji, bir ülkenin ekonomik ve sosyal yönden gelişme potansiyelini sağlayan, üretimde önemli bir etken olan yapı taşlarıdır. Dünyada sanayileşmede geline son aşamalar ve artan nüfus nedeniyle enerji gereksinimi de giderek artmaktadır (Yücedağ, 2017). Bu gereksinimi karşılamak için birincil enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar (kömür, doğalgaz, petrol) kullanılmaktadır (Mythili, Venkatachalam, Subramanian, & Uma, 2013). Fosil yakıt kaynaklarının hızla tükeniyor olması ve yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanılmasıyla ortaya çıkan küresel ısınma, sera gazları (CO₂, NO_x, SO_x) ve asit yağmurları gibi çevresel sorunların dezavantajları dikkate alındığında, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacın giderek arttığı görülmekte ve bu duruma yönelik çalışma yapılmasını da gerekli kılmaktadır (Yücedağ, 2017; Şensöz & Angın, 2008). Gelişme seviyelerine göre ülkeler, yenilenebilir ve temiz alternatif kaynakların kullanımı üzerine geliştirme faaliyetlerini sürdürmektedir (Özbay, 2012). Fosil kaynaklı yakıtların kullanımı yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıyla çevresel zararların etkilerinin azaltılması mümkündür. Biyokütle, jeotermal, hidrolik, rüzgar, güneş ve dalga enerjisi yenilenebilir kaynaklar olarak günümüzde geniş biçimde değerlendirilmektedir (Kaygusuz, 2004).

Enerji türlerinden olan biyokütlenin kullanımı yurdumuzda belirli alanlarda farklı oranlarda gerçekleşmektedir. Biyokütle enerjisinin oluşumu %64 oranında orman ile ilgili çalışmalardan, %24'ü evlerden çıkan atıklardan, %5'lik kısmı ise meyvelerin sert kabukları olmak üzere tarımsal sektörden tedarik edilmektedir (Karaaslan, 2019).

Biyokütle, uygulanan çeşitli dönüşüm süreçlerine (yakma, gazlaştırma, piroliz vb.) bağlı olarak yakıt değeri yükseltilip, bulunan yakıtlara eşdeğer niteliklerde depolanabilir ve kolay taşınabilir alternatif biyoyakıtlar şeklinde enerji dönüşüm yöntemlerinde kullanılmaktadır (Vu Ly, Kim, Woo, Choi, Suh, & Kim, 2015). Biyokütleyle uygulanan dönüşüm proseslerinden biri olan piroliz, oksijensiz ortamda organik maddelerin yüksek sıcaklıkla ısı bozundurulması işlemidir. Sıvı, katı ve gaz ürünler piroliz yöntemleri sonucu oluşmaktadır (Saxena, Adhikari, & Goyal, 2009; Iliopoulou, Stefanidis, Kalogiannis, Delimitis, Lappas, & Triantafyllidis, 2012). Özellikle içerdiği kimyasallar nedeniyle piroliz sıvı ürünü, iyi bir kimyasal hammadde kaynağı olmakla birlikte yapılan türlü iyileştirmeler sonrasında sıvı üründen, dizele eş değer yakıt olarak kullanılabilecek ürünler elde edilebilir. Dezavantajları arasında yüksek asitlik ve yüksek vizkoziteye sahip olması, yüksek su ve oksijen içermesi ve

korozif olması sayılsa bile, bu olumsuz durumları ortadan kaldırmak için doğrudan yakıt veya kimyasal hammadde kullanımı konusunda türlü iyileştirme prosesleri geliştirilmiştir (Stöcker, 2008; Park, Jeon, Suh, Suh, Heo, & Park, 2011).

Bu çalışmada, genellikle ilkbahar mevsiminde tarlada yetişen, besin ve endüstriyel değeri olmayan, tarımsal atık olarak tanımlanan '*Solanum Melongena*' bitkisi biyokütle enerji kaynağı olarak seçilmiş ve incelenmiştir. Sürükleyici gaz (N_2) atmosferinde pirolizi yapılan *Solanum Melongena* sapının, 300°C/dk ısıtma hızında, sürükleyici azot gazı akış hızının ve piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenerek, alternatif enerji ve dizel yakıt kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Piroliz deneyleri, sabit yataklı boru reaktör içinde azot gazı ortamında yürütülmüş, sürükleyici gaz akış hızı ve piroliz sıcaklığı gibi piroliz ürünlerinin oranı ile yapısını etkileyen parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin verimleri hesaplanarak, en elverişli piroliz şartları incelenmiştir. Çalışmada, en elverişli piroliz deneyi sonucunda oluşan sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış, ısıl değerleri belirlenmiş, sıvı ürünler ve sütun kromatografisinden elde edilen alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, elementel analizleri yapılarak, molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Oluşan sıvı ürünün üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları verilmiş, sıvı ürünün petrol eşdeğeri ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca, *Solanum Melongena* sapı hammaddesinin termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak ısıl bozunma davranışlarının ve piroliz kinetiklerinin incelenmesi yapılmıştır.

2. ENERJİ

Enerji, modern insan hayatının vazgeçilmez bir parçasıdır ve bununla birlikte ülkelerin sosyal veya ekonomik açıdan iyileşme gücünü gösteren ana unsurlardandır. Her geçen gün yaşamımızdaki önemi artan, enerji ve enerji kaynaklarına sahip olma durumu, sanayileşmenin gelişmesiyle devletlerarası güç dengesini tespit eden etkenlerden biri olmuş, zamanla uluslararası ilişkilerdeki etkisini arttırarak sürdürmüştür (Doğaka, 2014).

Yenilenebilir, nükleer ve fosil kaynaklar olarak enerji üç temel kategoridedir. Fosil enerji kaynakları, biyolojik atıkların milyonlarca yıl yeraltında nem, basınç, sıcaklık ve zamanın etkisiyle oluşan, fosil yakıt dediğimiz günümüzün enerji kaynağı olan petrol, kömür ve doğalgazdan sağlanan, yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlar ve bunlardan elde edilen kimyasalların, sera gazı emisyonları, çevre kirliliği ve enerji güvenliği gibi çevre üzerindeki negatif etkileri neticesinde yenilenebilir kaynaklara olan önem çoğalmıştır. Yenilenebilir kaynaklar arasında biyokütle, jeotermal, hidrolik, dalga, rüzgar ve güneş enerjisi yer almaktadır. Ayrıca, çoğu kez yerli kaynakları kullanarak, hava kirleticilerinin ve sera gazlarının sıfır veya sıfıra yakın emisyonla enerji hizmeti sunma potansiyeli, yenilenebilir enerji kaynaklarına ait bir özelliktir (Demirbas, 2008).

2.1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması

Enerji kaynakları, birincil ve ikincil olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir. Burada, enerji hiçbir dönüşüme uğramadan elde ediliyorsa birincil enerji meydana gelmektedir. Birincil enerjinin herhangi bir değişime uğraması sonucunda ise ikincil enerji ortaya çıkmaktadır. Petrol ve ürünleri, kömür, jeotermal, güneş, hidrolik enerjisi ve katı yakıtlar birincil enerjiye örnek gösterilirken; elektrik enerjisi gibi dönüşüm sonucu elde edilmiş enerjiler ikincil enerjiye örnek verilmiştir. Tablo 2.1'de enerji kaynakları sınıflandırılarak verilmiştir (Keskin, 2006).

Tablo 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Keskin, 2006)

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

2.1.1. Dünya'da birincil enerji kaynaklarının durumu

Dünyada yaygın olarak kullanılmakta olan enerjinin çok büyük bir kısmını doğalgaz, petrol ve kömür gibi tükenbilir enerji kaynakları oluşturur.

Dünyadaki 2017 yılı kömür kaynaklarının 114 yıl süresince tüketim için yeterli gelebileceği belirtilip, başka fosil yakıtlar arasındaki en çok kaynak üretim oranını oluşturduğu açıklanmıştır (ETKB, 2016).

2017 yılında dünya üzerindeki petrol kaynakları hesaplandığında 1,7 trilyon olduğu belirtilmiştir. Bu değer dünya üzerinde 51 yıllık petrol kullanımının sağlanabileceğini göstermektedir. 2016 sonunda yapılan sayıma göre petrol rezervinin değeri 1,655 trilyondayken, 2017 yılının sonunda 1,696 trilyonluk değere çıktığı görülmektedir (TP, 2017).

Dünyadaki doğalgaz rezervlerinin ise 2016 yılı sonunda üretim miktarı 186,9 trilyon m3 olarak hesaplanırken, 2017 yılında 193,5 trilyon m3 olduğu belirlenmiştir ve dünya bakımından, 53 yıllık bir süre içerisinde tükenebileceği düşünülmektedir (Alayont, 2019).

Günümüz dünyasında çevreye daha az zarar veren, tükenmeyen enerji kaynakları biyokütle, jeotermal, hidrolik, rüzgâr ve güneş enerjisi olarak sıralanırken, bu tükenmeyen enerji kaynakları sonucu meydana gelen elektrik güç kapasiteleri 2017 yılı incelemelerine göre ülkeler bazında Tablo 2.2’de verilmiştir.

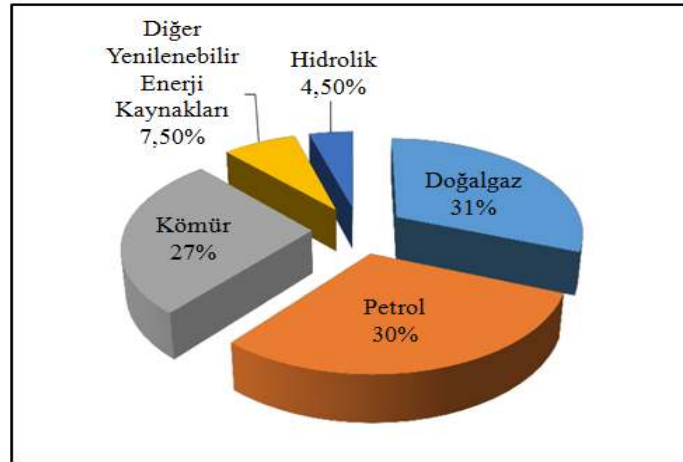
Tablo 2.2. 2017 yılı ülkelerin yenilenebilir elektrik güç kapasiteleri (Gw) (Ren21, 2012)

Enerji Kaynakları	Çin	ABD	Hindistan	Almanya	Türkiye	Avrupa	Dünya
Hidrolik	313	80	47	5,6	27,2	127	1114
Rüzgar	188	89	33	56	6,8	169	539
Biyoenerji	15	16,7	9,5	8	0,63	40	122
Güneş PV	131	51	18,3	42	3,42	108	442
Güneş Termal	0	1,7	0,2	0	0	2,3	4,9
Jeotermal	0	3,6	0	0	1,06	0,9	13,5
Toplam	647	242	108	111,6	39,11	447,2	2235,4

Tablodaki elektrik güç kapasitesi verilerine göre yenilenebilir kaynaklardan en çok yararlanan ülke 647 Gw ile Çin'dir (Ren21, 2012).

2.1.2. Türkiye'deki birincil enerji kaynakları

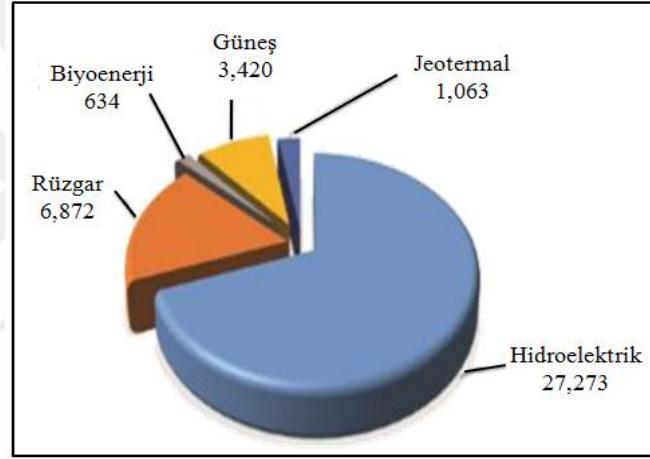
Dünyanın büyük enerji tüketicileri arasında bulunan Türkiye'nin, 2017 yılına ait birincil enerji kaynakları kullanım payının yüzde oranları Şekil 2.1'de verilmiştir. En önemli paya sahip kaynaklar; kömür (%27), petrol (%30) ve doğalgaz (%31) olarak görülmektedir ve bu enerji tüketiminin dağılımı sektörlere göre araştırıldığında; konut ve hizmette %25'i, ulaşırmada %19'u, sanayide %25'i ve elektrik üretim sektöründe %23'ü kullanılmaktadır (TP, 2017).



Şekil 2.1. Türkiye'nin 2017 yılı birincil enerji kaynakları kullanım oranları (TP, 2017)

Tablo 2.2'de görüldüğü gibi 2017 yılı son raporlarına göre, Türkiye'nin yenilenebilir elektrik güç kapasitesi 39,11 Gw'dır. Toplam elektrik üretimi incelendiğinde, üretimin %32'sinin tükenmeyen (yenilenebilir) enerji kaynaklarıyla elde edildiği açıklanmıştır (Karagöl & Kavaz, 2017).

Yenilenebilir enerji sektöründe son 15 yıla bakıldığında, ülkemizde çok büyük gelişmeler meydana gelmiştir ve Şekil 2.2'de Türkiye'nin 2017 yılına ait yenilenebilir enerji kapasitesi verilmiştir. Güneş, hidrolik, rüzgar ve diğer tükenmeyen enerji kaynaklarından meydana gelen işletmedeki santrallerin elektrik güç kapasitesinde oluşan büyüme, 2017 yılında 2.128 MW (Megawatt) olarak hesaplanmıştır (TMMOB, 2018).



Şekil 2.2. Türkiye'nin 2017 yılı tükenmeyen (yenilenebilir) enerji kapasitesi (TMMOB, 2018)

Ülkemizde hidrolik güç kapasitesi, geri kalan tükenmeyen enerji kaynaklarına göre nispeten fazladır ve bu enerji kaynağının elektrik üretiminde tükenmeyen kaynaklardan yararlanma konusunda 10. sırada bulunduğu belirtilmiştir (IHA, 2018).

Yenilenebilir kaynak olan biyogaza bakıldığında Türkiye'de 256 MW metan gazı (yaklaşık 40 şirket) üretimi yapıldığı tespit edilmiştir, ayrıca şehirlerden çıkan atıklardan üretilen, dönüştürülen bu biyogaz kentlerdeki atık problemlerinin yok edilmesi ve fosil kaynaklı yakıtların yerini alması bakımından avantajlı ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak gösterilmektedir (ETKB, 2016).

2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Günümüz dünyasında her geçen gün yaşamımızdaki önemi artan enerji ihtiyacı insanları, güvenilir ve temiz olma durumu, sürekli olarak temin etme gereksinimi bakımından yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Gelişen teknolojiyle birlikte artan imkânlar sonucu, yenilenebilir enerji kaynakları ile verimli, sürekli ve düşük maliyetli enerji üretimi yapılabilir hale gelmiştir (Ağaçbiçer, 2010).

Yenilenebilir enerji kaynakları, dünyanın doğal döngüsü içinde tekrarlayan süreçlerle oluşan, Dünya'ya zararı diğerlerinden daha az olan, fosil kaynaklı olmayan, doğanın kendi döngüsüyle sürekli yenilenen ve diğer günlerde aynen bulunan enerji kaynağıdır (Ataman, 2007).

Tükenmeyen enerji kaynakları; biyokütle, hidroelektrik, rüzgâr, dalga-gelgit, okyanuslardaki sıcaklık farkları enerjisi, güneş ve jeotermaldir. Yenilenebilir kaynaklar kendi aralarında 3 gruba ayrılır;

- i- Isı yenilenmesiyle oluşanlar; “güneş ve jeotermal enerjileri, denizlerin üst kısmıyla tabanının sıcaklıkları farkından meydana gelen okyanusların ısıl gücü.”
- ii- Hareket yenilenmesiyle oluşanlar; “hidrolik, dalgalar ve akımlar, gelgit, rüzgâr enerjileri.”
- iii- Madde yenilenmesiyle oluşan; “biyokütle grubu yani fotosentez yöntemiyle oluşan bitkisel maddelerden meydana gelen enerjidir” (Keleş, 2009).

2.2.1. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi 1990'lı yıllardan bugüne kadar, ekonomik bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülmüş ve hızla gelişme göstermiştir. Günümüzde en çok gelişmiş ve en karlı yenilenebilir enerji kaynağı olan rüzgar enerjisinin, tüm çevre koşullarına uyumlu olması ve tükenme ihtimalinin olmaması gibi özellikleri bu enerji kaynağını cazip hale getirmektedir. Yeryüzüne yansıyan güneşin tahmini %2'sinin, atmosferde kinetik rüzgar enerjisine dönüştüğü tespit edilmiştir (Kıncay, Utlu, Ağustos, Akbulut, & Açıkgöz, 2009).

Yeryüzünün düzensizliklerinden, yeryüzü alanlarının güneş enerjisiyle farklı ısınmasından ve çok düşük basınç farkları altında hareket eden hava kütesinden rüzgar enerjisi oluşmaktadır (Kar T. , 2012).

Türkiye'de rüzgâr enerji santrallerinin çok bulunduğu alanların başında; Çanakkale, Balıkesir ile İstanbul'un yer aldığı Marmara Bölgesi, İzmir ile Manisa'nın

olduğu Ege Bölgesi, Karadeniz (özellikle Sinop) ve özellikle İskenderun'un bulunduğu kısım olan Akdeniz Bölgesi gelmektedir. Türkiye'nin ilk rüzgâr enerjisi santrali ise 1998'de Çeşme Alaçatı'da açılmış olup 75 MW kapasite ile üretimdedir (Aysu T. , 2011).

2.2.2. Güneş enerjisi

İnsanoğlunun kullandığı yakıtların ana kaynağı Güneş'tir. Güneşin çekirdeğinde füzyon olayı meydana gelmektedir. Bu olay, çekirdeğin içerisindeki hidrojenin helyuma dönüşmesi ile gerçekleşir. Füzyon olayı sonucunda oluşan kütle kaybı ile bir ısıya meydana gelir. Bu ısımaya ise güneş enerjisi adı verilmektedir (Sinoplugil, 2017).

Günümüz dünyasında Güneş enerjisi, düzlem toplayıcılarla konut ve işyerlerinin ısıtılmasında, yemek pişirme ve sıcak su temin edilmesinde; sanayi sektöründe güneş ocakları, güneş fırınları, pişiriciler, güneş pilleri, güneş pompaları, güneş havuzları, ısı borusu uygulamalarında; sinyalizasyon ve otomasyonda, ulaşım taşıtlarında, elektrik oluşturmada; tarım mahsullerinin kurutulması, sera ısınması ve tarımla ilgili teknolojiye değerlendirilmektedir (Çemrek, 2011). Kullanılan diğer bir uygulama türü ise güneş hücreleri üzerine isabet eden güneş ışınını doğrudan elektrik akımına çeviren fotovoltaiik sistemlerdir (Kılıç, 2015).

Türkiye bulunduğu coğrafi konumu sayesinde Güneş enerjisinden çok yoğun bir şekilde yararlanmaktadır. Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresini 2.640 saat (günde 7,2 saat), ısınım şiddeti ise $1.311 \text{ kWh/m}^2\text{-yıl}$ (günde $3,6 \text{ kWh/m}^2$) olarak belirlenmiştir. Ülkemizin bir yıllık Güneş Enerji potansiyeli 380 milyar kWh/yıl olarak belirtilmiştir (Çemrek, 2011).

Tüm bölgelerinde güneşi verimli olarak kullanılabilen Türkiye'nin, toplam güneş enerjisinin en çok ve en az olduğu bölgeler Tablo 2.3'te de görüldüğü gibi Güneydoğu Anadolu ve Karadeniz Bölgesidir (Kılıç, 2015). Ülkemizin Güneydoğu ve Akdeniz Bölgeleri en fazla güneş alan kısımlar olmakla birlikte bu bölgelerin yüzölçümünün %17'sini oluşturan bölümünde, yıl süresince tam kapasiteli biçimde güneşli su ısıtıcıları çalışmaktadır (Kılıç, 2011). Tablo 2.3'te ülkemizin güneş kaynaklı enerji potansiyelinin bölgelere bağlı dağılımı verilmiştir.

Tablo 2.3. Güneş enerjisi potansiyelinin Türkiye'deki bölgelere bağlı dağılımı (TMMOB, 2014)

Bölge	Toplam Güneş Enerjisi (kWh/m ² /yıl)	Güneşlenme Süresi (Saat/yıl)
Güneydoğu Anadolu	1460	2993
Akdeniz	1390	2956
Doğu Anadolu	1365	2664
İç Anadolu	1314	2628
Ege	1304	2738
Marmara	1168	2409
Karadeniz	1120	1971

2.2.3. Dalga, Gel-Git enerjisi

Dalga enerjisi; denizlerin ve okyanusların yüzeyindeki rüzgâr gücünden meydana gelen yenilenebilir enerji türü olup, hem potansiyel hem de kinetik enerjiye sahip bir kaynaktır. Rüzgar, yeryüzünün ortalama %80'ini oluşturan denizlerin ve okyanusların üstünde eserek okyanuslarda 35-40 metre büyüklüğünde dalgalar meydana getirmektedir (Kapluhan, 2014). Dalgaların gücü; dalganın uzunluğu, hareketi, yüksekliği ve su yoğunluğu ile karakterize edilmektedir. Deniz yüzeyinde ya da deniz yüzeyine yakın kurulan bütün dalga enerji sistemlerinde genellikle büyük dalgalardan daha fazla enerji oluşmaktadır (Gülsaç, 2009).

Gelgit enerjisi, gelgit veya okyanus akıntısı sebebiyle alçalıp yükselen suların sahip oldukları kinetik veya potansiyel enerjilerinin elektrik enerjisine dönüşmesiyle meydana gelmektedir. Elverişli olan körfezlerin ağzı örtülerek gelen su tutulur ve alçalma durumundan sonra yükselti farkından faydalanılarak türbin aracılığıyla gelgit enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülür. Düzenli bir enerji kaynağı olan gelgit enerjisinin dezavantajı, üretim süresinin 6-12 saat ile kısıtlı olmasıdır. Gelgit enerjisi, suyun potansiyel enerjisinin %80' ini elektrik enerjisine dönüştürebilmesi sebebiyle diğer yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha verimli görülmektedir (Emir, 2014).

2.2.4. Jeotermal enerji

Yer kabuğu içerisindeki ısınn akışkanlar sayesinde taşınarak rezervuarlarda depolanması sayesinde oluşan enerjiye jeotermal enerji denilmektedir. Yeni ve

yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan jeotermal enerji; çevre dostu, güvenilir, maliyeti ucuz, yerli ve sürdürülebilir bir enerji türüdür. Ayrıca modern jeotermal enerji santrallerinde CO_x, SO_x, NO_x gazlarının salınımı oldukça düşüktür (Kılıç & Kılıç, 2013).

Volkanizmanın ve genç tektonizmanın olduğu coğrafyalarda jeotermal kaynaklar daha fazla bulunduğundan, Türkiye’de jeotermal kaynak açısından oldukça zengin ülkeler arasında sayılabilir. Daha çok ısıtma amaçlı kullanılan bu jeotermal kaynakların tümü etkin bir şekilde kullanıldığında ekonomiye çok büyük bir katkı yapacaktır (Akpınar, Kömürcü, & Filiz, 2008).

2018 yılı sonu verilerine göre jeotermal kaynaklı elektrik üretiminde, Filipinler, Yeni Zelanda, Endonezya, Türkiye ve ABD en üst sırada bulunan ülkelerdir. Yeryüzünde direkt olarak kullanım uygulamalarındaki ilk sıralarda yer alan ülkeler ise Çin, Norveç, Belarus, İsveç ve ABD’dir ve elektrik harici enerjiden yararlanma miktarı 70.000 MWt’ı aşmıştır. Türkiye’nin jeotermal enerji kapasitesi 35.500 MWt olup kapasiteyi oluşturan bölgelerin %7’si Marmara’da, %5’i Doğu Anadolu’da, %9’u İç Anadolu’da, %78’i Batı Anadolu’da ve %1’i diğer alanlarda bulunmaktadır. Ülkemizde %90’ı düşük ve orta sıcaklıkta olan jeotermal kaynaklar, termal turizm ve ısıtma gibi çeşitli doğrudan uygulamalar için kullanılırken %10’ u ise elektrik üretmek gibi dolaylı uygulamalar için kullanılmaktadır (ETKB, 2019).

2.2.5. Hidrolik enerji

Hidrolik enerji çağımızdaki en eski enerji kaynaklarından biridir ve bu enerji, suda bulunan potansiyel enerjinin kinetik enerjiye çevrilmesi ile elde edilmektedir. Suyun yüksek bir noktadan daha alçak bir noktaya hareketi sırasında elde edilen bir enerji olduğu bilinmektedir. Hidrolik enerjinin ana kaynağı olan su, sürekli yenilenir güneş ısı ile buharlaşarak soğuk hava dalgasıyla yoğunlaşır ve yağmurun ardından kara dönüşür. Yüksek bölgelere ulaşan su kütlesinin, nehir, dere ve ırmak gibi su kaynakları sayesinde denizlere akışı sağlanır. Bu sayede su kaynakları devamlı beslenmektedir (Yılmaz, 2018). Ülkemizin hidroelektrik potansiyeli 433 milyar kWh değerindedir. Dünya üzerindeki potansiyeli %1’e, Avrupa üzerindeki potansiyeli ise %16’ya denk gelmektedir. Ayrıca Türkiye’nin hidroelektrik potansiyelinin teoriksel değerlendirilen kısmı 216 milyar kWh iken ekonomik hidroelektrik enerji potansiyeli kısmı 140 milyar kWh/yıl’dır (ETKB, 2019).

2.2.6. Biyokütle enerjisi

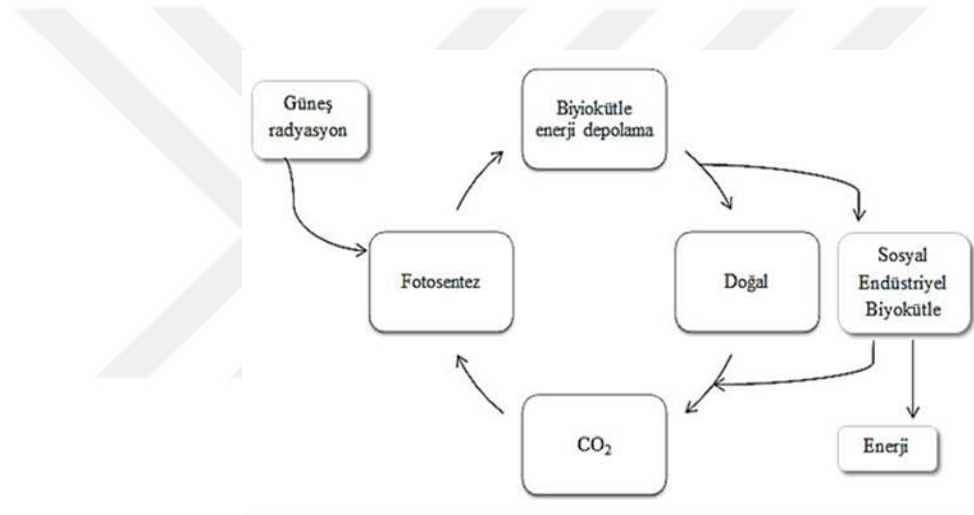
Bitkilerin, ışık enerjisini kullanarak fotosentez yöntemiyle kimyasal enerjiye çevrilmesinden meydana gelen organik madde kaynaklarını içine alan biyolojik oluşumuna biyokütle enerjisi denilmektedir (Şimşek, 2006).

Yenilenebilir sabit karbon kaynağı olarak büyük bir öneme sahip olan biyokütlenin ana biyokütle kaynakları, odun, yıllık ürünler, tarımsal ve orman atıkları gibi doğal maddelerdir. Uluslararası bir anlaşma olan Kyoto protokolünün amaçları arasında olan baca gazı salınımını engellemek ve iklim değişikliklerinden kaynaklanan problemleri azaltmak için biyokütle büyük bir alternatif oluşturmaktadır (Bridgwater T. , 2006).

Sahip olduğu potansiyel, farklı sosyal ve ekonomik faydalar ve kırsal bölgeler için sosyo-ekonomik büyümeyi desteklemesi gibi özellikler sebebiyle ileriki zamanların en önemli tükenmeyen enerji kaynaklarından olan biyokütle, elektrik üretme ve direkt ısınma maksadıyla değerlendirilmekte olup sıvı, katı ve gaz yakıtı dönüştürülebilmektedir. Dolayısıyla tarım artıkları, hayvan ve belediye atıkları, ağaç işleme ve ormancılık, hidrojen oluşturmak amacıyla biyolojik madde olarak kullanılabilir (Dinçer & Acar, 2015).

3. BİYOKÜTLE

Biyokütle, Yunanca yaşam anlamına gelen “bios” tan, kütle manasına gelen “mass” kelimelerinden türeyen bir terimdir (Saxena, Adhikari, & Goyal, 2009). Yeşil bitkiler tarafından fotosentez yöntemiyle güneş enerjisinin organik maddelere dönüştürülmesi biyokütle olarak tanımlanır (Gökçöl, Dursun, Alboyacı, & Sunan, 2009). Bu tanımdan da anlaşıldığı gibi biyokütle için fotosentez olayı önemli olup, fotosentez yoluyla organik maddeler sentezlenirken oksijen de atmosfere verilir. Elde edilen organik maddeler yandığında açığa çıkan CO₂, bu maddeler oluşurken daha önceden atmosferden alınmıştır. Bundan dolayı biyokütleden enerji üretilmesinde çevre, CO₂ emilimini engeller. Doğal biyokütle çevrimi Şekil 3.1’de verilmiştir (Tiftik, 2006).



