

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

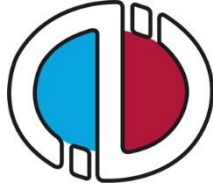
**TAŞ KÖMÜRÜ VE BİYOKÜTLENİN KATALİTİK
BİRLİKTE PİROLİZİ**

**Emir Ayberk GÜMÜLÜĞİL
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN**

BİLECİK, 2016

Ref.No: 10112888



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

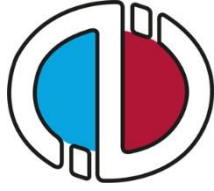
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**TAŞ KÖMÜRÜ VE BİYOKÜTLENİN KATALİTİK
BİRLİKTE PİROLİZİ**

**Emir Ayberk GÜMÜLÜĞİL
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN**

BİLECİK, 2016



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK SEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**CATALYTIC CO-PYROLYSIS OF ANTHRACITE AND
BIOMASS**

**Emir Ayberk GÜMÜLÜGİL
Master' s Thesis**

**Thesis Advisor
Assist. Prof. Dr. Eylem PEHLİVAN**

BILECIK, 2016



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS
JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 27.05.2016 tarih ve 27 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08.06.2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emir Ayberk GÜMÜLÖĞİT, "in "Taş kömürü ve büyükütlelerin katalitik birlikte pirolizi" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN

ÜYE : Doç. Dr. İlknur DEMİRAL

ÜYE : Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANI: Doç. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.../.../... tarih ve ... sayılı kararı.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans tez çalışmalarım esnasında sürekli yardımını gördüğüm, benimle yakından ilgilenip sürekli destek veren, değerli zamanlarını benim için ayıran, beni yönlendiren ve motive eden değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN'a,

Bilgi ve tecrübesiyle bana her zaman destekçi olan değerli hocam Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY 'a,

Çalışmalarımda ilgi ve yardımını gördüğüm Arş. Gör. Adife Şeyda YARGIÇ 'a

Analizlerimin yapılmasında emeği geçen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına,

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşım Doğancan SEYHAN'a

Her anımda yanımda olan tüm gücüyle bana destek çıkan nişanlım Gizem ÖZTURAN' a

Beni yetiştiren ve hayatımın her kademesinde bana destek olan değerli Aileme, teşekkürü bir borç bilirim.

Emir Ayberk GÜMÜLÜGİL

ÖZET

Bu çalışmada; taş kömürü (TK), çeşitli oranlarda nar posası (NR) ile karıştırılarak; (NR içeriği 10, 30, 50, 70, 90) elde edilen numuneler 550°C sıcaklıkta, azot akımı altında piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün, atık kok ve gaz verimleri tespit edilmiş ve taş kömürüne eklenen NR' nin ürün verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneyler 550°C sıcaklıkta, 100 cm³/dk sürükleyici azot akış gazı ortamında ve 200 °C/dk ısıtma hızında; katalizörlerin (klinoptiolit ve ZSM-5) ilavesi ile tekrarlanmış ve katalizörlerin ürün verimine etkisi incelenmiştir. İşlemler sonucunda elde edilen sıvı ürünler (katran) GC-MS, FT-IR, ¹H-NMR gibi spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle karakterize edilmiş ve deney şartlarının bu sıvıların içerdiği değerli kimyasalların oluşumuna etkisi belirlenmiştir. Sonuç olarak nar posası ve taş kömürünün birlikte pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün veriminde fark edilir sinerjik etki gözlenmiş ve bu etki, ortama eklenen katalizör ile daha da artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Taş kömürü, nar posası, katalitik birlikte piroliz, geliştirilmiş yakıt

ABSTRACT

In this study, hard coal, pomegranate pulp and various ratios of hard coal and pomegranate pulp [biomass content of mixture 10 %, 30 %, 50 %, 70 % and 90 %(w/w)] are subjected to pyrolysis under nitrogen stream at 550 °C temperature and yields of gas, tar and residual coke are determined and effects of on product yields is pomegranate pulp on examined at this temperature. Experiments are repeated with adding of catalyst (clinoptilolite and ZSM-5) at pyrolysis temperature of 550 °C, sweeping gas velocity of 100 cm³/min. and heating rate of 200°C/min. Effect of catalysts on hard coal/ pomegranate pulp product yield was investigated. Liquid products (tar) are characterized with spectroscopic and chromatographic methods such as GC-MS, FT-IR, ¹H-NMR and effect of pyrolysis conditions on the formation of valuable chemicals is examined. As a conclusion, noticeable synergic effect has been observed on liquid yield when pyrolysis of hard coal and pomegranate pulp together and this effect increased with the addition of catalyst.

Keywords: Hard coal, pomegranate pulp, catalytic co-pyrolysis, upgrading fuel

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI

TEŞEKKÜR

ÖZET.....i

ABSTRACT.....ii

İÇİNDEKİLERiii

ŞEKİLLER DİZİNİvi

ÇİZELGELER DİZİNİviii

1. GİRİŞ 1

2. ENERJİ..... 4

2.1.Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması 4

2.1.1.Birincil enerji kaynaklarının sınıflandırılması5

2.2.Dünyada Enerji..... 9

2.3.Türkiye’de Enerji 13

2.4.Enerji ve Çevre..... 17

3. BİYOKÜTLE 19

3.1.Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri..... 20

3.2.Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle Potansiyeli 21

3.3. Biyokütlenin Kaynağı Olarak Nar Çekirdeği..... 22

3.4. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı 24

3.4.1. Selüloz..... 25

3.4.2. Hemiselüloz..... 25

3.4.3. Lignin 25

3.4.4. Organik ekstraktifler 26

3.5. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri 26

3.5.1. Yanma	26
3.5.2. Gazlaştırma	27
3.5.3. Sıvılaştırma	27
3.5.4. Piroliz	27
3.6. Pirolizden Elde Edilen Ürünler	29
3.6.1. Katı ürün (Char)	29
3.6.2. Sıvı ürün	29
3.6.3. Gaz ürün	30
3.7. Pirolizi Etkileyen Parametreler	30
4. KÖMÜR	32
4.1. Taş Kömürü	32
4.2. Dünya ve Türkiye Taşkömürü	33
5. KATALİTİK PİROLİZ	35
5.1. Hidrojenle Zenginleştirme	35
5.2. Zeolit Katalizör Kullanımı	35
5.2.1. Zeolit katalizörler	36
6. DENEYSEL YÖNTEMLER	39
6.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler	39
6.2. Piroliz Deneyleri	40
6.2.1. Piroliz sıvı ürünleri karakterizasyonu	41
7. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	42
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	48
8.1. Hammaddelerin Özellikleri	48
8.2. Hammaddelerin Termogravimetrik Analiz Sonuçları	50
8.3. Piroliz Deneyleri	52

8.3.1. Taş kömürü piroliz sonuçları	52
8.3.2. Taş kömürü ve nar posasının birlikte piroliz sonuçları	55
8.4. Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu	61
8.4.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları	61
8.4.2. Sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları	62
8.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi sonuçları	64
8.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR sonuçları	65
8.4.5. Sıvı ürünlerin ve n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları	71
9. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	82
Ek-1. Sıvı ürünün GC-MS sonuçları (NR).	90
Ek-2. Taş Kömürü sıvı ürünü GC-MS sonuçları.	91
Ek-3. Birlikte piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NR70).	94
Ek-4. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NTDZ).	98
Ek-5. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NTZM).	101
ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Dünya petrol üretimi ve tüketimi.....	11
Şekil 2.2. Dünya doğalgaz üretimi ve tüketimi.....	12
Şekil 2.3. Dünya’da nükleer enerjiden elektrik üretimi.....	13
Şekil 3.1. Biyokütlenin temel bileşenleri.....	20
Şekil 3.2. Nar meyvesi.....	22
Şekil 3.3. Van Krevlen diyagramı.....	26
Şekil 3.4. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler.....	28
Şekil 3.5. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyoyakıtın görüntüsü.....	30
Şekil 4.1. Kömürün muhtemel yapı modeli.....	33
Şekil 6.1. Sabit yataklı boru reaktör.....	40
Şekil 8.1. Nar posasının TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	51
Şekil 8.2. Taş kömürünün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	51
Şekil 8.1. Taş Kömürünün düşük ısıtma hızında yapılan piroliz deney sonuçları.....	54
Şekil 8.2. Taş Kömürünün yüksek ısıtma hızında yapılan piroliz deney sonuçları.....	54
Şekil 8.3. Taş Kömürünün yüksek ısıtma hızında yapılan piroliz deney sonuçları.....	55
Şekil 8.5. Klinoptiolit katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.....	58
Şekil 8.6. ZSM-5 katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.....	58
Şekil 8.7. ZSM-5 katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.....	60
Şekil 8.8. Klinoptiolit katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.....	61
Şekil 8.9. Taş kömürünün katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu (TK).....	63
Şekil 8.10. Birlikte piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumu (NR70).....	62
Şekil 8.11. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumu (NTDZ).....	63
Şekil 8.12. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumu (NTZM).....	63
Şekil 8.13. Katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürün (TK) ve fraksiyonlarının FT-IR analizi.....	66
Şekil 8.14. Birlikte piroliz sıvı ürününün (NR70) FT-IR analizi.....	66
Şekil 8.15. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün FT-IR analizi (NTDZ).....	66
Şekil 8.16. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün (NTZM) FT-IR analiz.....	67

Şekil 8.17. Nar posası sıvı ürünü GC-MS sonuçları.....	71
Şekil 8.18. Taş Kömürü sıvı ürünü GC-MS sonuçları.....	71
Şekil 8.19. Birlikte piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları	71
Şekil 8.20. Birlikte katalitik piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NTDZ).....	72
Şekil 8.21. Birlikte katalitik piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NTZM)	72
Şekil 8.22. Sıvı ürünün-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NR).....	73
Şekil 8.23. Sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (TK)	73
Şekil 8.24. Sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NR70).....	73



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması.	4
Çizelge 2.2. Dünya enerji tüketimi	10
Çizelge 2.3. Dünya, OECD ve ülkelerin 2011, 2020 ve 2035 yıllarındaki birincil enerjileri.....	10
Çizelge 2.4. Dünya birincil enerji arzı ve 2035 yılı talep senaryoları içinde kaynakların miktarı ve payı.....	24
Çizelge 2.5. Dünya yenilenebilir enerji tüketimi	12
Çizelge 2.6. Türkiye'nin 2000-2030 yılları arasındaki birincil enerji üretimi.....	14
Çizelge 2.7. Türkiye'nin 2000-2030 yılları arasındaki birincil enerji tüketimi.....	14
Çizelge 2.8. Yıllara göre Türkiye de yenilenebilir enerji üretimi.....	15
Çizelge 3.1. Nar çekirdeğinin kimyasal bileşimi	23
Çizelge 3.2. Türkiye'de 2010 yılı meyve üretimi ve potansiyel posa miktarı.....	24
Çizelge 3.3. Nar bileşenlerinin içeriği	24
Çizelge 6.1. Hammadde ve bileşenlerine uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler	39
Çizelge 6.2. Hammaddelere uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar	40
Çizelge 6.3. Sıvı ürünlere uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar.....	41
Çizelge 8.1. Nar Posasının Analiz Sonuçları	49
Çizelge 8.2. Taş Kömürünün Analiz Sonuçları	50
Çizelge 8.3. Taş kömürünün farklı sıcaklıklarda 10°C/dak. daki pirolizi	53
Çizelge 8.4. Taş kömürünün farklı sıcaklıklarda 100 °C/dak. daki pirolizi	53
Çizelge 8.5. Taş kömürünün farklı sıcaklıklarda 200 °C/dak. daki hızlı pirolizi	54
Çizelge 8.6. Nar posası ve taş kömürü karıştırma oranlarının piroliz ürünleri.....	56
üzerine etkisi	56
Çizelge 8.7. Klinoptiolit katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi	57
Çizelge 8.8. ZSM-5 katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi	58
Çizelge 8.9. Farklı NR/TK oranlarında katalitik birlikte piroliz	59
Çizelge 8.10. Farklı NR/TK oranlarında katalitik birlikte piroliz	60
Çizelge 8.11. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri.....	62

Çizelge 8.12. Piroliz sıvı ürünlerinin ^1H -NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	64
Çizelge 8.13. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları	65
Çizelge 8.14. Taş Kömürü sıvı ürünü ve fraksiyonlarının FT-IR sonuçları	67
Çizelge 8.15. Birlikte piroliz sıvı ürünü ve fraksiyonlarının FT-IR sonuçları (NR70) ..	69
Çizelge 8.16. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürünü ve fraksiyonlarının FT-IR sonuçları (NTDZ)	69
Çizelge 8.17. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürünü ve fraksiyonlarının FT-IR sonuçları (NTZM).....	71
Çizelge 8.18. n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NR).....	74
Çizelge 8.19. Taş kömürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (TK).....	75
Çizelge 8.20. Birlikte piroliz sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NRTK)	75
Çizelge 8.21. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NTDE).....	76
Çizelge 8.22. Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NTZE)	77

1.GİRİŞ

Enerji, dünyadaki gelişmenin büyük hedeflerine anahtar olmuş ve olmaya devam etmektedir. Enerji tüketiminin hızla arttığı ve bu alandaki tüketimin yüksek boyutlara ulaştığı günümüzde, insanın alışageldiği enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte tükeneyeceği gerçeğini, bilimsel bulgular ortaya koymaktadır. Hızlı nüfus artışı, hızlı kentleşme ve ekonomik büyüme, rahat ve konforlu yaşama isteği ve coğrafik konumundan kaynaklı ülkemiz son 20 yılda dünyanın en hızlı büyüyen pazarlarından biri haline gelmiştir. Bu da, ülkemizin enerji ihtiyacını günden güne arttırmaktadır (Demirbaş, 2001).

Günümüzde, ülkelerin gelişmişlik düzeyini; enerjisini yeterli, ekonomik, zamanında, güvenilir ve temiz olarak sunması belirlemektedir. Dünyada sanayileşme ve kentleşmeden kaynaklanan enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık % 1,6 oranında artmaktadır. Dünya enerji talebinin % 90'nı fosil yakıtlardan karşılanmakta; bu kaynakların sınırlı ve belirli coğrafyalara bağlı olması ülkeleri enerji sıkıntısına sokmaktadır. Avrupa Yenilenebilir Enerji Konseyi'nin yapmış olduğu çalışmalara dayanarak, küresel enerji ihtiyacının yaklaşık yarısı 2040 itibariyle yenilenebilirler den karşılanacaktır. 2040 yılı tahminine göre toplam yenilenebilir enerji kaynaklarının ise yaklaşık % 50'si biyokütle kaynaklarından olacaktır (Demirbaş, 2001).

Çevreyi olumsuz etkilemeyen yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler göz önünde bulundurulduğunda uygulama alanı en geniş olan biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, çevre korumasına katkısı, sosyoekonomik gelişme sağlaması, elektrik üretimi, kimyasal madde ve taşıtlar için yakıt elde etmesi nedeniyle stratejik bir kaynak sayılmaktadır. Biyokütle genellikle doğrudan yakılarak ısı enerjisine çevrilmektedir. Ancak günümüzde gelişmiş ülkeler modern teknolojiler ile biyokütleyi, sadece ısı enerjisine dönüştürmede değil, aynı zamanda biyoyakıt ve faydalı kimyasalların üretimi içinde tercih etmektedir. Isıl üretim ile elde edilen birincil ürünler genellikle hammaddeden daha çok kullanım alanına sahiptirler. Bu birincil ürünlerden daha sonra hidrokarbon yakıtlar, güç, kimyasal maddeler gibi ikincil ürünler elde edilebilir (Hall, 1999).

Dünyanın en önemli enerji kaynakları karbon bazlı yakıtlardır. Bunlardan petrol ve doğalgaz rezervleri yerkabuğunun belirli coğrafi bölgelerinde yoğunlaştığı halde, yaklaşık 50 farklı ülkede çıkarılmakta olan kömür ise çok yaygın bir dağılım göstermektedir. Kömürün dünyadaki toplam rezervi 826 milyar tondur. Petrol, doğalgaz gibi enerji kaynaklarının hızla azalması başta kömürden geleceğin potansiyel enerji ve kimyasal hammadde kaynakları olarak yararlanmayı yeniden gündeme getirmiştir (Özbayoğlu, 2010).

Türkiye'deki kömür rezervleri dikkate alındığında bu doğal kaynağın ülkemiz ekonomisi için önemli bir değere sahip olduğu kolayca görülebilir. Ancak; bu kaynağın yakılarak değerlendirilebilmesi çevre kirliliği açısından uygun bulunmamaktadır. Günümüzde çevreye uyumlu ve sıfır emisyon hedefli temiz kömür teknolojileri, dünyanın birçok ülkesinde hızla geliştirilmekte ve birim maliyetler düşürülmekte ve CO₂, NO, SO_x emisyonları azaltılmaktadır. Kömürün sıvılaştırılması ve gazlaştırılması yoluyla temiz yakıt üretimi de temiz kömür teknolojileri kapsamındadır.

Bu doğrultudan yola çıkarak kömürün değerlendirilmesinde piroliz yöntemi kullanılabilir. Piroliz işlemi kömürün inert ortamda ısı parçalanmaya uğratılarak sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülme işlemi olarak tanımlanabilir.

Piroliz, biyokütleden sıvı, katı ve gaz yakıt üretimi için kolaylıkla uygulanabilen bir termokimyasal yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen sıvı ürün, oldukça karmaşık organik bileşikler ve bir miktarda su içermekte olup; ayrıca aşırı viskoz, düşük ısı değeri, korozyon ve kararsızdır. Bu nedenle taşıtlarda kullanılabilmesi için bu pirolitik sıvının iyileştirilmesi gerekmektedir (Acaroğlu ve ark., 2008). Katalitik piroliz yöntemi ile pirolitik sıvılar gerek benzin gerekse dizel yakıt olarak kullanılabilir hale getirilebilirler.

Son yıllarda, direkt kullanımları hava kirliliği açısından sorun olarak görülen fosil kaynakların, çeşitli yakıtlarla birlikte pirolizi (birlikte piroliz) ile pirolizde elde edilen sıvı ürün veriminin artırılması çalışmaları giderek önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, ülkemizde, ülkemizde önemli bir fosil kaynak durumunda olan Zonguldak taş kömürünün, tarımsal biyokütle kaynağı olan nar posası ile birlikte pirolizi gerçekleştirilerek, taş kömürünün etkin ve verimli kullanımının sağlanması ve gerekse tarımsal ürün olan nar posasının yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada çalışmada, Zonguldak taş kömürü (TK) ve nar posası

karışımları piroliz işlemine tabi tutulmuş ele geçen gaz, sıvı (katran), su ve artık kok verimleri tayin edilmiştir. Deneyler katalizörler (klinoptiolit ve ZSM-5) ile de yapılmış ve böylece verimler üzerine; deney şartlarının ve katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Deneylerde ele geçen sıvı ürünlerin çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle (GC-MS, elementel analiz, FT-IR, ^1H -NMR) yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.