Şekil 3.1. Doğal biyokütle çevrimi (Tiftik, 2006)

Hayvan atıkları, suda ve karada gelişen bitkiler, çevremizin organik atıkları, tarım ve orman bitkileri gibi yenilenebilir tüm organik maddeler, biyokütle kaynağı olarak adlandırılır (Ertaş & Alma, 2016). Çok yönlü bir enerji kaynağı olan biyokütle, elektrik enerjisi ve ısınmada, kimyasal hammadde olarak, ulaşım sektöründe yakıt olarak kullanılmak için katı, sıvı ve gaz halindeki üç ana tip ürüne dönüştürülebilmektedir. Biyokütlenin doğrudan yakılarak kullanılması kükürtdioksit ve azot oksitler gibi asit yağmurlarını oluşturan gazların ve kirleticilerin atmosfere salınmasına sebep olduğu halde sülfürdioksit salınımı kömürün yanmasından % 90 daha az olur. Fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında meydana gelen atmosferik kirlilik miktarı oldukça düşük kalan, yenilenebilir, sürdürülebilir enerji kaynağı olan biyokütle günümüzde dünya enerji arzının % 10-14’ünü karşılamaktadır (Saxena, Adhikari, & Goyal, 2009).

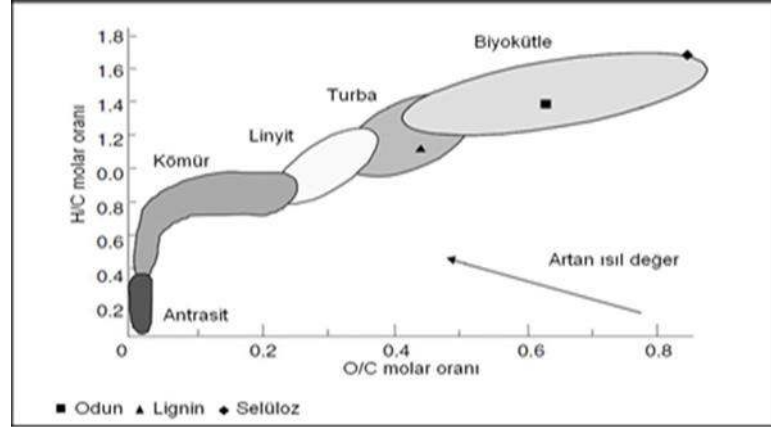
Biyolojik orjinli oluşan organik maddeler olan biyokütle, kaynaklarına göre ikiye ayrılır. Birinci kaynak; ototrof canlıların fotosentezi sonucunda meydana gelen ağaçlar, tarımsal ürünler ve algler iken, kaynaklardan ikincisi ise heterotrof canlılar tarafından üretilen biyokütle ve atıklarıdır $(CH_2O)_x$ (Crocker, 2010). Sabit karbon gibi güneş enerjisini yakalayan bitki, karbondioksit ve suyu şekere dönüştürür $(CH_2O)_x$;



Elde edilen şeker, farklı polimer yapılarıdaki nişasta, selüloz ve hemiselüloz olarak depolanır (Crocker, 2010).

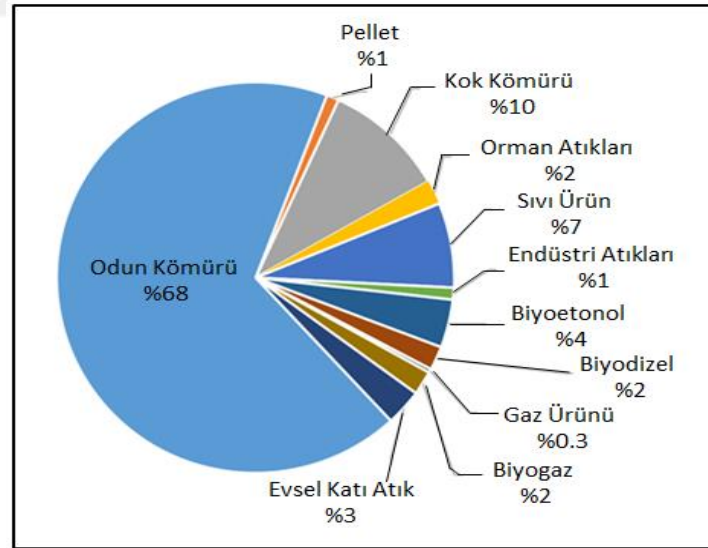
Biyokütle genellikle karbon, hidrojen, oksijen, azottan ve az miktarda kükürtten oluşan herhangi bir hidrokarbon materyal olarak tanımlanabilir (Meng, Xu, Gao, & Li, 2005). Biyokütleden enerji oluşurmada seçilen biyokütlenin özellikleri, istenilen yakıtın ve çevrim teknolojisinin türü önem taşımaktadır. Nem içeriği, uçucu miktarı, alkali metal içeriği, yığın yoğunluğu, kül/atık içeriği, ısıl değer, sabit karbon ve selüloz/lignin oranı biyokütle seçimini belirleyen özelliklerdir (McKendry, 2002).

Yakıt özelliklerini değerlendirebilmek için biyokütle ile üretilen biyokütle yakıtlarını sınıflandırmak çok önemlidir. Bu sınıflandırma ile aynı gruba giren yakıtlar benzer davranışlar göstermektedir. Yakıtın ısıl miktarının belirtilmesini sağlayan atom oranlarına bağlı sınıflandırmadır. Bu oran yakıtın ana yapısındaki hidrojen, karbon ve oksijen içeriğine bağlı olup, yakıtların üstel ısıl değerleri ise O/C ve H/C molar oranları ile bağlantılıdır. O/C molar oranının yükselmesi neticesinde yakıt içerisindeki oksijen değeri artar. Biyoyağ içerisindeki oksijen nedeniyle diğer yakıtlar gibi kullanılamamaktadır. Oksijen, yakıtlar içindeki ısıl değeri düşürürken korozyonun meydana gelmesine neden olmaktadır. Ayrıca, aromatik bileşenlerin miktarının artması H/C molar oranının düşüşüne bağlıdır. şekil 3.2’de karbon içeriği zengin kömürden karbonca zayıf odunsu biyokütleye kadar bütün yakıtlar için atomik oranlar ve ısıl değerler görölmektedir. Biyokütlenin fosil yakıtlara kıyasla O/C ve H/C mol oranlarının daha yüksek olduğu görölen bu diyagramın adı Van Krevelen Diyagramıdır. Diğer tüm hidrokarbon yakıtlar içerisinde biyokütle, en çok oksijen değerine sahip olanıdır ve yakıtın jeolojik yaşı arttıkça atomik oranı düşer (Wang, Du, Pan, Li, & Yang, 2007; Basu, 2010).



Şekil 3.2. Van Krevelen diyagramı (Basu, 2010)

Tarımsal ürünlerden, atıklardan ve ormansal ürünlerden elde edilen biyokütlenin arzına en büyük katkıyı sağlayan sektör ormancılıktır. 2013 yılı tarım sektörüne ait yakıtlardan biyodizel, biyoetanol ve biyogaz ve gaz ürünleri ile kentsel atıklar; ormancılık sektörüne ait biyokütle yakıtlarından odun kömürü, kok kömürü, pellet, orman atıkları, sıvı ürün ve orman endüstrisi atıklarından meydana gelen ürünlerin dağılımı Şekil 3.3’de görülmektedir (Özfidan, 2019).

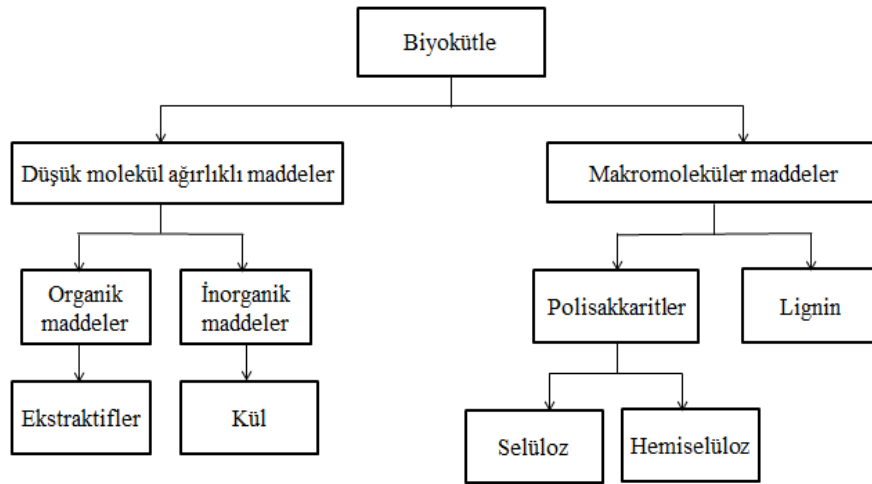


Şekil 3.3. 2013 yılı küresel biyokütle kaynaklarının birincil enerji arzı (Özfidan, 2019)

3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri

Kömür ve petrol yakıtlarının kimyasal yapısı ile biyokütlenin kimyasal yapısı birbirinden oldukça farklıdır. Bitkilerin karbonhidrat polimerlerinde yüksek miktarda oksijen içermesinden dolayı başka fosil kaynaklardan daha farklı bir bileşime sahiptir.

Odun ve diğer biyokütle türleri oksijen içeren organik polimer yapılardan oluşan komposit bir materyaldir. Biyokütleyi oluşturan yüksek molekül ağırlığına sahip temel kimyasal bileşenler, %65–%75 oranıyla oligomerler, %18–%35 oranıyla lignin ve karbonhidrat polimerleridir. Bunun yanında odun içinde, %4–%10 oranında inorganik maddeler ve düşük molekül kütleli organik ekstraktifler de bulunmaktadır. Kısaca; hemiselüloz (polioz), lignin, inorganik maddeler, organik ekstraktifler ve selüloz biyokütleyi meydana getiren temel bileşenler olarak sınıflandırılırlar. Biyokütlenin türüne göre hemiselüloz, lignin ve selülozun ağırlık yüzdeleri değişiklik göstermektedir. Şekil 3.4’de biyokütlenin genel bileşenleri görülmektedir (Lim, 2012).



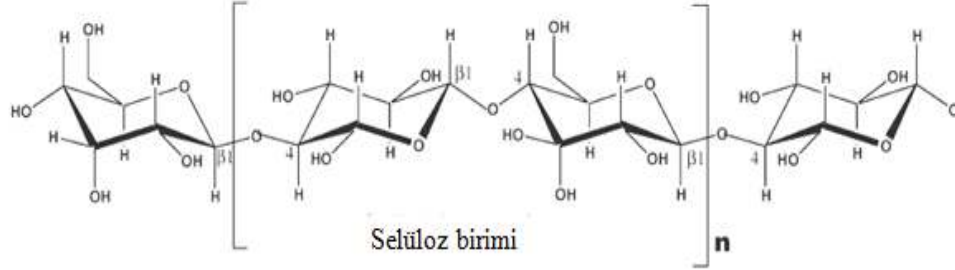
Şekil 3.4. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan, Pittman, Charles, & Steele, 2006)

3.1.1. Selüloz

Selüloz; $(C_6H_{10}O_5)_n$ kapalı formülü olan, yüksek bir polimerizasyon derecesine (yaklaşık 10,000) ve yüksek molekül ağırlığına (yaklaşık 500,000) sahip olan uzun zincirli bir polisakkarittir (Kumar & Gupta, 2008).

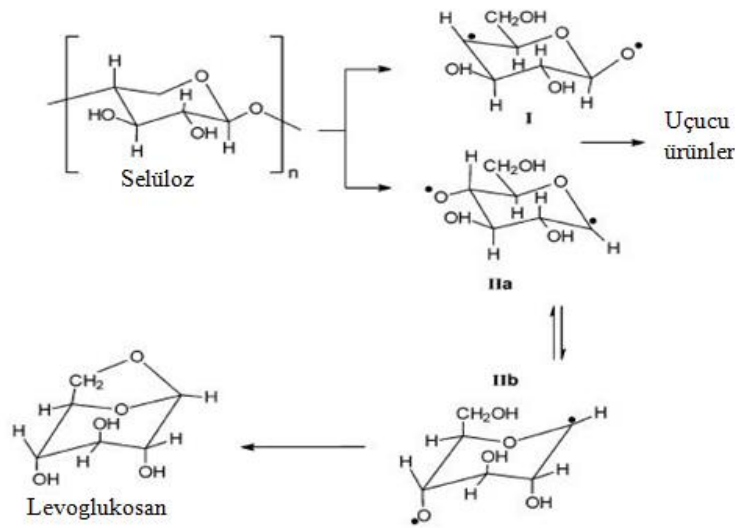
Selülozun kimyasal yapısında bulunan D-glikoz molekülleri β (1→4) biçiminde glikozidik bağ konfigürasyonunda dizilerek oluşmuş ve bu selülozun moleküler yapısı Şekil 3.5’de görülmektedir. Bu konfigürasyon nişastada, α (1→4) glikozidik bağ yapısında olup, polimer zinciri sarmal ve dallanmış yapıda bulunmaktadır. Bir zincir üzerinde boşta kalan hidroksil grupları (-OH) aynı veya komşu zincir üzerindeki oksijen molekülleri ile hidrojen bağlarını oluşturur ve bu bağlar sayesinde polimer zincirleri sürekli olarak bir arada yan yana tutarken yüksek gerilme direncine sahip mikrofibrilleri

meydana getirir. Bu direnç ise bitki hücrelerine sertlik kazandıran hücre duvarının oluşumunda önemlidir (Yoğurtçu, 2010).



Şekil 3.5. Selülozun kimyasal yapısı (Mohan, Pittman, Charles, & Steele, 2006)

Selülozun bozunması 240–350°C arasında olur ve bozunma sonucunda anhidroselüloz ve levoglukosan meydana gelir. Levoglukosan birbirlerini izleyen monomer birimlerinden oksijen köprülerinin kırılmalarıyla oluşmaktadır ve Şekil 3.6’da bu oluşum görülmektedir (Aysu T. , 2014).

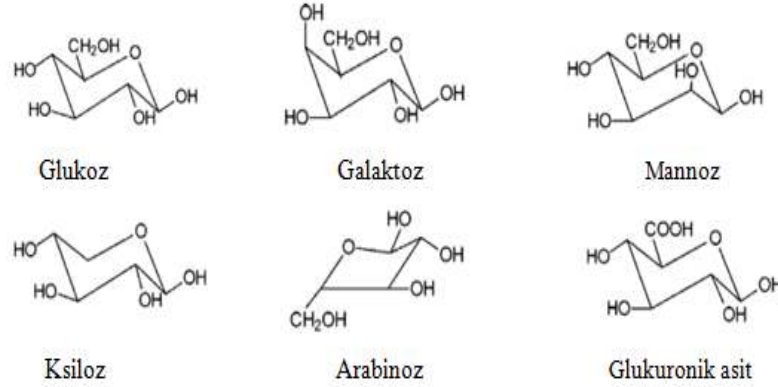


Şekil 3.6. Selülozdan levoglukosan oluşumu (Mohan, Pittman, Charles, & Steele, 2006)

3.1.2. Hemiselüloz

Genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ olan hemiselüloz; ksiloz, arabinoz, galaktoz, glikoz, ramnoz, önemli bir asit olan 4-o-metil glukuronik ve mannoz vb. polimerleşmiş çeşitli ana bileşenlerin karışımıdır. Şekil 3.7’de hemiselülozu oluşturan ana bileşenler (monosakkaritler) görülmektedir (Mohan, Pittman, Charles, & Steele, 2006; Ranzi, et

al., 2008). Burada, asıl zincirdeki monomerler birbirleriyle glikoz yapı taşının C₁ atomu ve onunla birlikte glikoz molekülünün C₄ atomuna O₂ köprüsü sayesinde bağlanarak, β (1→4) şeklinde belirtilen glikozidik bağ olan eter bağını (-C-O-C-) kurarlar. Ayrıca lignin polimerine kovalent bağ ile bağlanan ise hemiselüloz şekerleridir (Korkut & Kocaefe, 2009).



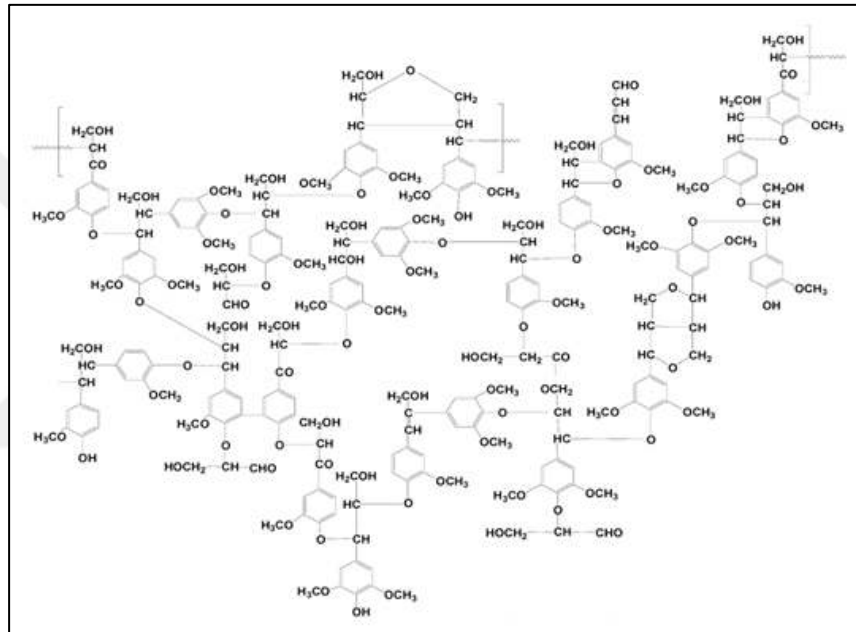
Şekil 3.7. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler (Mohan, Pittman, Charles, & Steele, 2006)

Biyokütlerde bulunan hücre çeperindeki selüloz mikrofibrillerini birbirine bağlayan hemiselüloz, selülozun aksine amorf yapılı olup selüloza kıyasla daha kısa zincirden oluşmaktadır. Kolaylıkla seyreltik asit ya da seyreltik baz ile hidrolize edilebilen hemiselülozun, selüloza göre ısı dayanıklılığı daha düşük olup yaklaşık olarak 220°C sıcaklıkta ısı bozunmaya uğradığı bilinmektedir (Nag, 2008). Selüloza göre kolayca bozulan bileşen olan hemiselüloz, ısı bozunma esnasında daha çok miktarda yanmayan gazlar ve daha düşük miktarda katran meydana gelmesine neden olmaktadır (Kara, 2012).

3.1.3. Lignin

Selülozdan sonra üçüncü büyük bileşen olan lignin, biyokütlenin ağırlıkça %18-33'ünü oluşturur. Fenolik moleküllerin çapraz bağlı polimer zincirlerinden meydana gelen, büyük ve kompleks moleküler yapıda bir polimer olan lignin, selüloz yapısının arasına yerleşmiş biçimdedir (Kumar, Barrett, Delwiche, & Stroeve, 2009). Tüm lignoselülozik yapılarda bulunan lignin; hemiselüloza benzer, amorf yapıdadır ve selülozdan daha iyi çözünür (Carlo, Geertjevan, & Pcfaaij, 2005).

Lignin bitkilerde hücre duvarını kuvvetlendirici bir madde olup sülfürik asitte çözünmez. Vanilin, doymamış hidrokarbon, hidroksil, metilen dioksit, karboksil, ve metoksil gruplarını yapısında bulunduran bir polimerdir. Ligninin ısı bozunmasının 300°C sıcaklıkta gerçekleştiği bilinmektedir. Isıl bozunma sonrasında, hemiselüloz ve selüloz polisakkaritlerine göre daha çok gazı alınmış, yüksek fraksiyonda ve katı halde olan bileşenler oluşmaktadır (Velden, Baeyens, Brems, Janssens, & Dewil, 2010). Avrupa kayınından meydana gelen lignin molekülünün bileşiminin bir kısmı Şekil 3.8’de görünmektedir.



Şekil 3.8. Avrupa kayınından meydana gelen lignin molekülünün parça yapısı (Mohan, Pittman, Charles, & Steele, 2006)

3.1.4. Organik ekstraktifler

Organik ekstraktif maddeler; hücre duvarı yapısına katılmayan, hücreler ve aralarındaki boşluklarda bulunan, karışık ve farklı kimyasal bileşenli yapılar olup odunun %1-5’ini meydana getirir. Terpenler, alifatik bileşikler, terpenoidler, yağ asitleri, alkol, tanen, kinin, renk verici pigmentler, aldehit ve fenolik gibi organik ekstraktifler, polar çözücüler olan su, alkol veya apolar çözücüler olan toluen, hegzan ile biyokütleden ayrıştırılırlar (Yücel, 2016).

3.1.5. İnorganik maddeler

İnorganik mineraller: Yapısında az miktarda bulunan ağır metaller (Pb, Zn, As, Cd, Cu, Hg), alkali metaller (K, Na), toprak alkaliler (Ca, Mg) ile diğer elementlerden (Al, S, Cl, Si, P, N) oluşur (Kara, 2012). Biyokütle içindeki organik kısmın yanması neticesinde arta kalan inorganik kısım külün bileşimini oluşturmaktadır. Biyokütle kaynaklarından biri olan ağaçların sırasıyla yaprakları, kabuğu, kökleri, dalları ve gövdesi inorganik madde bakımından en zengin kısımlarını meydana getirmektedir. Ağacın yetiştirme yerine ve iklimine bağlı olarak odunun içerdiği kül miktarı değişiklik göstermektedir (Özbay, 2012).

3.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılmaları çeşitli şekillerde yapılmakla birlikte en basit biçimde, klasik ve modern biyokütle kaynakları olarak iki temel grupta toplanmaktadır. Hayvan ve bitki atıkları, orman endüstrisinden temin edilen odun, klasik biyokütle kaynaklarını oluştururken, mevsimlik bitkiler ile tarıma dayalı endüstriyel atıkları ise modern biyokütle kaynaklarını meydana getirmektedir (Parlak, 2014).

Bulunuş yerine göre biyokütle kaynakları üç gruba ayrılmaktadır. Bunlardan ilk grubu oluşturanlar; orman bitkileri, enerji bitkileri, çimenler ve diğer otsu (mevsimlik) bitkileri içeren karasal biyokütle kaynaklarıdır (Parlak, 2014).

İkinci grup olan sulu biyoküteller ise saz bitkilerini, bazı mikroorganizmaları, göller ve denizlerde bulunan deniz otlarını ve yosunları içermektedir. Bu gruptaki biyokütellerin büyüme hızlarının iyi olması, yüksek nem içeriğine rağmen önceki yıllara oranla daha çok önem kazanmasına yol açmaktadır (Acaroğlu, 2007; Sims, 2003).

Genel itibariyle endüstriyel ve gıda amaçlı değerlendirilen hammadde atıkları ile kentsel atıklar, hayvan atıkları, ormansal atıklar ise atık biyokütle kaynakları ismi altında incelenen üçüncü gruptur. Tablo 3.1’de biyokütle türlerinin karasal, suda yaşayan ve atık biyokütle türleri olarak sınıflandırılması verilmiştir (Parlak, 2014).

Tablo 3.1. Yaşam ortamına göre biyokütle türleri (Parlak, 2014)

BIYOKÜTLE TÜRLERİ		
Karasal Biyokütle	Suda Yaşayan Biyokütle	Atık Biyokütle
Orman Bitkileri	Su Yosunları ve Algler	Hayvansal Atıklar
Çimenler		Siyah Likör
Diğer Ekinler		Şeker Kamışı Atığı
		Ormansal Atıklar
		Endüstriyel Atıklar
		Belediyelerin Katı Atıkları
		Kanalizasyon Atıkları

Endüstri ve kentsel atıklar, bitkisel atıklar ve hayvansal atıklar olarak üç alt gruba ayrılan biyokütle kaynakları enerji üretiminde kullanılmaktadır (Şensöz & Angın, 2008; Gökçöl, Dursun, Alboyacı, & Sunan, 2009). Biyokütle kaynakları yönünden Türkiye zengin bir ülkedir ancak bu kaynaklar yeterince iyi şekilde değerlendirilmemektedir. Tarım endüstrisi atıkları Türkiye’de biyokütlenin büyük bölümünü oluşturmakla birlikte mevcut tarımsal ve hayvansal atıkların ülkemizdeki enerji tüketiminin yaklaşık % 22-27’sine eşit olduğu tahmin edilmiştir (Demirbaş, 2008).

3.2.1. Bitkisel kaynaklar

Mısır ve anız artıkları, saman, çimen ve yapraklar, ince kıyılmış sap gibi bitkilerin işlenmeyen parçalarıyla bitkisel ürünlerin işlenmesi esnasında oluşanlar, bitki artıkları olarak sayılabilir (Buğutekin, 2007). Buradaki biyokütlenin en yaygın şekli olan çimenler ise 400 gruptaki 6000 türü ile tüm kara habitatlarında yetişerek dünyaya yayılmıştır. Ayrıca bazı su otları, algleri, enerji bitkileri (C₄), orman ürünleri ve 5-10 senede büyüyen ağaç çeşitlerini kapsayan enerji ormanları da bitkisel kaynaklar olarak nitelendirilirler. Geniş yapraklı ve yapraklarını dökmeyen ağaçlar ile ekvatora yakın tropik yağmur ormanları, karasal biyokütle kaynaklarının yaklaşık üçte birini oluşturan ormanlar içinde en yaygın türdeki ağaç türlerini meydana getirmektedir (Özyurtkan, 2006).

Dünyada en fazla kullanılan enerji kaynaklarından olan odun ve odunsu atıklar ile ayçiçeği kabuğu, mısır, fındık, çığıt, prina ve ceviz kabuğu gibi bitki artıkları enerji amacıyla kullanılmaktadır (Parlak, 2014).

3.2.2. Hayvansal kaynaklar

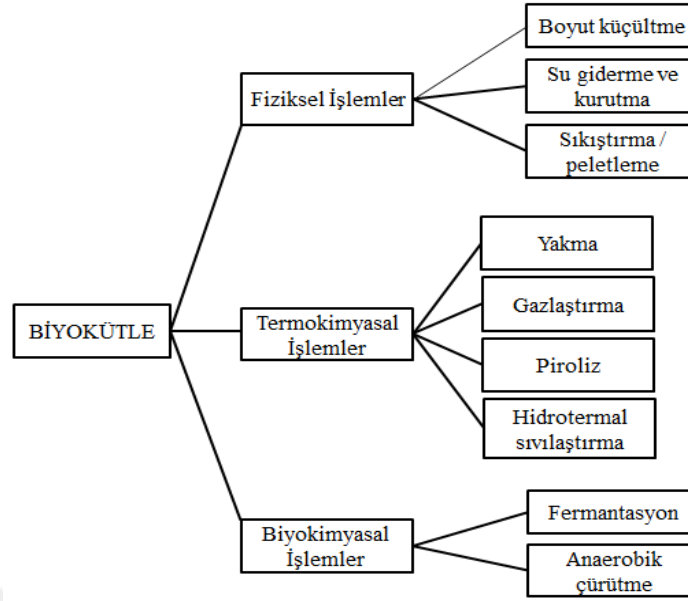
Hayvansal kaynak olarak; inek, tavuk gibi hayvanların açığa çıkardığı gübrenin saman ile karışımından meydana gelen tezек, köylerde yakacak olarak kullanılmaktadır. Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermentasyonu ile biyogaz üretimi yapılmakta olup, tezек haline getirilen atıkların modern köy projeleri ile bir merkezde toplanıp biyogaz üretiminde kullanılmasıyla tüm köyün ısı ve enerji ihtiyacı karşılanmaktadır. Biyogaz, fermentasyona uğramamış gübreye göre %20-25 oranla fazlaca enerji verimliliğine sahiptir ve ülkemizdeki üretim gücü 2.8–3.9 milyar m³ olarak tespit edilmiştir (Parlak, 2014)

3.2.3. Şehir ve endüstri atıkları

Arıtma çamurları Şehirsel atıklar olup evsel su arıtma tesislerinde yahut çöplerde oluşmaktadır. Eğer bu çamurlara herhangi bir müdahale edilmemişse aerobik organizmalar sayesinde ayrışması sağlanarak metan gazı elde edilir. Bu çöp alanlarına yerleştirilen sondaj boruları sayesinde çöpler belirli bir ayrıştırma uygulamasından geçirilerek gaz jeneratörüne iletilir ve elektrik elde edilir. Ayrıca bu atıklar, araçlarda ve doğalgaz sisteminde yakıt olarak kullanılabilir. Çöplerin saf metan haline getirilmesi ile de kimya endüstrisinde kullanım alanı sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta uygun hava şartlarındaki sistem ile çalıştırılan Piroliz işlemi ile de enerji elde edilmektedir. Bu enerji, elektrik ve ısı enerjileri üretiminde kullanılabilir (Ayan, 2011).

3.3. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle kullanılarak, katı, sıvı ve gaz biyoyakıtlar elde edebilmek için çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanmaktadır. Güneş enerjisinin kimyasal enerjiye çevrilmesinden meydana gelen organik madde kaynaklarını içeren biyokütle enerjisi bu dönüşüm teknolojileri ile üretilirken aynı zamanda hidrojen, metan, gübre ve sentetik fiber gibi kimyasal maddeler de üretilmektedir (Basu, 2013). Biyokütlenin, uygulanan dönüşüm prosesleri ile düşük enerji verimi, düşük enerji içeriği, düşük yoğunluk ve fazla hacminden kaynaklı taşıma zorlukları gibi dezavantajları önlenmektedir (Karaosmanoğlu, 2006; Özey, Ateş, & Taner, 2014). Biyokütle dönüşüm süreçleri olan fiziksel işlemler, termokimyasal işlemler ve biyokimyasal işlemlerin sınıflandırılması Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9. Biyokütle dönüşüm süreçleri (Sharma, Pareek, & Zhang, 2015)

Fiziksel süreçler olarak sayılan; boyut küçültme ekstraksiyon, kurutma, briketleme ve ayırma ile biyoyakıt üretilebileceği gibi termokimyasal veya biyokimyasal dönüşüm teknolojileri kullanılarak da biyoyakıt üretimi yapılmaktadır. Biyokütlenin alkole veya biyolojik aktivite ile oksijenlenmiş ürünlere dönüşmesi ise biyokimyasal dönüşüm yöntemleriyle olur. Termokimyasal ve biyokimyasal dönüşümler arasındaki farka bakıldığında; fermantasyon ile etanol üretimi, havasız ortamda bozundurma ile biyogaz üretimi gibi biyokimyasal yöntemlerde reaksiyonun tamamlanması birkaç gün, haftalar, hatta birkaç haftadan daha uzun süreler içinde gerçekleşirken termokimyasal süreçlerde reaksiyon süresi ve organik içerikleri parçalayabilmesi bakımından daha kısa sürede sonuçlandığı görülmektedir. Örneğin, biyokütle içeriği olan fermante edilemeyen lignin biyokimyasal prosesler ile tamamen bileşenlerine ayrışamazken termokimyasal prosesler ile ayrışabilmektedir (Özay, Ateş, & Taner, 2014; Zhang, Xu, & Champagne, 2010). Mikrobiyal dönüşüm süreçleriyle biyokütleden şeker, nişasta veya biyogaz üretimini yapmak mümkün olduğu gibi biyofotoliz yöntemi ile hidrojen üretimi veya pentoz içeren biyokütlelerden fermantasyon ile biyoetanol üretimi yapmak da mümkündür. Atık biyokütle türlerini katı, sıvı ve gaz biyoyakıt ürünlerine dönüştürmek için yakma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz gibi çeşitli termokimyasal işlemler kullanılır ve sadece doğrudan yakma işlemi ile açığa çıkan ısıdan iş üretimi sağlanabilmektedir (Sharma, Pareek, & Zhang, 2015).

3.3.1. Fiziksel süreçler

Biyokütleyle uygulanan ön analiz yöntemleri, kurutma, briketleme ve peletleme, öğütme ve kırma gibi parçacık boyutunu küçültme işlemleri fiziksel süreçler olarak tanımlanmaktadır. Fiziksel prosesler sonrasında biyokütlenin yakıt kalitesi artmaktadır (Ölçüm, 2006).

Kurutma olayı, biyokütlenin nem oranı ile direkt ilişki içerisindedir. Nem miktarı azaldıkça biyokütlenin enerjisi artmaktadır. Ayrıca biyokütle depolanırken ıslak olmasından dolayı biyokütle içerisindeki sabit karbon miktarı azalır, bu nedenle de mikroorganizma oluşumu gerçekleşir. Mikroorganizma oluşumunun gerçekleşmemesi için kurutma işlemi zorunlu ve önemli bir işlem olarak bilinmektedir (Turan, 2009).

Briketleme ve Pelletleme ise basınç altında malzemenin sıkıştırılması işlemi olup atıkların taşınmasının kolaylaşması ve depolama hacminin azalması gibi özellikleri açısından tercih edilen bir işlemdir (Üçgül & Akgül, 2010).

3.3.2. Biyokimyasal süreçler

Biyogaz üretimi; ıslak biyokütlenin, oksijensiz ortamda mikrobiyolojik bakteri faaliyetleri sonucu parçalanmasıyla meydana gelen biyokimyasal fermantasyon ile gerçekleşen prosesler olup sıvılaşma aşaması, aseton aşaması ve metanojenesis aşaması olarak üç aşamada meydana gelen işlemdir (Üçgül & Akgül, 2010).

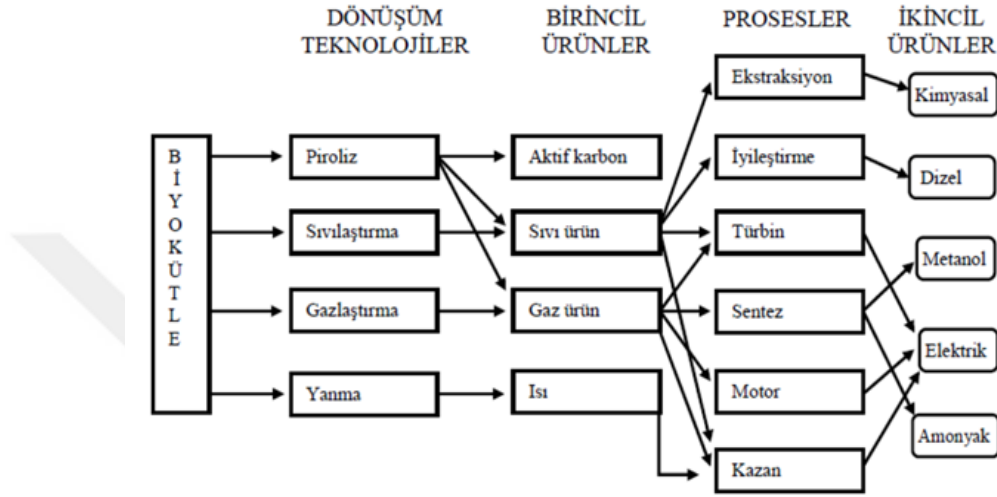
Biyometanol üretimi; içerisinde yüksek oranda şeker bulunan biyokütlelerin enerji kaynağı olarak kullanıldığı prosesler olup biyokütle içerisindeki bu monosakkarit miktarı ne kadar yüksekse etanol üretimi amacıyla lazım olan uygulamada bir o kadar basit olan bir işlemdir (Üçgül & Akgül, 2010).

Biyodizel üretimi ise; bitkisel ve hayvansal yağlar ile bunların atıklarından üretilen bir enerji olup, yağların transesterifikasyon işlemine tabi tutulmasıyla doymamış hidrokarbon zincirlerini meydana getiren proseslerdir. Ayrıca bu zincirler kimyasal enerjinin çoğunu depolamaktadır (Üçgül & Akgül, 2010).

3.3.3. Termokimyasal (ısı) süreçler

Biyokütleyle uygulanan dört temel termokimyasal dönüşüm süreçleri; yanma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve pirolizdir. Farklı tasarım ve çalışma koşullarında olan reaktörlerin kullanılması sonucu her bir süreçte, farklı özelliklere sahip ürünler meydana gelmektedir. Kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemine göre ürün kalitesi, verimi

ve bileşimi değişiklik göstermekle birlikte bu değişikliklere hammaddenin türü, nem içeriği, besleme şekilleri, parçacık boyutu ile kullanılan reaktörün tipi, çalışma sıcaklığı, reaktörde kalış süresi, basıncı, katalizör kullanımı ve ısıtma süresi sebep olmaktadır (Bridgwater A. V., 2003). Şekil 3.10'da biyokütle üzerinde gerçekleştirilen termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen birincil-ikincil ürünler görülmektedir.



Şekil 3.10. Termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (Aysu T. , 2014)

3.3.3.1. Yanma

Oksijenle temas eden biyokütlenin kimyasal tepkimeye girme işlemi olarak tanımlanan yanma, enerjiye dönüştürülmede uygulanan en eski yöntemlerden birisidir. Biyokütleyle doğrudan uygulanan yanma işlemi neticesinde toplanan kimyasal enerji; mekanik güç, ısı ve elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu dönüştürme verimleri % 20-40 oranındadır (Akgül, 2003).

Yakma işlemi neticesinde meydana gelen ısı verim biyokütlenin nem oranına bağlıdır ve bu nem içeriğinin % 50'den düşük olması gerekmektedir. Eğer nem içeriği % 50'den fazla olursa yanma yönteminin verimi düşerek %20-22 oranında olacaktır. Bunun sonucunda biyokütleden elde edilen ısı değer azalacaktır (Goyal, Seal, & Saxsena, 2008).

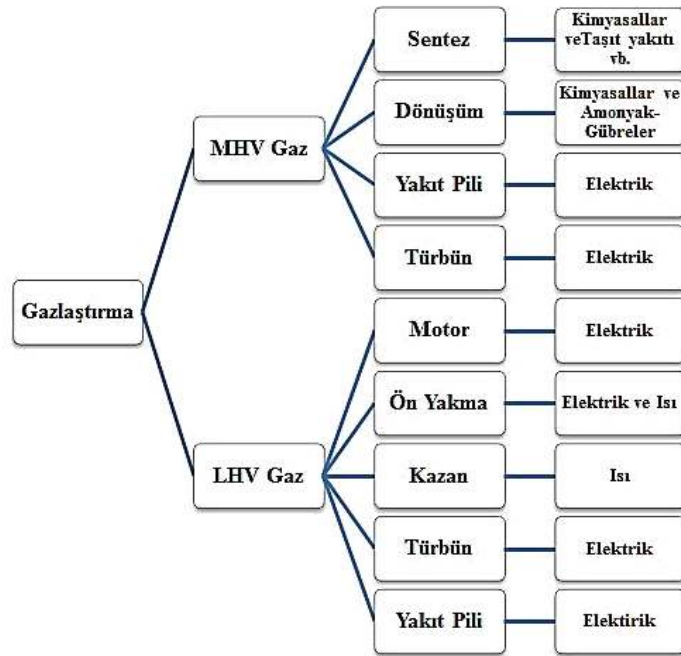
3.3.3.2. Sıvılaştırma

Orta ya da düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında, katalizör eşliğinde hidrojen gazı eklenmesi sonucu genellikle sıvı ürün meydana gelen termokimyasal dönüşüm

prosesi, sıvılaştırma olarak adlandırılır (Demirbaş, 2010). Genel amacı, reaksiyon hızı ve mekanizmasını kontrol ederek sıvı ürünün oksijen içeriğini minimize, verimi ise maksimize etmek olan sıvılaştırma prosesinde doğal gaz ve fuel-oil yerine kullanılan ürünler meydana getirilebilmektedir (Rabelo, Filho, & Costa, 2009). Ayrıca, sıvılaştırma prosesinin piroliz prosesinden farkı reaktör olarak kesikli reaktörün kullanılması ve işlemin daha yavaş sürede gerçekleşmesidir (Demirbaş, 2010).

3.3.3.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma; yanma için gerekli oksijen miktarının % 20-30 altında oksijen varlığında, yüksek sıcaklıkta (800-900°C) gazlaştırıcı adı verilen reaktörlerde gerçekleşen termokimyasal dönüşüm işlemidir. Gazlaştırma prosesi sonucunda sentez gazı olarak adlandırılan yüksek oranda CO ve H₂, düşük oranda ise CO₂ ve CH₄ oluşur ve bu sentez gazı ısı, elektrik enerjisi üretiminde kullanılır (Fardin, de Barros, & Augusto, 2018). Ayrıca, Şekil 3.11’de biyokütle gazlaştırma sistemlerinin uygulamaları ayrıntılı olarak görülmektedir.



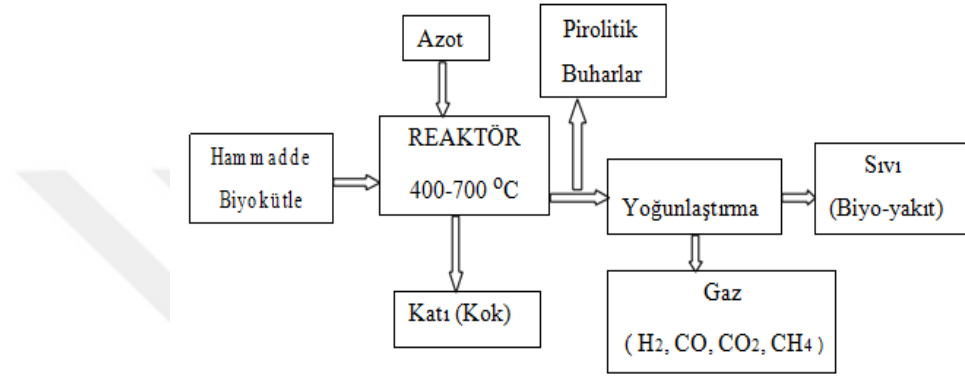
Şekil 3.11. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar (Bridgwater T. , 2006)

3.3.3.4. Piroliz

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda termal parçalanmasıyla katı (char =car), sıvı (katran=tar=oil=biioil=pirolitik sıvı) ve gaz (yoğunlaşmayan) olarak üç farklı ürünün elde edilmesi işlemidir (Chen, et al., 2008). Termokimyasal dönüşüm prosesi olan pirolizde kısa alıkonma süresi ile orta sıcaklıkta optimum sıvı ürün verimi, yüksek sıcaklık ve kısa alıkonma sürelerinde yüksek gaz ürün verimi, düşük proses sıcaklığı ve uzun alıkonma süresinde yüksek katı ürün verimi elde edilmektedir (Bridgwater A. V., 2003). Değerlendirilmesi zor biyokütle ve atıkların daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde piroliz işlemi tercih edilmektedir. Ayrıca, piroliz işlemi sonucu oluşan ürünlerin depolama, taşıma, kolay yakılabilir olması ve ürünlerin çok fazla sentez olaylarında değerlendirilebilir olması pirolizin önemini arttıran durumlardır (Üçgül & Elibüyük, 2014).

4. PİROLİZ

Piroliz, biyokütleyi daha faydalı yakıtlara dönüştürmek için kullanılan, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılması neticesinde meydana gelen ısıl parçalanma işlemidir. Biyokütlenin oksijensiz ortamda gerçekleşen pirolizinde, piroliz şartlarına bağlı olarak farklı oranlarda, sıvı (biyoyağ), gaz ve karbonca zengin katı (char) ürünler elde edilir (Chen, et al., 2008). Şekil 4.1’de piroliz işleminin aşamaları görülmektedir.



Şekil 4.1. Piroliz işleminin aşamalarının şematik gösterimi (Salan & Alma, 2014)

Piroliz prosesi oksijensiz ortamda şu şekilde gerçekleşmektedir: 400-600°C sıcaklık aralığında yapılan piroliz işleminde organik moleküller parçalanır ve zift, katran ile yanmaz gaz açığa çıkar ve bu şekilde odunun pirolizi dört karakteristik bölgeye ayrılır. 200°C' ye kadar olan kısım birinci bölgedir ve burada asetik asit, su ve formik asit ile karbondioksit oluşur. 200-280°C'yi kapsayan ikinci bölgede formik asit, asetik asit, su buharı ve bir miktar karbonmonoksit oluşur. Bu ana kadar reaksiyon endotermik olarak gerçekleşir ve gazların büyük çoğunluğu yanmaz haldedir. 280-500°C arasındaki üçüncü bölgede ekzotermik reaksiyon başlar ve burada yaklaşık 880 kJ/kg ısı açığa çıkar. Bu bölgede karbonmonoksit ile metan gazları yanabilir olmakla birlikte metanol, formaldehit, formik ve asetik asit gibi gazlar ile bir miktar da hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Son kısım olan dördüncü bölgede işlem 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Burada yüksek şekilde yanabilen maddeler oluşur. Bunlar; metanol, H₂, aseton ve CO'dur. Burada karbonmonoksit ve hidrojen gazları, karbonlu su buharının temasından elde edilir (Gercel, 2006).

Biyo-kömür üretiminde uzun zamandır piroliz kullanılmaktadır. Çar üretimi sırasında ortaya çıkan uçucular havaya geleneksel yakma fırınları ile salınır ve bu proseslerin yoğun kullanımı, orman alanlarında azalmaya ve hava kirliliğine neden olur

(Namaalwa, Sankhayan, & Hofstad, 2007). Günümüzde piroliz sıvısı ve sentez gazı üretebilmek için modernize olmuş piroliz reaktörleri kullanılmaktadır (Laird, Brown, Amonette, & Lehmann, 2009). Bir siklon, yoğunlaştırıcı ve piroliz reaktöründen oluşan sistemde, piroliz reaktörüne biyokütle koyulur. Farklı ısıl reaksiyonların gerçekleşmesi sonucu hammaddeden ürünler elde edilir. Reaktör içinde meydana gelen hava sirkülasyonu (siklon), katı ürünleri sıvı ürünlerden ayırdıktan sonra yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılan sıvı üründen meydana gelen piroliz sıvısı son bir işlemle gaz ürünlerden ayrılır ve yoğunlaşmayan gaz ürün de ısıtma ve akışkanlık amacıyla yeniden reaktöre yollar (Jones, Stevens, Kinchin, & Czernik, 2009). Ayrıca, piroliz sonucu elde edilen ürünlerin verimini artırmak ve kalitesini iyileştirmek amaçlı bazı piroliz proseslerinde katalizörlerden yararlanılmaktadır (Dickerson & Soria, 2013). İşletme koşullarına bağlı olarak piroliz birimlerinde kullanılan reaktör tipleri; döner vidalı fırın ve tambur şekilli reaktörler olarak yavaş pirolizde tercih edilirken, ablative, sabit yataklı, vakum ile akışkan yataklı reaktörler ise hızlı pirolizde kullanılmaktadır (Edwards, 2015).

Piroliz yöntemi ile sıvılaştırılan biyokütleden elde edilen ürün pirolitik yağ, genellikle standart motor ve türbinlerde kullanıma elverişli değildir. Piroliz sonucu oluşan sıvının kimyevi ve fiziki özelliklerine göre yakma sistemlerinin ayrıca tasarlanması gerekebilir. Meydana gelen katı, sıvı ve gaz fazdaki ürünlerin, enerji eldesi açısından hangi fazda daha verimli olduğu uygulanan prosesin şartlarına bağlıdır. Piroliz ürünlerinin enerji kapasitelerini doğrudan etkileyen bu şartlar; sıcaklık, basınç, alıkonma süresi, inert gaz akış hızı, reaktör tipi vd. olarak sıralanabilir (Brown, 2009).

Katı ürün (char) verimini alıkonma zamanı ve düşük sıcaklık, sıvı ürün verimini orta derecedeki sıcaklıklar ile kısa piroliz buharı alıkonma zamanları, gaz ürün verimini ise alıkonma zamanı ve yüksek sıcaklık arttırmaktadır. Biyokütleden sıvı ürün elde etmede kullanılan en etkin yöntem olan hızlı pirolizde, 500°C civarındaki sıcaklıklar genelde sıvı pirolitik ürün üretimi için en yüksek verimliliğin elde edildiği sıcaklıklardır (Goyal, Seal, & Saxseno, 2008; Pranjali, Henkel, Abdollahi, Marculescu, & Boldor, 2016).

4.1. Piroliz Yöntemleri

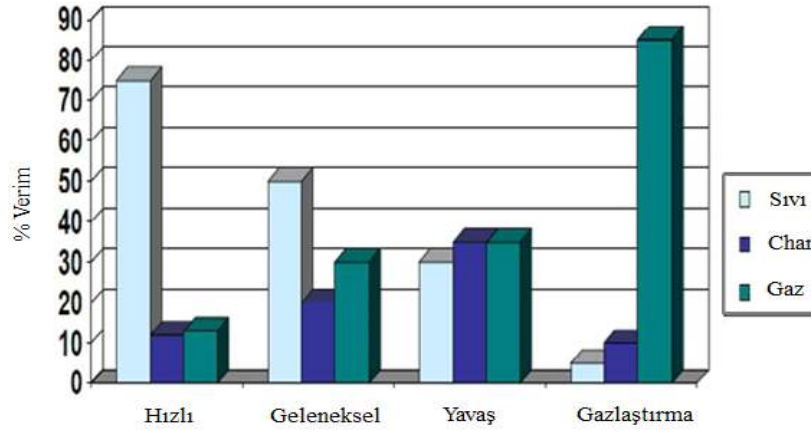
Biyokütleyi yenilenebilir enerji ürünlerine dönüştüren piroliz teknolojileri, alıkonma süresi ve ısıtma hızına göre ani (flash) piroliz, yavaş piroliz ve hızlı piroliz olarak üç ana yönteme ayrılmaktadır. Bu üç tipik piroliz yöntemi etrafında diğer piroliz

türleri değişkenlik göstermektedir (Kan, Strezov, & Evans, 2016). Tablo 4.1’de bazı piroliz teknolojileri, ilgili değişkenler ve oluşan ürünler verilmiştir.

Tablo 4.1. *Piroliz teknolojileri, değişkenleri ve oluşan ürünler (Emir, 2014)*

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

Uygun sıcaklık ve alıkonma zamanı ile gerçekleşen piroliz yöntemi ile istenilen ürün elde edilmektedir. Şekil 4.2’de farklı piroliz türlerinin son ürün verim karşılaştırmaları yüzdesel olarak görülmektedir (Jones, Stevens, Kinchin, & Czernik, 2009).



Şekil 4.2. *Piroliz yöntemlerinin son ürünlerinin kuru temelde % verimleri (Jones, Stevens, Kinchin, & Czernik, 2009)*

4.1.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon işleminde; maden kömürü, turba, odun gibi organik maddeler havasız ortamda çeşitli sıcaklık aralıklarında parçalanmaya uğramaktadırlar. Suyun buharlaşma sıcaklığı 170°C’dir ve odun polimerinin parçalanma tepkimeleri 180°C’nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda oluşmaya başlamaktadır. 200-350°C sıcaklık aralığında

asetik asit, metanol, katran, CO, su açığa çıkararak ekzotermik tepkime oluşmakta ve 500°C'den yüksek sıcaklıklarda ise dehidratasyon tepkimeleri meydana gelmektedir (Gerçel, 2006).

4.1.2. Geleneksel piroliz

Yavaş piroliz olarak da adlandırılan geleneksel piroliz, genel olarak kullanılmı sebebi odun kömürü üretmek olan ve çok eski senelerden beri uygulanan bir piroliz işlemidir. Ucuz ve verimli bir yöntem olan yavaş piroliz neticesinde katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gaz ürün, daha düşük sıcaklıklarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır. Geleneksel piroliz; düşük sıcaklıklarda uzun alıkonma süreleri ve uzun reaksiyon süresi ile yüksek verimde char (katı ürün) temin etmek amaçlı uygulanmaktadır (Ertaş, 2010).

Yavaş pirolizin, hızlı pirolize oranla ısıtma hızı daha yavaştır. Biyokütlenin sabit bir sıcaklıkta tutulması ya da yavaş bir şekilde ısıtılmasıyla tamamen odun kömürüne dönüşmesi amaçlanır (Sinoplugil, 2017).

En önemli parametreleri sıcaklık ve süre olan geleneksel pirolizin katı ürün verimi %40'a yakın oranla hızlı pirolizden daha yüksek değerdedir. Geleneksel pirolizde oluşan sıvı ürün ve gaz ürün verimleri ise daha düşüktür. Yavaş pirolizin ilk yatırım ücreti hızlı pirolize oranla daha az olmakla birlikte daha düşük enerjiye sahiptir (Ekici, 2011).

4.1.3. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz, kısa sürede (0,5-2 s) ve yüksek sıcaklıklarda (10-1000°C/s) gerçekleşen piroliz işlemidir. Bu piroliz işlemi sonucunda yüksek sıvı ürün verimi elde edilmektedir (Iribarren, Peters, & Dufour, 2012). Sıcaklık, maddenin cinsi, ısıtma hızı, ortam, basınç ve parçacık büyüklüğü gibi parametreler hızlı pirolizin çalışmasını etkilemektedir (Yaman, 2004). Proses sonucunda piroliz sıvısı haricinde sentez gazı ile çar da üretilmektedir. Piroliz sıvısı verimi ile çar verimi, sentez gaz miktarı arttıkça azalmaktadır (Li, Xu, Liu, Yang, & Lu, 2004). Ayrıca piroliz sıvısının verimi, hammadde özelliklerine ve piroliz parametrelerine bağlıdır (Roy & Dias, 2017). Sıvı ürün verimi genel olarak odunsu biyokütlelerde (talaş, orman atıkları, kavak vb.) yüksek iken, bu türler kadar olmasada sıvı ürün verimi yüksek olan bir diğer tür tarımsal kalıntılar (keten, buğday samanı, buğday vb.) ve kamışlardır. Ayrıca, pirolizdeki

karakterler hammaddenin türünün değişimi ile değişmektedir. Mesela, gerçekleştirilen bir çalışmada buğday samanı ile yapılan piroliz işleminde sıcaklığın 400°C'den, 550°C'ye artmasıyla sıvı ürün veriminde devamlı artış gözlenirken; keten ile testere talaşının hızlı pirolizinde sıcaklığın 500°C'nin üzerine çıkmasıyla sıvı ürün veriminin azaldığı görülmüştür (Azargohar, Jacobson, Powell , & Dalai, 2013). Bunun dışında; hızlı piroliz neticesinde elde edilen çar, piroliz sıvısı ve sentez gaz verimleri, biyokütlenin türüne ve parçacık boyutuna göre değişkenlik göstermektedir. Parçacık boyutunun artmasıyla ısı aktarım hızı düşer, çar üretimi artar, piroliz sıvısı ve sentez gazının veriminde ise düşüş gözlenir (Sharma, Wang, Pareek, Yang, & Zhang, 2015).

Yüksek verimlilikte sıvı ürün elde edilmesi ve kısa sürede uygulanması nedeniyle hızlı pirolizde, sıvı yakıt üretimi konusunda avantaja sahip olunmaktadır. Bu piroliz yönteminde ısıtma hızı saniyede 100°C'ye kadar çıkabilmektedir. Hızlı piroliz sonucu üretilen pirolitik sıvı miktarının fazla olabilmesi için, reaksiyon sonucu ortaya çıkan gaz fazındaki ürünlerin reaktörde tutulmayarak hızlıca uzaklaştırılması ve soğutulmasının ardından sıvı ürün toplanır. Böylece ikincil reaksiyonların oluşma ihtimali oldukça düşürülmüş olur. Bu pirolizde, sıvı ürün verimi katı biyokütlenin ağırlıkça % 75'ine kadar çıkabilmektedir. Piroliz sonucunda katı ürün verimi düşük olmakla birlikte gaz ürün kütlece katı üründen fazla olabilmektedir. Ayrıca, üretilen gaz ürün farklı ısıtma veya yakma işlemleri için değerlendirilebileceği gibi piroliz reaktörünün ısıtılmasında kullanılmak üzere prosese de dönüştürülebilir (Bridgwater, Toft, & Brammer, 2002).

4.1.4. Flash (ani) piroliz

Flash ya da ani piroliz olarak da tanımlanan piroliz, 400-600°C arası sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında ($>2^{\circ}\text{C/s}$) gerçekleştirilir. Buharın alıkonma zamanı genellikle 2 saniyeden az olup, geleneksel piroliz ile karşılaştırıldığında sıvı ürün verimi en yüksek seviyede olan bir piroliz yöntemidir (Özbay, 2012). Bozunma ürünlerinin denetiminin sağlanması, bozunma ve meydana gelen uçucu ürün veriminin fazla çıkması gibi sebepler flash pirolizin avantajları olarak sayılabilir. Flash piroliz yöntemi sonucunda üretilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleriyle motorin ve benzin gibi ürünlere dönüştürülmektedir (Ekici, 2011).

4.1.5. Vakum piroliz

2-30 saniye alıkonma zamanı, orta ısıtma hızı ve maksimum 400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen vakum pirolizi, biyokütlenin çoklu fırın reaktöründe vakum altında ısıtılma tabii tutulması sürecidir. Vakum pirolizinde, ikincil bozulma reaksiyonlarının oluşumu sınırlı olduğu için, yüksek verimde sıvı ürün ve düşük verimde gaz ürün elde edilir. Bu piroliz yönteminde uygulanan vakum, yoğunlaşabilir ürünlerin sıcak reaksiyon bölgesinde uzaklaşmasını kolaylaştırarak daha ileri parçalanma ve yeniden yoğunlaşma reaksiyonlarının oluşumuna engel olur. Böylece sıvı ürün veriminde artış gözlenir (Altunbaş, 2015).

4.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen Ürünler

Termokimyasal dönüşüm işlemlerinden biri olan piroliz yöntemi sonucu oluşan ürünler, birincil ve ikincil ürünler olarak iki ana gruba ayrılır.

Birincil ürünlerin direkt olarak değerlendirilmesi dışında kimyasal işlemler (saflaştırma) yapılarak ikincil ürünlere dönüşümü de sağlanabilmektedir (Eken, 2007). Piroliz yöntemiyle meydana gelen sıvı, katı ve gaz ürünler birincil ürünler olarak gruplandırılır.

4.2.1. Sıvı ürün

Biyokütleyle uygulanan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün; piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyoyakıt, pirolitik sıvı, odun sıvısı, odun yağı, ham biyoyakıt, odun destilatı, sıvı odun, pirolignoz asidi, bio-oil ve katran gibi çeşitli isimlerle tanımlanmaktadır (Keleş, 2009). Kimyasal olarak tedarik edilmede ve ileriki zamanlarda enerji olarak kullanılmada bu sıvının önem arz edeceği düşünülmektedir (Qi, et al., 2006). Kahve renkli, akışkan ve belirgin bir is kokusuna sahip olan bu sıvı ürün kimyasal olarak oksijenli bileşikler içeren hidrokarbonlar ve sudan oluşan bir karışımdır. Ayrıca içerisinde bir miktar katı ürün de bulunabilir. Fiziksel özellikleri petrolden elde edilen yakıtlardan farklı olan biyoyağlar; hemiselüloz, lignin ve selülozun bozunma tepkimeleriyle oluşan değişik ebatlardaki moleküllerden meydana gelmiştir. Biyoyağların yapısı da biyokütlenin elementel yapısına benzemektedir (Bridgwater A. V., 2004).