2. ENERJİ

Enerji, toplumsal ve ekonomik gelişmenin en temel unsuru ve modern yaşamın sürekliliği için vazgeçilmez bir etki olup, her geçen gün yaşamımızdaki önemi artmaktadır. Enerji ve enerji kaynaklarına sahip olma ihtiyacı, Sanayi Devrimi itibariyle uluslararası güç dengesini belirleyen en önemli parametrelerden biri haline gelmiş ve bu dönem itibariyle devletlerarası ilişkilerdeki etkisini artırarak devam ettirmiştir (Doğaka, 2014).

2.1.Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması

Enerji kaynakları özelliklerinin değiştirilip değiştirilmemesi açısından ‘birincil’ ve ‘ikincil’ enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır ve enerjinin herhangi bir değişim veya dönüşüme uğramamış biçimi ‘birincil enerji’ olarak adlandırılmaktadır. Uluslararası literatürde, birincil enerji kaynakları olarak; kömür, linyit gibi katı yakıtlar, petrol ve petrol ürünleri, doğalgaz, hidrolik enerji, nükleer enerji ve güneş, jeotermal, rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynakları olarak yer almıştır. Birincil enerjinin dönüştürülmesi sonucu elde edilen enerji çeşidi ‘ikincil enerji’ olarak adlandırılır ve ikincil enerjinin en önemli ve en çok kullanılan türü elektrik enerjisidir. Dünyadaki enerjilerin odağı güneş enerjisi olup, özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğu enerjisini güneşten doğrudan veya dolaylı olarak almakta ve dolayısıyla bu kaynaklar sürekli olarak yenilendiklerinden tükenmezler. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması Çizelge 2.1’ de ayrıntılı olarak yer almaktadır (Keskin, 2006).

Çizelge 2.1.Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Keskin, 2006).

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

2.1.1.Birincil enerji kaynaklarının sınıflandırılması

Birincil enerji kaynakları, fosil kaynaklar (petrol, kömür ve doğalgaz), yenilenebilir kaynaklar (güneş, rüzgâr, jeotermal, hidrolik, biyokütle ve dalga enerjisi), nükleer kaynaklar (uranyum, toryum) olarak tanımlanır.

Fosil enerji kaynakları, doğadaki hammaddesi tüketildiği zaman yeniden oluşamayan enerji kaynaklarıdır. Dünyada katı, sıvı veya gaz halinde bulunan fosil yakıtların, bünyesinde bulundurduğu enerjinin yakılarak; elektrik, ısı veya yakıt enerjisine dönüştürülmesiyle elde edilen enerjiye fosil kaynaklı enerji denilmektedir. Fosil enerji kaynaklarının başlıcaları; kömür, petrol ve doğal gaz gibi temel kaynaklardır (Alemdaroğlu, 2007).

Fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri sonucu bütün canlılar az veya çok zarar görmekte ve çevre dengesi bozulmaktadır. Kömürün yakılmasıyla insan sağlığını yakından ilgilendiren karbondioksit (CO_2) hava kirliliği yaratırken, kükürt dioksit (SO_2) ve azot dioksit (NO_2) gibi gazlar da asit yağmurlarına ve küresel ısınmaya yol açmaktadır. Dünya 1998 yılında kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklanan karbondioksit emisyonu 187,5 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

Fosil enerji kaynakları çevreye zararlı olmasına rağmen, yüksek verimleri nedeniyle dünya genelinde en çok tercih edilen enerji kaynaklarıdır. Bugün için dünya enerji gereksiniminin yaklaşık % 84'ü fosil kaynaklardan karşılanmaktadır (Ateşok, 2003).

Petrol, tüm Dünya'da, birincil enerji kaynakları arasında ilk sırada yer alan fosil yakıtlardan petrolün, stratejik konumunu uzun yıllar sürdürmesi beklenmektedir. Petrolün kullanılmaya başlanması dünyada yeni gelişmeleri beraberinde getirmiş ve petrol XX. yy' da uluslararası politikanın temel unsurlarından biri haline gelmiştir (Akbulut, 2001).

Kömür, çoğunlukla karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan az miktarda kükürt ve azot içeren, kimyasal ve fiziksel olarak farklı yapıya sahip maden ve kayadır İlk kullanımı binlerce yıl öncesine kadar uzanan kömür, sanayileşmenin ortaya çıktığı koşullar içinde değerlendirildiğinde, 1300'lü yıllardan itibaren enerji kaynağı olarak

yaygınlaşmaya başlamıştır. Dünyanın kömür rezervi diğer enerji kaynakları rezervlerine oranla daha yüksek miktarda bulunmaktadır.

2012 yılbaşı itibarıyla toplamı 891 milyar ton olan Dünya kömür rezervlerinin; 403 milyar ton ile % 45'i antrasit ve taşkömüründen, 287 milyar ton ile % 32'si alt bitümlü kömürler ve 201 milyar ton ile % 23'ü ise linyitlerden oluşmaktadır. 2012 Dünya kömür rezervleri üretimlere rağmen, 2009 yılına göre yaklaşık % 3 artmıştır (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2014).

Doğalgaz, fosil enerji kaynakları arasında sayılan doğalgaz, yanıcı gaz olma özelliğine sahip bir çeşit petrol türevidir. Petrolü oluşturan bileşenler doğalgaz oluşumunu da sağlarlar.

Yenilenebilir kaynaklar, üzerinde ortak bir terminolojinin oluşmadığı, aslında yeryüzünde hep var olan enerji kaynaklarını “yenilenebilir” olarak ifade etmek için, aşağıdaki öğelerin mevcut olması gerekmektedir:

- Kaynak, doğal ortamda sürdürülebilir veya tekrarlanabilir olmalı,
- Kaynakta, birim zamanda üretilen enerji, birim zamanda kaynaktan çekilen enerjiye eşit olmalı,
- Enerjinin kaynağı; Güneş, Dünya'nın dönüşü ve yer çekimi olmalıdır (Onbaşıoğlu, 2005).

Güneş, yeryüzündeki canlı hayatının temel kaynağı olduğu gibi, bütün enerji türleri doğrudan ve dolaylı olarak güneş enerjisine bağlı olarak meydana gelmiştir. Günümüzde bilinen organik veya inorganik bütün enerji kaynaklarının kökeni güneş enerjisine dayanmaktadır. Güneşin ısıtım enerjisi, yer ve atmosfer sistemindeki fiziksel oluşumları etkileyen başlıca enerji kaynağıdır. Dünya'daki madde ve enerji akışları güneş enerjisi sayesinde mümkün olabilmektedir. Rüzgâr, deniz dalgası, okyanusta sıcaklık farkı ve biyokütle enerjileri, güneş enerjisini değişim geçirmiş biçimleridir. Güneş enerjisini mekanik ve elektrik enerjisine uygun bir verimlilik oranıyla çevirmek mümkündür. Bu yüzden güneş enerjisi, ev kullanımı için sıcak su sağlanması, mekân ısıtma ve soğutma, endüstride işlem ısısının sağlanmasından başka, tarımda sulama, kurutma ve pişirme de kullanılabilir.

Hidroelektrik güç, halen elektrik enerjisi üretmedeki en etkili kaynaktır. Akan suyun gücü önce hidrolik türbinlerle mekanik enerjiye, sonra da jeneratörlerle elektrik

enerjisine dönüştürülmektedir. Elde edilecek güç, net düşüş yüksekliği ile akım debisinin çarpımına bağlıdır. Modern türbinlerle mevcut enerjinin % 90'ına kadar olan kısmı elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu oran, en iyi fosil yakıt tesislerinde % 50'ler düzeyindedir (Yüksek, Kaygusuz, 2005). Tüm dünyada önemli bir enerji olan hidroelektrik enerjinin öneminin, özellikle gelişmekte olan ülkelerde daha da artacağı tahmin edilmektedir. Her ne kadar büyük baraj yatırımları bazı riskleri taşıyorsa da küçük hidroelektrik projeleri konusunda tüm dünyada tüketilmemiş önemli bir potansiyel mevcuttur.

Rüzgâr, yeryüzündeki hayatın temel kaynağı ve dayanağı güneş olduğu gibi, rüzgârların varlığının nedeni de güneştir. Yeryüzüne gelen güneş enerjisinin yaklaşık % 2'lik kısmı rüzgârları oluşturmak için kullanıldığı hesaplanmaktadır. Dolayısıyla rüzgâr gücünün güneş enerjisinin dolaylı bir şekli olduğu söylenebilir. Rüzgâr enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları içinde en gelişmiş ve ticari açıdan en elverişli türüdür. Bütünüyle doğa ile uyumlu, çevreye zarar vermeyen ve tükenme ihtimali olmayan enerji kaynağıdır. Sera gazı emisyonlarını önlemenin ötesinde rüzgâr enerjisi cıva, kükürt, kükürt dioksit ve azot oksit gibi zararlı fosil kirleticileri önler, hava ve suyun daha temiz olmasını sağlar. Rüzgâr enerjisi kaynağı doğal olsa da, rüzgârın tutularak enerjiye dönüştürülmesi için bir maliyet gereklidir. Rüzgârdan verimli enerji eldesi rüzgârın hızına, esme süresine, seçilecek bölgenin meteorolojik özelliklerine ve seçilecek türbin tasarımına bağlıdır (Erdoğan, 2003).

Jeotermal enerji; yer kabuğunu çeşitli derinliklerinde mevcut yeraltı ısısının oluşturduğu, sıcaklığı sürekli olarak bölgesel atmosferik sıcaklığının üzerinde olan ve bileşimlerinde, çevresindeki normal yeraltı ve yerüstü sularına oranla daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içeren sıcak su veya buhar olarak tanımlanabilir (Külekçi, 2009).

Biyokütle enerjisi, güneş enerjisinin bitkiler tarafından dönüştürülmüş şekli olarak tanımlanabilir. Diğer bir ifade ile biyokütle için organik karbon tanımı yapılabilir. Sürecin temelinde, bitkilerin bünyesinde dönüştürülmüş halde depolanan enerjinin, ihtiyaç duyulduğunda kullanılması yatmaktadır. Biyokütle enerjisi, çevre dostu ve yerli kaynak olarak değer kazanmaktadır. Bu enerji kaynağı klasik ve modern enerji kaynağı olarak iki grupta incelenmektedir. Biyokütle enerjisini iki grupta değerlendirmek mümkündür.

Klasik biyokütle enerji, ormanlardan elde edilen odun, yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından oluşmaktadır. Bitkisel ve hayvansal kökenli bütün maddeler biyokütle enerji kaynağıdır. Bu kaynaklardan üretilen enerji biyokütle enerjisi adını alır. Modern biyokütle kaynakları; enerji ormancılığı ürünleri, orman ve ağaç endüstrisi artıkları, enerji tarımı ürünleri, kentsel atıklar, tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, tarımsal endüstri atıkları olarak sayılabilir. Biyokütle çeşitli biyokütle yakıt teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülür. Biyokütle yakıt üretmek için piroliz, gazlaştırma, parçalayıcı distilasyon, asit hidroliz tekniklerinden yararlanılmaktadır (Erdoğan, 2003).

Nükleer kaynaklar, temel olarak füzyon sonucu açığa çıkan nükleer enerji, nükleer yakıt ve diğer malzemeler içerisinde ısı enerjisine, bu ısı enerjisi de kinetik enerjiye ve daha sonra jeneratör sisteminde elektrik enerjisine çevrilir. Nükleer reaktörler vasıtasıyla nükleer enerji elektrik enerjisine dönüştürülür (Güneş, 2009).

İkincil enerji kaynaklı hidrojen ve güneş enerjisi olmak üzere ikiye ayrılır; hidrojen enerjisi, en basit element olan hidrojen renksiz, kokusuz, tatsız ve yanıcı bir gazdır. Hidrojen doğada saf halde bulunmamakta, ancak çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedir. Hidrojen modern toplumlarda, sentetik kimya endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir kimyasaldır. Hidrojen fosil kaynaklardan elde edilebildiği gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da temiz bir şekilde üretilmektedir. Birincil enerji kaynaklarını kullanarak hidrojen üretilip, bunun gereksinim duyulan yerlere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine “hidrojen enerji sistemi” denilmektedir (İder, 2009).

Elektrik enerjisi, birincil enerji kaynaklarından elde edilen ikincil bir enerji olup, çevreye zarar vermemesi ve kullanım kolaylığı gibi nedenlerle en yaygın kullanılan ve talebi gittikçe artmakta olan bir enerji türüdür. Elektrik enerjisi, iki cismin birbirine sürtünmesiyle, sıkıştırma gibi herhangi mekanik etki sırasında veya ısıнын kristaller üzerindeki etkisiyle meydana gelen ve etkisini itme, çekme veya mekanik, kimyasal ısı olaylar şeklinde gösteren enerji çeşididir (Karaağaçlı, 2008). Gelişen teknoloji ile birlikte daha uzun mesafelere daha yüksek güçlerin taşınabilmesi ve ünite güçlerinin giderek büyümesi sayesinde elektrik enerjisi ucuzlamış ve daha fazla kullanılır hale gelmiştir.

2.2.Dünyada Enerji

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

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

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

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

Petrolün XX. yy.' da popüler bir enerji kaynağı olarak dünya ülkeleri tarafından benimsenmesi sonucunda fosil yakıt kullanımı diğer enerji kaynaklarının önüne geçmiştir. Ancak fosil yakıtların aşırı tüketiminin çevreye ve insan sağlığına verdiği zararların bilimsel olarak kanıtlanması dünya ülkelerini alternatif enerji üretimine yatırım yapmaya yöneltmiştir. Sivil toplum kuruluşlarının ülkeler üzerindeki baskısı da her geçen gün artmış, başta rüzgâr ve güneş enerjisi olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklarından çevreye zararı olmayan projeler hayata geçirilmeye başlanmıştır (Akkuş, 2010). Ayrıca dünya ülkeleri BM çatısı altında enerjinin verimli kullanılması için yeni stratejiler geliştirmiş, küresel iklim değişiklikleri karşısında alınması gereken önlemler belirlenmiştir. "Kyoto Protokolü" olarak bilinen ve gelişmiş ülkelerin sera gazı

(karbondioksit, metan, nitrozoksit, kükürt hekzaflorür, hidroflorokarbon (HFC), perflorokarbon (PFC) salınımlarını 2008–2012 yılları arasında, 1990 yılına göre ortalama % 5 oranında azaltmalarını hedefleyen bu anlaşmayı 187 ülke imzalamıştır (Karadağ, 2009). Enerji kaynaklarını üreten ve tüketen ülkeler arasındaki ilişkilerde özellikle fosil kaynaklara yönelik temin politikaları; yeni stratejik dengelerin oluşmasına ve var olan bazı dengelerin değişmesine neden olacağı düşünülmektedir (İEA, 2004). Dünya enerji tüketimi verileri Çizelge 2.2.’de verilmiştir.

Çizelge 2.2.Dünya enerji tüketimi (İEA, 2004).

(Mtep)	1971	2002	2010	2020	2030	2007-2030 Yıllık (%) artış
Kömür	1407	2389	2763	3193	3601	1,50
Petrol	2413	3676	4308	5074	5766	1,60
Doğalgaz	892	2190	2703	3451	4130	2,30
Nükleer	29	692	778	776	764	0,40
Hidroenerji	104	224	276	321	365	1,80
Yenilenebilir	4	55	101	162	256	5,70
Toplam	5536	10435	12194	14404	16437	1,70

Çizelge 2.3.-2.5.’te Dünya ve Türkiye’deki birincil enerji kaynaklarının durumu verilmiştir (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2014).

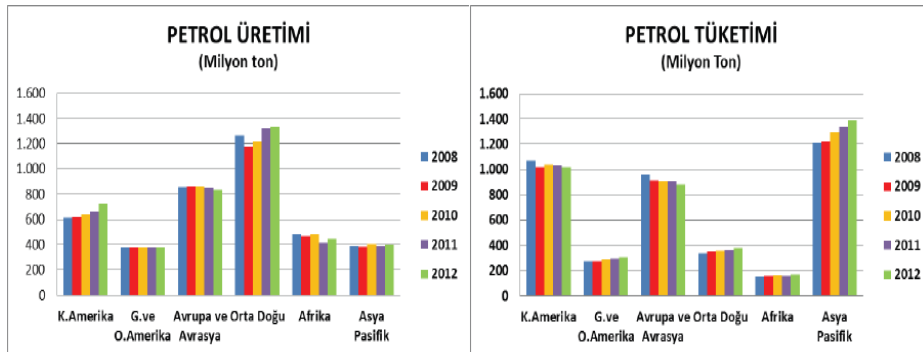
Çizelge 2.3.Dünya, OECD ve ülkelerin 2011, 2020 ve 2035 yıllarındaki birincil enerjileri (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2014).

Ülke		2011	2020	2035
Hindistan	m.tep	750	1005	1647
	%		34	120
Brezilya	m.tep	267	356	502
	%		33	88
Çin	m.tep	2743	3609	4574
	%		32	67
Türkiye	m.tep	115	146	208
	%		27	81
ABD	m.tep	2189	2305	2402
	%		5	10
Japonya	m.tep	461	474	461
	%		3	0
OECD	m.tep	5304	5545	5809
	%		5	10
Dünya	m.tep	13070	15359	18646
	%		18	43

Çizelge 2.4.Dünya birincil enerji arzı ve 2035 yılı talep senaryoları içinde kaynakların miktarı ve payı (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2014).