Piroliz sıvı ürünü tipik olarak koyu kahve renkli olmasına rağmen kullanılan hammaddeye ve piroliz tekniğine göre, siyah, koyu kırmızı-kahverengi ve koyu yeşil de olabilmektedir. Burada koyu yeşil rengini veren unsur yüksek azot içeriğidir. Ayrıca,

sıvı ürününün belirgin keskin bir kokusunun olmasının sebebi ise düşük molekül ağırlıklı aldehit ve asitlerden dolayıdır (Bridgwater A. V., 2003).

Çoğunlukla yapısında fazlaca su (%15-35) ihtiva eden biyoyağlar, alkol, keton, ester, furan, alken, şeker, aldehit, asit, fenol ve nitrojenli bileşik gibi birçok organik bileşik ile oluşmaktadır. Piroliz sonucu oluşan sıvının, karmaşık bileşik yapısında olması bir dezavantaja neden olmaktadır. Sıvının içerisinde bulunan alkali metaller, düşük pH oranı, yüksek viskozite, asılı char, yüksek sıcaklıktan etkilenip bozunması ve yüksek oksijen ile su içeriğine sahip olması olumsuz etkileridir. Bu olumsuz etkiler sıvının doğrudan kimyasal ya da yakıt olarak kullanılmasını engellemektedir (Kan, Strezov, & Evans, 2016).

Piroliz ürünün içerdiği su miktarı birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Biyoyağın içerisindeki oksijen ihtiva eden bileşiklerin yoğun olması ısı miktarını oldukça fazla düşürmektedir. Bunun haricinde, yapının kimyasal yönden aktif kılınması, taşıma ile depolamayı kısıtlamakta, asidik özelliğinden dolayı korozyon göstermesi de depolamanın çok güç olacağını belirtmekte ve taşınabilirlik oldukça engellemektedir (Kan, Strezov, & Evans, 2016; Yang, Kumar, & Huhnke, 2015).

Biyoyağlar direkt yakıt olarak değerlendirilebileceği gibi başka işlemler (rafinasyon) uygulanarak daha değerli sentetik yakıtlar haline de getirilebilir (Akkuş, 2009). Fırın, yanma odası, kazan, gaz türbinleri ve dizel motorunda elektrik ve ısı enerjisi üretimi için yakıt olarak kullanılabilen bu biyoyağ ayrıca kimyasallarda hammadde olarak da değerlendirilebilmektedir (Kan, Strezov, & Evans, 2016; Akkuş, 2009).

4.2.2. Katı ürün

Piroliz işlemiyle oluşan katı ürün; çoğunlukla gözenekli bir yapıya ve yüksek karbon içeriğine sahiptir. Katı ürün, doğrudan ya da bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak kullanılabilir. Piroliz sonucunda oluşan katı ürünün yapısını inorganik maddeler, dönüşmüş organik atıklar ve organik bileşiklerin ısı bozunmasıyla meydana gelen karbon atıklar oluşturmaktadır. Uygulanan piroliz yöntemine ve koşullarına bağlı olarak katı ürünün kimyasal bileşimi değişmektedir. Katı ürün verimi ise parçacık boyutu, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı ve alıkonma süresine göre değişmekle birlikte yüksek sıcaklıklarda ve ısıtma hızlarında bu ürünün verimi azalmaktadır (Yaman, 2004).

4.2.3. Gaz ürün

Piroliz yöntemiyle elde edilen gaz ürün, CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O bileşikleri ile doymuş-doymamış hidrokarbonların buharları ve bir organik bileşenin gazlarından meydana gelmektedir. Biyokütle genellikle kükürt içeriği barındırmadığından piroliz işlemi sonunda SO_x gibi çevreye zararlı olan gazların atmosfere salınımı gerçekleşmez (Li, Yan, Xiao, Wang, & Yang, 2007). Gaz ürün metanla birlikte önemli miktarda CO₂ içerir (Goyal, Seal, & Saxseno, 2008). Gaz ürün; piroliz öncesi hammaddenin kurutulmasında ve güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde enerji amaçlı kullanılabilir. Gaz ürünün bileşimi; piroliz ürünlerinin yükseltgenme derecesi, hammadde bileşimi, su içeriği ve reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktörden etkilenir (Bridgwater A. V., 2003).

4.3. Pirolizi Etkileyen Parametreler

Pirolizde işletme koşulları en verimli piroliz şartları çerçevesinde belirlenir. Piroliz ürünlerinin bileşimi ve verimi; tercih edilen piroliz yöntemi (hızlı, yavaş...), piroliz ortamı (inert, kısmen reaktif, vakum, basınçlı, hidrojen eşliğinde), kullanılan reaktör türü ve piroliz parametreleri olan sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu, katalizör ve alıkonma süresi ile kullanılan hammaddenin özelliklerine göre değişkenlik göstermektedir (Ekici, 2011).

4.3.1. Sıcaklık

Piroliz işleminin en önemli parametrelerinden biri sıcaklıktır. Sıcaklık parametresi sıvı, katı ve gaz ürünlerinin açığa çıkmasındaki ve elde edilecek verim açısından çok önemlidir. İşlem sıcaklığının artmasıyla çarın ayrışma reaksiyonları ile sıvı fraksiyonun ikincil reaksiyonlarının arttığı, biyokömürde ise oldukça bir düşüşün olduğu gözlemlenmiştir. 600°C'lik sıcaklığın üzerine çıkılmaya başladıkça doğru orantılı olarak gaz ürün veriminin arttığı da görülmektedir. Buna ek olarak, sıcaklık ile sıvı ve katı ürün H/C ve O/C oranlarının ters orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir (Kara, 2012; Kar & Keleş, 2013; Zhou, Yang, Wu, Wang, & Cheng, 2013).

4.3.2. Parçacık boyutu

Parçacık boyutu; ısı transferi ile doğrudan ilişkili olup, biyo-yakıt verimi ve özelliklerini etkilemektedir. Piroliz işlemi sırasında hammaddenin parçacık boyutunun

uçucu maddenin salınım oranını, ısı ve kötü transfer oranını etkilediği bilinmektedir (Aysu & Küçük, 2014). Gaz fraksiyonunun veriminde daha büyük biyoktle parçacıklarından elde edilen verim, daha küçük parçacıklara oranla yüksektir. Daha geniş yüzey alanına sahip parçacıkların proses esnasında alıkonma süresi artar ve bununla birlikte katran ile gaz ürün verimi de artmaktadır. Fakat daha büyük yüzey alanına sahip maddenin pirolizinde, piroliz işlemi yüzeyde gerçekleşirken daha küçük yüzey alanına sahip ürünün her yerinde homojen bir şekilde piroliz işlemi gerçekleşmektedir. Bu işlem ise küçük parçacıktan daha verimli biyoyakıt elde edilmesini sağlamaktadır. Büyük parçacığın her noktasında aynı anda piroliz işlemi sağlanamadığı için sıvı ürün verimi daha az olmaktadır (Choi, Choi, & Park, 2012).

4.3.3. Alıkonma zamanı

Piroliz reaksiyonu boyunca meydana gelen uçucu bileşiklerin reaksiyon ortamında alıkonma zamanı denmektedir. Alıkonma süresi kısaldığı sıvı ürün verimi artmaktadır. Eğer piroliz buharları proses ortamından hızlı bir şekilde uzaklaşıyorsa gaz ve katı ürün verimi azalır, sıvı ürün verimi ise artar (Kar T. , 2018).

4.3.4. Isıtma hızı

Pirolizden oluşan ürünlerin dağılımına ve kimyasal bileşimine tesir eden önemli bir parametre olmasına rağmen tek başına piroliz ürünlerine etkisi oldukça azdır. Bu yüzden ısıtma hızı değerlendirilirken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır. Kısa ve orta alıkonma süresi, yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızı faktörlerinin bir arada kullanılmasıyla en yüksek gaz ürün verimi, düşük sıcaklıkta ise en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmektedir. Uzun alıkonma süresi, düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızı parametrelerinde pirolizden elde edilen sıvı ve katı ürün verimleri birbirine yakın olurken, gaz ürün verimi düşük olmaktadır. Yine aynı şartlarda sıcaklık yüksek tercih edildiğinde ise piroliz sonucu oluşan gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürün verimlerine göre biraz daha fazla olmaktadır (Bridgwater, Toft, & Brammer, 2002).

4.3.5. Piroliz ortamı

Biyoktye uygulanan piroliz işlemi; sürükleyici gaz (N_2 , He, Ar vb.), normal (statik), su buharı, hidrojen (hidropiroliz) ortamlarında gerçekleşebilir. Farklı piroliz

ortamları ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir. Sürükleyici gaz (N_2 , He, Ar vb.) piroliz buharını ısıl ayrışma, polimerleşme ile yoğunlaşma gibi ikincil tepkimelere geçmeden hızla uzaklaştırıp sıvı ürün verimini artırır. Ayrıca, sürükleyici gaz ortamındaki sıvı ürün veriminin, statik piroliz ortamına göre daha fazla olduğu görülmüştür (Kara, 2012).

Hidropirolizin hidrojen ortamında gerçekleşmesi sonucu düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların miktarını ve uçucu madde miktarını arttırdığı belirlenmiştir. Bu biyokütle pirolizinde ortama verilen hidrojen, arta kalan katı üründen daha hızlı bir şekilde birincil ürünler ve bozulan biyokütle ile reaksiyona girmektedir. Böylece uçucu miktarını arttırıp ortamdaki serbest radikalleri kararlı duruma getirerek ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engellemektedir (Kara, 2012).

Pirolizin su buharı ortamında gerçekleşmesi ile sıvı ürün veriminin arttığı ve piroliz ürün dağılımının olumlu etkilendiği gözlemlenmiştir. Piroliz sıvı ürününün büyük bir kısmı suda çözünen bileşiklerden meydana gelmektedir. Hidrojen bağlarını kopartan, uçucu unsurların desorpsiyonunu kolaylaştıran ve polimerleşmeyi engelleyen piroliz ortamındaki su buharı, sıvı ürün değerini arttırır. Buna ek olarak, su buharı etkisi, ürün dağılımını polar yapıdan alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya kaydırmaktadır (Ayan, 2011; Angın, 2005).

4.3.6. Basınç

Piroliz reaktöründe oluşan basınç özellikle sıvı ve gaz fazlarının içeriğini etkileyen bir parametredir. Katı ürün veriminin oldukça fazla olduğu düşük sıcaklık seviyelerinde basınç etkisi yeterince gözlemlenemeyebilirken; yüksek basınçta yanıcı gaz ürün veriminde artış, düşük basınçta ise sıvı ürün veriminde olumlu bir etki görülür. Dolaylı olarak etkileri de bulunan basıncın artması ile alıkonma zamanı uzar ve ikincil parçalanma reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle gaz ürün verimi için uygun ortam meydana gelir. Ayrıca, sıcaklığın yüksek olduğu şartlarda basınç etkisiyle alıkonma zamanı uzadığında, katı ve gaz fazları arasında reaktif etkileşim de gerçekleşebilir. Diğer taraftan düşük basınçta meydana gelen alıkonma zamanının oldukça kısa olması; oluşan gazın katı ile reaksiyona girmeden reaktörü terk etmesine ve oluşan ağır sıvının ise parçalanmadan uzaklaşmasına neden olur (Sinoplugil, 2017).

4.3.7. Katalizör

Piroliz sonucunda oluşan ürünler katalizör kullanımıyla daha faydalı ikincil ürünlere çevrilebilmektedir. Katalizör olarak Zeolit ihtiva ettiğinde piroliz buharları parçalanarak dizel yakıt ve benzin özelliğinde başka hidrokarbon ve aromatik ürünler meydana gelmiştir (Williams & Brindle, 2003). Bunun yanında ZSM-5, HZSM-5, alümina-silika, USY ve H-Y gibi çeşitli katalizörler ile yapılan katalitik piroliz çalışmaları da vardır. Katalitik pirolizde, katalizörün karakteristik kimyasal ve fiziksel özellikleri de katalizi etkileyen önemli parametrelerdir (Speight, 2008).

4.4. Piroliz Kinetiği

Piroliz işlemi bir katı hal bozunma tepkimesidir ve bu tepkimelerdeki bir model belirli bir tepkime türü olarak tanımlanıp, matematiksel olarak bir hız tepkime eşitliğine dönüştürülebilmektedir. Pek çok modelin katı hal bozunma kinetiğinde kullanılabilmesi ve bu modellerin bazı varsayımlara dayanarak geliştirilebilmesi sebebiyle farklı kinetik hız ifadeleri bu modeller kullanılarak oluşturulabilir. Ayrıca katı hal kinetiklerinin incelenmesi için kullanılan yöntemler, modele uyarlanan (model-fitting) ve modelden bağımsız (model-free) olarak genellikle iki gruba ayrılırlar. Tablo 4.2’de bu yöntemlerin sınıflandırılması görülmektedir (Khawam, 2011).

Tablo 4.2. Katı hal kinetiklerin incelenmesinde kullanılan yöntemler (Khawam, 2011)

Model-fitting		Model-free	
İzotermal	İzotermal olmayan	İzotermal	İzotermal olmayan
Conventional	Differential	Standard	Kissinger
	Freeman-Carroll	Friedman	Flynn-Wall-Ozawa
	Coats-Redfern	AIC	Vyazovkin and AIC
			Kissinger-Akahira-Sunose

Biyokütleye uygulanan piroliz işlemi, hammaddenin içerisindeki bileşenlerin kimyasal içeriklerindeki farklılıklardan dolayı oldukça karmaşık bir süreçtir. Burada katı hal bozunma tepkimesi denklem (4.1)’deki gibi verilebilir (Açıkalın, 2011).



Biyokütle termal olarak bozundurulduğunda; katran ve gazların toplamından oluşan uçucular ve katı ürün yani char meydana gelir. Burada; k tepkime hız sabiti olup, tepkime sıcaklığıyla ilişkisi Arrhenius eşitliğiyle aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$k = Ae^{(-E/RT)} \quad (4.2)$$

Arrhenius eşitliği olarak tanımlanan denklem (4.2)'deki A (1/dk) frekans faktörü, R (8,314 J/mol.K) gaz sabiti, T (K) sıcaklık ve E (kJ/mol) aktivasyon enerji değeridir (Slopiecka & Fantozzi, 2012).

Tüm kinetik çalışmalarda kullanılan temel hız eşitliği genellikle (4.3)'deki gibi ifade edilir:

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (4.3)$$

Burada; dx/dt tepkime hız ifadesini, f(x) tepkime mekanizmasına bağlı teorik tepkime modelini belirtir. Dönüşüm yani x ifadesi denklem (4.4)'deki gibi tanımlanır (Yang, Li, Jin, Lin, & Yang, 2011; Jiang, Liu, Fei, Cai, Yu, & Liu, 2012):

$$x = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \quad (4.4)$$

Burada;

W_o: örneğin başlangıçtaki kütlesi, mg

W_t: örneğin t anındaki kütlesi, mg

W_f: örneğin piroliz sonrasındaki kütlesi, mg (Yang, Li, Jin, Lin, & Yang, 2011; Jiang, Liu, Fei, Cai, Yu, & Liu, 2012).

Arrhenius eşitliğinde bulunan hız sabitinin (k), denklem (4.3)'de yerine konulmasıyla aşağıdaki eşitlik (4.5) elde edilir.

$$\frac{dx}{dt} = Af(x)e^{-E/RT} \quad (4.5)$$

Birinci mertebeden tepkime mekanizmasını tanımlamak için kullanılan f(x) fonksiyonu, bozunmamış örneğin derişimiyle orantılıdır. Kural, matematiksel fonkiyon olarak pek çok araştırmacı tarafından aşağıdaki şekilde sınırlandırılarak ifade edilmiştir:

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (4.6)$$

Burada, n tepkime derecesini gösterir.

Eşitlik (4.6)'nın (4.5)'de yerine konulmasıyla aşağıdaki (4.7) tepkime hız ifadesi elde edilir (Açıkalın, 2011; Słowiecka & Fantozzi, 2012; Corres, Zubitur, Cortazar, & Mugica, 2011):

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)^n e^{-E/RT} \quad (4.7)$$

İzotermal olmayan koşullarda sıcaklığı artırmak amacıyla genellikle doğrusal ısıtma hızı (β) kullanılır ve bu ısıtma hızı eşitlik (4.8)'deki gibi tanımlanır:

$$T = T_0 + \beta t \quad dT = \beta dt \quad (4.8)$$

Burada;

T_0 : Başlangıç sıcaklığı

T : t anındaki sıcaklık

β : Sabit ısıtma hızı

Sabit ısıtma hızı (β) için aşağıdaki eşitlik (4.9) geliştirilebilir;

$$\frac{dx}{dT} = \frac{dx}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (4.9)$$

Burada;

dt/dT : Isıtma hızının tersi ($1/\beta$)

dx/dt : İzotermal tepkime hızı

dx/dT : İzotermal olmayan tepkime hızı

Eşitlik (4.5)'in (4.9)'da yerine konulmasıyla, izotermal olmayan koşullar için hız ifadesi diferansiyel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir (Khawam, 2011; White, Catallo, & Legendre, 2011):

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} f(x) e^{-E/RT} \quad (4.10)$$

Katı hal kinetiklerinin incelenmesi için kullanılan yöntemler, model-fitting ve model-free olarak genellikle iki gruba ayrılırlar. Bu yöntemlerden biri olan model-fitting ile aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanır. Ayrıca, bu yöntem farklı modeller içerir. Model-free yönteminde ise aktivasyon enerjisi varsayımlarda bulunmadan hesaplanırken, frekans faktörünün hesaplanabilmesi için model-fitting yönteminde olduğu gibi varsayımlarda bulunulması gerekir. Bu yüzden model-free yöntemi yaygın olarak sadece aktivasyon enerjisini belirlemek için kullanılır (Słowiecka & Fantozzi, 2012; Ceylan, 2006).

Coats-Redfern (CR) yöntemi; genellikle piroliz kinetik parametrelerinin, frekans faktörünün, aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla kullanılır. (4.10)'daki eşitliğin düzenlenerek integralinin alınmasıyla denklem (4.11) elde edilir (Gao, et al., 2013).

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (4.11)$$

$\int e^{-E/RT}$ ifadesinin tam integrali olmadığından, asimptotik seri olarak kabul edilerek eşitlik (4.12) geliştirilir.

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} e^{-E/RT} \right] \quad (4.12)$$

Bu denklem, $n \neq 1$ olmayan durum için logaritmik şekilde yazılırsa;

$$\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right] - \frac{E}{RT} \quad (4.13)$$

Burada, hesaplamaları basitleştirebilmek için $n=1$ olarak kabul edilir ve bu ifade logaritmik şekilde yazılırsa;

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right] - \frac{E}{RT} \quad (4.14)$$

Bu yöntemde, eşitlik (4.13)'deki veya denklem (4.14)'deki değerler grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi $-E/R$ değerini verir ve bu değerden yararlanarak aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Doğrunun eksenini kestiği noktanın yardımıyla $(\ln[AR/\beta E(1-2RT/E)])$ ve $W_t = (W_o + W_f)/2$ anında kalan kütleye denk gelen sıcaklık değeri alınarak ise frekans faktörü (A) hesaplanır (Zhou, Luo, & Huang, 2009; Sait, Hussain, Salema, & Ani, 2012).

Friedman yöntemi; diferansiyel izo dönüşüm tekniği olup, eşitlik (4.15)'deki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dx}{dt} = \beta \left(\frac{dx}{dt} \right) = A e^{-E/RT} f(x) \quad (4.15)$$

Her iki tarafın doğal logaritması alınır ve (4.15)'deki ifade eşitlik (4.16)'ya dönüştürülür.

$$\ln \left(\frac{dx}{dt} \right) = \ln \left[\beta \left(\frac{dx}{dt} \right) \right] = \ln[Af(x)] - \frac{E}{RT} \quad (4.16)$$

Burada, $f(x)$ dönüşüm fonksiyonunun sabit kaldığı varsayımı yapılır. Bu durum da biyokütle bozunma hızının sıcaklıktan bağımsız olduğu anlamına gelir ve $1/T$ 'ye karşılık $\ln(dx/dt)$ veya $\ln[\beta(dx/dT)]$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi $-E/R$ değerini verir (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Kissinger yöntemi; farklı ısıtma hızlarında (β) yapılan deneysel çalışmalara dayanır ve maksimum bozunma sıcaklığı diğer bir ifadeyle ekzotermik pik sıcaklığı (T_m), her bir ısıtma hızında elde edilen sabit dönüşüm noktası olarak alınır. Bu yöntemde, aktivasyon enerjisi eşitlik (4.17) ile belirlenebilir:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln[n(1 - x_m)^{n-1}] - \frac{E}{RT_m} \quad (4.17)$$

Eşitlikte, x_m maksimum bozunma sıcaklığındaki dönüşümü ifade eder ve $1/T_m$ 'e karşılık $\ln(\beta/T_m^2)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi $-E/R$ değerini verir (Corres, Zubitur, Cortazar, & Mugica, 2011).

Flynn-Wall-Ozawa (FWO); genellikle kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan yöntemlerden biridir. Burada, farklı ısıtma hızları kullanılır ve aktivasyon enerjisi aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(x)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (4.18)$$

Bu yöntemde, sabit x değerleri için $1/T$ 'e karşılık $\ln\beta$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır (Ounas, Aboulkas, Bacaoui, & Yaacoubi, 2011).

Kissinger-Akahira-Sonuse (KAS) yöntemi; bir integral izo dönüşüm tekniğidir ve aşağıdaki eşitlik bu yöntem için aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında temel ifadedir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(x)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (4.19)$$

Burada, x değerinin sabit bir değer olduğu varsayımı yapılır ve $1/T$ 'e karşılık $\ln\beta/T$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır (Jankovic & Smiciklas, 2011).

5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Hammaddeye sıcaklık programı kontrollü bir şekilde uygulandığı zaman, hammaddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi yöntemi termal analiz yöntemidir. Ayrıca, bu yöntem yağlar, metaller, polimerler, ilaçlar, alaşımlar, killer ve mineraller, seramikler ve inorganik maddeler gibi farklı endüstri sektörlerinin ürünlerinin çalışmalarında kullanılmaktadır (Yorulmaz, 2005).

Termal analizler, sabit bir basınç altında gerçekleştirildiği için kullanılan termodinamik eşitliği Gibbs-Helmholtz ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.1)$$

Burada;

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (K)

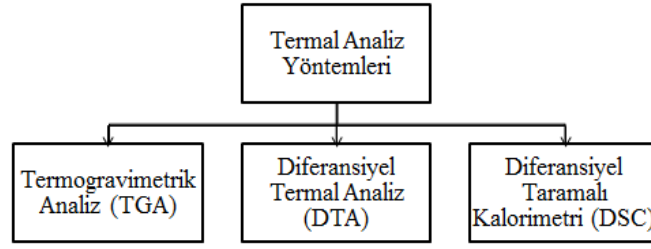
$aA+bB \leftrightarrow cC+dD$ şeklindeki bir tepkimede; $\Delta G=0$ ise sistem dengededir, ΔG negatif ise tepkime kendiliğinden gerçekleşir, ΔG pozitif ise tepkime oluşmayacaktır.

Sıcaklığın bağımsız olduğu tekniklerde, eşitlik (5.1)'in türevi alındığında denklem (5.2) elde edilir.

$$d(\Delta G)/dT = -\Delta S \quad (5.2)$$

Burada; ΔS pozitif ise sıcaklığın artması ile ΔG negatif olurken, ΔS negatif ise sıcaklığın azalması ile ΔG pozitif olacaktır ve neticede ΔG sıcaklık ayarlamasıyla negatif duruma getirilip tepkimenin kendiliğinden meydana gelmesi sağlanacaktır (Yalçınkaya, 2008).

Termal analiz yöntemleri; kütle kaybı ölçümüne dayalı yöntem olan TGA (termogravimetrik analiz) ile sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemler olan DTA (diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) olarak iki ana başlık altında toplanmaktadır. Termal analiz yöntemleri Şekil 5.1'de verilmiştir (Ünlü, 2008).



Şekil 5.1. Termal analiz yöntemleri

5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz tekniklerinden biri olan termogravimetrik analiz yönteminde; sıcaklığın değiştirilmesi ile analize girmiş olan maddenin kütlesinde gerçekleşen değişim ölçülmektedir. Bu analiz sonucunda sıcaklık kütle eğrilerinin olduğu termogram eğrileri ortaya çıkar. İşlem sonunda oluşan kütle kayıpları, su ve diğer uçucu bileşenlerin maddenin yapısından ayrılması sonucu meydana gelmektedir. Bir termogravimetrik analiz cihazı; fırın, hassas terazi, inert gazlı temizleyici, analiz esnasında gazı durdurabilen kısım, sıcaklık ve kütle değişimini kaydeden sistemden meydana gelir (Yalçınkaya, 2008).

TG analiz eğrilerinin zamana ya da sıcaklığa bağlı birinci türevleri alınarak çizilen eğrilere DTG (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz) eğrileri denilmektedir. Zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak, TGA eğrilerinde kütle değişimi (m) kaydedilirken DTG eğrilerinde ise kütle kaybı değişim hızı (dm/dt) kaydedilmektedir. Buradaki kütle değişim hızının maksimum olduğu nokta ve bu noktaya ait sıcaklık, DTG eğrilerindeki pik noktasıdır. Ayrıca, reaksiyon başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile toplam kütle kaybı miktarı pik dönüm noktası ve alanından yararlanılarak bulunduğu için DTG eğrilerinin oluşturulması önem arz etmektedir (Özfidan, 2019).

5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Termal analiz tekniklerinden olan diferansiyel termal analiz işleminde analizi yapılmak istenen numune ile termal olarak inert olan referans madde arasında oluşan sıcaklığın farkının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülüp ele alındığı bir yöntemdir. Bu işlemde numune ile referans madde arasında doğrusal bir şekilde sıcaklık artmakta ve iki madde arasındaki sıcaklık farkları görülmektedir. Bu fark ise grafiğe geçirilir. DTA ile sentetik yahut doğal ürünlerin bileşimleri ve termal davranışları incelenmektedir. Diferansiyel termal analiz yöntemi saf organik bileşiklerin olduğu kadar silikatların,

killerin, oksitlerin, seramiklerin, katalizörlerin ve camların termal davranışının incelenmesinde; organik bileşiklerin ayrışma, erime ve kaynama noktalarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntemle; katı hal reaksiyonları, dehidrasyon, yükseltgenme, adsorpsiyon ile indirgenmeye ilişkin bilgi edinilebilir (Büker, 2006).

5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir teknik olup günümüzde en fazla kullanılan tekniktir. Günümüzde bu teknik çokça kullanılmaktadır. Bu teknikte, referans madde ile analiz edilecek numune aynı sıcaklık ortamında bırakılır. Eğer herhangi birinde değişiklik olursa yine ikisinin sıcaklığının aynı olması için herhangi birine ısı eklenmesi yapılır. Eklenen ısıнын sıcaklığa karşı çizilen grafiği ile DSC eğrileri meydana gelmektedir (Yorulmaz, 2005).

DTA ile DSC arasındaki en önemli fark DSC’de enerji farkının, DTA’da ise sıcaklık farkının ele alınmasıdır. Her iki yöntemde de, sıcaklık programları benzerdir (Utku, 2010).

6. BİYOKÜTLE PİROLİZİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ioannidou ve çalışma arkadaşları, mısır sapları ve mısır koçanının iki farklı reaktör tasarımı kullanılarak piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Reaktörlerden ilki örnek yakalayabilen ve hızlı piroliz için, ikinci reaktör ise sabit yataklı, yavaş ve katalitik bir piroliz için tasarlanmıştır. Deneyler atmosfer basıncında 360–380°C düşük sıcaklık, 500–600°C orta sıcaklık ve 600–700°C yüksek sıcaklıkta olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucu elde edilen piroliz gazının 13–15 MJ/m³ gibi orta düşük ısı değere (LHV) sahip olduğu belirlenmiş ve mısır saplarının yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma ile enerji üretimi için uygun bir hammadde olduğu gözlemlenmiştir. Mısır koçanlarının ise yaklaşık 24-26 MJ/m³ ısı değere sahip olduğu tespit edilmiştir (Ioannidou, Zabaniotou, Antonakoi, Papazisi, Lappas, & Attanassiou, 2009).

Adisak ve arkadaşları, gerçekleştirdikleri bir çalışmada piroliz sıvısı elde edebilmek amacıyla Manyok isimli bitkiye akışkan yataklı piroliz sistemi ile piroliz işlemi uygulayarak yüksek sıvı ürün verimi elde edebilecekleri optimum sıcaklık ve ürün özelliği koşullarını araştırmışlardır. Deneylerin tamamlanmasıyla Manyok'dan elde edilen en yüksek sıvı verimini %65 olarak kaydetmişlerdir. Uygun sıcaklığın ise 475 ile 510°C arasında olduğunu tespit etmişlerdir (Adisak, James, & Bridgwater, 2010).

Gerçel, yaptığı çalışmada *Asteraceae* familyasına ait deve dikeninin (*Onopordum acanthium* L.) pirolizini sabit yataklı Heinze piroliz reaktöründe gerçekleştirmiştir. Yaptığı piroliz işlemlerinde ısıtma hızı (7°C/dk ve 40°C/dk), sıcaklık (350, 400, 500, 550, ve 700°C) ve katalizör (sepiolit) oranının piroliz ürünlerinin verimine ve kimyasal bileşenlere etkisini araştırmıştır. Katalitik piroliz deneyleri sonucunda 0,6<Dp<0,85 mm parçacık boyutu, 40°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığı ve %10 katalizör (sepiolit) ilavesi ile yapılan piroliz işlemlerinde piroliz yağ veriminin %18,5'dan %27,3'e arttığını belirlemiştir. Elde edilen biyoyağa uygulanan kromatografik ve spektroskopik analizler sonucunda deve dikeninden (*Onopordum acanthium* L.) üretilen biyoyağın yenilenebilir yakıt ve kimyasal besleme stoğu olarak kullanılabileceğini tespit etmiştir (Gerçel, 2011).

Kim ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada biyokütle kaynağı olarak lale ağacının (*Liriodendron tulipifera*) odununu seçmişler ve Lale ağacı odununun hızlı pirolizinden elde edilen piroliz yağların fizikokimyasal özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır.

Biyolojik sıcaklık verimini en yüksek seviyeye çıkarmak amacıyla farklı sıcaklık aralıklarında ve akışkan yataklı reaktörde hızlı piroliz işlemini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz deneylerinde, 400-550°C aralığında piroliz sıcaklığının ve 1,2-7,7 sn aralığında bekleme süresinin biyoyağ verimine etkisi araştırılmıştır. Sonuçta, bekleme süresi ve sıcaklığın biyoyağ verimine etki ettiğini gözlemleyerek, maksimum sıvı ürün verimini 1,9 sn bekleme süresi ve 500°C sıcaklıkta %68,5 olarak belirlemişlerdir. Yapılan GC-MS analizi neticesinde 30 değişik bileşik elde edilerek bunların fenol, alkol, keton, aldehit ve organik asit grupları olduğu tespit edilmiştir. Bunun dışında, elementel analiz yapılarak ısı değerleri, SEM ile morfolojik özellikleri olmak üzere, biocharın fizikokimyasal özelliklerini kaydetmişlerdir (Kim, Eom, Lee, Choi, Yeo, & Choi, 2011).

Melligan ve arkadaşları, *Miscanthus x giganteus* (Fil otu, Çin Kamışı) bitkisini azot gazıyla 550°C'de, 13°C/dk azot akış hızında, sabit yataklı bir reaktörde 25 dakika süre ile piroliz etmişlerdir. Deneyler sırasında basınç 1-26 bar arasında değişmektedir. Yapılan işlemler sonucu elde edilen biyoyağdaki temel bileşenler su, fenol ve fenol türevleri olarak tespit edilmiştir. Burada suyun bulunması, yağın yakıt olarak kullanılmasını olumsuz etkilemektedir. Piroliz deneyleri sonucu elde edilen katının özellikleri; elementel analiz, BET kullanılarak yüzey ölçümü, kalorimetrik bomba, taramalı elektron mikroskobu ve ¹³C-NMR ile gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, basıncın yüzey alanını büyük ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Atmosfer basıncında elde edilen katranın 162 m²/g'lık yüzey alanına sahip olduğu, buna karşın en yüksek basınçta oluşan katranın ise 0.137 m²/g'lık yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir (Melligan, Auccaise, Novotny, Hayes, & Kwapinski, 2011).

Park ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, iki farklı tarımsal atık olan kırmızıbiber ve sarımsak köklerinin biyoyağ üretimi ve endüstride kimyasal olarak kullanımlarının potansiyelleri araştırılmıştır. Laboratuvar ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilen hızlı piroliz işlemlerinde çalışma koşulları ve elde edilen gaz, sıvı, katı ürün analizleri gerçekleştirilerek incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışma sonucunda piroliz ürün verimini etkileyen en önemli parametrenin sıcaklık olduğunu saptayan Park Y. ve çalışma arkadaşları sarımsak kökleri için en uygun piroliz sıcaklığının 500°C, kırmızıbiber kökleri için ise 480°C olduğunu gözlemlemişlerdir. Sarımsak köklerinden elde ettikleri biyoyağ verimini %39,6, kırmızıbiberden elde edilen biyoyağ verimini ise %45,8 olarak kaydetmişlerdir. Bununla birlikte biyokütlenin parçacık boyutunun

büyümesi ile sıvı ürün miktarının arttığını, katı ürün miktarının ise azaldığını tespit etmişlerdir (Park, et al., 2012).

Pattiya ve Suttibak çalışmalarında; manyok (cassava) tarlalarının tarım artıkları olan kök ve saplarının sıcak buhar filtreli akışkan yataklı bir reaktörde hızlı piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalarda asıl amaç, parçacık boyutunun, reaksiyon sıcaklıklarının ve sıcak buhar filtresi kullanımının piroliz ürünleri ve özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Çalışmalar sonucunda; manyok köklerinin optimum piroliz sıcaklığı 475°C ve en yüksek sıvı ürün verimi ağırlıkça %69,1 olarak kaydedilirken manyok saplarının optimum piroliz sıcaklığı 469°C ve en yüksek sıvı ürün verimi de ağırlıkça %61,4 olarak kaydedilmiştir. Piroliz için en uygun parçacık boyutunu 250–425 µm olarak belirleyen Pattiya ve Suttibak, sıcak buhar filtresinin pirolizde kullanılması ile sıvı ürün veriminin ağırlıkça %6–7 oranında azaldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, filitrelenmiş sıvı ürünün başlangıç viskozitesinin, kararlılığının, katı madde ve kül içeriğinin daha kaliteli olduğu gözlemlemişlerdir (Pattiya & Suttibak, 2012).

Abnisa ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada palmye ağacı artıklarının pirolizini yaparak piroliz yağı ve biochar olarak kullanımını araştırmışlardır. Piroliz deneylerini; 200 ml/dk sürükleyici azot gazı akış hızı, 60 dk reaksiyon süresi ve 500°C reaksiyon sıcaklığında sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Yapılan işlemler sonucunda sıvı ürün verimini %16,58, katı ürün verimini ise %43,50 olarak kaydetmişlerdir. Piroliz işlemleri sonucu meydana gelen ürünlerin biyo-yakıt olarak kullanımına uygunluğunu, fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterize ederek tespit etmişlerdir. Sıvı ürünün ısı değeri 15,41 MJ/kg, katı ürünün ısı değeri ise 23,32 MJ/kg olarak kaydetmişlerdir (Abnisa, Arami-Niya, Wan Daud, Sahu, & Noor, 2013).

Yuan ve çalışma arkadaşları, dört tane alg ve lignoselülozik biyokütle örneklerinin (fıstık kabuğu, çam iğnesi, vulgaris ve mısır koçanı) piroliz özelliklerini bir termogravimetrik analiz cihazı (TGA) ve sabit yataklı reaktörü kullanarak incelemişlerdir. Bununla birlikte piroliz ürünlerinin kompozisyonunda ve veriminde, piroliz sıcaklığının ve biyokütle çeşidinin etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, FWO ve KAS yöntemleri kullanılarak biyokütle örnekleri pirolizi için ortalama aktivasyon enerjisinin 211,09-291,19 kJ/mol aralığında olduğu tespit edilmiştir. Pirolizin ilk aşamasında CO₂ temel gaz bileşeni iken, H₂ ile CH₄ konsantrasyonları yükselen piroliz sıcaklığıyla artış göstermiştir ve H₂ ile CH₄ yüksek sıcaklıklardaki

birincil gazlardır. Çalışma sonucu en yüksek yakıt verimi 500°C sıcaklıktaki Klorella vulgaris'ten elde edilmiştir. Klorella vulgaris'ten meydana gelen biyoyakıtın, lignoselülozik biyokütleye göre bileşikleri yüksek azot içeriği gösterirken, lignoselülozik biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar daha fazla fenolik bileşikler içermektedir. Fenol ve bunun türevleri gibi aromatik organik bileşiklerin konsantrasyonu, 700°C'ye kadar piroliz sıcaklık artışı ile artmıştır. FT-IR analizi sonucunda artan piroliz sıcaklığı ile kottaki fonksiyonel grupların konsantrasyonunun hızla azaldığı gözlemlenmiştir (Yuan, Tahmasebi, & Yu, 2015).

Messina ve çalışma arkadaşları, yarfıstığı kabukları ve manyok (sütleğengillerden) nişastasının farklı oranlarda karışımlarının biyoyakıt verimi ve kalitesini nasıl geliştirdiğini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada %75 yarfıstığı-%25 nişasta, %50 yarfıstığı-%50 nişasta, %25 yarfıstığı-%75 nişasta oranlarından farklı üç karışım hazırlanmıştır ve öncelikle saf örneklerin FT-IR ile karakterizasyonu incelenmiştir. Yarfıstığı kabukları, manyok nişastası ve onların karışımlarının pirolizi için kinetik ölçümleri termal analiz cihazında gözlemlenmiştir (Gurevich Messina, Bonelli, & Cukierman, 2015).

Durak H. yaptığı bir çalışmada sabit yataklı reaktör kullanarak pıtrak olarak bilinen Xanthium strumarium bitkisini pirolize etmiştir. Durak H. bu çalışmasında katalizör olarak kullanılan borun, piroliz sonucu oluşan ürün verimliliğine etkisini araştırmıştır. Bu araştırmalar sonucunda sıcaklık ve katalizörün, Xanthium strumarium bitkisinin katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşümünü etkileyen ana faktörler olduğunu ortaya çıkarmıştır. En yüksek sıvı verimi (% 27.97) 550°C sıcaklıkta, 100 cm³/dk gaz akış hızında, 50° C/dk ısıtma hızında ve % 10 kolemanit katalizörü ile elde edilmiştir (Durak, 2016).

Sellin ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada kurutulmuş muz ağacı yapraklarının pirolizini akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Biyokütle örneğine DTA, elementel, üst ısı değer ve alt ısı değer analizleri yapmışlardır. Üretilen gaz ise geri besleme yapılarak reaktörü ısıtmak için kullanmışlardır. Yapılan işlemler sonucunda sıvı ürün verimini %27, katı ürün verimini %49,6 ve gaz ürün verimini %23,3 olarak kaydetmişlerdir. Bununla birlikte üretilen piroliz yağna FTIR, GC-MS, alt ısı ve üst ısı değer analizlerini yaparken, katı ürüne TGA, DTA ve SEM analizlerini uygulayarak karakterize etmişlerdir. Piroliz yağının üst ısı değerini 25 MJ/kg olarak kaydetmişlerdir. Sonuçta, katı ürünün yüksek enerji potansiyeline sahip olduğu için

yakıt olarak kullanılabileceğini tespit etmişlerdir (Selinn, Krohl, Marangoni, & Souza, 2016).

Erdoğdu ve çalışma arkadaşları, sabit yataklı reaktör yardımıyla keçi gübresini pirolize etmişlerdir. 300-600°C aralığındaki sıcaklığın etkisini, katı, sıvı ve gaz ürünlerde incelemişlerdir. Böylece piroliz sıcaklığına göre ürünlerden farklı verimler alacaklarını öngörmüş ve en fazla verimi 500°C’de (%26,1) elde etmişlerdir. Bu sıcaklıkta elde edilen biyoyağı gaz kromatografisi, kütle spektrometresi ve elementel analiz ile incelemişlerdir. Yaptıkları TGA analizi sonucunda en fazla ayırma hızının 250-500°C’ler arasında olduğunu ve dönüşümün yaklaşık 600°C’de olduğunu saptamışlardır. Elementel analiz sonucunda biyoyağıdaki oksijen miktarının %23.15, karbon miktarının ise %51.75 olduğunu tespit etmişlerdir. Buna karşılık hammaddede bulunan oksijen miktarının %39.85 ve karbon miktarının %42,08 olduğunu belirlemişlerdir. Böylece elde edilen bu sonuçlar ışığında keçi gübresinin biyoyağ üretiminde dikkate alınabilecek bir hammadde kaynağı olduğunu kanıtlamışlardır (Eroğlu, Polat, & Özbay, 2018).

7. SOLANUM MELONGENA VE ÖZELLİKLERİ

Bilimsel adı *Solanum Melongena* olan patlıcan ılık iklimlerde tek yıllık bitkiyken tropik iklimlerde çok yıllık bir bitkisidir. Milattan önce 5. Yy döneminde Hindistan'da patlıcan bitkisinin ilk yetiştiriciliği görülmeye başlamıştır. Bu başlangıçtan sonra sırasıyla Afrika, Doğu Akdeniz ve Avrupa'ya patlıcan yetiştiriciliği başlamıştır. Patlıcan, İspanyollar tarafından 16. Yy da Avrupa'ya süs bitkisi olarak getirilmiştir. Sadece insanların tükettiği ve yetiştirilen yaş sebzeler arasında altıncı sırayı alan patlıcanın içerisinde düşük oranda nikotin vardır (Kaplan, 2019; GTHB, 2016; Pınar, 2018).

Güçlü bitki ve kök yapısında olan patlıcanın boyu 60-120 cm arasındadır. Yapraklarının kenarları dalgalıdır ve büyüktür. Yaprak koltuklarında oluşan çiçekleri açık mor, mor yahut beyaz renklindedir. Patlıcanın gövdesinde ya da yaprağında diken bulunabilir. Silindirik veya oval arasında değişim gösteren bir şekle sahipken rengi sarımsı, parlak koyu mor, yeşil yahut çizgili olabilir. Ülkemizde ise genellikle siyah ve uzun silindir şeklinde patlıcanlar yetiştirilmektedir. Patlıcanın oluşumu için 25-30°C aralığı optimum sıcaklık değeridir. Gece sıcaklığının 16°C aşağısına inmesi patlıcanda çiçek tozu canlılığını azaltmaktadır. Bu koşullarda patlıcanın oluşumu zorlaşır (GTHB, 2016). Şekil 7.1'de *Solanum Melongena*'nın genel görünümü görülmektedir.



Şekil 7.1. *Solanum Melongena*'nın genel görünümü

Dünya üzerinde yetiştirilen sebzeler arasında patlıcan; biber, salata, domatesden sonra 4. sırada bulunmaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre, 2014 yılında, dünyadaki en önemli patlıcan yetiştirici ülkeler arasında ilk sırada 18 milyon ton ile Çin, 2. sırada 8,5 milyon ton üretimle Hindistan, 3. sırada ise

1 milyon ton ile Mısır bulunmaktadır. Dünya’da ise 32 milyon ton üretimi yapılan patlıcanın ortalama %2’si Avrupa, %4’ü Afrika, %92’si Asya’da yer almaktadır. Türkiye ise dünya üretiminin yaklaşık %2’lik kısmını karşılamaktadır (Pınar, 2018).

Türkiye’nin her bir bölgesinde çeşitli iklim kuşaklarına rastlanması nedeniyle sebze yetiştiriciliği alanında gelişmişlik düzeyi yüksektir. Yoğun bir şekilde farklı alanlarda sebzeler yetiştirilmekte olup bunlardan biri de patlıcandır. Patlıcan hem toprak hem de sera ortamında yetiştirilirken iklim ve diğer şartlar nedeniyle her bölgede yetiştirilememektedir. Türkiye’de patlıcan üretiminin sağlandığı en önemli iller arasında Antalya, Hatay, İçel, Şanlıurfa, Bursa, Samsun, Adana ve Aydın yer alır (Yenigün, 2019). Tablo 7.1’de Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2013-2019 yılları arasında ülkemizdeki patlıcan üretim miktarı (ton) aşağıdaki görülmektedir.

Tablo 7.1. Yıllar itibarıyla Türkiye’de üretilen toplam patlıcan miktarı (TOB, 2019)

Yıl	Patlıcan Üretimi (Ton)
2013	826.941
2014	827.380
2015	805.259
2016	854.049
2017	883.917
2018	836.284
2019	822.659

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada, tarımsal atık *Solanum Melongena* sapının alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. *Solanum Melongena* sapı hammaddesinde yer alan uçucu madde, sabit karbon, kül, nem, ekstraktif madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarı analizleri ile örneğin özellikleri belirlenmiş, elementel analizi yapılarak hammaddenin elementel bileşimi saptanmış, Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu alınmıştır. Ayrıca, özellikleri belirlenen hammaddenin termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak ısıl bozunma davranışlarının ve piroliz kinetiklerinin incelenmesi yapılmıştır. Daha sonra, örneğin sürükleyici gaz (N_2) ortamında sabit yataklı bir borusal reaktör içinde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Uygulanan işlemler sonucu elde edilen ürünlerin verimleri hesaplanarak, en uygun piroliz deneyi şartları araştırılmıştır.

Çalışmada, en uygun piroliz deneyi sonucunda oluşan katı ve sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış, ısıl değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, sıvı ürünün Fourier Transform Infrared (FTIR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (1H -NMR) spektrumu da alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünler, kolon kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmış, bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, elementel analizleri yapılarak, molar gösterimleri bulunmuş ve FTIR spektrumları alınmıştır. Ayrıca n-pentan eluatının Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrofotometre analizi yapılmıştır.

8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

8.1.1. Kullanılan hammaddenin kurutulması ve depolanması

Bu çalışmada kullanılan hammadde seçimi, genellikle ilkbahar mevsiminde tarlada yetişen, besin ve endüstriyel değeri olmayan, tarımsal atık olarak tanımlanan '*Solanum Melongena*' bitkisi tercih edilmiştir. Tarımsal atık olan *Solanum Melongena* sapı, Türkiye'de bulunan Eskişehir ili çevresindeki Kızılınler köyündeki ekili alanlardan toplanmıştır. Kullanımdan önce, numune kuru ve gölgede laboratuvarında kurutulmuştur.

8.1.2. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde olan *Solanum Melongena* sapı, Retsch marka SK-1 type değirmende öğütülerek, Retsh-Vibra AS200 basic ASTM elek setinde elenmiş ve yedi çeşit parçacık

boyutu halinde elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan 0,425-0,6 mm parçacık boyutundaki *Solanum Melongena* sapı Şekil 8.1'de görülmektedir.



Şekil 8.1. Öğütülmüş *Solanum Melongena* sapı

8.1.3. Nem miktarı tayini

Hammaddenin nem tayini, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi laboratuvarında bulunan Precisa XM 60 dijital nem tayin cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

8.1.4. Kül miktarı tayini

Hammaddenin içerisinde ihtiva eden ve külleşmeye neden olan maddeleri yenileme işlemine kül tayini denilmektedir. Analizinin yapılabilmesi için boş bir kroze ve kapağı 600°C'deki fırının içerisine konularak yakılması sağlanır. Yakma işleminin ardından fırının içerisinden çıkarılan kroze ile kapağı desikatörde soğutulur ve sabit tartıma gelene kadar aynı işlem tekrarlanarak tartımı yapılır. Kroze sabit tartıma geldikten sonra ağırlığı not edilerek içerisine numuneden 2 g koyulur. Ardından örnek 100-105°C sıcaklığındaki etüvde kurutulur. 1 saatin ardından krozenin kapağı kapatılıp etüvden çıkarılır ve desikatörde soğutularak tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir. Etüv içindeki kuru numunenin ağırlığı, hammadde ile kroze-kapak tartımından, kroze ve kapağının ağırlığı çıkartılarak elde edilir.

Sıcaklığı 580-600°C olarak ayarlanmış fırında, kapaksız kroze konulmuş hammadde, madde içerisindeki tüm karbon gidene kadar yakılır. Bu işlem yapılırken yakılan örneğin alev almamasına ve ısıtmanın yavaş olmasına dikkat edilmelidir. Yakma işlemi sonrası kroze alınarak kapağı kapatılır ve desikatör içinde soğutulur. Bu işlem iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar, yarım saat ara ile tekrarlanır. Hammaddenin kül değeri aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D-1102-84, 1983).

$$\text{Kül (\%)} = (m_1 / m_2) \times 100 \dots\dots\dots(8.1)$$

Burada;

m_1 = Kül miktarı, (g)

m_2 = Fırın içerisindeki kuru örneğin miktarı, (g)

8.1.5. Uçucu madde miktarı tayini

Belirli bir sıcaklık ortamında gaz fazına geçiş yapan ve hammaddelerin içerisinde ihtiva eden maddelere uçucu maddeler denilmektedir. Uçucu madde hesabı yapılması için sabit tartım halindeki kroze, önceden havada kurutulmuş örnekten 1g alınarak koyulur ve kroze kapağı örtülür. $950 \pm 20^\circ \text{C}$ 'deki fırın içerisine konulur. İşlem sırasında numunenin yanmaması gerekmektedir. Kroze, fırın içerisinde 7 dakika boyunca bekletilir ve ardından fırın içinden çıkartılarak desikatöre konulur. Sabit tartım gerçekleşmesi için soğutulur ve tartılır. Örneğin içerisindeki uçucu maddenin miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır (ASTM E-897-82, 1983).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(m_1 - m_2) / m_1] - G \times 100 \dots\dots\dots(8.2)$$

Bu eşitlikte;

m_1 = Numune ağırlığı, (g)

m_2 = Isıtma sonrası numunenin ağırlığı, (g)

G = Numunenin nemi, (%)

8.1.6. Sabit karbon miktarı

Solanum Melongena sapı hammaddesinin sabit karbon değeri, yüzde uçucu madde, kül, nem miktarları bulunduktan sonra aşağıda belirtilen eşitlik yardımıyla ağırlıkça yüzde olarak bulunur.

$$\text{Sabit karbon (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \dots\dots\dots(8.3)$$

8.1.7. Ekstraktif miktar tayini

Nem tayini yapılmış olan numuneden bir miktar tartılır ve etanol: toluen (375 mL etanol: 160 mL toluen) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat süreyle ekstrakte edilir. Ekstrakte sonunda elde edilen katı havada kurutulduktan sonra, sabit tartıma ulaşınca kadar $105-110^\circ \text{C}$ sıcaklığındaki etüv içerisinde kurutulur ve fırından çıkartılıp

desikatörde soğutularak tartılır. Ekstraktif miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır (ASTM D1107-96, 2013).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = [(n_0 - n_1) / n_0] \times 100 \dots \dots \dots (8.4)$$

Formülde;

n_0 = Numunenin başlangıç ağırlığı, (g)

n_1 = Ekstrakte edilme sonrası kuru numune ağırlığı, (g)

8.1.8. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktif içeriği ölçülmüş olan n_1 gram örneği alınıp üzerine 150 mL kadar NaOH çözeltisi (20 g/L) eklenerek bir balona konulur. Ardından balonun üzerine geri soğutucu takılır ve 3,5 saat boyunca kaynaması sağlanır. Bu işlem ardından çözelti süzülür ve çökelek içerisinde Na^+ iyonu kalmayınca kadar yıkama işlemi devam ettirilir. Açık hava ortamında numune kurutulup sabit tartıma ulaşınca kadar 105-110°C'deki etüv içerisinde kurutulur. Numune oda sıcaklığına gelince desikatörden alınarak tartılır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (TS 6812, 1989).

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = [(n_1 - n_2) / n_0] \times 100 \dots \dots \dots (8.5)$$

Bu eşitlikte;

n_0 = Ekstraktif miktar tayinindeki numunenin başlangıç ağırlığı, (g)

n_1 = Ekstrakte edilme sonrası kuru numune ağırlığı, (g)

n_2 = Son kurutma sonrası numune ağırlığı, (g)

8.1.9. Lignin miktar tayini

Ekstraktifleri belli olan numuneden 1g tartılır. Küçük behere yerleştirilen numune 105-110°C'de olan etüve konularak sabit tartıma ulaşınca kadar bu işlem tekrarlanır ve desikatörde soğutularak numune tartılır. Ardından kuru numuneye %72'lik H_2SO_4 'den 15 mL ilave edilir ve baget ile en az 1 dakika sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat karıştırılır. Numune, 1000 mL olan şilifli balona alınır ve 560 mL saf su ilave edilerek seyreltilmesi sağlanır. Balona geri soğutucu takılarak çözelti 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür, ardından saf su ile yıkanır ve içerisindeki sülfat iyonundan arındırılır. Örnek, 100-105°C'ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye

kadar kurutulur. Örneğin içerdiği lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D1106-96, 2013).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = (n_4 / n_3) \times 100 \dots \dots \dots (8.6)$$

n_3 = Birinci kurutma sonrası numune miktarı, (g)

n_4 = Son kurutma sonrası numune miktarı, (g)

8.1.10. Selüloz miktarı

Selüloz miktarı, yüzde kül, hemiselüloz, ekstraktif, lignin miktarları bulunduktan sonra ağırlıkça yüzde olarak aşağıda belirtilen eşitlikten hesaplanır.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Lignin} + \% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Hemiselüloz}) \dots (8.7)$$

8.1.11. Elementel analiz

Hammaddenin ihtiva ettiği hidrojen (H), azot (N), oksijen (O) ve karbon (C) miktarlarını tespit etmek amacıyla yapılan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi laboratuvarında CHN628 Leco cihazında gerçekleştirilmiştir.

8.1.12. Isıl değerin belirlenmesi

Hammaddenin ısı değeri, aşağıda verilen Dulong formülü ile hesaplanmıştır.

$$\text{Isıl değer (MJ/kg)} = 33.83 C + 144.3 (H - O/8) \dots \dots \dots (8.8)$$

Eşitlikte;

C = Karbon ağırlık kesri

H = Hidrojenin ağırlık kesri

O = Oksijenin ağırlık kesri

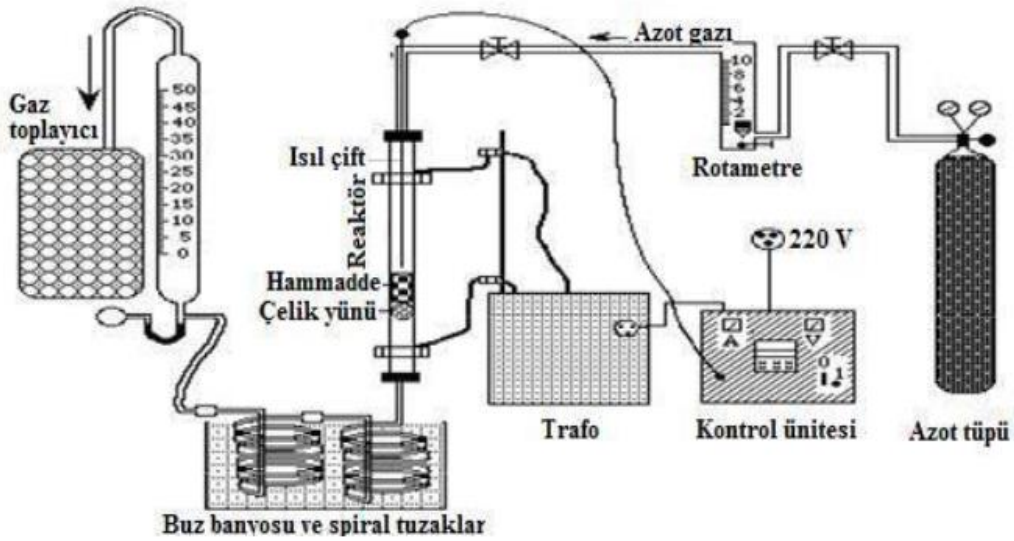
8.1.13. Hammaddenin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu

Hammaddenin FTIR spektrumu, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi polimerik ve karbonlu malzemeler araştırma laboratuvarında Perkin Elmer Frontier Model Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazı ile alınmıştır.

8.2. Hammaddenin Pirolizi

Hammaddenin pirolizi, bir sürükleyici gaz (N_2) atmosferinde 310 paslanmaz çelikten yapılmış sabit yataklı borusal reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Commander-300 sıcaklık kontrol cihazı ile birlikte bir 3,5 kVA transformatör kullanılarak dirençli bir şekilde ısıtılan, 0,8 cm iç çapında, 1,1 cm dış çapında, 80 cm uzunluğunda bir paslanmaz çelik borudan oluşan reaktör kullanılmıştır.

Değirmende öğütülen 0,425-0,6 mm parçacık boyutundaki *Solanum Melongena* sapı 5 g tartılarak borusal reaktör içine yerleştirilmiştir. Deney boyunca reaktör sıcaklığını incelemek için yatağın üstünden ısıl-çift (tip K, 1.5 mm dış çaplı) yerleştirilmiş, sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan (Commander 300 Controller) sayısal göstergelerle izlenerek arzu edilen ısıtma hızı ve sıcaklığa göre düzeneğe uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sisteminin diğer üniteleriyle bağlantıları yapılarak deney gerçekleştirilmiştir. Kullanılan sabit yataklı borusal reaktör deney düzeneği Şekil 8.2.'de görülmektedir.



Şekil 8.2. Sabit yataklı borusal reaktör deney düzeneği

Piroliz işlemi sonucunda, spirallerde biriken sıvı ürün (katran-su) karışımı diklorometan ile yıkanıp, ayırma hunisi yardımıyla suyun ayrımı sağlanmıştır ve bu şekilde su miktarı belirlenmiştir. Ardından kalan karışım sodyum sülfat sayesinde sudan arındırılmış ve döner buharlaştırıcı yardımıyla oluşan sıvı ürün içerisinde diklorometan uzaklaştırılarak, tar (katran) miktarı ölçülüp sıvı ürün verimi hesaplanmıştır. Reaktör

içerisinde kalan katı ürün (char) tartılarak, katı ürün verimi elde edilmiş ve gaz ürün verimi toplam kütle denkliği sayesinde hesaplanmıştır.

Pirolizde numune ısıtılmadan evvel sürükleyici gaz ortamında, gaz akışının hızı iğne vana sayesinde sabun köpüğü adı verilen akış ölçer yardımıyla ayarlanmıştır ve deney süresince de sistemden geçen sürükleyici gaz (N_2), bu ortamdan elde edilen gaz ürün akış hızları belli aralıklarla sabun köpüğü akış ölçeri yardımıyla ölçülmüştür.