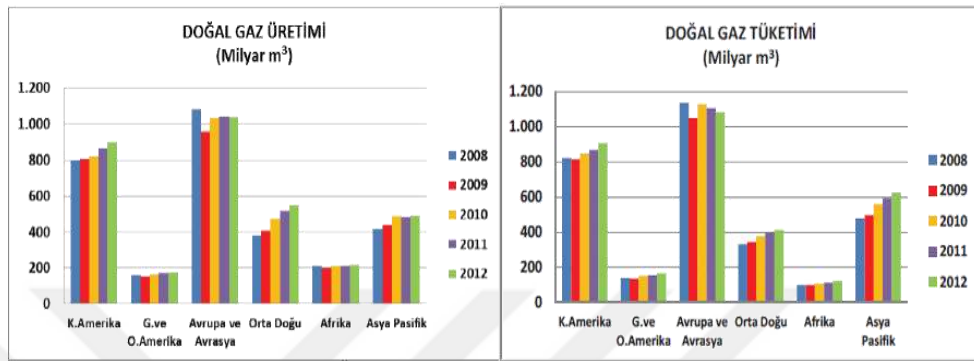
Yıllar		1990	2011	Mevcut Politikalar 2035	Yeni Politikalar 2035
Kömür	mtep	2,230	3,773	5,435	4,428
	%	25	29	29	25
Petrol	mtep	3,231	4,108	5,094	4,661
	%	37	31	27	27
Doğalgaz	mtep	1,668	2,787	4,369	4,119
	%	19	21	23	24
Hidrolik	Mtep	526	674	1,02	1,119
	%	6	5	5	6
Odun, Çöp, v.b.	Mtep	184	300	471	501
	%	2	2	3	3
Jeotermal, Güneş, Rüzgar	Mtep	893	1,3	1,729	1,847
	%	10	10	9	11
Diğer	Mtep	36	127	528	711
	%	0	1	3	4
T. BİRİNCİL ENERJİ	Mtep	8,779	13070,000	18,676	17,197
	%	100	100	100	100

Dünyanın en önemli ham maddelerinden biri olan ve fosil yakıtlar arasında yer alan petrol, 2013 yılı başı itibariyle dünya enerji talebinin % 33,1'ini karşılamıştır. Ortadoğu ülkeleri dünya petrol rezervinin yaklaşık % 65,4'üne sahipken onu % 8,6 ile Güney ve Orta Amerika ülkeleri takip etmektedir. OPEC (Petrolü ihraç eden ülkeler birliği) üyesi ülkeler dünya petrol rezervlerinin % 77,6'sına sahiptir. Şekil 2.1.'de Dünya petrol üretim ve tüketim verileri verilmiştir.



Şekil 2.1. Dünya petrol üretimi ve tüketimi. (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2014)

Çeşitli kimyasal ürünlerin başlıca hammaddesi olan doğalgaz dünya enerji tüketiminin önemli bölümünü karşılamaktadır. Dünyanın en önemli ham maddelerinden biri olan ve fosil yakıtlar arasında yer alan doğalgaz, 2013 yılı başı itibariyle dünya enerji talebinin % 23,9'unu karşılamıştır. Şekil 2.2.'de Dünya doğalgaz üretim ve tüketim verileri verilmiştir.



Şekil 2.2.Dünya doğalgaz üretimi ve tüketimi (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2014).

Uluslar Arası Enerji Ajansının verilerine göre, dünyada yenilenebilir enerjinin enerji talebindeki payı 2004 verilerine göre % 14 civarındadır. Çizelge 2.5.'de belirtildiği gibi, biyokütle en büyük yenilenebilir enerji kaynağı olarak görünmektedir. Bunu hidrolik enerji takip etmektedir. Güneş, jeotermal, rüzgâr ve dalga enerjisi ise daha küçük paylara sahiptir. Kullanılabilir yenilenebilir enerji 2004 yılında 1398 Mtep iken 2030 yılında 2226 Mtep olacağı ileri sürülmektedir (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2014).

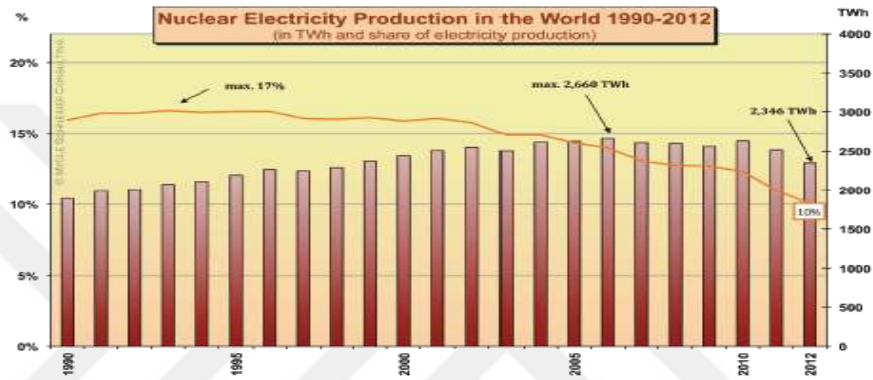
Çizelge 2.5.Dünya yenilenebilir enerji tüketimi (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2014).

	2004		2030	
	Kullanılabilir Yenilenebilir Enerji	Toplam Talepteki Payı (%)	Kullanılabilir Yenilenebilir Enerji	Toplam Talepteki Payı (%)
Biyokütle	1119	11	1605	10
Hidroenerji	765	7	907	6
Yenilenebilir	55	1	256	2
Toplam	1398	14	2226	4

2004 yılı verilerine göre Dünya biyoyakıt üretimi 8 Mtep olarak açıklanmıştır. Biyoyakıt üretiminin 2030 yılında 36 Mtep ulaşacağı tahmin edilmektedir. Dünya biyoyakıt tüketiminin % 70'lik payı Brezilya'ya ve % 23'lük pay ise Amerika'ya aittir. Biyoyakıtın dünya ulaşımındaki payı ise % 0,4'tür. Avrupa Birliği 2010 yılından önce

birlik üyelerine benzinin yerine % 5,5 oranında biyoyakıt kullanılması hedefini koyması, biyoyakıta verilen önemin önümüzdeki yıllarda artacağını göstergesidir (İEA, 2004).

Dünya’da elektrik üretiminde nükleer enerjinin payı 2011’de % 13,5 iken 2012’de % 11’e düşmüştür. Maksimum seviyeye 1993’de % 17 ile ulaşılmıştır. Şekil 2.3.’te Dünya’da nükleer enerjiden elektrik üretim verileri verilmiştir. Nükleer enerji dünyanın elektrik gereksinimini karşılandığı gibi, nükleer teknoloji endüstride ve tıpta kullanılan birçok izotopun üretilmesi yolu ile elektrik enerjisi dışında diğer sektörler için de önem arz etmektedir (Atılğan, 2009).



Şekil 2.3. Dünya’da nükleer enerjiden elektrik üretimi (Atılğan, 2009).

2.3. Türkiye’de Enerji

Türkiye’de planlı kalkınma döneminde, büyüyen ekonomiye, gelişen ve çeşitlenen sanayi faaliyetlerine ve değişen demografik yapıya paralel olarak ülkemizin birincil enerji ve elektrik tüketiminde önemli artışlar kaydedilmiştir. 1999 yılı sonu itibarıyla kişi başına birincil enerji tüketimi 1.158 kep’e, kişi başına elektrik arzı ise 1.840 kWh’e yükselmiştir. Buna rağmen bu değerler, halen kişi başına 1.500 kep ve 2.200 kWh düzeyinde olan dünya birincil enerji ve elektrik tüketim ortalamalarının altında bulunmaktadır. Son 30 yılda Türkiye’de nüfus ile birlikte toplam enerji tüketimi de ortalama % 9,6 oranında büyüme göstermiştir. Ülkemiz dünya nüfusunda % 1,2’lik, enerji tüketiminde ise % 0,8’lik bir paya sahiptir. Dolayısıyla kişi başına dünya ortalamasının dörtte üçü kadar enerji tüketmektedir. Bu tüketimin % 42,7’si petrole, % 28,2’si kömüre, % 16,1’i doğalgaza aittir (Dumanlı, 2006). Çizelge 2.6. ve 2.7.’de Türkiye’nin 2000-2030 yılları arasındaki birincil enerji üretim ve tüketim verileri verilmiştir.

Çizelge 2.6.Türkiye'nin 2000-2030 yılları arasındaki birincil enerji üretimi (Dumanlı, 2006).

Enerji Kaynağı (Btep)	2000	2005	2010	2015	2020	2025	2030
Kömür	17202	21259	28522	31820	39385	45944	59765
Petrol-Doğalgaz	3408	2127	1735	1516	1604	1455	1893
Biyokütle	6963	6760	6446	6026	5681	5393	7015
Hidroenerji	3763	5845	7520	8873	9454	10445	3587
Jeotermal	432	1380	3760	4860	4860	5400	7024
Nükleer	0	0	3657	9143	18286	29200	37984
Rüzgâr	55	250	620	980	1440	2134	2776

Çizelge 2.7.Türkiye'nin 2000-2030 yılları arasındaki birincil enerji tüketimi (Dumanlı, 2006).

Enerji Kaynağı (Btep)	2000	2005	2010	2015	2020	2025	2030
Kömür	20256	30474	50311	83258	129106	296997	363210
Petrol-Doğalgaz	59250	73256	92367	92367	136365	179765	227518
Biyokütle	6963	6760	6446	6026	5681	5393	7015
Hidroenerji	3763	5845	7520	8873	9454	10445	3587
Jeotermal	432	1380	3760	4860	4860	5400	7024
Nükleer	0	0	3657	9143	18286	29200	37984
Rüzgar	55	250	620	980	1440	2134	2776

Çizelge 2.6. ve 2.7. göz önüne alındığında, Türkiye'nin en çok tükettiği birincil enerji kaynağı petrol iken, bunun sadece % 2,9'nu üretebilmektedir. Yıllara göre petrol tüketimi hızlı bir artış gösterirken, üretim azalmakta diğer fosil yakıtlarda ise tüketim hızla artış gösterirken üretimlerin bunu karşılayamadığı görülmektedir. Biyokütle'nin ise üretim ve tüketim oranları yıllara göre azalmaktadır.

Türkiye'nin bir yılda tükettiği yaklaşık 76 milyon ton kömürün % 90'ını, 30 milyon ton ham petrolün % 91'ini, 12,6 milyar metreküp doğalgazın % 93'ünü ve tükettiği 120 Tws'lik elektriğin 5 Tws'ini Bulgaristan ve Gürcistan gibi ülkelere temin etmektedir. Türkiye yaklaşık 8 milyar ton linyit rezervine sahiptir ancak bu rezervler enerji içeriği açısından fakir, kirleticiler açısından zengindir.

Türkiye'nin toplam CO₂ emisyonu 1999 yılında 182,8 Mt iken günümüzde yaklaşık 4,5 katlık artış ile 818,2 Mt ulaşmıştır. Türkiye, sera gazı emisyonlarına sınırlama getiren Kyoto Protokolü'ne henüz üye değildir. Bu emisyon verilerinin önümüzdeki yıllarda da hızla artması beklenmekte ve Türkiye'nin daha temiz enerji kaynaklarına yönelmesi gerekmektedir.

Türkiye başlıca yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrolik, güneş, jeotermal, rüzgâr ve biyokütle enerjisinden faydalanmaktadır. Türkiye'de, yenilenebilir enerjiye yönelik resmi bir ifadenin, 2005 yılında çıkartılan 5346 Sayılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun" da yer aldığı görülmektedir. Buna göre yenilenebilir enerji kaynakları; hidrolik, rüzgâr, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz, dalga, akıntı ve gelgit gibi fosil olmayan enerji kaynaklarıdır. Bunun yanı sıra, kanal veya nehir tipi santraller ile rezervuar alanı 15 km²'nin altında olan hidroelektrik tesisler de, yenilenebilir enerji kaynakları arasına dâhil edilmiştir. Günümüzde hidrolik enerji üretimi başı çekerken, onu jeotermal ve güneş enerjisi izlemektedir. Çizelge 2.8.'de yıllara göre yenilenebilir enerji üretimi verilmiştir (Altın, 2002).

Çizelge 2.8.Yıllara göre Türkiye'de yenilenebilir enerji üretimi (Altın, 2002).

	2005	2007	2010	2013
Hidroelektrik (GWh)	41889	53195	57009	71770
Jeotermal Elektrik (GWh)	122	384	384	384
Jeotermal Isı (Bin Tep)	976	1208	1650	2239
Rüzgar (GWh)	56	3841	4890	5938
Güneş (Bin Tep)	409	441	495	558
Biyokütle (Bin Tep)	6760	6603	6446	6026

Türkiye'de hidrolik kaynakların teorik olarak hesaplanan bürüt potansiyeli Devlet Su İşleri İdaresi verilerine göre, 433 milyar kWh/yıl'dır. Yine aynı verilere göre, ekonomik yapılabilir olmasına bakılmaksızın, teknik yapılabilirlik koşulu ile bu kaynaktan sağlanabilecek teknik potansiyel ise yaklaşık 130 milyar kWhsa/yıl'dır. Bu potansiyelin % 35'i işletmede, % 8'i inşa halinde ve geri kalan % 57'si ise çeşitli proje seviyelerinden oluşmaktadır. Hidrolik enerji üretimi ise 2005 yılı itibari ile yaklaşık yıllık 42 milyar kWh'dır.

Türkiye, jeotermal enerji potansiyeli açısından dünyadaki zengin ülkeler arasında yer almaktadır. Türkiye’de toplam 1000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağı bulunmaktadır. Bilinen jeotermal alanların % 95’i ısıtmaya ve kaplıca kullanımına uygundur. Türkiye’de az sayıda da olsa yüksek entalpili jeotermal alanlar da keşfedilmiştir (Akpınar, 2008). MTA'nın yaptığı çalışmalara göre Türkiye 'de sıcaklıkları 100 °C 'ye kadar ulaşan 600 'den fazla termal kaynak tespit edilmiştir. Bu kaynaklar temel alınarak hesaplanan rezerv 2420 Mw'dır. Yine MTA'nın hesaplamalarına göre ülkemizdeki olası potansiyel 31500 Mw'dır. Türkiye jeotermal enerjinin doğrudan kullanımında 41 ülke arasında 7. sırada bulunmaktadır. Tüm bu olgular göz önüne alındığında, oldukça yüksek jeotermal potansiyele sahip olan Türkiye'nin bu enerjiyi yeterince kullanamadığı ve bu enerjinin kullanımına dayalı bir politikasının olmadığı görülmektedir (Drahor, 2001).

EİE (Elektrik İşleri Etüt İdaresi) verilerine göre, Avrupa’da rüzgâr enerjisi potansiyeli bakımından en zengin ülkelerden birisi olan Türkiye rüzgâr enerjisi kaynakları elektrik ihtiyacının tamamını karşılayacak düzeydedir. Türkiye’de ilk rüzgar elektriği, 1986 yılında Çeşme Altinyunus Tesisleri’nde kurulan 55 kW nominal güçlü rüzgar türbininden elde edilmiştir. Uluslararası boyutta ilk rüzgâr elektriği, 1998 yılında Çeşme Germiyan Köyü’nde üretilmiştir. Yap-İşlet-Devret modeli ile kurulmuş ve şu an Türkiye’nin en büyük rüzgâr enerjisi santrali Bozcaada Rüzgâr Enerji Santrali (BORES) ise 10,2 MW gücünde olup Bozcaada’da kurulmuştur.

Türkiye ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat, ortalama toplam ışıını şiddeti 1311 kWh/m².yıl olduğu tespit edilmiştir. Türkiye güneş enerjisi potansiyelinin eski değerlerden % 20-25 daha fazla çıkması beklenmektedir Türkiye’nin en fazla güneş alan bölgesi ise Güney Doğu Anadolu Bölgesi olup, bunu Akdeniz Bölgesi izlemektedir. Türkiye’de güneş enerjisinin en yaygın kullanımı sıcak su ısıtma sistemleridir (Altın, 2002).

Ülkemizde halen elde edilmekte olan biyokütle enerjisinin; % 64’ü orman bakım ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan ince çaplı materyaller, orman endüstrisinde oluşan talaş ve yongalar, kullanılmayan odunlar olmak üzere, orman ve odun atıklarından, % 24’ü belediye katı atıklarından, % 5’i tarımsal bitki ve artıkları, sert meyve kabukları (çekirdeği ve posası, kabukları gibi) tarımsal atıklardan, % 5’i ise depo gazlardan

üretilmektedir (Demirtaş,2010). Türkiye biyokütle materyal üretimi açısından, güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi özellikleri uygun olan bir ülkedir. Türkiye’de kültürel yetiştiriciliğe ve gıda üretimi dışında fotosentezle kazanılabilecek enerjiye bağlı olarak biyokütle enerji brüt potansiyeli teorik olarak 135–150 milyon TEP/yıl kadar hesaplanmakla birlikte, kayıplar düšüldükten sonra net değerin 90 milyon TEP/yıl olacağı varsayılmaktadır. Ancak, ülkenin tüm yetiştiricilik alanlarının yıl boyu yalnızca biyokütle yakıt üretim amacıyla kullanılması olanaklı değildir. Olabilecek en üst düzeydeki yetiştiriciliğe göre teknik potansiyel 40 milyon TEP/yıl düzeyinde bulunmaktadır. Ekonomik sınırlamalarla 25 milyon TEP/yıl değeri, Türkiye’nin ekonomik biyokütle enerji potansiyeli olarak alınabilir (Akpınar, 2008).

2.4. Enerji ve Çevre

Dünya nüfusunun her geçen gün artması, ekonomik gelişmelerde süreklilik sağlanması ve enerji servisleri için küresel isteklerin 2030 yılına kadar önemli oranda artması beklenmektedir. Enerji üretimi ve kullanımı aşamasında meydana gelen küresel, bölgesel ve çevresel problemlerin oluşumunda en önemli etkenler fosil yakıtlar ve yakıtın enerji dönüşümü için kullanılan sistemlerden ileri gelmektedir (Selici T., 2001).

Son iki yüzyıllık süreçte fosil kökenli yakıtlar, üretim teknolojilerinde meydana gelen gelişmelerle ve ucuz olmaları nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuşlar, bunun sonucunda da yenilenebilir teknolojiler karşısında üstün bir konuma gelmişlerdir. Petrol ve kömür egemenliğine dayanan enerji çağı, 1973 yılında ortaya çıkan petrol krizi sonucunda bir güvensizlik ortamı oluşturmuştur. Bu güvensizlik ortamı neticesinde tüm dünyada yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına karşı yoğun bir ilgi ortaya çıkmıştır. Böylece petrol krizi sonrasında “enerji güvenliği” ve “enerji çeşitlendirilmesi” kavramları enerji politikalarının belirleyici unsuru olmuştur. Enerji kullanım hızı ile eş zamanlı olarak, asit yağmurları küresel ısınma gibi çevresel sorunların artacağı aşikârdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı tüm insanlığın geleceğini güvence altına almak için yaşamsal bir öneme sahiptir. Karbondioksit gazının atmosferde yoğun olarak birikmesi, küresel ısınmaya yol açmaktadır. Meydana gelen sıcaklık artışı, dünya ikliminin değişmesine, kutuplardaki buzulların erimesine, deniz seviyelerinin yükselmesine ve neticede birçok verimli tarım topraklarının sular altında kalmasına neden olacaktır. Küresel ısı artışını önlemenin ilk koşulu, fosil yakıt kullanımını azaltarak, enerji altyapısını yenilenebilir enerjileri kullanmaya uygun duruma getirmektir.