Bu çalışmada, her bir deney için gaz ürün, sıvı ürün, katı ürün, piroliz dönüşüm verimi, oluşan su verimleri (%) hesaplanmıştır ve sıvı ürün veriminin artırılması düşünülerek en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır. Sonuçlar kuru külsüz temelde, en az üç deneyin ortalaması olarak verilmiştir. Şekil 8.3’de piroliz işleminden sonra elde edilen sıvı ürün görülmektedir.



Şekil 8.3. *Pirolizden sonra elde edilen sıvı ürün*

8.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hammaddenin termogravimetrik analiz işlemi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, aletli analiz laboratuvarında, Perkin Elmer STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer cihazında yapılmıştır.

8.4. Piroliz Katı Ürünlerinin Analizi

Katı ürününün yapısının tespit edilmesi amacıyla elementel analizi gerçekleştirilmiş ve ısı değeri hesaplanmıştır.

8.4.1. Piroliz katı ürününün elementel analizi

Katı ürününün içerdiği karbon (C), azot (N), hidrojen (H) ve oksijen (O) miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi laboratuvarında CHN628 Leco cihazında gerçekleştirilmiştir.

8.4.2. Piroliz katı ürününün ısı değeri

Katı ürününün ısı değeri, bölüm 8.1.12'de verilen Dulong formülü ile hesaplanmıştır.

8.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Analizi

Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu ve diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılması amacıyla, elementel analizleri yapılmış, değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

8.5.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizi

Sıvı ürününün içerdiği karbon (C), azot (N), hidrojen (H) ve oksijen (O) miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi laboratuvarında CHN628 Leco cihazında gerçekleştirilmiştir.

8.5.2. Piroliz sıvı ürününün ısı değeri

Sıvı ürününün ısı değeri, bölüm 8.1.12'de verilen Dulong formülü ile hesaplanmıştır.

8.5.3. Piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumu

Sıvı ürününün fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumu, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi polimerik ve karbonlu malzemeler araştırma laboratuvarında, Perkin Elmer Frontier Model Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazı ile alınmıştır.

8.5.4. Piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumu

Sıvı ürününün Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) spektrumu, Anadolu Üniversitesi, Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi laboratuvarında, 500 MHz, Bruker Avance II NMR cihazında alınmıştır.

8.5.5. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Sıvı ürününün içerdiği polar bileşikleri ve hidrokarbonları ayırmak amacıyla sütun kromatografisi uygulanarak kimyasal sınıf bileşimi belirlenmiştir. 600°C' de 7-8 saat aktive edilmiş 60-120 mesh parçacık boyutundaki silikajel, üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir.

Fraksiyonlama işlemi öncesinde, hammaddenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı üründen, hassas terazide 1 gram tartılarak alınmış ve üzerine 50 ml n-pentan eklenerek bir gece bekletilmiştir. Bu sıvı, n-pentanda çözünür ve çözünmeyen bileşikler olarak iki fraksiyona ayrılmıştır. n-pentanda çözünmeyen kısımların çözücüsü, döner buharlaştırıcıda uçurularak kalan kısmı tartılıp, verimi hesaplanmıştır. n-pentanda çözünen malzeme için ise 20 cm uzunluğunda ve 2,5 cm iç çapında bir sütun kullanılmıştır. Öncelikle sütunun en altına cam yünü koyulup, onun üzerine sütunun 3/4'ü kadar daha önceden aktive edilmiş silikajelden doldurulduktan sonra n-pentanda çözünen kısım ile bir miktar aktive edilmiş silikajel karıştırılarak sütundaki silikajel üzerine alınmıştır. Daha sonra, sütunun üst kısmından, artan polariteye bağlı olarak 150'şer ml n-pentan, toluen ve metanol olacak şekilde farklı çözücüler eklenmiştir. Sütundan öncelikle alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve son olarak da polar bileşikler alınmıştır.

8.5.5.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentanda çözünen kısmının sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucu oluşan n-pentan, toluen ve metanol eluatlarının karbon (C), azot (N), hidrojen (H) ve oksijen (O) miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi laboratuvarında CHN628 Leco cihazında gerçekleştirilmiştir.

8.5.5.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi polimerik ve karbonlu malzemeler araştırma laboratuvarında, Perkin Elmer Frontier Model Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazı ile alınmıştır.

8.5.5.3. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi/ kütle spektrofotometresi (GC/MS)

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından meydana gelen n-pentan eluatına gaz kromatografisi/ kütle spektrofotometresi (GC/MS), Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi aletli analiz laboratuvarında, Agilent 7820A GC'ye bağlı 5977B Mass Selective Dedektör'den oluşan GC/MSD ile alınmış, Wiley, Nist kütüphanesi ile yapı aydınlatılması yapılmıştır.

Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum (akış hızı 1 mL/dk.) ve HP-5ms Ultra Inert kolon (30 m x 250 µm x 0,25 µm) kullanılmıştır. Isıtma programı 40°C'de 3dk bekleyip, 2°C/dk hızla 270°C'ye 30dk'da çıkacak şekilde uygulanmıştır.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Deneysel çalışmalardan oluşan sonuçlar bu kısımda verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan *Solanum Melongena* sapının parçacık boyutu, nem, uçucu madde, kül, ekstraktif madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin tayinleri yapılarak örneğin özellikleri belirlenmiştir. Hammaddenin yapısında bulunan karbon (C), azot (N), hidrojen (H) ve oksijenin (O) belirlenmesi için elementel analizi yapılarak sonuçları verilmiştir. Ayrıca, bir sürükleyici gaz (N₂) atmosferinde, sabit yataklı boru reaktör içinde yapılan hammaddenin piroliz deneylerinden oluşan sonuçlar tablolar halinde verilmiş olup piroliz ürün verimlerine ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızının etkisi Şekil 9.3-9.10'de görülmektedir.

Özellikleri belirlenen hammaddenin ısıl bozunma davranışının ve piroliz kinetiğinin incelenmesi amacıyla piroliz işlemi termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak 40°C başlangıç sıcaklığından 900°C sıcaklığına kadar 50 ml/dk azot akış hızında, yedi farklı ısıtma hızında (2, 3, 5, 7, 10, 12, 15 °C/dk) ısıtılarak işlem gerçekleştirilmiştir. TGA eğrilerinden yararlanarak hammadde için bozunma sıcaklık aralıkları belirlenmiş ve kinetik parametreler farklı kinetik modeller kullanılarak hesaplanmıştır.

9.1. *Solanum Melongena* Sapı Hammaddesinin Özellikleri

Tablo 9.1'de hammadde olarak seçilen *Solanum Melongena* sapı üzerinde gerçekleştirilen nem, kül, uçucu madde, sabit karbon analizi, lignoselülozik yapısal kompozisyona ilişkin hemiselüloz, lignin, selüloz, ekstraktif miktarı ve elementel analiz sonuçları görülmektedir.

Tablo 9.1. *Solanum Melongena* sapının ön analiz, lignoselülozik yapısal kompozisyon ve elementel analiz sonuçları ile ısı değeri

<i>Solanum Melongena</i> Sapı	%
Ön Analiz	
Nem	7,37
Kül	8,83
Uçucu madde	71,30
*Sabit karbon	12,50
Bileşen Analizi	
Ekstraktif Miktar	9,49
Hemiselüloz	49,76
Lignin	19,82
*Selüloz	12,10

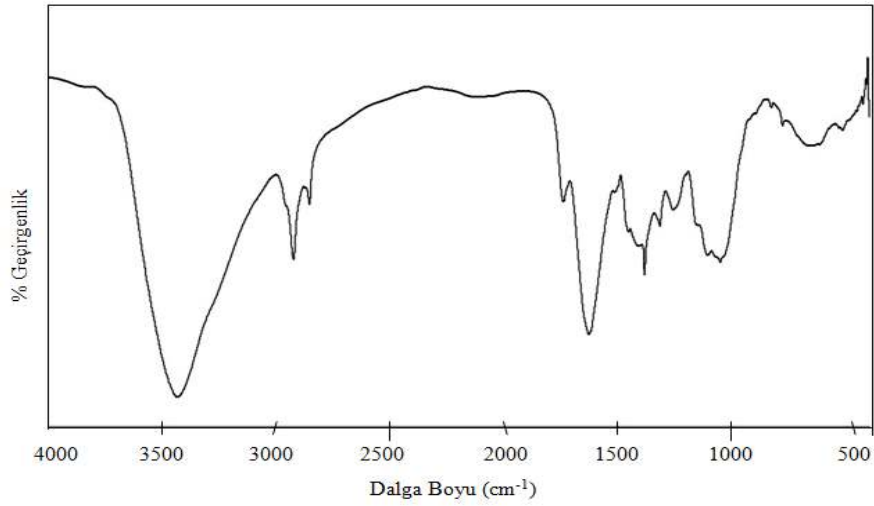
Tablo 9.1. (devamı)

Elementel Analiz	%
C	40,11
H	5,83
N	1,3
* O	52,76
H/C	1,745
O/C	0,986
Molar gösterim	$\text{CH}_{1,745}\text{N}_{0,028}\text{O}_{0,986}$
Isıl değer (MJ/kg)	12,47

* Farktan

9.1.1. Hammaddenin FTIR spektrumu

Hammaddenin FTIR spektrumu Şekil 9.1'de verilmiştir. Spektrumda en yoğun görülen absorpsiyon bantları, 3435,76, 2922,95, 1630,77, 1384,43, 1053,17 cm^{-1} 'dir. Buradaki 3200 ve 3450 cm^{-1} arasındaki O-H gerilim titreşim bantları, fenol ve alkollerin varlığını göstermektedir; 2800 ile 3000 cm^{-1} dalga boyu arasında gözlenen C-H gerilim titreşimleri ve 1350 ile 1475 cm^{-1} dalga boyu arasındaki C-H deformasyon titreşimleri, alkanların varlığını desteklemektedir. 1650 ile 1750 cm^{-1} arasında C=O gerilim titreşimleri, keton veya aldehitlerin varlığını gösterir. 1575 ile 1675 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bantları, C=C temsil eden gerilme titreşimlerinin, alkenlerin ve aromatiklerin varlığından kaynaklandığını gösterir. 1034 ile 1089 cm^{-1} arasındaki ise C-H bükülme titreşim bantları varlığını gösterir. Ayrıca 700 ile 900 cm^{-1} arasında aromatik halkada birçok süstituent ile ilgili bantlar gözlenmiştir.



Şekil 9.1. Hammaddenin FTIR spektrumu

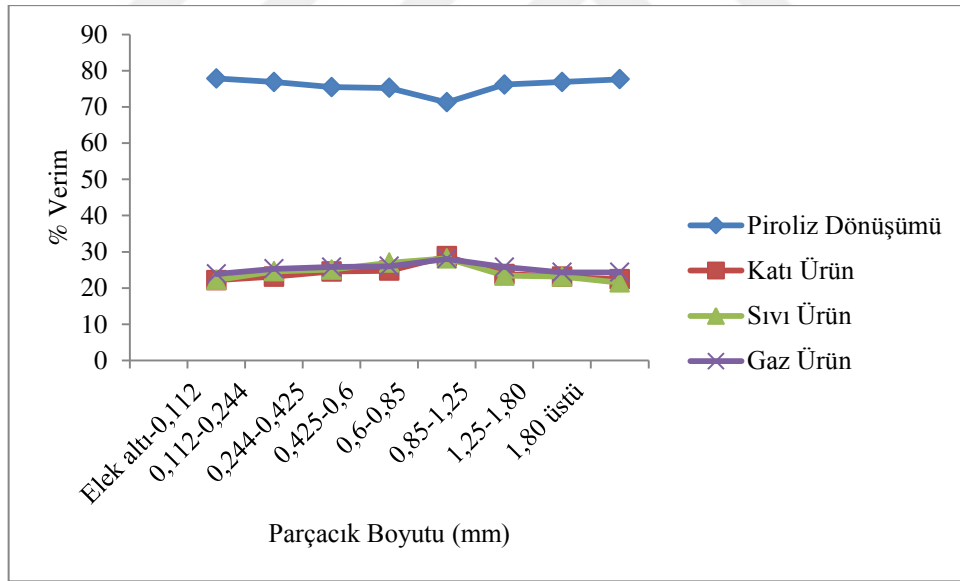
9.2. Farklı Parçacık Boyutunun Ürün Verimine Etkisi

Tarımsal atık *Solanum Melongena* sapının pirolizi üzerine parçacık boyutunun etkisini belirlemek için, sabit piroliz sıcaklığı ($550^{\circ}\text{C}/\text{dk}$), $100\text{cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz akış hızı ve $300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, sekiz farklı parçacık boyutunda (1,80 üstü, 1,25-1,80, 0,85-1,25, 0,6-0,85, 0,425-0,6, 0,244-0,425, 0,112-0,244 ve elek altı-0,112 mm) deneyler yapılmıştır. Bu pirolizler sonucunda meydana gelen piroliz dönüşümü, gaz, sıvı ve katı ürünlerin % verimlerinin parçacık boyutuyla değişimi Tablo 9.2’de, parçacık boyutunun ürün verimine etkisi ise Şekil 9.2’de verilmiştir.

Tablo 9.2. Farklı parçacık boyutuna göre, $550^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ piroliz sıcaklığı, $300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz sonuçları

Isıtma Hızı: $300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ Sıcaklık: 550°C Azot Akış Hızı: $100\text{ cm}^3/\text{dk}$					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1,80 üstü	77,84	22,16	22,20	31,77	23,87
1,25-1,80	76,88	23,11	24,58	27,01	25,30
0,85-1,25	75,45	24,55	25,06	24,62	25,77
0,6-0,85	75,21	24,79	26,97	22,23	26,01
0,425-0,6	71,28	28,72	28,16	15,07	28,04
0,244-0,425	76,17	23,83	23,39	27,01	25,77
0,112-0,244	76,88	23,11	23,15	27,01	24,34
Elek altı	77,60	22,40	21,48	31,77	24,34

Tablo 9.2’den de görülmüş olduğu gibi sıvı ürün veriminin maksimum değerde olması için optimum parçacık büyüklüğü 0,425-0,6mm olmalıdır. Bu parçacık büyüklüğünde sıvı ürün verimi %28,16’dır. Parçacık boyutu arttıkça sıvı ürünün verimi düşüşe geçmiştir. Bunun nedeni ise parçacıkta yüzey alanı artması ile parçacığın daha yavaş ısınıp hızlı piroliz işleminin tamamlanmasının engellenmiş olmasıdır. Belirtilen parçacık boyutu üzerinde olduğunda sıvı ürün verimini %22,20’ye düşmüştür. Bahsedilen parçacık boyutunun altında olduğunda ise yine sıvı ürün verimi düşmüştür. Bunun nedeni ise küçük boyuttaki parçacıkların aşırı derecede ısınması ile yoğunlaşan piroliz buharlarının gaza dönüşümünün gerçekleşerek sıvı ürün verimini düşürüp, gaz ürün verimini yükseltmesindendir (Islam, Zailani, & Ani, 1999). Parçacık boyutunun elekaltı-0,112 mm’den 1,80 üstü mm’ye artmasıyla, katı ürün veriminin %22,16 ile %28,72 arasında, sıvı ürün veriminin %21,48 ile %28,16 arasında, gaz ürün veriminin de %23,87 ile %28,04 arasında değiştiği gözlenmiştir. Piroliz dönüşüm veriminin ise farklı parçacık boyutlarında %71,28 ile %77,84 düzeylerinde değiştiği görülmüştür.



Şekil 9.2. 550°C/dk piroliz sıcaklığı, 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, parçacık boyutu değişiminin piroliz ürün verimlerine etkisi

9.3. Piroliz Deney Sonuçları

Solanum Melongena sapı ile yapılan, 0,425-0,6 mm parçacık boyutundaki çalışmada sürükleyici gaz akış hızının, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimleri ve özelliklerine etkisi incelenmiştir. Tüm sonuçlar, en az üç deneyin aynı sonucu verecek

şekilde tekrarlanmasıdan sonra ortalamaları alınarak ve kuru külsüz temelde hesaplanmasıyla verilmiştir.

Piroliz deneyleri, sürükleyici gaz (N_2) atmosferinde sabit yataklı boru reaktöründe gerçekleştirilmiştir. 0,425-0,6 mm parçacık boyutundaki numuneye, 300°C/dk ısıtma hızında, 400, 450, 500, 550, 700°C sıcaklıklarında ve 50, 100, 200 cm^3/dk olmak üzere üç ayrı sürükleyici gaz (N_2) akış hızlarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürün dağılımları Tablo 9.3, 9.4, 9.5'de verilmiştir.

Tablo 9.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 50 cm^3/dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı: 300°C/dk Parçacık Boyutu: 0,425mm – 0,6mm Azot Akış Hızı: 50 cm^3/dk					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	64,71	35,29	13,36	27,01	24,34
450	65,91	33,10	18,14	24,42	24,34
500	69,25	30,75	18,38	25,81	25,06
550	70,92	29,08	18,98	25,81	26,13
700	75,93	24,07	17,90	25,81	32,22

Tablo 9.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 100 cm^3/dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı: 300°C/dk Parçacık Boyutu: 0,425mm – 0,6mm Azot Akış Hızı: 100 cm^3/dk					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	65,31	34,69	13,84	25,81	25,66
450	67,46	32,54	18,74	22,23	26,49
500	69,61	30,39	23,39	18,65	27,57
550	71,28	28,73	28,16	15,07	28,04
700	76,05	23,95	18,61	23,43	34,01

Tablo 9.5. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 200 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

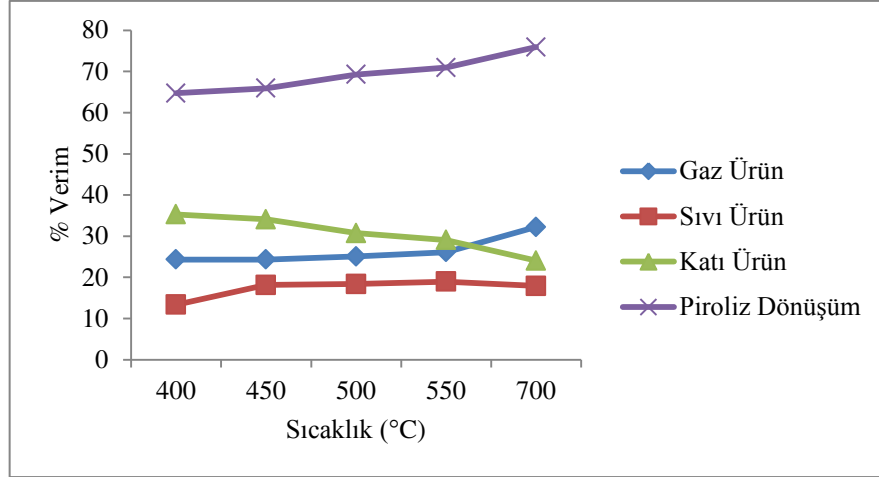
Isıtma Hızı: 300°C/dk Parçacık Boyutu: 0,425mm – 0,6mm Azot Akış Hızı: 200 cm ³ /dk					
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	67,34	32,66	13,36	27,01	26,97
450	69,01	30,95	16,48	24,62	27,94
500	72,95	27,05	22,08	22,23	28,64
550	73,07	26,93	23,39	19,84	29,84
700	77,36	22,64	18,62	22,23	36,51

Biyokütle pirolizinde, piroliz sıcaklığı genel olarak 350°C'de başlayıp 700°C'a kadar devam eder ve bu sıcaklıklar piroliz reaksiyonlarının ilerleyişini belirleyen en önemli etkin parametrelerden biridir. Ayrıca, piroliz işleminde en yüksek sıvı ürün verimi ise 500-600°C piroliz sıcaklığı aralığında elde edilmektedir. Bu yüzden piroliz çalışmaları, piroliz sıcaklığının 400-700°C aralığında yürütülmüş ve sonuçlar verilmiştir.

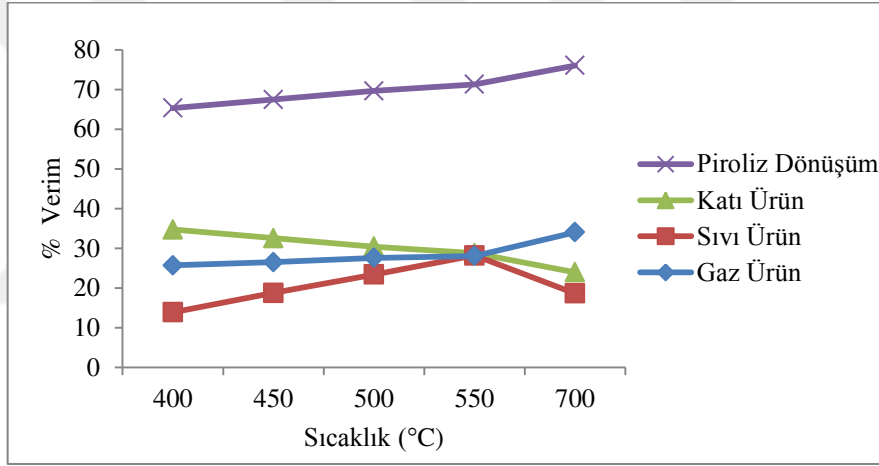
300°C/dk (yüksek) ısıtma hızında, 400, 450, 500, 550, 700°C sıcaklıklarında ve 50, 100, 200 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında gerçekleştirilen deneylerde, piroliz sıcaklığının artmasıyla, piroliz veriminde devamlı olarak artış gözlenmiş, sıvı ürün veriminde ise 550°C'de en yüksek değerine ulaşılmış ve 700°C'de bu değerde azalma gözlenmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla katı ürün verimindeki düşüş kendini gaz ürün veriminde artış olarak göstermiştir.

550°C piroliz sıcaklığında 50, 100, 200 cm³/dk olmak üzere üç ayrı sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında yapılan deneylerde, piroliz dönüşümünde %70,92'den %73,07'ye bir artış görülürken, katı ürün veriminde sürükleyici gaz akış hızının 50'den 200 cm³/dk'ya yükselmesiyle %29,08'den %26,93'e düşüş gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta ve üç farklı sürükleyici gaz akış hızlarında sıvı ürün veriminin %18,98 ile %28,16 arasında değiştiği gözlenmiş, gaz ürün veriminde ise sürükleyici gaz akış hızının yükselmesiyle %26,13'den %29,84'e bir artış görülmüştür. Oluşan su veriminin %15,07 ile %25,81 arasında değiştiği belirlenmiştir. Değişik sürükleyici gaz akış hızlarında, 550°C piroliz sıcaklığında oluşan piroliz ürün verimleri Şekil 9.6'de verilmiştir.

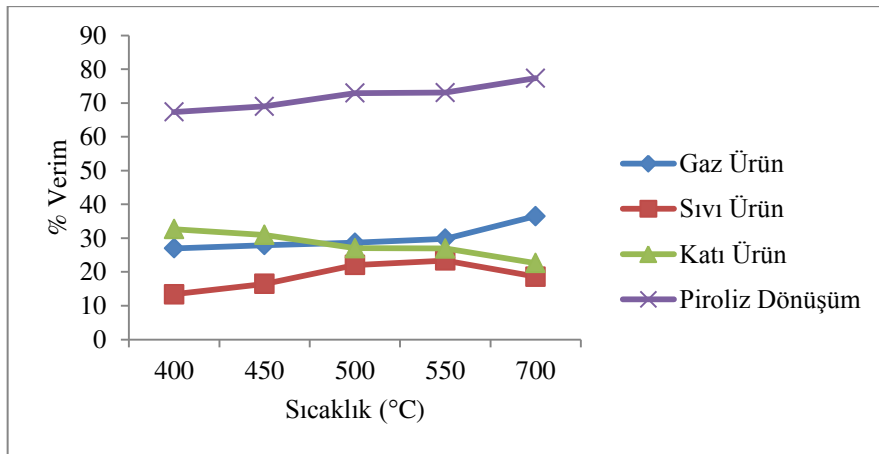
Sürükleyici gaz akış hızının ve piroliz sıcaklığının, ürün verimlerine ve piroliz dönüşümüne etkileri Şekil 9.3, 9.4, 9.5'de görülmektedir.



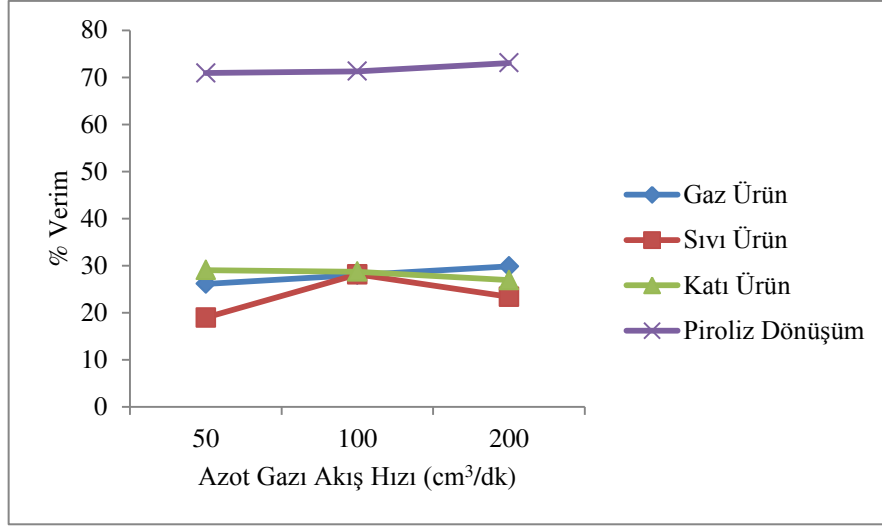
Şekil 9.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 50 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi



Şekil 9.4. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 100 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi

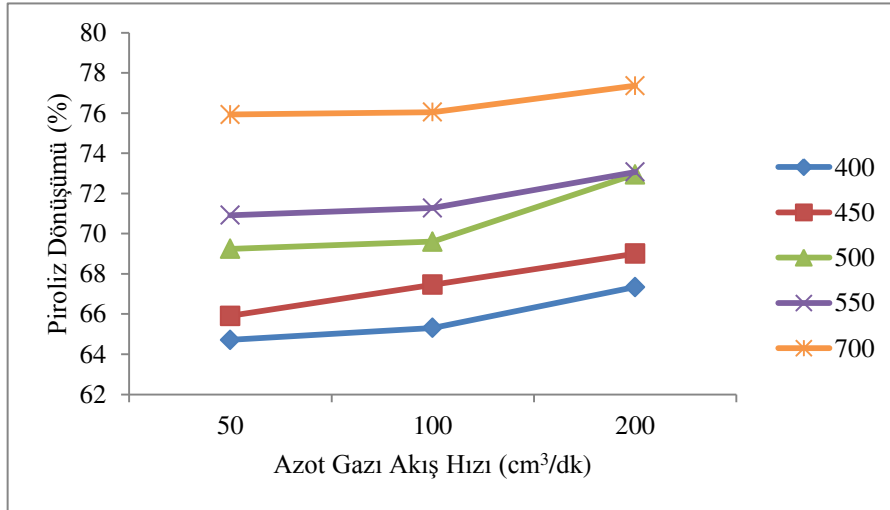


Şekil 9.5. Farklı piroliz sıcaklıklarında, 200 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi

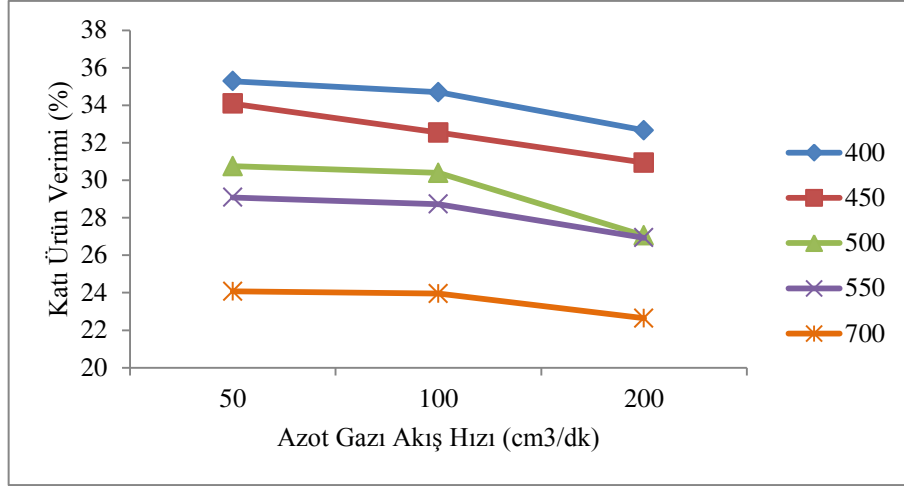


Şekil 9.6. 550°C piroliz sıcaklığında, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

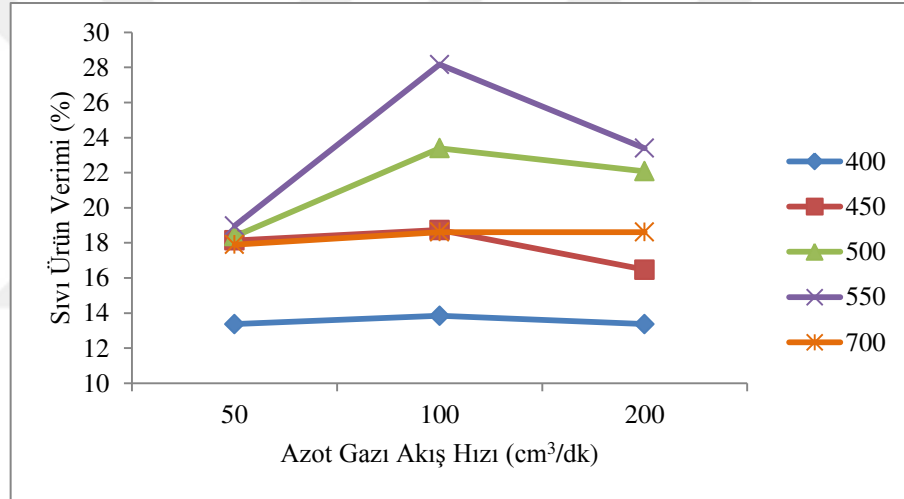
400,450,500,550,700°C piroliz sıcaklıkları için, farklı azot gazı akış hızlarının (50, 100, 200 cm³/dk) piroliz dönüşümüne etkisi Şekil 9.7'de, katı ürün verimine etkisi Şekil 9.8'de, sıvı ürün verimine etkisi Şekil 9.9'da ve gaz ürün verimine etkisi ise Şekil 9.10'da verilmiştir.



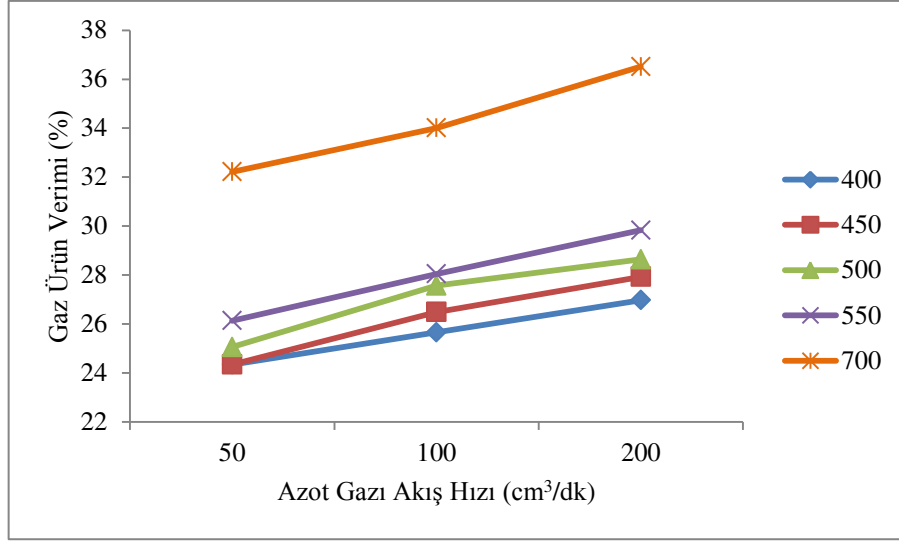
Şekil 9.7. Piroliz dönüşümünün farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi



Şekil 9.8. Katı ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi



Şekil 9.9. Sıvı ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi



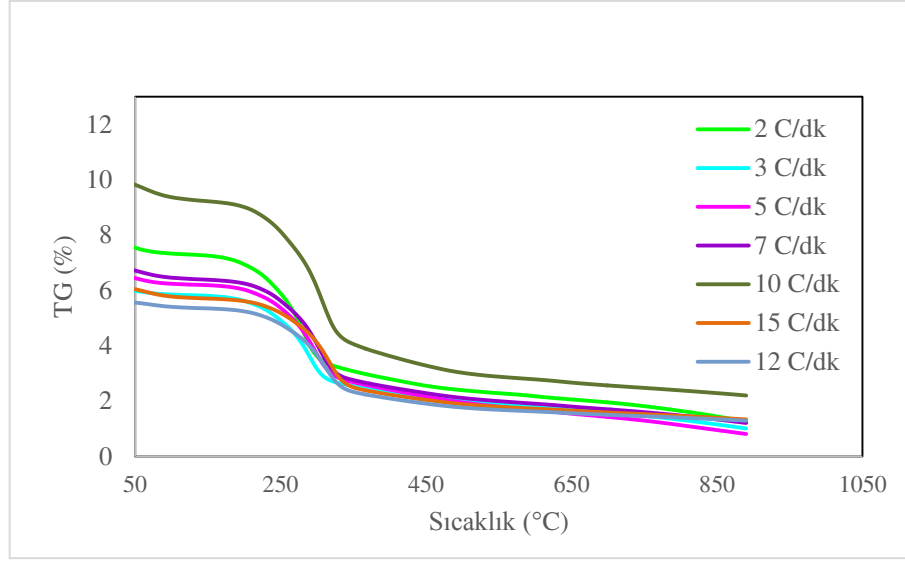
Şekil 9.10. Gaz ürün veriminin farklı piroliz sıcaklıklarında sürükleyici gaz akış hızı ile değişimi

Yapılan çalışmada, tablolar ve şekillerde de görüldüğü üzere, en yüksek sıvı ürün verimine 300°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığı ve 100cm³/dk akış hızındaki sürükleyici gaz ortamında ulaşılmıştır.

9.4. Hammaddenin Termogravimetrik Analizi

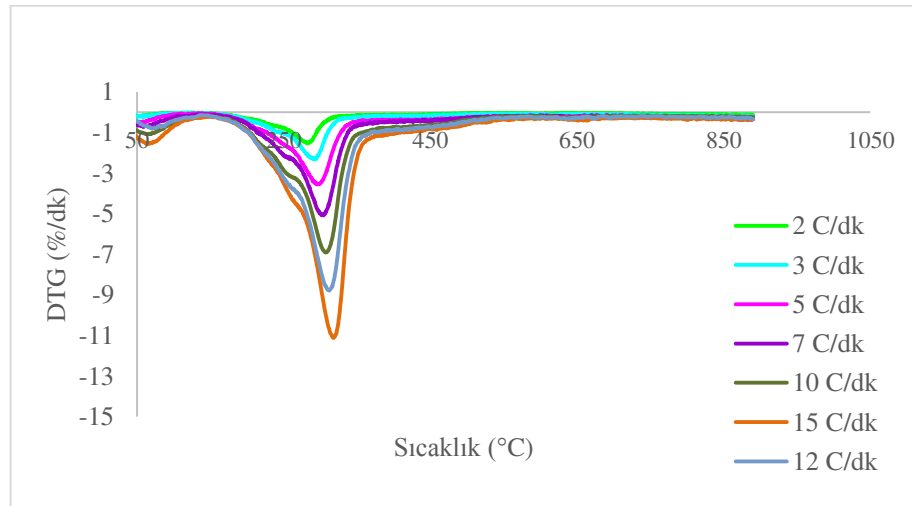
Öğütülmüş örneğin (5±10 mg) hassas terazi ile tartımı yapılmıştır ve cihaz krozesine konulmuştur. 40°C başlangıç sıcaklığından 900°C sıcaklığına kadar 50 ml/dk azot akış hızında, yedi farklı ısıtma hızında (2, 3, 5, 7, 10, 12, 15 °C/dk) ısıtılarak işlem gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TG ve DTG verilerinden hammaddelerin ısıl bozunum davranışları incelenmiş ve farklı hesaplama yöntemleri kullanılarak reaksiyonların aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Hammaddenin pirolitik ve ısıl davranışını incelemek amacıyla DTG ve TGA analizleri yapılmıştır. Şekil 9.11 ve Şekil 9.12’de *Solanum Melongena* sapının farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri, sıcaklığa bağlı olan haliyle görülmektedir. Hemiselüloz, lignin ve selülozdan oluşan biyokütlerde 80-120°C sıcaklık aralığında nemin uzaklaşmasından kaynaklı ağırlık kaybı yaşanmakta, 180-510°C aralığında ise gerçekleşen piroliz işlemi ile ilgili ikinci ağırlık kaybı yaşanıp hemiselüloz ile selülozun ısıl bozunması bu sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (Alkaşı, 2013; Pasangulapati, Ramachandriya, Kumar, Wilkins, Jones, & Huhnke, 2012).



Şekil 9.11. *Solanum Melongena* sapının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri

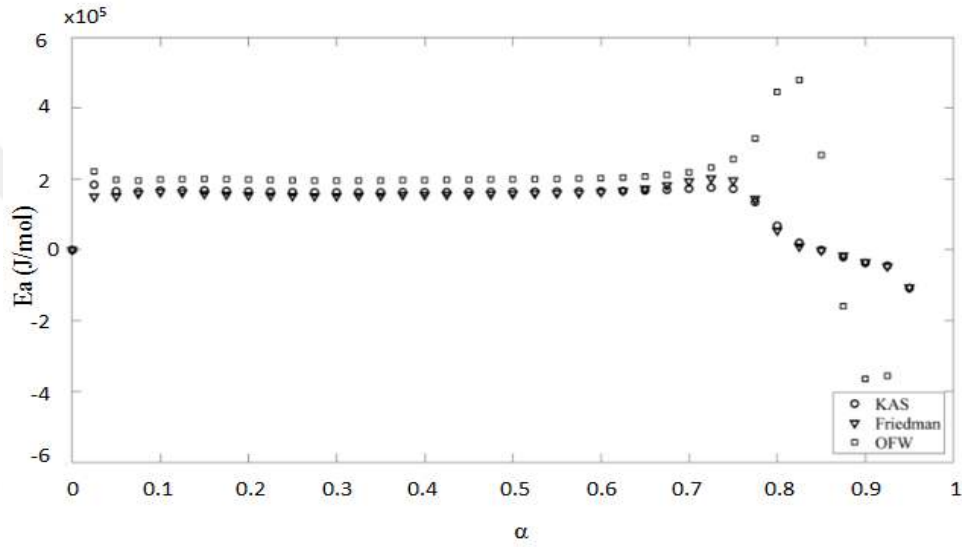
Piroliz reaksiyonu biyokütleye göre farklılık göstermesine rağmen genel olarak 180-220°C arasında başlar ve hızlı bir şekilde kütle kaybı gerçekleşir. Şekil 9.11 ve Şekil 9.12’de de görüldüğü gibi toplam uçucu maddeden kaynaklanan ağırlık kaybı yaklaşık %70 civarındadır. Ağırlık kayıplarının 600°C civarı sabitlenme sebebi, yapıdan uzaklaşacak başka bileşiğin kalmayıp, geriye sadece sabit karbon ve külün kalmış olmasındandır.



Şekil 9.12. *Solanum Melongena* sapının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri

Şekil 9.11 ve 9.12’de *Solanum Melongena* sapının farklı ısıtma hızlarındaki DTG ve TG eğrileri görülmektedir. Isıtma hızının yükselmesiyle hem maksimum pik sıcaklığı (T_m) hem de TG eğrisi yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. T_m 2, 3, 5, 7, 10, 12,

15°C/dk ısıtma hızları için sırasıyla 271, 280, 286, 291.5, 297, 304.5, 311.5 °C'dir. Dolayısıyla, Şekil 9.12'ye göre ısıtma hızı arttıkça karakteristik sıcaklıklar da artmıştır. Bu durum farklı ısıtma hızlarındaki ısı transferi etkisi ve geciken bozunmanın, ısı bozunma kinetiğini etkilemesi ile açıklanabilir (Açıkalın, 2011). Isıtma hızı arttıkça prosesin tamamlanma süresi azalmaktadır ve uçuculaşma prosesinin etkileşime girmeme isteği artarak maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık, yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır (Lapuerta, Hernandez, & Rodriguez, 2004).



Şekil 9.13. Dönüşüm kesrine (α) karşılık aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri

Şekil 9.13'de FR, KAS ve OFW modelleri için dönüşüm kesrine bağlı aktivasyon enerjisi değerleri görülmektedir. Şekil incelendiğinde, doğrular 0-0,75 dönüşüm aralığında birbirlerine paraleldirler ve bu dönüşüm aralığı için tek bir tepkime mekanizmasının olduğunu göstermektedir. Ancak, tüm dönüşüm aralıkları incelendiğinde, *Solanum Melongena* sapının piroliz tepkimesinin birden fazla tepkime mekanizması içerdiği söylenebilir (Liu, Yu, Xie, Li, Chen, & Li, 2010).

9.5. Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi

Bu bölümde, 300°C/dk ısıtma hızı, 550°C sıcaklığı ve 100cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızı olarak en uygun koşulda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürüne yapılan elementel analiz sonucu verilmiştir.

9.5.1. Piroliz katı ürününün elementel analiz ve ısıl değer sonucu

Piroliz katı ürününün elementel analiz sonucu, molar gösterimi ve ısıl değer sonucu Tablo 9.6'da görülmektedir.

Tablo 9.6. Piroliz katı ürününün elementel analiz sonucu, molar gösterimi ve ısıl değeri

Bileşen	% Ağırlık
C	53,97
H	2,59
N	1,66
* O	41,78
H/C	0,576
O/C	0,581
Molar gösterim	CH _{0,576} N _{0,026} O _{0,581}
Isıl değer (MJ/kg)	14,46

*Farktan

9.6. Piroliz Sıvı Ürününün İncelenmesi

Bu bölümde, 300°C/dk ısıtma hızı, 550°C sıcaklığı ve 100cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızı olarak en uygun koşulda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünler kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

9.6.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizi

Piroliz sıvı ürününün elementel analizi, molar gösterimi ve ısıl değeri Tablo 9.7'de verilmiştir.

Solanum Melongena sapı hammaddesinin H/C oranı 1,74 iken, sürükleyici gaz ortamında piroliz sonucu oluşan sıvı ürününün H/C oranı 1,26 bulunmuş olup, H/C oranı 1,2-2,1 arasında olan ham petrol ile büyük benzerlik göstermektedir. Ayrıca, hammaddenin ısıl değeri 12,47 MJ/kg iken, sürükleyici gaz ortamında piroliz sıvı ürününün ısıl değeri petrol fraksiyonları ile çok benzer olup sonucu 23,91 MJ/kg olarak bulunmuştur.

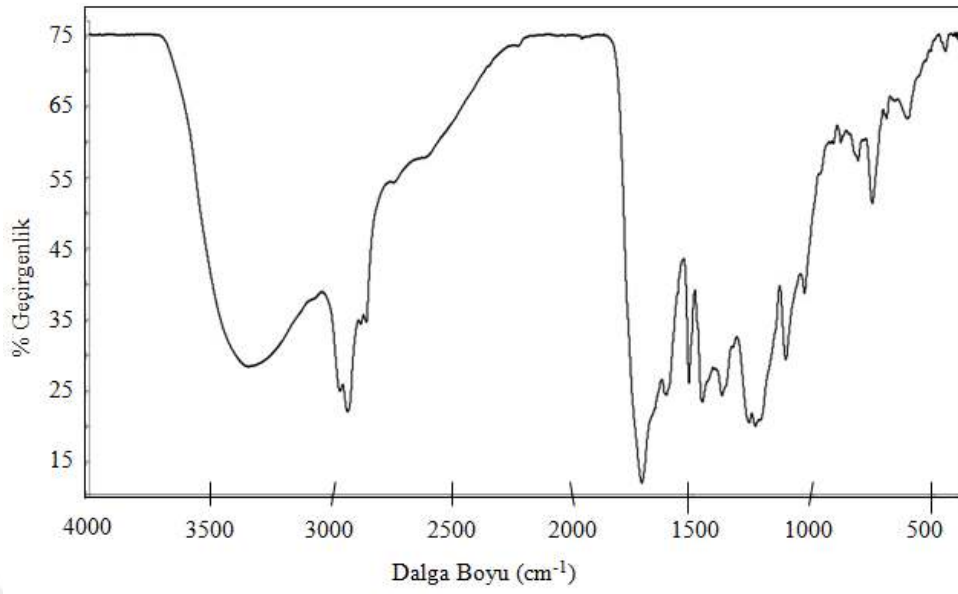
Tablo 9.7. *Piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonucu, molar gösterimi ve ısı değeri*

Bileşen	% Ağırlık
C	60.02
H	6.33
N	3.01
* O	30.64
H/C	1.265
O/C	0.383
Molar gösterim	$\text{CH}_{1.265}\text{N}_{0.043}\text{O}_{0.383}$
Isıl değer (MJ/kg)	23.91

*Farktan

9.6.2. Piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumu

Piroliz sıvı ürününün sürükleyici gaz ortamındaki FTIR spektrumu Şekil 9.14'de verilmiştir. Spektrumda en yoğun görülen absorpsiyon bantları, 3339,11, 2961,13, 2929,09, 2851,24, 1710,02, 1608,15, 1514,93, 1458,24, 1377,82, 1265,79, 1239,45, 1113,23, 1035,99 cm^{-1} 'dir. Buradaki 3200 ve 3400 cm^{-1} arasındaki O-H gerilim titreşim bantları, fenol ve alkollerin varlığını göstermektedir; 2800 ile 3000 cm^{-1} arasında gözlenen alifatik CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşimleri ve 1350 ile 1475 cm^{-1} dalga boyu arasındaki C-H deformasyon titreşimleri, alkanların varlığını desteklemektedir. 1650 ile 1750 cm^{-1} dalga boyu arasındaki C=O gerilim titreşimleri, keton veya aldehytlerin varlığını gösterir. 1575 ile 1675 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bantları, C=C temsil eden gerilme titreşimlerinin, alkenlerin ve aromatiklerin varlığından kaynaklandığını gösterir. Bunların dışında; 1230 ve 1275 cm^{-1} arasındaki eter gerilim titreşim bantlarını, 1110 ile 1160 cm^{-1} dalga boyu arasındaki ketonun karbonil bükülme titreşim bantlarını, 1034 ile 1089 cm^{-1} arasındaki ise C-H bükülme titreşim bantları varlığını gösterir. Ayrıca 700 ve 900 cm^{-1} arasında aromatik halkada birçok sübstituent ile ilgili bantlar görülmektedir.

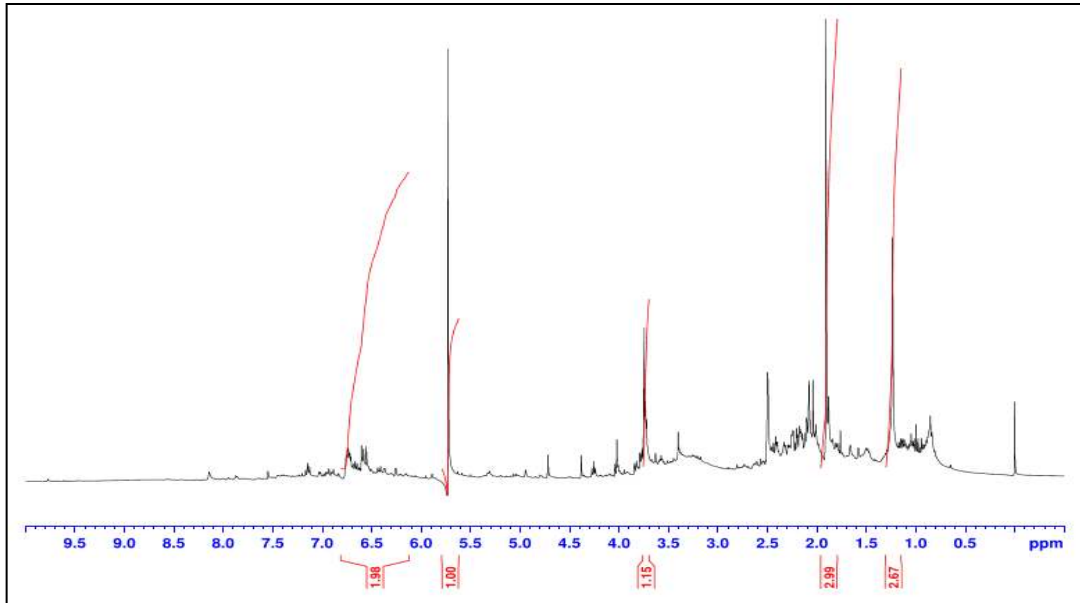


Şekil 9.14. Piroliz sıvı ürününün sürükleyici gaz ortamında FTIR spektumu

9.6.3. Piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektumu

Tarımsal atık *Solanum Melongena* sapının pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektumu Şekil 9.15'de verilmiştir.

^1H -NMR spektumundaki değişik hidrojen türlerinin % miktarları ve kimyasal kayma değerleri ise Tablo 9.8'de verilmiştir.



Şekil 9.15. Piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektumu

Tablo 9.8. Piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumundaki farklı hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Sıvı ürün (%)
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH_3 ve parafinik CH_3	1,0-0,5	3
Aromatik halkaya β konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	1,5-1,0	24
Naftenlere bağlı CH_2 ve CH	2,0-1,5	27
Aromatik halkaya α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	3,0-2,0	6
Toplam alifatikler	3,0-0,5	60
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	12
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	10
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	18

9.6.4. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Tarımsal atık *Solanum Melongena* sapının pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürününün, sütun kromatografisinde fraksiyonlanma işleminin sonuçları Tablo 9.9'da verilmiştir. Bu çalışmada piroliz sıvı ürünü, %55 n-pentanda çözünebilen bileşikler ve %45 asfalteneri içermektedir.

Tablo 9.9. Piroliz sıvı ürününe uygulanan sütun kromatografisi sonucu

Sıvı ürün	(%) Verim				
	Pentanda çözünenler	Pentanda çözünmeyenler	N-pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
	55	45	27	30	43

9.6.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Tablo 9.10'da *Solanum Melongena* sapı hammaddesinin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün, sütun kromatografisi metodu ile alt fraksiyonlarına ayrılmasıyla oluşan n-pentan, toluen ve metanol eluatlarının elementel analiz sonuçları ile molar gösterimleri görülmektedir. Bu çalışmada, n-pentan eluatının elementel analizindeki H/C oranı petrol ürünleri ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 9.10. *Solanum Melongena* sapının piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan, toluen ve metanol eluatlarının elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri

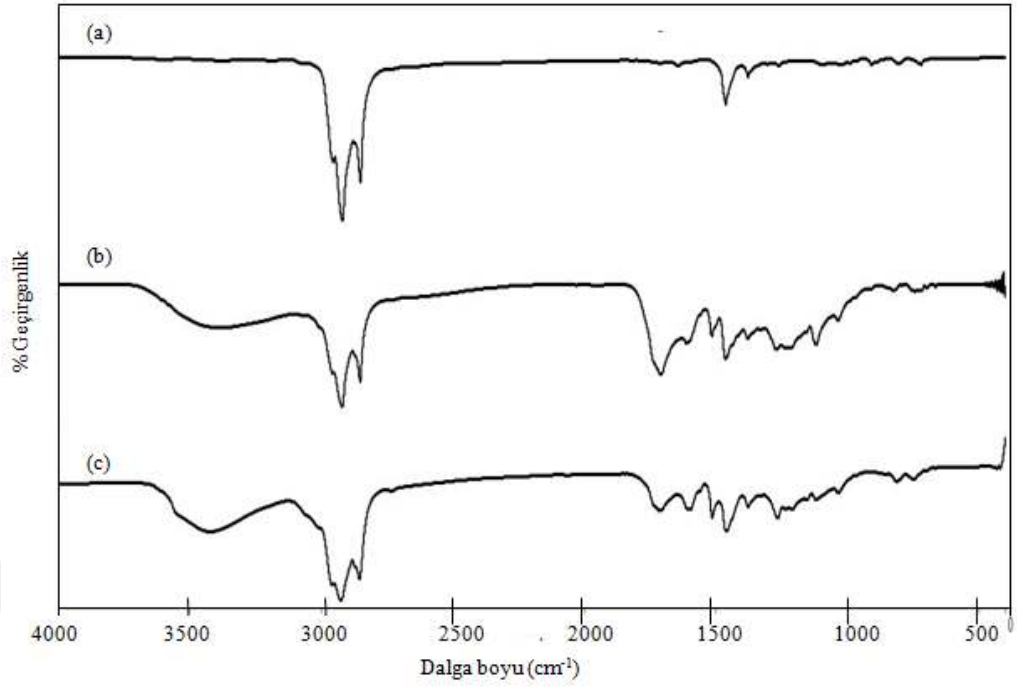
Bileşen	(%) Ağırlık		
	n-pentan	Toluen	Metanol
C	82,17	68,85	41,53
H	13,04	6,68	8,94
N	0,48	0,88	0,39
* O	4,31	23,59	49,14
H/C	1,904	1,164	2,583
O/C	0,039	0,257	0,887
Molar gösterim	$CH_{1,904}N_{0,005}O_{0,039}$	$CH_{1,164}N_{0,011}O_{0,257}$	$CH_{2,583}N_{0,008}O_{0,887}$
Isıl değer (MJ/kg)	45,84		

*Farktan

9.6.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Şekil 9.16'da *Solanum Melongena* sapının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün, sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmasıyla oluşan n-pentan, toluen ve metanol eluatlarının FTIR spektrumları görülmektedir.

Piroliz sıvı ürününde görülen hidroksil (OH) gruplarının, n-pentan eluatında önemli ölçüde azaldığı görülmekte ancak tamamen giderilememektedir ve bu durumu elementel analiz sonuçlarının da desteklediği görülmüştür.

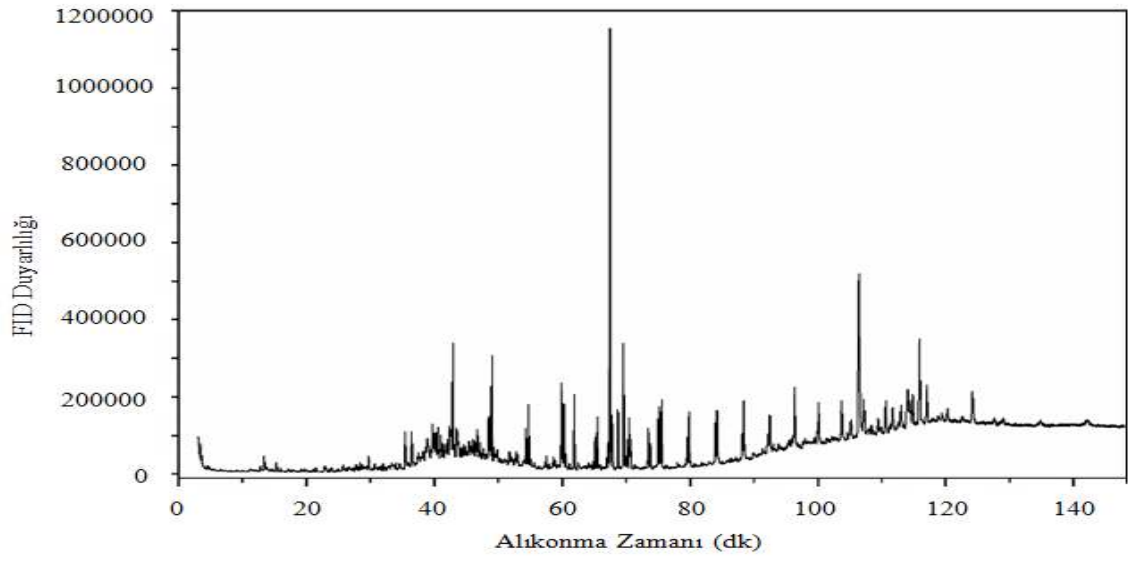


Şekil 9.16. *Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları (a) n-pentan, (b) toluen, (c) metanol*

9.6.4.3. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi/ kütle spektrofotometresi (GC/MS)

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan eluatının gaz kromatografisi/ kütle spektrofotometresi (GC/MS) Şekil 9.17'de görülmektedir.

Bu çalışmada, sütun kromatografisi n-pentan eluatının GC/MS sonuçlarında karbon dağılımının, C₉ ile C₂₈ arasında olduğu ve bunun da dizel yakıtlar ile büyük benzerlik gösterdiği görülmüştür.



Şekil 9.17. *Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi n-pentan eluatının GC/MS spektrumu*

10. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Sosyal ve ekonomik bakımdan kalkınabilmek için enerji temel girdilerdendir. Artmakta olan şehirleşme, teknolojik çalışmalar, nüfus ve sanayileşme ile birlikte enerjinin tüketimi giderek büyümektedir. Dünya üzerindeki enerji üretim teknolojileri, fosil kaynakları ile sağlanmaktadır. Bu kaynakların tükenmekte olması ve çevreye verdikleri zararlar insanları yeni enerji kaynaklarını araştırmaya yöneltmektedir.

Ülkemiz enerji ihtiyacını karşılama bakımından kendi kendine yeten bir konumda olmayıp, özellikle taşkömürü, petrol ve doğalgaz ithal etmekte ve dışa bağımlılık oranı %70'in üzerindedir. Bu da ülke ekonomisine büyük bir yük getirmektedir. Hâlbuki ülkemiz, coğrafi konumu itibarıyla yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları bakımından zengin bir potansiyele sahiptir. Özellikle tarım ile orman ürünleri bakımından çok zengin olan ülkemiz yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle açısından önemli miktarda hammadde kaynağına sahiptir. Ayrıca biyokütle enerjisi çevre dostu, güvenilir, tükenmeyen kaynak olduğundan piroliz sonucunda oluşan sıvı ürünün taşıtların içinde yakıt kaynağı amaçlı kullanılmasıyla öne çıkmaktadır. Özellikle hasat sonrasında değerlendirilmeyen tarla atıklarının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır.

Yapılan bu çalışmada; Solanaceae familyasına ait bitki olan, ekonomik bir değeri olmayan, ülkemizde bol miktarda yetişen ve hiçbir şekilde değerlendirilemeyen *Solanum Melongena* sapları alternatif enerji kaynağı olarak incelenmek üzere seçilmiştir. Piroliz yöntemi ile ham petrol eşdeğeri yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilen sıvı ürün elde edilmesi amaçlanmış ve biyokütle pirolizinde yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmesi için pirolize etken parametreler araştırılmıştır.