Çevre küresel bir sorun olarak tüm insanlığı ilgilendirmektedir. Bu nedenle sorunun çözümü için küresel düzeyde düzenlenen konferanslarda soruna katılımcı çözüm yolları aranmaktadır. Çevre sorunlarının çözümünde yerel yönetimlere 1992 Rio Konferansı'nda "Gündem 21" adıyla önemli görevler verilmiştir. Gündem 21 uyarınca da ülkeler, kırsal topluluklarda yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını en geç 2000 yılına kadar, kullanılabilir hale getirerek, çevresel açıdan daha sağlıklı bir enerjiye geçiş süreci başlatmayı ve uygulanacak politikalarla yenilenebilir enerjileri teşvik etmeyi taahhüt etmişlerdir.



3.BİYOKÜTLE

Biyokütle, bitkilerin fotosentetik dönüşüm prosesi sonucunda açığa çıkan organik maddelere verilen bir isimdir. Biyokütle, ormanlardaki ağaçlar, ziraat ve ormancılık işlemleri sonucunda açığa çıkan atıklar, endüstriyel, hayvansal atıklar gibi bitkisel veya hayvansal kaynaklı olabilir. Bitkilerin biyokütle enerji değeri fotosentez olarak bilinen proses boyunca kullanılan güneş enerjisinden gelmektedir. Bitkilerde, hayvanlarda veya atıklarda saklanan kimyasal enerji açığa çıkarıldığında biyoenerji olarak adlandırılır. Dönüşüm prosesi süresince, örneğin yanma gibi, biyokütle enerjisini açığa çıkarır ve bu genellikle ısı şeklinde olur. Karbon yeniden oksitlenerek karbondioksit şekline gelir. Bitki büyürken karbonu absorplar. Biyokütlenin enerji için kullanımı geri dönüşümlü fotosentezdir.

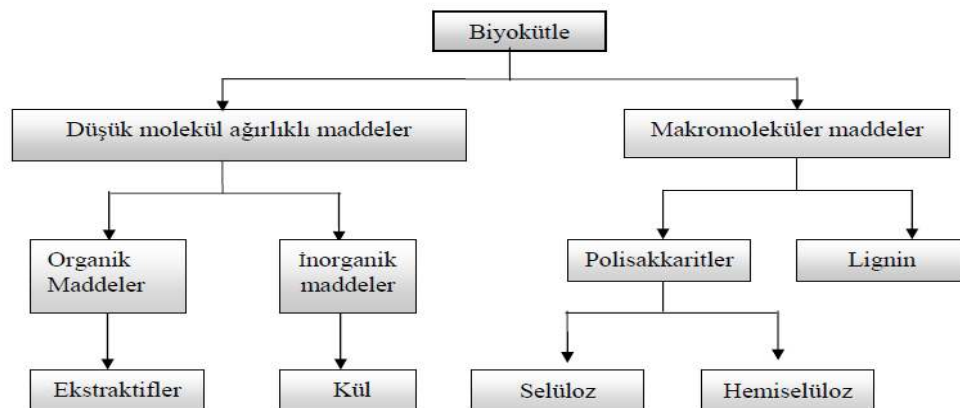
Biyokütleden enerji üretimi başlıca termodinamik dönüşüm, biyokimyasal dönüşüm ve bitkilerin yağını çıkarma yolları ile elde edilmektedir. Tabiatla, bütün biyokütleler, ısı açığa çıkararak elementel moleküllerine parçalanırlar. Bu nedenle, biyokütlenin dönüşümünden faydalı enerjinin açığa çıkması tabii proseslere benzer, fakat daha hızlıdır. Bu nedenle biyokütleden elde edilen enerji yenilenebilir enerji şeklindedir. Bu enerjinin kullanılmasında karbon çevreye fazladan karbondioksit salıvermez, ancak fosil yakıtlar bunun tersine çevreye fazladan karbondioksit salarlar. Enerjinin bütün yenilenebilir kaynakları, biyokütle, güneş enerjisini en etkili şekilde stoklar. Dahası, karbonun tek yenilenebilir kaynağıdır ve uygun katı, sıvı ve gaz yakıtlar şekline dönüştürülebilir.

Biyokütleye örnek olarak, ağaçları, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkileri otları, yosunları, denizdeki algleri, evlerden atılan meyve ve sebze artığı gibi tüm organik çöpler, hayvan dışkılarını, gübre ve sanayi atıklarını saymak mümkündür. Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğalgaz gibi tükenmekte olan enerji kaynaklarının kısıtlı olması, ayrıca bunların çevre kirliliği oluşturması nedeni ile biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmek için giderek önem kazanmaktadır (Üçgel ve Akgül, 2010).

Biyokütle, güneş var olduğu sürece olacağı için tükenmez bir kaynaktır. Her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle ya Türkiye’ de olduğu gibi doğrudan yakılmaktadır ya da çeşitli proseslerde (havasız çürütme, piroliz, fermentasyon, gazlaştırma, hidroliz, biyofotoliz, esterleşme reaksiyonu) biyokütlenin yakıt kalitesi artırılıp alternatif biyoyakıtlar (biyogaz, çöpgazı, biyodizel, biyoetanol, sentetik yağ) üretilmektedir (Topal, 2008).

3.1.Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri

Biyokütlenin kimyasal bileşimi, kömür ve petrolün kimyasal bileşimlerinden oldukça farklıdır. Bitki içerisinde yüksek oranda oksijen ihtiva eden karbonhidrat polimerleri nedeniyle diğer fosil yakıtlardan oldukça farklı bir yapıya sahiptir. Biyokütle içerisinde esas yapısal kimyasal bileşenler karbonhidrat polimerleri ve oligomerler (% 65-75) ile lignindir (% 18-35). Ayrıca odun içerisinde organik ekstraktiflerden ve inorganik maddelerden oluşan (% 4-10) bileşenleri de içermektedir. Özetle; biyokütleyi esas oluşturan bileşenler; selüloz, (bir glukosan polimeri) hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerdir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri biyokütlenin türüne göre farklılıklar göstermektedir (Mohan, vd., 2006). Şekil 3.1.’de biyokütlenin temel bileşenleri gösterilmiştir. Biyokütle, kimyasal içerik olarak yaklaşık % 90-99 oranında, üç doğal polimerden; selüloz, lignin ve hemiselülozdan ve daha az oranda olmak üzere (% 1-10) inorganik (kül) ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır (Sjostrom, 1993).



Şekil 3.1.Biyokütlenin temel bileşenleri (Sjostrom, 1993).

Ekstraktifler; biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla alınabilen bileşenler olarak tanımlanabilir. Bunlar polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hekzan gibi) yardımıyla ekstrakte edilebilirler. Organik ekstraktifler; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, zamlar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar ve glikosidler gibi çok çeşitli kimyasal bileşenler içermektedir. Ekstraktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı kullanılmaktadır (Vigouroux, 2001; Mohan ve ark., 2006).

3.2.Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle Potansiyeli

Meyve suyu üretiminden çıkan posa oldukça değerlidir. Ancak bu posanın mikrobiyel bozulmaya olan yatkınlığı proses sonunda derhal değerlendirilmesini veya uzaklaştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Kimyasal bileşimi bakımından oldukça zengin olan posanın, hayvan beslenmesinde kullanılanlar hariç, önemli bir kısmı kurutma ve depolama maliyeti yüksek olduğundan atık olmaktadır. Meyve suyu endüstrisi atıklarının biyoyakıt üretiminde kullanılan atıklardan doğan kirlilik probleminin çözümü için önemli bir alternatiftir.

Çürümeye terk edilen biyokütle, yenilenebilir alternatif bir enerji kaynağıdır ve dünya ekonomisine kazandırılabilir. Modern çağda özellikle atık konumundaki biyokütle, bazı proseslerle işlenerek enerji yoğunluğu artırılarak kullanılır (Deniz, vd., 2015).

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle (% 63) önemli bir yer tutmaktadır. Temelde biyoetanol, biyodizel ve biyogaz olmak üzere üç farklı biyoyakıt türü mevcuttur. Biyokütle kaynakları, genellikle bitkiler ve organik atıklar olarak sınıflandırılabilir. Biyoyakıt üretiminde kullanılan bitkisel hammaddeler; tarım ürünleri (yağlı tohumlu, flekerli ve nişastalı bitkiler), otlar (dallı darı, fil otu), ve odunsu (kavak, söğüt vb.) bitkilerdir. Tarımsal (mısır, buğday, arpa samanı), kentsel ve hayvansal atıklar ile gıda endüstrisi atıkları ise atık kaynaklı biyokütle için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır (Acaroğlu, M., 2008 ; Üçgel ve Akgül, 2010).

Biyokütle dünya genelinde ağırlıklı ortalama aldığında % 65 selülozdan, % 17 hemiselülozdan, % 17 ligninden ve % 1 de karbonhidrat, yağ ve proteinlerden oluşmaktadır. Biyokütleden oluşan gazlarda oluşma ortamına göre adlandırılır. Oluşan gazların bileşimi ve özellikleri birbirine çok yakındır (Brown, 2003).

3.3. Biyokütlenin Kaynağı Olarak Nar Çekirdeği

Anavatanı olan Kapadokya ve Ortadoğu'da binlerce yıldır üretimi ve tüketimi yapılan nar (*Punica granatum L.*, *punicaceae*), en eski meyve türlerinden biridir (Sarica, 2011).



Şekil 3.2.Nar meyvesi (Sarica, 2011).

Nar taze olarak tüketilmesin yanında meyve suyu, ekşi, şarap gibi birçok ürüne işlenebilmektedir (Saxena, vd., 1987). Bu ürünlerin üretiminden sonra posa olarak çıkan kısmın önemli bir bölümünü nar çekirdeği oluşturmaktadır. Nar çekirdeğinin yağ içeriğinin çeşit, yetiştirme koşulları, iklim gibi bir çok faktöre bağlı olarak % 6.63-19.3 arasında değiştiği bildirilmektedir (Hernandez, vd., 1998). Nar çekirdeğinin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1.Nar çekirdeğinin kimyasal bileşimi (Hernandez, vd., 1998).

Bileşen	Ortalama±SS
Kuru madde (%)	50.93±0.56
Yağ (g/100 g)	21.25±0.93
Protein (g/100 g)	37.10±0.82
Kül (g/100 g)	2.44±0.08
Fenolik Madde (mg/g)	7.20±0.08

SS: Standart Sapma

Dünya toplam nar üretiminin yaklaşık olarak yarısı 1.140.000 ton ile Hindistan'da gerçekleşmekte, bu ülkeyi 705.000 milyon ton ile İran, 127.760 milyon ton ile Türkiye ve 110.000 milyon ton ile ABD izlemektedir. 2008 yılı verilerine göre; Akdeniz bölgesi 72.257 ton üretim miktarı (% 54.46) ile Türkiye'nin toplam nar üretiminin yarısından fazlasını karşılamaktadır. Ege ve Güneydoğu Anadolu bölgeleri sırasıyla % 24.42 ve % 12.88'lik üretim paylarına sahipken, diğer bölgelerin üretim miktarının düşük olduğu bildirilmektedir (Işık, vd., 2011).

Kabuk, nar çekirdekleri ve bazı organik maddelerden oluşan nar posası diyet lifi bakımından oldukça zengindir (Deniz, vd., 2015).

Türkiye yılda 16,3 milyon ton meyve üretmekte ve dünya meyve üretiminde 6. sırayı alarak toplam üretimin % 3'ünü karşılamaktadır. Meyve suyu sanayisinin işlediği başlıca 7 meyve elma, vişne, kayısı, şeftali, portakal, nar ve üzumdür. Bu meyvelerin 2010 yılı üretim miktarları toplam 9.9 milyon ton ve meyve suyuna işlenen miktarları yaklaşık 731 bin tondur (Çizelge 3.2) (Deniz, vd., 2015).

Çizelge 3.2.Türkiye’de 2010 yılı meyve üretimi ve potansiyel posa miktarı (Deniz, vd., 2015).

Meyve	Üretim ¹	Meyve suyuna işlenen ¹	Randıman ²	Posa ³	Posa miktarı ⁴
Üzüm	4255	17.2	70-75	28	4.8
Elma	2600	376	80-85	18	67.7
Portakal	1710	53.8	40-50	55	29.6
Şeftali	539	95	60-70	14	13.3
Kayısı	476	36.5	65-70	14	5.1
Nar	208	78.7	35-55	55	43.3
Vişne	195	73.5	70-75	28	20.6

¹2010 yılı verileri, bin ton, ²Meyvelerin meyve suyu işleme randımanları (%) (18,23)

³ Posa miktarı randımandan yola çıkılarak ortalama olarak hesaplanmıştır (%)

⁴ 2010 yılı meyve suyu üretiminden ayrılan potansiyel posa miktarı (bin ton)

Nar üç bölümden oluşur; tohum (ağırlığın % 3’ü), suyu (ağırlığın % 30’u) ve kabuk. Nar bazı fenolik bileşikler açısından oldukça zengindir. Nar tohumu fleker, doymamış çoklu yağ asidi, vitamin, polisakarid, polifenoller ve minerallerden zengindir. Nar yağı % 80 oranında 18 karbonlu punisik asid, fitoöstrojen ve östron içerir. Nar suyu antioksidan polifenoller bol miktarda barındırır (Yılmaz ve Usta, 2010). Nar bileşenlerinin içeriği Çizelge 3.3.’de verilmiştir.

Çizelge 3.3.Nar bileşenlerinin içeriği (Yılmaz ve Usta, 2010).

Narın bölümleri	İçeriği
Nar suyu	Antosiyanin, glukoz, askorbik asid, ellagik asid, gallik asid, kateflin, aminoasidler, demir, minerallar
Nar yağı	% 95 punisik asid, ellagik asid, diğer yağ asitleri, steroller
Nar kabuğu	Fenolik punikalaginler, gallic asid, kateflinler, flavonoller, antosiyanidinler
Nar yaprağı	Taninler, flavon glikozidler
Nar çiçeği	Gallik asid, ursolik asid
Nar ağacı kökü ve kabuğu	Ellagitaninler, piperidin alkaloidleri

3.4. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Biyokütle, kimyasal içerik olarak yaklaşık % 90-99 oranında olan üç doğal polimerden; selüloz, lignin ve hemiselülozdan ve daha az oranda olmak üzere inorganik (kül) ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır (Sjostrom, 1993). Selüloz, hemiselüloz ve

ligninin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri biyokütlenin türüne göre farklılıklar göstermektedir (Mohan, vd., 2006). Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahiptir. % 40–50 selüloz, % 20–30 hemiselüloz, % 20-25 lignindir ve geriye kalan kısım ekstraktiflerden oluşur (Mckendry, 2002).

3.4.1. Selüloz

Selüloz kara bitkilerinin hücre çeperlerinin esas maddesidir. Pamuk ipliklerinin % 90'dan fazlası, odunun yaklaşık % 50'si, samanın ise % 30'u selülozdur. Selülozun yapısı incelendiğinde % 44 karbon, % 6,2 hidrojen ve % 49 oksijen ihtiva ettiği görülür. Selülozun He altında 12 °C/dk ısıtma hızında pirolizi yapılmıştır ve 335 °C'de başlayan ve 360 °C'de tamamlanan endotermik bir reaksiyon gözlemlenmiştir (Dinesh, vd., 2006).

3.4.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz yapısında farklı çözünürlüklere sahip diğer şekerler de bulunan bir glukoz polimeridir. Kuru odunda genellikle % 25-35, yumuşak odunda % 28, sert odunda ise % 35 oranda yer kapladığı görülmüştür. Baskın olan şeker molekülü (galaktan, manan, arabinoz vb) hemiselüloz molekülünün isimlendirilmesinde kullanılır. Hemiselüloz suda çözünen ve çözünmeyen formlara sahip bir moleküldür. Hemiselülozun molekül ağırlığı, selüloz ile kıyaslandığında daha düşük olduğu görülecektir. Hemiselüloz 200–260 °C arasında bozunduğundan, selüloza göre daha uçucudur. Bundan dolayı hemiselülozda daha az katı ürün ve katran oluştuğu gözlemlenmiştir (Dinesh, vd., 2006).

3.4.3. Lignin

Lignin, Latince de odun anlamına gelen “lignum” kelimesinden türetilmiştir ve selülozdan sonra en bol bulunan polimerlerden biridir. Tipik bir odun fibrilinde lignin, orta lamelde, primer ve sekonder hücre duvarında bulunmaktadır (Kuru, 2009). Fenilpropan birimlerinden oluşan lignin molekülleri üç boyutlu düzlemde dallanmış ve karmaşık yapılı bir polimerdir. İğne yapraklı ağaç odunlarının % 30'unu, yapraklı ağaç odunlarının da % 20'sini oluşturur (Kırcı, 2000).

Lignin 280-500 °C arasında bozunmaktadır. Lignin dehidrasyonu selüloz ve yarı selüloza göre daha zordur. Odunda lignin bozunması 280 °C'de başlamakta, 350-450 °C arasında maksimum hıza ulaşmakta ve 450-500 °C'ye kadar devam etmektedir (Dinesh, vd., 2006).

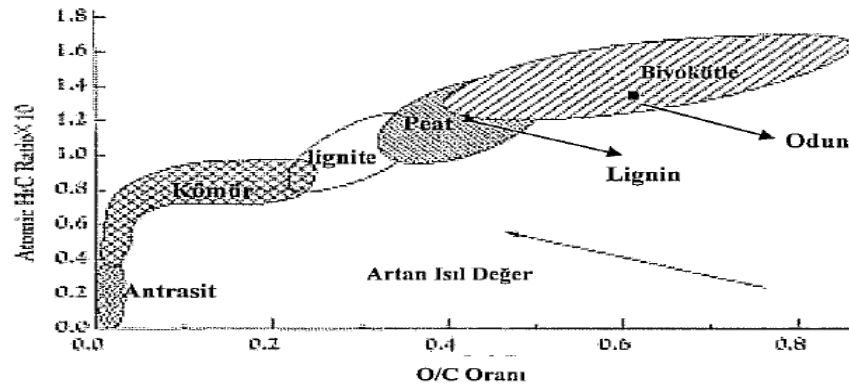
3.4.4. Organik ekstraktifler

Polar ve apolar çözücülerle odunun ekstraksiyonu sonucu elde edilmektedir. Ekstraktiflere örnek olarak yağlar, parafinler, proteinler, fenolikler, reçineler gösterilmektedir (Dinesh, vd., 2006).

3.5. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri

Biyokütleden enerji elde etmek için bazı dönüşüm prosesleri uygulanır. Bunlar 3 ana proste gerçekleşmektedir. Termokimyasal, biyokimyasal ve esterleşmedir.

Termokimyasal dönüşüm için yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere 4 farklı proses uygulanmaktadır. Biyokimyasal dönüşüm 2 prosten oluşur. İlki çoğunlukla CH_4 ve CO_2 'den oluşan bir karışım ile biyogaz üretimi; ikincisi ise fermantasyon ile metanol üretimi olarak bilinmektedir. Biyokütle ve fosil yakıtların O/C ve H/C oranları bakımından kıyaslanması olan Van Krevlen diyagramı Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Van Krevlen diyagramı (Dinesh, vd., 2006).

3.5.1. Yanma

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde uygulanan en eski yöntemdir. Yanma; biyokütle enerjisini ısı, mekanik güç veya elektriğe dönüştürmede kullanılır. Net dönüştürme verimleri % 20-40 oranındadır (Akgül, 2003). Selülozik biyokütle, düşük kül ve düşük kükürt içeriği ile çevreci bir yakıttır. Ancak ısı değeri kömür ve petrole göre düşüktür ve bu nedenle diğer enerji kaynakları ile karıştırılarak da ısı değeri yükseltilebilir. Biyokütle yanmadan önce bazı işlemler (kurutma, doğrama, öğütme vb.) gerektirir. Tüm bunlar maliyet yükselmesine ve enerji tüketimine neden olur (Goyal, 2008).

3.5.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, özellikle başta kömür, linyit, biyokütle ve katı atıklar olmak üzere tüm katı yakıtları katı halden gaz haline dönüştüren temiz enerji dönüşüm sürecidir (Tolay, vd., 2008). Kısmi oksidasyonla yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C) biyokütlenin yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesi gazlaştırma olarak tanımlanmaktadır (Mckendry, 2002). Gazlaştırma vakumlu, atmosferik ve basınçlı ortamda, gazlaştırıcı içinde gerçekleştirilir ve ürün ise CO ve H₂ karışımından oluşan bir gazdır. Çıkan gaz temizlenir ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta oksijen veya hava ile yakılarak enerji üretilir veya metanol, amonyak, gübre gibi kimyasal maddelerle, benzin, dizel gibi sıvı yakıtların üretiminde kullanılır (Tolay, vd., 2008).

3.5.3. Sıvılaştırma

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

3.5.4. Piroliz

Piroliz, biyokütleden oksijensiz ortamda organik moleküllerin parçalanmasıyla organik uçucular elde etme işlemidir. Kimyasal bağlar, oksijensiz ortamda ısı olarak bozunurlar. Piroliz sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur. Genellikle piroliz yöntemi ile biyokütle sıvılaştırılarak biyoyakıtı çevrilir. Bu sıvı yağ, organik bileşiklerin bir karışımıdır. Biyokütlenin sıvılaştırılmasıyla elde edilen bu sıvı, türbin veya motorlarda doğrudan kullanım için uygun değildir. Pirolizde elde edilen katı, sıvı ya da gaz ürünlerden hangisinin veriminin en fazla olacağı, biyokütlenin çeşidine, süreç parametrelerine ve reaktör tipine bağlıdır (Üçgel ve Akgül, 2010).

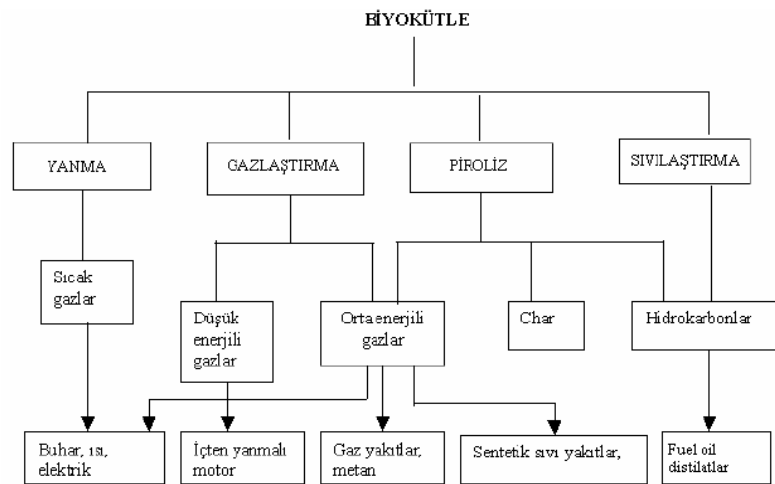
Piroliz; biyokütleden sıvı yakıt üretiminde kullanılan en uygun termokimyasal dönüşüm yöntemidir. Biyokütle pirolizi 350-550 °C arasında başlar ve 700 °C'ye kadar sürer. Bu durum kullanışlı biyoyakıt, gaz, katı ürünlerin üretilmesine yol açar. Meydana gelen katı ürün (char), organik sıvı, gaz ve su gibi ürünlerin miktarları biyokütlenin

bileşimine, piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına ve alıkonma süresi gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir (Goyal, vd., 2008).

Piroliz yöntemleri geleneksel, hızlı ve flash (ani) piroliz olarak 3'e ayrılmaktadır. Geleneksel piroliz; Geleneksel yavaş piroliz binlerce yıldır uygulanan bir yöntemdir ve genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmektir. Odunun yavaş pirolizinde biyokütle yaklaşık olarak 500 °C'ye ısıtılır ve buhar alıkonma zamanı 5 ile 30 dk. Arasında değişmektedir. Biyokütle ya yavaş olarak ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. Biyokütle tamamen odun kömürüne dönüşene kadar buharın ortamdan uzaklaştırılmasına izin verilir (Yaman, 2004).

Hızlı piroliz; Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda, çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün üretimi için günümüzde tercih edilen teknolojidir. Biyokütlenin ortalama bir sıcaklıkta, hızlı bir şekilde ısıtılmasını (100 °C/s'den daha yüksek) gerektirmektedir. Piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması ve soğutulması ile ikincil reaksiyonların oluşması en aza indirilir (Bridgwater, 2002).

Flash (Ani) piroliz; Flash piroliz genellikle 500 °C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde (1s ya da 100 ms) gerçekleşir. Flash piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre, oksijenlenmiş hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır (Bridgwater, 1994).



Şekil 3.4. Biyokütleye uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler. (Mckendry, 2002)

3.6. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Piroliz işleminde 3 ürün oluşmaktadır. Bunlar katı, sıvı ve gaz üründür. Ürünlerin yüzdelik dağılımları piroliz koşullarına göre farklılık gösterir.

3.6.1. Katı ürün (Char)

Char, organik maddelerin, oksijensiz ortamda pirolizi veya az miktarda oksijen varlığında gazlaştırma işlemi sonucunda elde edilen yüksek karbon ve mineral içerikli üründür. Piroliz sonucu oluşan katı ürün 3 ana gruba ayrılır. Bunlar; katı ürün (char), kül ve dönüşmeyen biyokütle maddeleridir. Genel olarak pirolizden elde edilen katı ürün verimini piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve alıkonma süresi etkiler. Katı ürünün reaktifliği piroliz koşullarına göre değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ve ısıtma hızlarında katı ürün verimi azalmaktadır. Külün büyük bir kısmı katı üründedir. Külün başarılı bir şekilde uzaklaşması katı ürünün iyi bir şekilde ayrılması ile gerçekleşmektedir (Yaman, 2004). Katı ürünler; odun kömürü, biyokömür, biyopelet, biyobriket isimleriyle adlandırılırlar.

3.6.2. Sıvı ürün

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyokütle piroliz sıvısı, biyoyakıt, piroliz sıvısı, ham biyoyakıt, piroliz yağı, odun sıvısı, odun yağı, sıvı duman, odun destilatı, piroligno asidi, sıvı odun, katran ve pirolitik katran gibi değişik isimlerle adlandırılmaktadır, Ham piroliz sıvısı veya biyoyakıt koyu kahve renkte ve elementel bileşimi hemen hemen biyokütlenin bileşimine yakındır. Hem orijinal nemden gelen hem de ürünlerden açığa çıkan suyu ihtiva eden oksijenlenmiş hidrokarbonları içeren oldukça karmaşık bir karışımdır. Ayrıca biyoyakıtın içerisinde katı odun kömürü de bulunabilmektedir.

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

Piroliz sıvısını % 99,7'si karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan bileşiklerin kompleks karışımlarından oluşur, bu bileşikler; asitler, alkoller, aldehytler,

esterler, ketonlar, şekerler, fenoller, guaikoller, syringoller, furanlar, lignin türevi fenoller ve çoklu fonksiyonel gruplara sahip ekstrakte edilebilen terpenleri içermektedir (Mohan, 2007).



Şekil 3.5. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyoyakıtın görüntüsü (Mohan, 2007).

3.6.3. Gaz ürün

Pirolizden elde edilen gaz ürün orta ısı değerli bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda CO, CO₂, H₂O gibi gazlar çıkarken, daha yüksek sıcaklıklarda ise CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ gibi gazlar açığa çıkmaktadır (Williams ve Chishti, 2000).

Gaz ürünler; biyohidrojen, biyogaz, singaz denilen sentetik gazlar olarak isimlendirilirler.

3.7. Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz sonucunda elde edilen ürünün dağılımına ve kalitesine çeşitli piroliz parametreleri etki etmektedir. Başlıca piroliz parametreleri; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, alıkonma süresi, piroliz ortamı, parçacık boyutu, reaktör geometrisi, hammaddenin türü ve özellikleri, basınç ve katalizördür.

Piroliz sıcaklığı; Sıcaklık, termokimyasal bir süreç olması itibarıyla pirolizi ve ürün verimlerini etkileyen en önemli faktördür. Proses sıcaklığı 400-500°C (752-932°F) aralığında iken daha fazla katı ürün elde edilirken, 700°C (1,292°F) ve üzerinde sıvı ve gaz yakıt bileşenlerinin üretme verimi artar, daha az katı ürün elde edilir.

Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında elde edilen gaz ve sıvı ürün miktarında artış olduğu görülürken katı üründe azalma meydana gelmektedir. Pirolizde kullanılan hammaddeler selüloz içeriklidir ve sürecin gerçekleşmesi için gerekli enerji beslemeden ya da katı üründen sağlanır.

Piroliz işlemine maruz kalacak olan biyokütlenin sıcaklığının artırılma hızına bakılacak olursa, ısıtma hızı ne kadar yavaş olursa pirolizden elde edilen sıvı ürün miktarı o kadar fazla olmaktadır. Isıtma hızı düşük sıcaklıklarda önemli iken yüksek sıcaklıklarda önemli bir etki göstermez.

Bir diğer önemli parametre olan alıkonma süresi piroliz sürecinde oluşan buharın piroliz ortamında tutulma süresidir. Bu süre ne kadar kısa olursa koklaşmanın o kadar önüne geçilir ve sıvı ürün verimi de o kadar yüksek olur (Chen, vd., 2003).

Piroliz ortamı ürün dağılımı ve yapısını etkileyen bir parametredir. Piroliz ortamı olarak durgun, sürükleyici gaz (N_2 , He gibi), H_2 (hidropiroliz) veya su buharı ortamı seçilebilir. Sürükleyici gaz piroliz buharını farklı reaksiyonlara girmeden hızlı bir şekilde uzaklaştırıp sıvı ürün verimini artırır.

Basıncın uçucu madde verimi üzerinde etkisi vardır. Yüksek basınç kreaking reaksiyonlarını hızlandırarak, hafif hidrokarbon gazlarının artmasına sebep olurken, düşük basınç ise hafif yağ ve katran verimini yükseltmektedir (Probstein ve Hicks, 1982).

Parçacık boyutu ısıtma hızıyla ilgilidir ve piroliz verimine etkisinin olduğu görülmüştür. Kreaking işlemlerinde homojen bir ısı dağılımı istenmektedir ve küçük parçacıklarındaki ısı transferi daha etkilidir, bu sebepten dolayı hammaddenin partikül boyutunun küçük olması büyük olmasına göre daha avantajlıdır (Chen, vd., 2003).

Piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin, katalizör kullanılarak daha faydalı kimyasal ürünlere (yakıtlar) dönüştürülebildiği görülmüştür. Piroliz buharlarının zeolit katalizörler varlığında kreakinginde benzin ve dizel yakıt özelliğinde aromatik ve diğer hidrokarbon ürünler elde edilmiştir (Williams ve Brindle, 2003). Bunun yanında HZSM-5, ZSM-5, H-Y, alümina-silika ve USY gibi de çeşitli katalizörler ile katalitik piroliz çalışmaları da vardır. Katalitik pirolizde katalizörün karakteristik kimyasal ve fiziksel özellikleri de katalizi etkileyen önemli parametrelerdir (McGraw, 2008).

4.KÖMÜR

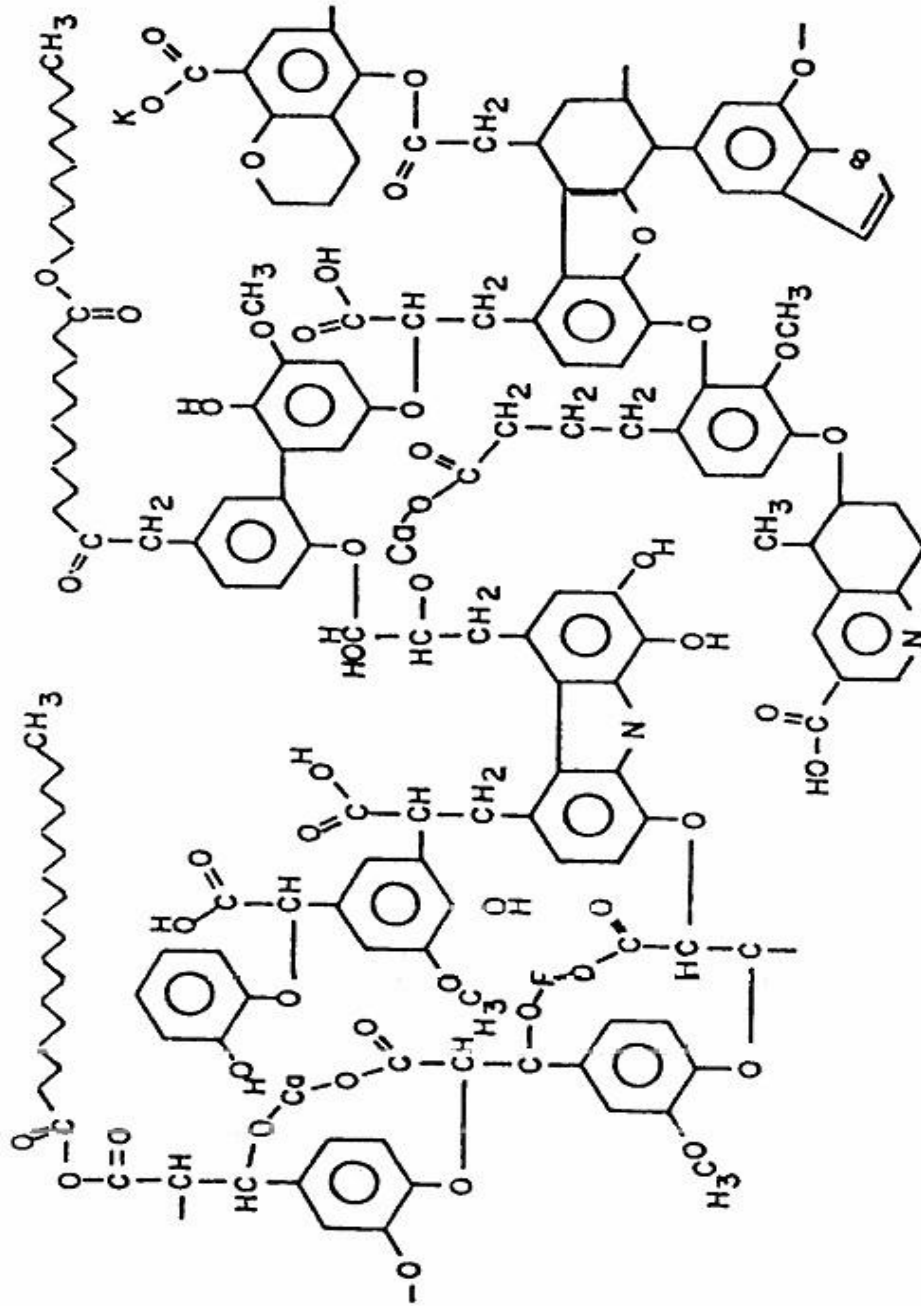
Kömür, çoğunlukla lignoselülozik esaslı, değişik oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, biyolojik ve jeolojik süreçler sonucu meydana gelen tortul bir kayadır. Temel yapısı organik ve inorganik olmak üzere iki ana kısımdan oluşur (Uzun, 2002). Organik yapısı C, H, O ve az miktarda da kükürt ve azottan oluşmakta iken inorganik yapısı, nem ve mineraller ihtiva etmektedir. Kömür yakıt hammadde olarak kullanılabildikleri gibi çeşitli kimyasalların üretiminde ve kok yapımında da kullanılabılır. Doğada; yapı, doku, bileşenler ve köken açısından birbirleriyle tam anlamda özdeş iki kömür oluşumuna rastlamak hemen hemen olanaksızdır.

Kömürün ana elementi karbondur. Bu nedenle oluşumu karbon çevrimi ile ilişkilidir. Kömür oluşumunun evrimi bataklıklarda başlar. Kömürleşmenin başlıca kaynakları bitkiler ile havadan veya yüzeysel sulardan alınan karbondioksittir. Magmanın içerdiği CO₂, CO, CH₄ vb. gaz, buhar ve çözeltiler karbon çevrimine katılır. Hava ve sudaki karbondioksitin önemli bölümünü bitkiler özümseyerek yaşamları için gerekli olanı yapılarında tutarlar. Karbondioksitin suda çözünen bölümü, karbonatlı kayalarda ve organik tortullarda birikir. Bu birikintilerin dönüşümü sonucu karbondioksit, tekrar çevrime katılır.

4.1. Taş Kömürü

Taş kömürü nemli ve külsüz bazda 5700 kcal/kg üzerinde kalorifik değere sahip olan kömürdür. Yüksek fırınlarda kullanılabılır kalitede koklaşma özelliğine sahiptir. Ortalama kimyasal özellikleri % 55 sabit karbon, % 26 uçucu madde, % 11 kül, % 8 nem düzeyindedir. Taş kömürünün muhtemel yapı modeli Şekil 4.1’ de verilmiştir.

Taş kömürü başlıca demirçelik sanayi, termal santraller, elektrik üretimi, sanayi sektöründe ve konutlarda kullanım alanı bulmaktadır. Enerji, çimento ve diğer sanayi sektöründe kömüre alternatif bulmak kolay iken, entegre demir-çelik tesislerinde kömür alternatifsiz hammadde konumunu korumaktadır.



Şekil 4.1.Kömürün olası yapı modeli (Tromp ve Moulijn, 1987).

4.2. Dünya’da ve Türkiye’de Taşkömürü

Dünya birincil enerji ihtiyacının yaklaşık % 25’i kömürden karşılanmakta ve dünya elektrik üretiminin yaklaşık % 39’u kömürden üretilmektedir. Başta Polonya, G. Afrika, Hindistan, Avustralya, Çin olmak üzere birçok ülkede elektrik üretiminde kömür yaygın olarak kullanılmaktadır. 2009 yılı verilerine göre ülkemiz elektrik üretiminde kömürün payı % 8,3 taş kömürü ve % 20,1 linyit olmak üzere % 28,4’dür. Ülkelerin

gelişmesinde, insan yaşamında ve enerji hammaddeleri içerisinde önemli bir yere sahip olan kömür, dünya üzerinde geniş bir coğrafyaya yayılmış büyük rezervlere ve geniş tüketim alanlarına sahiptir. Bir trilyon ton civarında olduğu tahmin edilen dünya görünür kömür rezervlerinin yarısı (500 milyar ton) taşkömürü rezervidir. Rezervlerin yaygın olmasının yanı sıra, kömür elliden fazla ülkede üretilmektedir. 2012 yılı sonu itibari ile dünyada üretilen toplam taş kömürü miktarı 6,9 milyar ton olup, bu toplamın 983 milyon tonu koklaşabilir taşkömürü, 5,94 milyar tonu ısı amaçlı olarak kullanılmaktadır. Üretilen taşkömürünün büyük bir kısmı üretildiği ülkelerde tüketilmekte, dünya toplam taşkömürü üretiminin yaklaşık % 21,2'si (2012 yılında 1,255 milyar ton) uluslararası piyasada ticarete konu olmaktadır. 2012 yılında uluslararası piyasaya sunulan taş kömürünün % 77'si buhar kömürü, % 23'ü ise koklaşabilir kömürdür. Dünyada üretilen koklaşabilir taşkömürünün % 29'u ticarete konu olmakta ve ülkemizde bu miktar içinde ithalatıyla % 2 paya sahiptir. Toplam taşkömürü üretiminin yaklaşık % 13'ü (700 milyon ton) hâlihazırda Demir-Çelik sektöründe kullanılmaktadır.

Ülkemizde en önemli taşkömürü rezervleri Zonguldak Havzasında bulunmaktadır. Havzada bugüne kadar yapılan rezerv arama çalışmalarında, -1200 m derinliğe kadar tespit edilmiş toplam Jeolojik rezerv 1,31 Milyar ton olup, bunun % 39'u (yaklaşık 514 Milyon ton) görünür rezerv olarak kabul edilmektedir. Türkiye 'de taşkömürü tüketiminin büyük bölümü sanayi sektöründe (çimento fabrikaları, şeker fabrikaları ve diğer sanayi tesisleri) ve kok fabrikalarında (demir-çelik tesislerinde) gerçekleşmektedir. Türkiye elektrik enerjisi üretiminin % 80,5'lik kısmı termik santrallerden; % 18,5'lik kısmı hidroelektrik santrallerinden sağlanmış olup, rüzgâr ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı santrallerin toplam üretime katkısı % 0,8 olarak gerçekleşmiştir. 2009 yılında gerçekleştirilen elektrik enerjisi üretiminin % 18,5'i hidrolik, % 49,3'ü doğal gaz, % 28,4'ü kömür, % 3,4'ü sıvı santrallerden sağlanmıştır. Kömür içinde taşkömürünün payı % 8,3'dür (ithal+yerli kömür).

5.KATALİTİK PİROLİZ

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

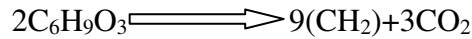
Oksijence zengin pirolitik sıvıların gerek benzin gerekse dizel yakıt olarak kullanılabilmesi için iyileştirilmeleri gerekmektedir. Oksijen miktarı yüksek olan bileşikler düşük ısı değerli olup, kararsız ve korozyif özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı bu tür bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması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

5.1. Hidrojenle Zenginleştirme

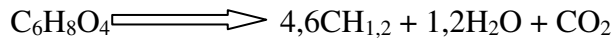
Hidrojenle zenginleştirmede oksijen içeriği azaltılmakta ve yapıdaki oksijen su olarak ortamdan kısmen de olsa uzaklaştırılmaktadır. Daha ağır fraksiyonlar ise yüksek molekül ağırlıklı polisiklik aromatik bileşikler olup, hidrojenle parçalama işlemi zorunlu olmaktadır. Parçalanma sonucu aromatik halka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

5.2. Zeolit Katalizör Kullanımı

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



Zeolit katalizörü kullanımı pirolitik sıvıların dönüşümü için daha uygun olmaktadır. Gerçekten de çok büyük miktarlarda oksijen içeren bileşikler HZSM-5 kullanılarak, sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedir. Elde edilen tüm hidrokarbonlar benzine eşdeğerdir. Zeolit iyileştirme ilk defa Mobil monofonksiyonel ZSM-5 katalizörüyle metanolden benzin eldesinde kullanılmıştır.



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

5.2.1. Zeolit katalizörler

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

Tüm zeolitler $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ve $[\text{AlO}_4]^{-5}$ koordinasyonlarının (çok yüzlü) birleşmesinden oluşan ve toprak alkali metal iyonlarını değiştirebilir biçimde içeren üç boyutlu bir yapıya sahip sulu alümina silikatlarıdır. Buradan da anlaşıldığı gibi içeriğinde mutlaka silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metalleri içermekle birlikte bunların oluşturduğu yapıların farklı olması ya da aynı yapıların üç boyutlu bağlanmalarının farklı şekilde olmasına bağlı olarak pek çok farklı zeolit türü oluşmuştur. Zeolitın türü ve kimyasal yapısı sadece bu yapılarının uzaydaki üç boyutlu bağlanmalarına değil, aynı zamanda yapıda bulunan silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metallerin miktarlarına ve bu miktarların birbirleriyle oranına göre de değişir (Dyer ve Wiley, 1988).

“Zeolit” genel adıyla tanınan yapay ya da doğal zeolitler mevcuttur. Endüstriyel önemi olan doğal zeolit sayısının sınırlı olması sonucu, endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir. İyon değişimi, adsorblama, molekül eleme, silisce zengin kimyasal bileşim, kristal yapısı gibi özellikler doğal ve yapay zeolitlerde ortaktır. Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması ve daha düşük adsorplama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler.

Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar. Yapay zeolitler katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. A, X ve Y tipi zeolitler ticari bakımdan en çok önem taşıyan yapay zeolitlerdir. Doğal zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları henüz yapay zeolitler kadar gelişmiş olmamakla birlikte çimento katkı maddesi olarak inşaat sanayinde, katkı maddesi olarak kâğıt sanayinde, toprak düzenleyici ve gübre katkı maddesi olarak tarımda kullanım alanı bulurlar. Ayrıca doğal zeolitler atık suların arıtılmasında, havanın oksijen ve azotunun ayrılmasında, asit gazların kurutulması ve arıtılmasında kullanılmaktadır.

ZSM-5 özellikle parçalama katalizörü olarak kullanılmakta ve biyo-yakıt içerisindeki oksijenin bir kısmı su, diğer kısmı ise CO₂ olarak uzaklaştırılmaktadır. Çeşitli metallerin (Ni gibi) ilavesiyle daha fonksiyonel zeolitler modifiye edilmiştir.



Biyo-yakıt Hidrokarbonlar (nafta eşdeğeri)

Yukarıdaki denklemlerle gösterilen reaksiyon, atmosferik koşullarda, 350-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Burada meydana gelen parçalanma ve reforming mekanizması tamamiyle aydınlatılamamıştır. Ancak katalizörün yüzeyinde parçalanma ve ardından gözeneklerinde aromatik bileşiklerin sentezi olduğu tahmin edilmektedir. Zeolitlerin kullanımı düşük basınç ve yüksek olmayan sıcaklıklarda kullanıldığından hidrojenleme yöntemine göre daha avantajlıdır.

Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan iyileştirme işleminde doğrudan doğruya düşük molekül ağırlıklı benzine eşdeğer hidrokarbonlar üretilebilmektedir. Bakshi ve Adjaye tarafından biyoyakıtın asidik zeolit katalizörü üzerindeki parçalanması için ayrı bir mekanizma önerilmiştir.

Biyoyakıt önce artan sıcaklığın etkisiyle ısı (termal), ardından katalizörün etkisiyle termokatalitik olarak parçalanmaktadır. Biyo-yakıtın bir kısmı sıcaklığın etkisiyle oksijenli gruplar içeren yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklere dönüşmektedir.

Daha sonra bu bileşikler, katalizörün etkisiyle hafif organiklere dönüşürken, bir kısmı da katalizör yüzeyinde birikmekte ve polimerize olarak katran ve koku oluşturmaktadır.

Hafif organikler pek çok reaksiyona girebilmekte, öncelikle bir kısmı oksijen giderimine (deoksinasyona) ve parçalanmaya (cracking) uğramaktadır. Oksijen karbonoksitlere ve suya dönüşmekte, dekarbonilizasyon ve de karboksilasyon ile çeşitli asitler, esterler, ketonlar, fenoller, alkoller ve eterlerden oluşan hafif organikler meydana gelmektedir. Bilindiği gibi bu oksijenli bileşikler HZSM-5 üzerinde çeşitli hidrokarbonlara dönüşmektedirler. Suyun giderimi oksijenin uzaklaştırılmasında en önemli yoldur. Parçalanma (cracking) reaksiyonları çeşitli düşük molekül ağırlıklı karbon parçalarına ayrılmakta ve bunların oligomerleşmesi sonucunda C₂-C₆ olefin karışımını oluşturmaktadırlar. Bu karışım bir seri aromatikleşme reaksiyonları sonucu önce benzeni ardından da alkilleme ve izomerizasyon reaksiyonları ile çeşitli aromatik bileşikleri oluşturmaktadır. Bunlardan bir kısmı zeolit katalizörünün gözeneklerinde polimerize olarak koku meydana getirmektedir.

Oluşan charın bir kısmı gazlaşarak, olefinik gazlara ve karbon oksitlere dönüşmektedir.

6.DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde tez çalışması sırasında uygulanan deneysel işlemler kısaca anlatılacaktır. Hammaddelerin ön analizleri, piroliz işlemi, elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonları hakkında bilgiler verilecektir.

6.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler

Çalışmada kullanılan nar posası örneği Bursa'daki bir meyve suyu fabrikasından alınmıştır. Deneylerde kullanılan taş kömürü Zonguldak ilindeki TTK'nin taş kömürü havzasından getirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri laboratuarda kurumaya bırakıldıktan sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır. Öğütülen hammaddeler, altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenerek ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Hammaddenin yığın yoğunluğu, nem, uçucu madde, kül miktarı, holoselüloz, lignin, yağ ve ekstraktif tayinleri Çizelge 6.1.'de verilen standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerin ısıl bozunmasını incelemek amacıyla termogravimetrik analizi (TGA) gerçekleştirilmiştir. İçerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektrumu alınmıştır. Hammaddelerin elementel ve XRF analizi yapılmıştır. Analizlerin gerçekleştirildiği cihazlar Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Hammadde ve bileşenlerine uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler.

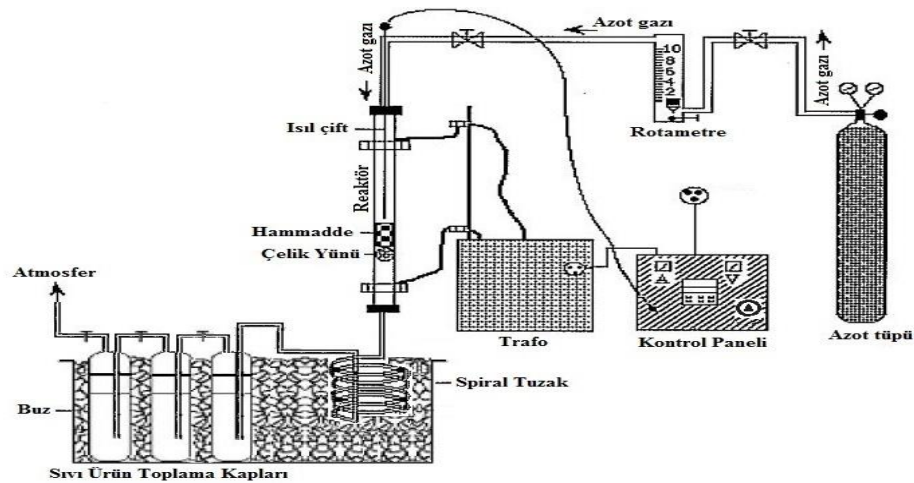
Analiz	Yöntem
Nem	ASTMD 2016-74
Kül	ASTMD 1102-84
Uçucu Madde	ASTME 897-82
Yığın Yoğunluğu	ASTME 873-82
Holoselüloz	TS 324
Yağ	TS 769
Ekstraktif	ASTMD 1105-84
Lignin	ASTMD 1106-84

Çizelge 6.2.Hammaddelere uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar.

Analiz	Cihaz
Elek analizi	Retsh-Vibra Elek Seti
TGA	Setaram
FT-IR	Bruker Tensor 27
Elementel analiz	Leca CHN628, S628

6.2. Piroliz Deneyleri

Hammaddenin pirolizi sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmıştır. Deneyler süresince reaktör sıcaklığı ısıl-çift (thermocouple) ile kontrol edilmiş ve ısıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri ve ısıtma hızı denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir.

**Şekil 6.1.**Sabit yataklı boru reaktör.

Deneylerde ortalama parçacık boyutunda hammadde reaktör içine yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gerekli bağlantıları yapılmıştır. Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı rotametre ile ayarlanmıştır. Daha sonra kontrol panelinden istenen sıcaklık, ısıtma hızı ve deney süresi ayarlanmıştır. Piroliz işlemi sabit azot akış hızı ve ısıtma hızında, ayarlanan piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra, tepkimenin tamamlanması için 30 dakika beklenerek deney sonlandırılmıştır. Piroliz işlemi sonunda, tuzaklarda birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım sodyum sülfattan geçirilerek susuzlaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcı ile elde

edilen sıvı üründen diklorometan ayrılmış ve sıvı ürün miktarı hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün verimi tartılarak; gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

6.2.1. Piroliz sıvı ürünleri karakterizasyonu

Sabit yataklı reaktörde azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu kapsamında aşağıdaki işlemler yapılmıştır. C, H, N ve O miktarları elementel analiz ile belirlenmiştir. Sıvı ürünlerini sütun kromatografisinde alifatikler, aromatikler ve polar olmak üzere farklı alt fraksiyonlara ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. Bu amaçla 70–230 Mesh parçacık boyutundaki silika jel 600 °C’de 8 saat süreyle aktive edilmiştir. Kromatografi için, 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm içi çapındaki sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun $\frac{3}{4}$ ü kadar) aktive edilmiş silika jel doldurulmuştur. Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, sıvı üründen yaklaşık 1 gr tartılmış ve 200 mL n-pentanda 24 saat bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulup, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silika jel ile çözücüsü uçurulan kısım hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak 150’şer mL n-pentan, toluen ve metanol eklenmiştir. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son da polar bileşikler alınmıştır. Sıvı ürün ve sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları ve GC-MS kromatogramları alınmıştır. Sıvı ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmıştır. Kullanılan cihazlar Çizelge 6.3’ de verilmiştir.

Çizelge 6.3.Sıvı ürünlere uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar.

FT-IR	Bruker Tensor 27
GC-MS	HP 6890 Gaz Kromatografisi- Agilent 5973 Kütle Spektroskopisi/ Kolon:HP5 (30m x 0,32mm x 0,25 μm)
$^1\text{H-NMR}$	Leca VNMRS 500 Mhz
Elementel analiz	Leca CHN628, S628

7.LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Ciliz vd. (2006), biyokütle ve kömürün birlikte pirolizini incelemek için biyokütle oranı kütlece 0–100 arasında değişen karışımları ve 500-700°C arasında değişen piroliz sıcaklıklarını kullanmışlardır. Yüksek karışım oranında katı verimi sıcaklık artışı ile artarken sıvı ve gaz verimi azalmıştır. Sinerjistik etkinin en geniş olduğu değer ise 600°C sıcaklıkta ve kütlece % 73 karışım oranındaki birlikte piroliz sonucunda elde edilmiştir.

Mao ve ark., bu çalışmada ziftli katran ve biyokütlenin birlikte piroliz karakteristliğini 900 °C de 10, 15, 20, 25 ve 30 °C/dk düşük ısıtma hızlarında çalışmıştır. Örnek olarak prinç sapı, testere tozu, mikrokristalin selüloz, lignin ve shenfu katranlı kömürü seçilmiştir. Herbir numune tek termal davranış için elde edilmiştir. Karışımların deneysel ağırlık değeri ve hesaplanmış değeri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar birlikte piroliz süresince hesaplanmış ve karışımların farklı ısıl davranışlar sergilediği görülmüştür. Artan biyokütle oranı ile oransal sapmalar, deneysel ağırlık fraksiyonları ve hesaplananlar arasında, fark artmıştır. Maksimum bozulma hızı hesaplanandan daha yavaş bulunmuş, aktivasyon enerji dağılımı ise kömür içine biraz biyokütle eklenerek değiştirilmiştir (Mao, vd., 2015).

Abnisa ve Daud (2014), yaptıkları çalışmada sabit yataklı vakum reaktörde düşük ısıtma hızında (10°C/dk) ve yüksek sıcaklıkta (900°C), 2 saat kalış süresinde biyokütle ve linyitin birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Dikkate değer bir sinerjik etki gözlenmiştir. Biyokütle ilavesinin katran, katı ve gaz ürün verim ile bileşimlerini oldukça etkilediği ayrıca ikincil sıvı ürün kraking reaksiyonlarını kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Linyit ve biyokütle birlikte piroliz olduğunda gaz ve katran parçalanmasını kolaylaştırdığı görülmüştür (Abnisa ve Daud, 2014).

Wang vd. (2014), ısıl değeri düşük bitümlü kömür/mısır sapı karışımlarının birlikte piroliz deneylerini laboratuvar ölçeğinde, akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirmiş; farklı sıcaklıkta, farklı biyokütle karışım oranlarında gaz, sıvı ve katı ürünlerin verimleri deneysel ve hesaplanarak bulmuşlardır. Birlikte pirolizden sonra kömürün ve kömür külünün elementel analizi, ısıl değeri, kül erime noktası ve kül bileşimi gibi bazı karakteristik özellikleri araştırılmıştır. Mısır sapı ve sıcaklık ile oranının artmasıyla gaz ve katran verimlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta mısır

sapı oranı arttırılınca gaz ürünlerin ısı değeri azalmıştır. Tek başına kömür piroliziyle karşılaştırıldığında birlikte piroliz sonucu hafif molekül ağırlıklı sıvı ürüneler ve su verimlerinde yükselme gözlenmiştir. Birlikte pirolizin uygulanmasının çevresel ve ekonomik olduğu saptanmıştır (Wang, vd., 2014).

İmran ve ark. (2014), biyokütle ve linyitin birlikte pirolizini izotermal koşullar altında mikro akışkan yatak analizöründe gerçekleştirdiler Hesaplanan değerler ile deneysel gaz verimleri ve dağılımları karşılaştırılarak sinerjik etkinin değeri hesaplandı ve her bir gaz bileşeninin oluşumunun kinetik parametrelerini hesaplamak için izo çevrimsel metot kullanıldı. Sonuçlar birlikte pirolizdeki sinerjik etkiyi kanıtladı. Araştırılan dönüşüm aralığı için H_2 , CH_4 , CO , CO_2 için aktivasyon enerjisi sırasıyla 72.90 kJ/mol 43.90 kJ/mol 18.51 kJ/mol ve 13.44 kJ/mol'dür. CH_4 ve CO_2 için reaksiyon 2. dereceden reaksiyon modeline H_2 ve CO için ise 1.5. dereceden reaksiyon modeline uyduğu görüldü. H_2 , CH_4 , CO , CO_2 için hız sabitleri sırasıyla $249.0s^{-1}$ $5.250s^{-1}$ $237.4s^{-1}$ ve $2.693s^{-1}$ bulunmuştur. Kinetik parametreler farklı gazların oluşumu için farklı yöntemler olduğunu göstermiştir (İmran, vd., 2014).

Acar vd. (2012), Bursa'nın Mustafa Kemal Paşa yöresinden elde edilen linyitle hurda lastiğininbirlikte pirolizinde bağımlı piroliz koşulları; sıcaklık, karışımdaki hurda lastik oranı yüzdesinin sinerjik etkiye etkisi incelenmiştir. Pirolizin sonunda elde edilen katranlar FT-IR analizi ve gaz kromatografisi, GC-MS analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. Piroliz deki hurda lastik oranı arttıkça sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmiştir (Acar, vd., 2012).

Farklı bir çalışmada ise; birlikte piroliz sıcaklığı, karışımdaki hurda lastik ve palmye kabuğunun farklı oranlarının etkileri; sıvı ürün ve onun yan ürünlerinin miktarı ve kalitesindeki iyileştirmeleri belirleyebilmek için çalışılmıştır. İncelenen parametreler optimize edilmiştir. Sıvı ürünün kalitesinde ve miktarında iyileşmeler gözlenmiştir. 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 palmye kabuğu ve atık lastik oranlarında çalışılmıştır. Deneyler sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiş. Çalışma ikiye bölünmüştür. İlk deneyler $500^{\circ}C$ optimum piroliz sıcaklığında ve 60 dk reaksiyon süresinde gerçekleştirildi. İkinci aşamada; ilk aşamadaki koşullarda deneyler gerçekleştirildi sonrasında yüksek ısıtma hızında sıcaklık $800^{\circ}C$ ' ye arttırıldı. Sıcaklık $800^{\circ}C$ 'ye ulaştıktan sonra yaklaşık 45 dk. beklendi. Optimum koşullardan sonra sıcaklık arttırıldığı

zaman ve karışımdaki atık lastik oranı arttırıldığı zaman sıvı ve gaz ürün verimlerinde artış olduğu gözlemlendi. Her iki aşamada elde edilen piroliz sıvısının içerdiği fazlar, sıvı ürün ve yan ürünlerinin karakteristikleri yakıt özelliklerini anlamak için değişik metotlar ile analiz edildi (Abnisa, 2015).

Li ve arkadaşları, pirinç samanı ve SHENFU bitümlü kömürün birlikte piroliz davranışları azotlu ortamda sabit yataklı reaktörde çalışıldı. Piroliz sıcaklığı sırasıyla 700, 800 ve 900°C' e getirildi. 6 farklı biyokütle oranı kullanıldı. Gaz katran karışımları gaz kromatografisi ve kütle spektrometresiyle sırasıyla analiz edildi. Birlikte piroliz koşulları altında gaz ve katran verimi hesaplanan değerden daha yüksek çıktı. Birlikte piroliz sıvı ürününün daha fazlafenolük bileşik ve daha az oksijenli bileşik içerdiği belirlendi. Biyokütle ilavesi sıvı ürün verimini arttırdı. SEM ve elementel analiz sonuçları karışım katı ürünleri ile bileşenlerin tek başına pirolizinden elde edilen katı ürünler arasında çok önemli farklar oluşmadığını gösterdi. Gaz verim ve bileşenlerinde ki değişimler, sıvı ürün bozunması ve ikincil reaksiyonları etkiledi (Li, vd., 2014).

Diğer bir çalışmada, çam talaşı ve alt bitümlü kömürün hızlı ve birlikte pirolizi serbest düşmeli reaktörde gerçekleştirildi. Reaktörün altında birincil uçucular ile katı ürünlerin tekrar temasını kontrol eden gaz-katı ayırıcı vardı. Tek başına piroliz deneylerinde uçucular ve katı ürünlerin tekrar teması sıvı ürün veriminin artışı ve hafif hidrokarbon gaz konsantrasyonlarının artmasıyla sonuçlandı. Çam talaşı ve alt bitümlü kömürün birlikte pirolizi boyunca farklı çam talaşı oranlarında sıvı ürün verimlerinde sinerjik etkide artış gözlemlendi. Özellikle uçucular ve katı ürünün tekrar teması sıvı ürün verimini arttırdı, su oluşumunu baskıladı. Katı ürün yatak sıcaklığı 600-700 °C aralığında iken uçucu ve katı ürün etkileşimleri sıvı ürün üretimini destekledi. Optimum koşullarda % 50 alt bitümlü kömür oranında katı ürün yatak sıcaklığı 700°C'de sıvı ürün verimi % 28,7 olarak elde edildi. Birlikte piroliz ve uçucu ve katı ürünlerin etkileşimleri sıvı ürünlerde asidik bileşenlerin üretimini arttırdı. Özellikle birlikte piroliz boyunca uçucu, katı ürün tekrar teması sıvı ürünlerin asfaltten içeriğini azaltarak sıvı ürünlerin kalitesini iyileştirdi (Zhang, vd., 2015).

Enerji otu ve linyitin birlikte pirolizi ve tek başına pirolizleri kütle spektrometresine bağlı termogravimetri cihazında araştırılmıştır. Enerji otunun linyitten daha yüksek termokimyasal reaktivite ve daha kısa uçuculaşma zamanına sahip olduğu

belirlenmiştir. Hem linyit hem enerji otu için artan ısıtma hızıyla maksimum bozunma hızının arttığı görülmüştür. Kütle spektrometrik analizi enerji otunun sülfür dioksit emisyonlarının linyitten çok daha az olduğunu ortaya koymuştur (Guan, vd., 2015).

Pütün yaptığı çalışmada biyokütle kaynağı olan pamuk tohumunun farklı piroliz sıcaklıklarında, farklı sürükleyici (N_2) akış hızlarında piroliziborusal sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalitik olmayan deneylerde en yüksek sıvı verimi 200 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında 550°C de % 48,3 olarak elde edilmiştir. Biyokütlenin katalitik pirolizi optimum koşullarda farklı MgO miktarlarında (% 5, 10, 15 ve 20) gerçekleştirilmiştir. Katalizör ilavesi sıvı ürün verimini azaltsa da ısı değeri, hidrokarbon ve oksijenli grupların dağılımı bakımından sıvı ürün kalitesini arttırmıştır. Katalizör miktarı arttıkça gaz ve char verimi artarken, sıvı veriminin azaldığı gözlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürün alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonları halinde ayrıştırılmıştır. Sıvı ürüne sütun kromatografisinden sonra elementel analiz, FT-IR ve 1H -NMR analizlerine tabi tutulmuştur. Sıvı ürünün alifatik alt fraksiyonları GC-MS analizi ile elde edilmiştir. Katalitik piroliz yoluyla elde edilen sıvı ürünün dizel yakıt aralığında düşük ağırlıklı hidrokarbonlardan oluştuğu sonucuna varılmıştır. Son olarak, elde edilen sonuçlar da petrol fraksiyonları ile karşılaştırıldığında, sıvı yakıtlar için potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmiştir (Pütün, 2013).

Bu çalışmada Bastardo, İtalya da bulunan ENEL hızlı piroliz fabrikasında ve La Coruna, İspanya'da bulunan Union Fenosa hızlı piroliz fabrikasında üretilen zenginleştirilmiş ahşap piroliz sıvı ürünü, laboratuvar ölçekli sabit yataklı reaktörde, ZSM-5 ve HY zeolitler kullanılarak farklı sıcaklıklar ve bekleme sürelerinde incelenmiştir. Katalitik pirolizden elde edilen ürünler iyileştirilmiş sıvı ürün, kok kömürü ve gazdır. ZSM-5 kullanılarak elde edilmiş zenginleştirilmiş sıvı kolay ayrışabilir organik ve sulu tabakalar oluşurken, HY zeoliti ile elde edilen sıvı üründe ise organik bileşenler ya dağınık ya da suyun içinde çözünmüş bir şekilde tek bir faz oluşturmuştur. Sıcaklık, katalizör tipi ve kalış süresinin elde edilen fraksiyonların (sıvı ürün, karakter, katran, kok kömürü, gaz ve sulu fraksiyon) ve zenginleştirilmiş sıvı özellikleri ve sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir (Vitolo, vd., 1999).

Hızlı piroliz buhar zenginleştirilmesi, çeşitli katalizörler ve karışım oranları kullanılarak (doğal zeolit klinoptilolit NZ, ZSM-5, HY) ve katalizör / karışım oranları,

0.05, 0.1, 0.15, 0.20 ve 0.25 ve 350-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sentetik zeolitler kullanıldığında gaz veriminin arttığı, sıvı ürün veriminin ise azaldığı görülmüştür. Yüksek katalizör / karışım oranı gaz ürün verimini arttırmak için tercih edilmiştir. NZ herhangi ciddi bir koklaşmaya uğramadan sıvı ürün verimi fazla iken ZSM-5 ise sentetik zeolitlere göre gaz ürün veriminde daha etkili olmuştur. H-Y katalizörü kok ve katran oluşumunda daha yüksek bir eğilim göstermiştir. Ayrıca 450°C' nin altında gerçekleştiren deneylerde gaz verimlerinin arttığı, sıvı ürün verimlerinin ise azaldığı görülmüştür. Sıvı ürüne ait alkan ve alken uzun hidrokarbon zincirleri katalizör ile muamele sonrasında düşük ağırlıklı hidrokarbonlara dönüşmüştür. Alifatik, aromatik ve olefin yapılarında artış asfaltenler ve polar gruplar (yüksek oksijenli gruplar) arasında ise keskin bir azalma tespit edilmiştir. NZ alifatiklerin veriminde çok etkili iken, ZSM-5 ise aromatiklerin veriminde çok etkili olmuştur. Sonuç olarak, biyo-yakıt üretiminde sentetik katalizörlere göre NZ' nin daha iyi performans gösterdiği gözlenmiştir (Pütün ve ark., 2009).

Üzüm ve zeytin küspesinin farklı koşullar altında katalitik pirolizi incelenmiştir. İncelenen değişkenler sıcaklık, katalizör tipi ve katalizör oranıdır. Deneyler izotermal ortamda gerçekleştirilmiştir. Piroliz ürünleri; gazlar (H_2 , CO, CO_2 ve CH_4), sıvılar (metanol, aseton, alkol, fenol, furfural, naftalin, o-kresol furfuril) ve katı (char) vardır. Sıcaklık önemli bir değişkendir, bir noktaya kadar sıcaklıkla beraber sabit karbon içeriği, gaz ürün verimi ve kül yüzdesi arttığı görülmüştür. Katalizör varlığı katı ürün içeriğini arttırırken, sıvı ürün verimini azaltır. Fazla gaz ürün elde etmek için Fe ve Zn içeren katalizörler tavsiye edilir. Sülfürik ya da fosforik asit ile yıkama işlemi düşük sabit karbon verimine yol açar. Katı ürünün termal ayrışmasından gaz ürün verimine göre kinetik çalışma modeli ortaya konmuş her bir katalizörün gaz reaksiyonlarının oluşumu, düzenleri, sabitleri ve aktivasyon enerjileri belirlenmiştir (Encinar, vd., 1997).

Pamuk tohumu kekinin katalitik pirolizi farklı deneysel koşullar altında incelenmiştir. İncelenen değişkenler piroliz sıcaklığı, zeolit içeriği ve sürükleyici gaz akış hızıdır. Deneyler izoterm ortamda gerçekleştirilmiştir. Piroliz ürünleri; gaz, sıvı ve katı ürünlerdir. Bu ürünlerin dağılımları farklı katalizör oranlarında (% 1, 5, 10, 20) ve dört farklı piroliz sıcaklığında tespit edildi. Maksimum sıvı ürün verimi % 30,84 ile 550°C de, $100\text{ cm}^3\text{dk}^{-1}$ sürükleyici gaz akış hızında ve % 20 katalizör oranında elde edilmiştir.

Piroliz ve katalitik sıvı ürünlerin baskın kimyasal yapılarını belirlemek için detaylı analizler yapıldı (Pütün, vd., 2006).

Alternatif biyokütle kaynağı olarak mısır koçanı sabit yataklı reaktörde piroliz ile yakıt ve kimyasal elde etmek için araştırılmıştır. 300-800°C aralığında, katalizörün piroliz ürünleri üzerine etkisi detaylı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak maksimum sıvı verimi % 22,2 ortalama 600°C’ de elde edilmiştir. Gaz verimi artmış ise 600°C’den 800°C’ye yükseldiğinde sıvı ürün verimi azalmıştır. Sıvı ürünlere enstrümantal analiz, ¹HNMR spektrosu ve GC/MS analizleri uygulanmıştır. Bu analizler piroliz sıvı ürünlerinin kimyasal yapısının tüm sıcaklıklarda heterojen olduğunu ortaya çıkardı. Sıvı üründe en çok bulunan bileşiklerin fenolikler olduğu tespit edilmiştir. Katalizör etkinliğinin reaksiyon sıcaklığının artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Orta sıcaklıklarda katalizör kullanılarak elde edilen bileşenlerin çoğu katalizör kullanmadan yüksek sıcaklıklarda elde edilenlere yakın olmuştur. Ayrıca katalizör kullanımı, yüksek sıcaklıklarda oksijenli bileşiklerini miktarının azalmasına sebep olmuştur. Bu sonuçlara göre, mısır koçanı sıvı ürünleri yakıt ve kimyasal olarak kullanılabilecek değerli bir hammadde kaynağı olabilir (Ateş ve Işıkdag, 2009).

8.DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle deneylerde kullanılan taş kömürü ve biyokütle olarak seçilen nar posasının nem kül uçucu madde içeriğini belirlemek için kısa analizleri; C, H,O gibi temel bileşenlerini ve ısı değerini bulmak için elementel analizi; inorganik bileşenlerini bulmak için XRF analizi; ligno selülozik olduğu bilinen nar posasının selüloz, lignin ve ekstrakte edilen bileşenlerini belirlemek amacıyla yapı analizi yapılmıştır. Deneyler üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; taş kömürünün, farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında pirolizi yapılmıştır. İkinci aşamada taş kömürü ve nar posasının birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise önceki aşamalarda tespit edilen optimum koşullarda nar posası ve taş kömürü karışımlarına iki farklı katalizör klinoptiolit ve ticari katalizör ZSM-5 farklı oranlarda karıştırılarak katalitik piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçları çizelge ve şekiller halinde verilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz, sütun kromatografisi, FT-IR, ¹H-NMR, GC-MS ve n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS analizlerinden elde edilen sonuçlar şekil ve çizelgeler halinde verilmiştir.

8.1. Hammaddelerin Özellikleri

Yapılan deneysel çalışmada hammadde olarak Bursa yöresinden alınan meyve suyu endüstrisi atığı olan nar posası kullanılmıştır. Diğer hammadde taş kömürü Zonguldak Türkiye Kömür İşletmelerinden (TİK) alınmıştır. Havada kurutulmuş biyokütle örneği, Retsh-Vibra SK-1 type elek setinde altı farklı parçacık boyutu (Dp1,8 mm; 1,8>Dp>1,6 mm; 1,6>Dp>0,85 mm; 0,85>Dp>0,6 mm; 0,6>Dp>0,425 mm; 0,425>Dp>0,250 mm; Dp<0,250 mm) elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu 0,5245 mm olarak belirlenmiştir. Nar posasının yığın yoğunluğu ise ASTM 321-D standartlarına göre 0,495 g/m³ olarak bulunmuştur. Çizelge 8.1’de görüldüğü gibi uygulanan kısa analizlerle ağırlıkça % 8,38 nem, % 76,36 uçucu madde, % 2,51 kül içeriği bulunmuş ve bu değerlerin % 100’den farkı alınarak nar posasının içerdiği sabit karbon miktarı % 13,64 olarak hesaplanmıştır. Biyokütleyle uygulanan bileşen analizi sonuçlarına bakıldığında ağırlıkça % 46,56 lignin, % 3,70 ekstraktif madde, % 15,56 hemiselüloz, % 35,52 selüloz içerdiği tespit edilmiştir.

Elementel analiz ile nar posasının karbon (% 48,80), hidrojen (% 6,96) ve azot (% 1,71) içeriği bulunmuş ve oksijen içeriği (% 42,49) hesaplanmıştır. Taş kömürünün karbon (% 79,89) içeriği olarak tespit edilmiştir. Daha sonra hammaddelerin H/C, N/C ve O/C oranları hesaplanmış ve bu oranlar kullanılarak sırasıyla nar posası ve taş kömürü için molar gösterimler $CH_{1,71}N_{0,03}O_{0,65}$ ve C, H, N, O olarak belirlenmiştir. Hammaddelerin ısı değeri taş kömürü ve nar posası için sırasıyla Dulong formülü ile 31,89 ve 18,88 $MJkg^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Taş kömürünü karbon Dulong Formülü aşağıda gösterilmektedir:

$$QGCV (MJkg^{-1}) = 33,83C + 144,3(H - O/8)$$

Hammaddelere uygulanan analizlerin sonuçları Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2 de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Nar posasının analiz sonuçları.

Kısa Analiz	%	Elementel Analiz *	%
Nem	8,38	Karbon	48,8
Uçucu Madde	76,36	Hidrojen	6,96
Kül	2,51	Azot	1,75
Sabit Karbon*	13,64	Oksijen	42,49
Yığın Yoğunluğu (g/m^3)	0,495	Molar Gösterim	$CH_{1,71}N_{0,031}O_{0,65}$
Bileşen Analizi	%	H/C	1,71
Ekstraktif	3,70	O/C	0,65
Hemiselüloz	15,56	Isıl değer ($MJkg^{-1}$)	18,88
Lignin	46,56		
Selüloz	35,52		

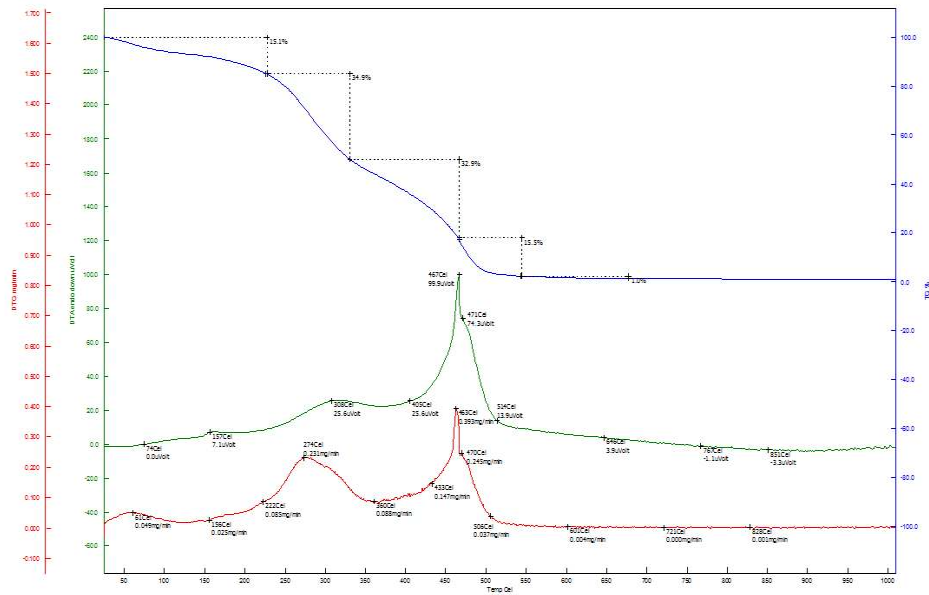
*kbb: kuru külsüz baz

Çizelge 8.2.Taş kömürünün analiz sonuçları.

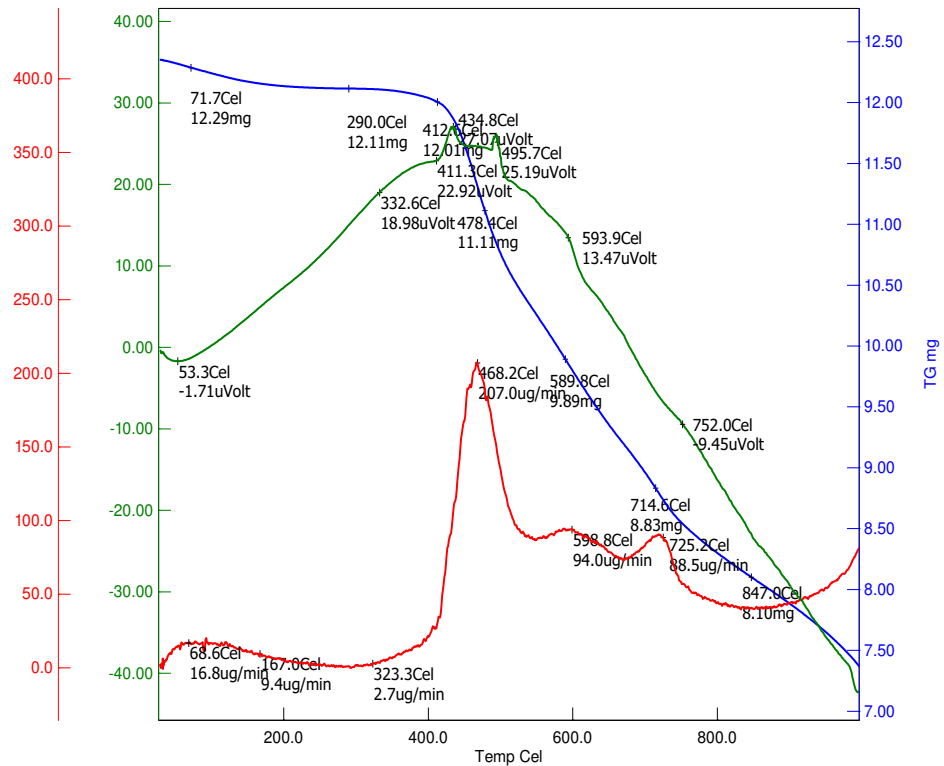
Kısa Analiz	%	XRF Analizi	%
Nem	1,10	Si	2,08
Uçucu Madde	36,76	Al	1,29
Sabit Karbon	28,02	Ca	1,13
Kül	34,12	Fe	1,00
Yığın Yoğunluğu (g/m ³)	0,705		
Elementel Analiz			
C	79,89	K	0,31
H	5,07	Mg	0,17
N	0,14	P	0,13
O	14,90	S	0,50
Isıl Değeri (MJ/kg)	31,89		
H/C	0,79		
O/C	0,14		
Molar Gösterim	CH _{0,79} N _{0,0015} O _{0,14}		

8.2. Hammaddelerin Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Hammaddelerin pirolitik ve ısı davranışını gözlemleyebilmek için azot ortamında TG, DTG ve DTA analizleri yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 8.1.-8.2’de verilmiştir. Biyokütlenin ısı bozunması kimyasal bileşimine ve yapısına bağlıdır ve her biyokütle için farklılık gösterir. Biyokütle genellikle selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşeni kapsar. Genel olarak biyokütlenin ısı bozunma eğrisi üç ana bölüme ayrılabilir. Yapılan çalışmalarda, 10-100 °C arasında görülen birinci kütle kaybı biyokütlerde bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşmakta, 100-330 °C aralığında ise hemiselüloz ve selülozun ısı bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında 250-500 °C geniş sıcaklık aralığında ise kütle kaybı giderek azalarak neredeyse sabit bir hal alır ve ligninin bozunması meydana gelir.



Şekil 8.1.Nar posasının TGA, DTA ve DTG eğrileri.



Şekil 8.2.Taş kömürünün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

Şekil 8.1.'de görüldüğü gibi örnek, 220 °C civarlarında bozulmaya başlamış ve yaklaşık 650 °C'ye kadar uçucuların açığa çıkması (ana devolatilizasyon) tamamlanmıştır. 60-110 °C arasında gözlemlenen % 6,21'lik kütle kaybı, yapıya absorbe olan sudan kaynaklanıp, örneğin nem içeriğini göstermektedir. 240-525 °C aralığında ise

piroliz prosesine bağı olarak ikinci ağırlık kaybı gerçekleşmiştir ve sonrasında ciddi bir ağırlık kaybı oluşmamıştır. Ağırlık kayıplarından sonra kalan kalıntı, kül ve sabit karbona karşılık gelmektedir. DTG verileri incelendiğinde nar çekirdeğinin azot ortamında ısı bozunma 220 °C’de başlamış 467 °C’de maksimum ve 471 °C civarında sona ermiştir. Hemiselüloz ve selülozun bozunması 220 °C’de başlamış ve 470 °C’de sona ermiş 200-650 °C aralığında ligninin bozunması meydana gelmiştir. DTA incelendiğinde ise 345 °C’deki pikin, endotermik reaksiyonların oluşması ile hemiselüloz ve selülozun bozunmasını gösterdiği saptanmıştır. DTA eğrisinden ilk olarak endotermik reaksiyon veren suyun dehidrasyonu görülmektedir. İkinci olarak 274°C’de görünen pik hemiselüloz ve selülozun, 506°C’de görünen son pik ise ligninin ekzotermik bozunma reaksiyonundan meydana geldiği düşünülmektedir.

Şekil 8.2. de görüldüğü gibi taş kömürüne ait ilk kütle kaybına ait maksimum pik 100 °C’de görülmüştür. İkinci kütle kaybı 137 °C’de başlar 800 °C’de biter. Bu sonuçlara göre ağırlık kaybının çoğunun hidrokarbonların uçuculuğu ile alakalı olduğu ve 700 °C nin altındaki sıcaklıklarda oluştuğu söylenebilir.

8.3. Piroliz Deneyleri

Taş kömürünün pirolizi, taşkömürü ve nar posasının birlikte pirolizi ve taş kömürü ve nar posasının katalizörlü birlikte pirolizi olmak üzere 3 aşamada yapılmıştır. İlk bölümde, sıcaklık ve ısıtma hızı parametrelerinin etkisi; ikinci bölümde, optimum piroliz koşullarında; taş kömürü ve nar posası karışım oranının etkisi, üçüncü aşamada ise optimum karışım oranında, farklı zeolit katalizörleri oranlarının ve buradan tespit edilen optimum katalizör oranında nar posası, taş kömürü oranlarının ürün verimine ve bileşimine etkisi araştırılmıştır.

8.3.1. Taş kömürü piroliz sonuçları

Yapılan deneyler azot akış hızı (100 cm³/dak) sabit tutularak üç farklı ısıtma hızında (10, 100, 200°C/dak) ve 6 farklı piroliz sıcaklığında (425, 475, 500, 525, 550, 600 °C) yapılmış ve sonuçları Çizelge 8.3-8.5 ve Şekil 8.1-8.3 te verilmiştir.

Çizelge 8.3.Taş kömürünün farklı sıcaklıklarda 10 °C/dak. daki pirolizi.

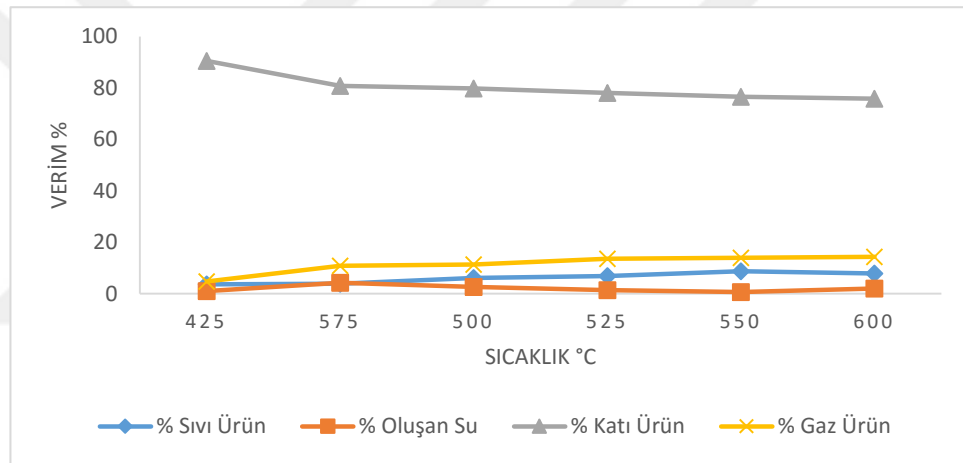
N ₂ akış hızı:100 cm ³ /dk			Ortalama Parçacık Boyutu:	
Isıtma Hızı: 10 °C/dak			1,90mm	
Sıcaklık	% Sıvı Ürün	% Oluşan Su	%Katı Ürün	% Gaz Ürün
425	3,64	1,04	90,57	4,75
475	3,89	4,31	80,88	10,92
500	6,10	2,66	79,86	11,38
525	6,91	1,38	78,11	13,6
550	8,74	0,70	76,62	13,94
600	7,82	2,01	75,78	14,39

Çizelge 8.4.Taş kömürünün farklı sıcaklıklarda 100 °C/dak. daki pirolizi.

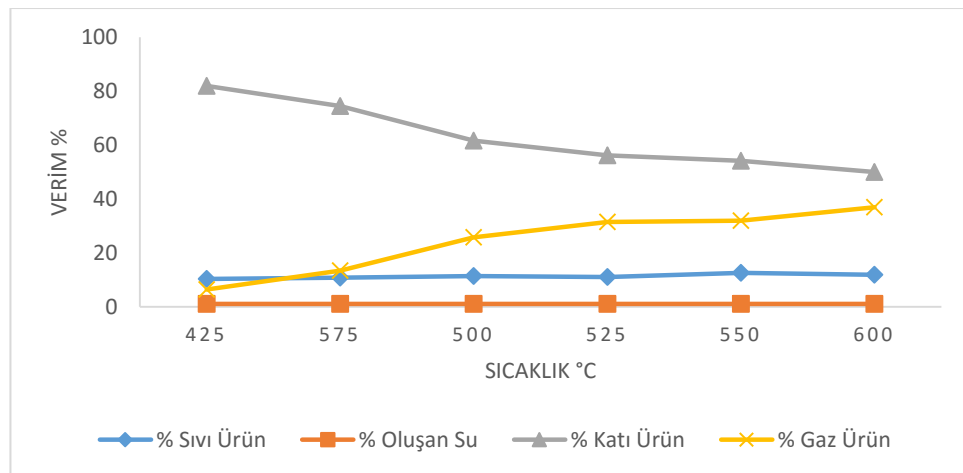
N ₂ akış hızı:100 cm ³ /dk			Ortalama Parçacık boyutu:	
Isıtma Hızı: 100 °C/dak			1,90mm	
Sıcaklık	% Sıvı Ürün	% Oluşan Su	% Katı Ürün	% Gaz Ürün
425	10,4	1,081	82,02	6,5
475	10,92	1,081	74,48	13,52
500	11,08	1,081	61,65	25,85
525	11,42	1,081	56,27	31,57
550	12,69	1,081	54,23	31,99
600	12,88	1,081	49,08	36,96

Çizelge 8.5.Taş kömürünün farklı sıcaklıklarda 200 °C/dak. daki hızlı pirolizi.

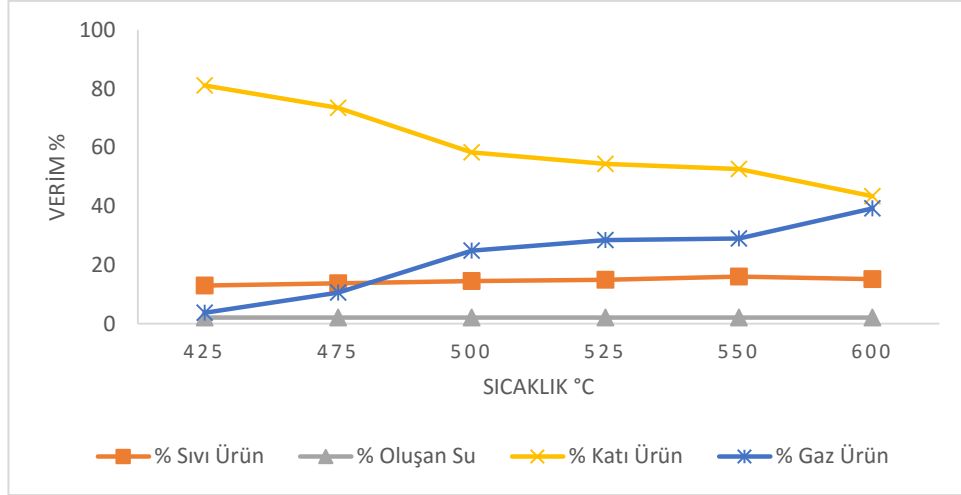
N ₂ akış hızı:100 cm ³ /dk		Ortalama Parçacık boyutu:		
Isıtma Hızı: 200 °C/dak		1,90mm		
Sıcaklık	% Sıvı Ürün	% Oluşan Su	% Katı Ürün	% Gaz Ürün
425	13,03	2,08	81,16	3,73
475	13,81	2,08	73,52	10,60
500	14,55	2,08	58,41	24,96
525	14,96	2,08	54,42	28,54
550	16,10	2,08	52,74	29,08
600	15,19	2,08	43,45	39,28



Şekil 8.1.Taş Kömürünün düşük ısıtma hızında yapılan piroliz deney sonuçları.



Şekil 8.2.Taş Kömürünün yüksek ısıtma hızında yapılan piroliz deney sonuçları.



Şekil 8.3. Taş Kömürünün yüksek ısıtma hızında yapılan piroliz deney sonuçları.

Farklı ısıtma hızlarında yapılan taş kömürü pirolizinden elde edilen sonuçlar Çizelge 8.3-8.5 ve Şekil 8.1-8.3.' de gösterilmiştir.

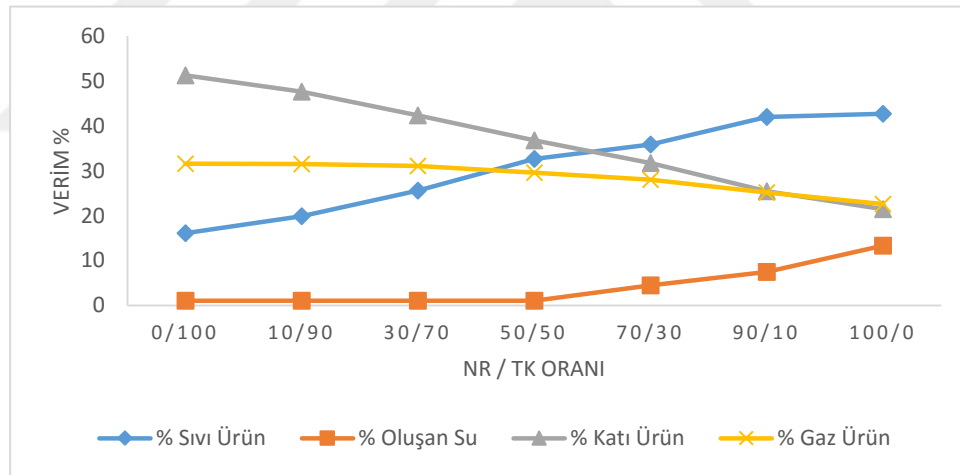
Tüm ısıtma hızlarında sıcaklıkla katı ürün verimi azalırken; gaz ürün verimleri yükselmiştir. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde ise; 550 °C ye kadar yükselme gözlenmiştir. Sıcaklık 600 °C ye yükseldiğinde ise verim bir miktar düşmüştür. Bu düşüşün nedeni artan sıcaklıkla gazlaşma reaksiyonların artmasıdır. En yüksek sıvı ürün verimi 200 °C/dak. ısıtma hızında 550 °C de % 16,1 ile ulaşılmıştır. Isıtma hızının arttırılması katı ürün verimlerinde azalmaya sıvı ürün verimlerinde ise artmaya neden olmuştur.

8.3.2. Taş kömürü ve nar posasının birlikte piroliz sonuçları