Solanum Melongena sapının uçucu madde, kül, sabit karbon ve nem gibi kısa analizleri yapılmış, hammaddenin selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif miktarları belirlenmiştir. Daha sonra, hammaddenin C, H, N ve O gibi temel bileşenleri ve ısı değeri hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmada 0,425-0,6mm parçacık boyutundaki *Solanum Melongena* sapına sabit yataklı boru reaktörde, bir sürükleyici gaz (N₂) atmosferinde piroliz işlemleri uygulanmıştır. 300°C/dk ısıtma hızında, 550°C sıcaklıkta, 100cm³/dk sürükleyici gaz akış hızı ortamında en yüksek sıvı ürün verimi olan %28,16 elde edilmiş ve piroliz dönüşümü %71,28 olarak belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda; piroliz dönüşüm veriminin, sürükleyici gaz akış hızının ya da sıcaklığın artması ile arttığı gözlenmiştir. Önemli piroliz parametrelerinden olan piroliz sıcaklığı arttıkça, sıvı ürün verimi artmış, 550°C sıcaklıkta en yüksek seviyeye ulaştıktan sonra azalma gözlenmiştir. 400°C’de düşük sıcaklık pirolizlerinde sıvı ürün veriminin %13 civarında kalması ve aynı zamanda sürükleyici gaz akış hızının artırılmasıyla sıvı ürün veriminde bir artış görülememesi, bu piroliz sıcaklığında henüz piroliz reaksiyonlarının tamamlanmadığını göstermektedir. Piroliz sıcaklığının 500-550°C’ye yükseltilmesi ile piroliz reaksiyonları tamamen gelişmekte ve sürükleyici gaz akış hızının oluşan buharları sıcak reaksiyon ortamından hızla uzaklaştırmasıyla kütle aktarım sınırlamaları ortadan kaldırılmakta ve ikincil reaksiyonların oluşumu minimuma indirilerek sıvı ürün veriminde yaklaşık %10'luk bir artış sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklık pirolizinde (700°C) ise sıvı ürün veriminin düşmesi bu sıcaklıkta düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin gaz fazına geçmesinden dolayı ikincil reaksiyonların oluşumuna neden olmasıyla açıklanabilir.

Seçilen hammaddeye, çeşitli ön analiz işlemleri uygulandıktan sonra termogravimetrik analiz yöntemiyle piroliz işlemi uygulanmış ve bunun sonucunda TG ve dTG eğrileri çizilmiştir. Eğriler incelendiğinde, ilk aşamada, 80-120°C sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık kaybının hammaddenin yapısında bulunan nemin uzaklaşması sonucunda meydana geldiği belirlenmiştir. Yapıda bulunan nemin uzaklaşmasından sonra, ikinci aşamada sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte, biyokütlelerin yapısında bulunan uçucu bileşikler uzaklaşmıştır. Piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği bu aşama, hammaddenin kütle kaybının en yüksek olduğu bölümdür. Kütle kaybı 180°C’de başlayıp 510°C’ye kadar devam etmektedir. 600°C civarında ağırlık kaybının sabitlenmesi ile yapıdan uzaklaşacak herhangi bir bileşiğin kalmayıp, geriye sadece kül ve sabit karbonun kaldığı görülmüştür. Ayrıca, ısıtma hızının artmasıyla birlikte hem TG eğrileri hem de maksimum pik sıcaklıkları (T_m) daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. Bunun nedeni ise ısıtma hızının artmasıyla birlikte bozunma sıcaklığına daha kısa sürede ulaşılması ve termal bozunma sürecindeki gecikmedir.

Elde edilen TG ve DTG verilerinden hammaddelerin ısıl bozunum davranışları incelendikten sonra farklı hesaplama yöntemleri kullanılarak reaksiyonların, Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose ve Ozawa-Flynn-Wall modelleri için dönüşüm kesrine bağlı aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 9.13 incelendiğinde, doğruların 0-0,75

dönüşüm aralığında birbirlerine paralel olduğu ve bu dönüşüm aralığı için tek bir tepkime mekanizmasına sahip olduğu görülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmada, piroliz deneylerinin sonunda, 300°C/dk ısıtma hızında, 550°C sıcaklığında ve 100cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızı ortamında oluşan sıvı ürünlerin elementel analizleri gerçekleştirilmiş, ısı değerleri belirlenmiş, ¹H-NMR ve FTIR spektrumları alınmıştır. Ardından sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmışlar ve bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, elementel analizleri yapılarak molar gösterimleri verilmiş, FTIR spektrumları alınmıştır. Ayrıca n-pentan eluatının gaz kromatografisi/kütle spektrofotometreleri alınmıştır.

Elementel analiz sonuçlarına göre, hammaddenin H/C oranı 1,74 iken, *Solanum Melongena* sapı piroliz sıvı ürününün H/C oranı sürükleyici gaz ortamında 1,26 bulunmuştur. H/C oranı 1,2-2,1 arasında olan ham petrol ile büyük benzerlik göstermektedir.

Hammaddenin ısı değeri 12,47 MJ/kg iken, piroliz sonucunda oluşan sıvı ürünün ısı değeri petrol fraksiyonları ile çok benzer olup sürükleyici gaz ortamı için 23,91 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Elde edilen piroliz sıvı ürününün ısı değerinin, hammaddenin ısı değerinin yaklaşık iki katı olduğu saptanmıştır.

Tarımsal atık *Solanum Melongena* sapının pirolizinden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin sürükleyici gaz ortamı için %55 n-pentanda çözünebilen bileşikler ve %45 asfaltleri içerdiği saptanmıştır. Pentanda çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucu alifatikler, aromatikler ve polar bileşikler olarak fraksiyonlara ayrılmıştır. Sürükleyici gaz ortamı için n-pentan eluatının verimi %27, toluen yani aromatik eluatının verimi %30, metanol eluatının verimi ise %43 olarak bulunmuştur. *Solanum Melongena* sapının bünyesinde bulunan azotun apolar fraksiyonda bulunmayıp polar ve aromatik fraksiyonda ve büyük ölçüde katı üründe yer alması da umut verici bir gelişmedir.

Sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmasından elde edilen n-pentan, toluen ve metanol eluatlarının elementel analizleri ve molar gösterimleri verilmiştir. N-pentan eluatının H/C oranı 1,90 bulunmuş olup, petrol ürünleri ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları incelendiğinde, sıvı üründe görülen OH gruplarının, n-pentan eluatında önemli miktarda azaldığı görülmüş fakat tamamen giderilememiştir. Bunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir.

¹H-NMR sonuçları ile sıvı ürünün % 0,6 değerinde toplam alifatik içerdiği belirlenmiştir.

Sıvı ürünün n-pentan eluatının gaz kromatografisi incelendiğinde alifatik fraksiyonların C₉-C₃₀ aralığında olduğu ve bunun da dizel yakıtlar ile büyük benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, *Solanum Melongena* sapının pirolizi sonucunda oluşan sıvı ürünün sentetik kimyasal hammadde ya da sıvı yakıt olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Tarım ülkesi olarak bilinen ülkemizin tarımsal atıklarının değerlendirilmesi önemlidir. Bu atıkların doğrudan yakılarak bertaraf edilmek ve çevreye zarar vermek yerine, basit ve kolay uygulanabilir olan piroliz yöntemi ile piroliz işleminden geçmiş ve elde edilen sıvı ürünün enerji sorununa alternatif olabileceği görülmüştür. Bu bulgulardan hareketle ülkenin enerji sorunu karşısında yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı biyokütle potansiyelinin değerlendirilmesi bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek sürdürülmesi gerektiği düşünülmektedir.

Tarımsal atık olan *Solanum Melongena* sapının biyokütle pirolizinde maliyetin belirlenmesi ve endüstriye uygulanabilmesi amacıyla daha sonraki çalışmalarda pilot ölçekte piroliz işlemleri tasarlanarak uygulanması gerekir. Ayrıca, sıvı ürün verimini arttıracak ve n-pentan eluatındaki oksijen miktarını sıfıra yaklaştıracak katalizör gibi piroliz parametreleri araştırılmalı ve literatürde yüksek dönüşümlere ulaşılan ultra veya flash piroliz gibi piroliz tekniklerinin uygulanması araştırılmalıdır. Çalışmaların endüstriyel değeri olmayan diğer bitkileri ve atıkları da kapsayacak şekilde genişletilmesi ve ekonomik proseslerin geliştirilmesi ile gelişmekte olan ülkelerde biyokütle kullanımı daha da artacaktır.

KAYNAKÇA

- Abnisa, F., Arami-Niya , A., Wan Daud, W. M., Sahu, J. N., & Noor, I. M. (2013). Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 76, 1073-1082.
- Acaroğlu, M. (2007). *Alternatif Enerji Kaynakları, Genişletilmiş 2. Baskı*. Ankara: Nobel Yayını Dağıtım.
- Açıkalın, K. (2011). Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 145-150.
- Adisak, P., James, O. T., & Bridgwater, A. V. (2010). Evaluation of catalytic pyrolysis of cassava rhizome by principal component analysis. *Fuel*, 89, 244-253.
- Ağaçbiçer, G. (2010). Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Türkiye Ekonomisine Katkısı ve Yapılan Swot Analizleri. *Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü*.
- Akgül, M. (2003). *Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*. Kayseri.
- Akkuş, H. B. (2009). Bazı Katıların Pirolyzi ve Ortak Pirolyzinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Akpınar, A., Kömürcü, M. İ., & Filiz, M. H. (2008). Türkiye'nin Enerji Kaynakları ve Çevre, Sürdürülebilir Kalkınma ve Temiz Enerji Kaynakları. *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*. İstanbul.
- Alayont, Ş. (2019). Biyokütleyle uygulanan ön işlemlerin piroliz ürünleri üzerine etkisi. *Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Alkaşı, D. (2013). Mısır Koçanının Pirolyz Davranışının İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Altunbaş, O. (2015). Pelemin Bitkisinin Pirolyzi. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

- Angın, D. (2005). Aspir (Charthamus Tinctorius L.) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi. *Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- ASTM D-1102-84. (1983). Standart test method for ash in wood. *In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts.*
- ASTM D1106-96. (2013). Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. *ASTM International.*
- ASTM D1107-96. (2013). Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood. *ASTM International.*
- ASTM E-897-82. (1983). Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3. *In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts.*
- Ataman, A. R. (2007). Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü .*
- Ayan, E. A. (2011). Üzüm Küspesinin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi. *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Aysu, T. (2011). Heracleum Persicum Bitkisi Saplarının Enerji Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Aysu, T. (2014). Yaban Çasıı Bitkisi (Ferula Orientalis L.) Saplarının Sıvılaştırılması, Pirolyzi ve Optimum Şartlarda Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu. *Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Aysu, T., & Küçük, M. (2014). Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy, 64, 1002-1025.*
- Azargohar, R., Jacobson, K. L., Powell , E. E., & Dalai, A. K. (2013). Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass. *Journal Analytical Applied Pyrolysis, 104, 330-40.*

- Basu, P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory*. USA: Academic Press is an imprint of Elsevier.
- Basu, P. (2013). *Biomass, Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory*. San Diego.
- Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- Bridgwater, A. V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*, 8, 21-49.
- Bridgwater, A. V., Toft, A. J., & Brammer, J. G. (2002). A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248.
- Bridgwater, T. (2006). Review Biomass for Energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1755-1768.
- Brown, N. J. (2009). Development Of A Lab-Scale Auger Reactor For Biomass Fast Pyrolysis And Process Optimization Using Response Surface Methodology. *MSc Thesis, Iowa State University*.
- Buğutekin, A. (2007). Atıklardan Biyogaz Üretiminin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Büker, G. (2006). Bazı Türk linyitlerinin ve polistirenle karışımlarının; termal parçalanma ve yanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Carlo, N. H., Geertjevan, H., & Pcfaaij, A. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28, 384-410.
- Ceylan, M. S. (2006). Linyit-düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) karışımlarının pirolizle değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve sonuçlara deney koşullarının etkisi. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

- Chen, M., Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Zhu, X., Min, F., et al. (2008). Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 145-150.
- Choi, H. S., Choi, Y. S., & Park, H. C. (2012). Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying. *Renewable Energy*, 42, 131-135.
- Corres, M. A., Zubitur, M., Cortazar, M., & Mugica, A. (2011). Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(hydroxyl ether of bisphenol-A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 407-416.
- Crocker, M. (2010). *Thermochemical Conversion Of Biomass To Liquid Fuels And Chemicals*. USA.
- Çemrek, Ş. (2011). Kayısı Çekirdeği Ve Kestane Kabuklarının Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Demirbas, A. (2008). Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy conversion and management*, 49, 2106-2116.
- Demirbaş, A. (2008). Importance of biomass energy sources for Turkey. *Energy Policy*, 36, 834-842.
- Demirbaş, A. (2010). *Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities*. London: Springer-Verlag London Limited.
- Dickerson, T., & Soria, J. (2013). Catalytic fast pyrolysis: A review. *Energies*, 6, 514-538.
- Dinçer, İ., & Acar, C. (2015). A Review on Clean Energy Solutions for Better Sustainability. *International Journal of Energy Research*, 39, 585-606.
- Doğaka. (2014). *Enerji Sektör Raporu*.
- Durak, H. (2016). Pyrolysis of Xanthium Strumarium in a Fixed Bed Reactor: Effects of Boron Catalysts and Pyrolysis Parameters on Product Yields and Character. *Journal of Analytica*, 38, 1400-1409.

- Edwards, D. (2015). Scaling up bioenergy technologies. *Chemical Engineering Progress*, 111, 58-61.
- Eken, S. (2007). Seyitömer linyiti ve çam kabuğunun ortak pirolizinden elde edilen katıların adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Ekici, D. (2011). Bitümlü formasyonlardan çevre dostu enerji elde edilmesinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Emir, Z. (2014). İncir Yaprağının Hızlı Pirolizi ve Ürün Verimini Etkileyen Faktörler. *Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Eroğlu, A. E., Polat, R., & Özbay, G. (2018). Pyrolysis of Goat Manure to Produce Bio-oil. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 22, 452-457.
- Ertaş, M. (2010). Bazı Artık Biyokütlelerin Yavaş Pirolizi Ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu. *Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Ertaş, M., & Alma, M. H. (2016). Evaluation of influence of two different catalysts on the pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38, 384-390.
- ETKB. (2016). *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ile Bağlı, ilgili ve ilişkili Kuruluşlarının Amaç ve Faaliyetleri Raporu.*
- ETKB. (2016). *Yenilenebilir Enerji Raporu.* Ankara.
- ETKB. (2019). <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Hidrolik> (Erişim tarihi: 15.04.2020) adresinden alınmıştır
- ETKB. (2019). <https://www.enerji.gov.tr/tr-tr/sayfalar/jeotermal> (Erişim tarihi: 15.04.2020) adresinden alınmıştır
- Fardin, J., de Barros, O., & Augusto, P. F. (2018). *Biomass: Some Basics and Biogas.* Brazil: Elsevier.

- Gao, W., Chen, K., Xiang, Z., Yang, F., Zeng, J., Li, J., et al. (2013). Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry. *R. Industrial Crops and Products*, 44, 152-157.
- Gerçel, H. F. (2006). Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse. *Bioresource Technology*, 85, 113-117.
- Gerçel, H. F. (2011). Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. By slow pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 92, 233-238.
- Goyal, H. B., Seal, D., & Saxseno, R. C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504-517.
- Gökçöl, C., Dursun, B., Alboyacı, B., & Sunan, E. (2009). Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey. *Energy Policy*, 37, 424-431.
- GTHB. (2016).
https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Uretici_Bilgi_Kosesi/Dokumanlar/patlican.pdf (Erişim tarihi: 19.10.2020) adresinden alınmıştır
- Gurevich Messina, L. I., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2015). Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, JAAP-3457.
- Gülsaç, İ. İ. (2009). Okyanuslardan Gelen Enerji, Dalga Enerjisi. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 58-61.
- IHA. (2018). *Hydropower Status Report*. USA.
- Iliopoulou, E. F., Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Delimitis, A., Lappas, A. A., & Triantafyllidis, K. S. (2012). Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 281-290.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakoi, E. V., Papazisi, K. M., Lappas, A. A., & 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.
- Iribarren, D., Peters, J. F., & Dufour, J. (2012). Life cycle assessment of transportation fuels from biomass pyrolysis. *Fuel*, 97, 812-21.
- Islam, M. N., Zailani, R., & Ani, F. N. (1999). Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterisation. *Renewable Energy*, 17, 73-84.
- Jankovic, B., & Smiciklas, I. (2011). The non-isothermal combustion process of hydrogen peroxide treated animal bones Kinetic analysis. *Thermochimica*, 521, 130-138.
- Jiang, Z., Liu, Z., Fei, B., Cai, Z., Yu, Y., & Liu, X. (2012). The pyrolysis characteristics of moso bamboo. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 48-52.
- Jones, S. B., Stevens, D. J., Kinchin, C., & Czernik, S. (2009). *Production of gasoline and diesel from biomass via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking: A design case*. Richland: Pacific Northwest National Laboratory.
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- Kaplan, B. G. (2019). Patlıcanda (*Solanum melongena* L.) Aşı Kombinasyonlarının Bazı Biyokimyasal Bileşikler Üzerine Etkisi. *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kapluhan, E. (2014). Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Dalga Enerjisinin Dünya'daki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu. *Uluslararası Avrasya Sosyal Bilimler Dergisi*, 5, 65-86.
- Kar, T. (2012). Kestane Kupulasının Hızlı Pirolizi Ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kar, T. (2018). Doğu Karadeniz Bölgesindeki Bazı Atık Biyokütle Karışımlarının Katalizörsüz ve Katalizörlü Pirolizi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu. *Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

- Kar, T., & Keleş, S. (2013). Fast pyrolysis of chestnut cupulae: yields and characterization of the bio-oil. *Energy Exploration and Exploitation*, 31, 847-858.
- Kara, B. (2012). Çay çalısı ve orman gülünün hızlı pirolizi. *Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Karaaslan, S. (2019). İşlenmiş deri atıklarının pirolizi ile biyoyakıt eldesi. *Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Karagöl, E. T., & Kavaz, İ. (2017). Dünyada ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji. *Analiz*, 5-32.
- Karaosmanoğlu, F. (2006). Türkiye Biyoyakıt Potansiyeli ve Son Gelişmeler. *Türkiye 10.Enerji Kongresi*, (s. 27-30). Ankara.
- Kaygusuz, K. (2004). Hydropower and the World’s Energy Future. *Energy Sources*, 26, 215-224.
- Keleş, S. (2009). Hızlı Piroliz Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Pirolizi Ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu. *Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Keskin, M. H. (2006). Stratejik açıdan Avrupa Birliği enerji politikası ve uluslararası güvenlik sistemine etkisi. *Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.*
- Khawam, A. (2011). Application of solid-state kinetics of desolvation. *Doktora Tezi, University of Iowa.*
- Kılıç, F. Ç. (2011). Türkiye’deki Yenilenebilir Enerjilerde Mevcut Durum ve Teşviklerindeki Son Gelişmeler. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 52, 103-115.
- Kılıç, F. Ç. (2015). Güneş enerjisi, Türkiye’deki son durumu ve üretim teknolojileri. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 56, 28-40.
- Kılıç, F. Ç., & Kılıç, M. K. (2013). Jeotermal Enerji ve Türkiye. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 54, 45-56.

- Kim, K. H., Eom, I. Y., Lee, S. M., Choi, D., Yeo, H., & Choi, J. W. (2011). Investigation of Physicochemical Properties of Bio-oils Produced From Yellow Poplar Wood (*Liriodendron tulipifera*) at Various Temperatures and Residence. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 2-9.
- Kıncay, O., Utlu, Z., Ağustos, H., Akbulut, U., & Açıkgöz, Ö. (2009). Yenilenebilir Enerji Kaynaklarında Birleşme Eğilimi. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 27, 60-68.
- Korkut, S., & Kocaefe, D. (2009). Isıl işlemin odun özellikleri üzerine etkisi. *Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi*, 5, 11-34.
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 3713-3729.
- Kumar, S., & Gupta, R. B. (2008). Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose in Subcritical and Supercritical Water in a Continuous Flow Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 9321-9329.
- Laird, D. A., Brown, R. C., Amonette, J. E., & Lehmann, J. (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3, 547-562.
- Lapuerta, M., Hernandez, J. J., & Rodriguez, J. (2004). Kinetics of devolatilization of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*, 27, 385-391.
- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X., & Yang, H. (2007). Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. *Energy and Fuels*, 21, 2398-2407.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., & Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-11.
- Lim, J. S. (2012). A review on utilization of biomass from rice industry as a source of renewable energy. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 16, 3084-3094.

- Liu, X., Yu, L., Xie, F., Li, M., Chen, L., & Li, X. (2010). Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios. *Starch*, 62, 139-146.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part II) conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83, 147-154.
- Melligan, F., Auccaise, R., Novotny, E. H., Hayes, M. H., & Kwapinski, W. (2011). Pressurised pyrolysis of Miscanthus using a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, 102, 3466-3470.
- Meng, X., Xu, C., Gao, J., & 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., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20, 848-889.
- Mythili, R., Venkatachalam, P., Subramanian, P., & Uma, D. (2013). Characterization of bioresidues for biooil production through pyrolysis. *Bioresource Technology*, 138, 71-78.
- Nag, A. (2008). *Biofuels Refining and Performance* (Cilt 23). New York: Mc Graw - Hill Companies.
- Namaalwa, J., Sankhayan, P. L., & Hofstad, O. (2007). A dynamic bio-economic model for analyzing deforestation and degradation: An application to woodlands in Uganda. *Forest Policy and Economics*, 9, 479-495.
- Ounas, A., Aboulkas, A., Bacaoui, A., & Yaacoubi, A. (2011). Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology*, 102, 11234-11238.
- Ölçüm, T. (2006). Biyodizel teknolojisi. *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Özay, Y., Ateş, H., & Taner, F. (2014). Biyokütle Dönüşüm Süreçleri. *ISEM 2014*. Adıyaman.

- Özbay, G. (2012). Odun ve odun esaslı kompozit malzeme talaşlarının termal ve katalitik piroliz yöntemi ile sıvılaştırılması. *Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Özfidan, M. (2019). Biyokütlenin Piroliz Reaktivitesinin Farklı Yöntemler Kullanılarak İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Özyurtkan, M. H. (2006). Melez Kavağın Karbonizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü.*
- Park, H. J., Jeon, J. K., Suh, D. J., Suh, Y. W., Heo, H. S., & Park, Y. K. (2011). Catalytic vapor cracking for improvement of bio-oil quality. *Catalysis surveys from Asia, 15*, 161-180.
- Park, Y., Yoo, M. L., Lee, H. W., Park, S. H., Jung, S., Park, S., et al. (2012). Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. *Renewable Energy, 42*, 125-130.
- Parlak, M. Ü. (2014). Isparta Güllü (Rosa Damascena Mill.) Budama Atıklarının Pirolizi. *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., & Huhnke, R. L. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology, 114*, 663-669.
- Pattiya, A., & Suttibak, S. (2012). Production of bio-oil via fast Pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 95*, 227-235.
- Pınar, H. (2018). Yamula Patlıcanı Solanum Molongena L ve Cırgalan Biberinin (Capsicum annum L.) Seleksiyonu, Saflaştırılması ve Karakterizasyonu. *Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Erciyes Üniversitesi.*

- Pranjali, D. M., Henkel, C., Abdollahi, K. K., Marculescu, C., & Boldor, D. (2016). A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor. *Energy Conversion and Management*, 117, 273-280.
- Qi, W. Y., Hu, C. W., Li, G. Y., Guo, L. H., Yang, Y., Luo, J., et al. (2006). Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite NaY. *Green chemistry*, 8, 183-190.
- Rabelo, S. C., Filho, R. M., & Costa, A. C. (2009). Lime Pretreatment of Sugarcane Bagasse for Bioethanol Production. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 153, 139-150.
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S., et al. (2008). Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 22, 4292-4300.
- Ren21. (2012). *Renewables 2012 Global Status Report*. Paris.
- Roy, P., & Dias, G. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 59-69.
- Sait, H. H., Hussain, A., Salema, A. A., & Ani, F. N. (2012). Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 118, 382-389.
- Salan, T., & Alma, M. H. (2014). Antep Fıstığı Atık Kabuklarının Enerji, Kimyasal Madde ve Biyomalzeme Üretiminde Değerlendirilmesinde Kullanılabilecek Termokimyasal Yöntemlere Genel Bir Bakış. *Yeşil Altın Antepfıstığı Zirvesi, Yeşil Altın Antepfıstığı Çalıştayı*. Gaziantep.
- Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 167-168.
- Selinn, N., Krohl, D. R., Marangoni, C., & Souza, O. (2016). Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor. *Renewable Energy*, 96, 55-64.

- Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis-A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081-1096.
- Sharma, A., Wang, S., Pareek, V., Yang, H., & Zhang, D. (2015). Multi-fluid reactive modeling of fluidized bed pyrolysis process. *Chemical Engineering Science*, 123, 311-21.
- Sims, R. (2003). *Bioenergy options for a cleaner environment*. London.
- Sinoplugil, H. (2017). Atık Emprenyeli Kâğıtların Pirolizi: Örnek Bir Çalışma. *Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Slopiecka, K., & Fantozzi, F. (2012). Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, 97, 491-497.
- Speight, J. G. (2008). *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance*. New York: McGraw-Hill Companies.
- Stöcker, M. (2008). Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 9200-9211.
- Şensöz, S., & Angın, D. (2008). Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresource Technology*, 99, 5492-5497.
- Şimşek, Y. E. (2006). C3 enerji bitkisi olan enginar (*cynara cardunculus* L.) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi. *Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Tiftik, B. E. (2006). Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- TMMOB. (2014). *Türkiye'nin Enerji Görünümü Raporu*. Ankara.
- TMMOB. (2018). *Türkiye'nin Enerji Görünümü Raporu*. Ankara.

TOB. (2019).

<https://www.tarimorman.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/BUGEM.pdf>

(Erişim tarihi: 16.04.2020) adresinden alınmıştır

TP. (2017). *2016 Yılı Ham Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu*.

TS 6812. (1989). Et Mamulleri-Nişasta Tayini (Referans Metot). *Türk Standartları Enstitüsü, 1.Baskı*.

Turan, A. Z. (2009). Linyit biyokütle karışımlarının oksijen ortamında yakılması. *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Utku, B. (2010). Bazı Türk linyitlerinin ve polivinil klorür (pvc) ile karışımlarının; azot ve hava varlığında termal parçalanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Üçgöl, İ., & Akgöl, G. (2010). Biyokütle Teknolojisi. *Yekarum Dergi, 1*, 3-11.

Üçgöl, İ., & Elibüyük, U. (2014). Tekstil Atıklarının Piroliz ile Değerlendirilmesi. *Teknik Bilimler Dergisi, 4*, 40-46.

Ünlü, F. (2008). Geçiş metali-fosfin komplekslerinin termal özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Velden, M. V., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., & Dewil, R. (2010). Fundamentals, Kinetics and Endothermicity of the Biomass Pyrolysis Reaction. *Renewable Energy, 35*, 232-242.

Vu Ly, H., Kim, S. S., Woo, H. C., Choi, J. H., Suh, D. J., & Kim, J. (2015). Fast pyrolysis of macroalga *Saccharina japonica* in a bubbling fluidizedbed reactor for bio-oil production. *Energy, 93*, 1436-1446.

Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J., & Yang, Z. (2007). Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78*, 438-444.

White, J. E., Catallo, W. J., & Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91*, 1-33.

- Williams, P. T., & Brindle, A. J. (2003). Aromatic chemicals from catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 143-164.
- Yalçinkaya, S. (2008). Poli(piról-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi. *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.
- Yang, Y., Li, T., Jin, S., Lin, Y., & Yang, H. (2011). Catalytic pyrolysis of tobacco rob: Kinetic study and fuel gas produced. *Bioresource Technology*, 102, 11027-11033.
- Yang, Z., Kumar, A., & Huhnke, R. L. (2015). Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 859-870.
- Yenigün, S. D. (2019). Patlıcan Yetiştiriciliğinde Damla Sulama Uygulamalarının Verim, Verim Parametreleri ve Topraktaki Tuz Dağılımına Etkileri. *Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Yılmaz, S. S. (2018). Türkiye’de ve Dünya’da Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Durumu. *Yüksek Lisans Tezi, Maltepe Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü*.
- Yoğurtçu, H. (2010). Bazı Ağaç Türlerine Ait Odunların Sıvılaştırılması ve Sıvı Ürünün Kompozisyonunun Belirlenmesi. *Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Yorulmaz, E. (2005). Schiff bazlarının termal yöntemlerle incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Yuan, T., Tahmasebi, A., & Yu, J. (2015). Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology*, 175, 333-341.
- Yücedağ, E. (2017). Lactuca Scariola bitkisi saplarının pirolizi, elde edilen sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü*.

- Yücel, Ö. (2016). Sabit yatakta katı yakıtların gazlaştırılması ve modellenmesi. *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Zhang, L., Xu, C., & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51, 969-982.
- Zhou, L., Luo, T., & Huang, Q. (2009). Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends. *Energy Conversion and Managements*, 50, 705-710.
- Zhou, L., Yang, H., Wu, H., Wang, M., & Cheng, D. (2013). Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. *Fuel Processing Technology*, 106, 385-391.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0003-0731-1955

Adı Soyadı : Merve ATIL

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 1992

E-Posta : atil.merve26@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2017-2020, Yüksek Lisans, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı.
- 2011-2016, Lisans, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- ATIL, M. ve GERÇEL, H. F. Fast pyrolysis of agricultural Eggplant stalk waste. *12th European Congress of Chemical Engineering*, Floransa, İtalya, Eylül 15-19, 2019.

Ödülleri:

- 2016, Bölüm üçüncüsü, Selçuk Üniversitesi-Mühendislik Mimarlık Fakültesi-Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya.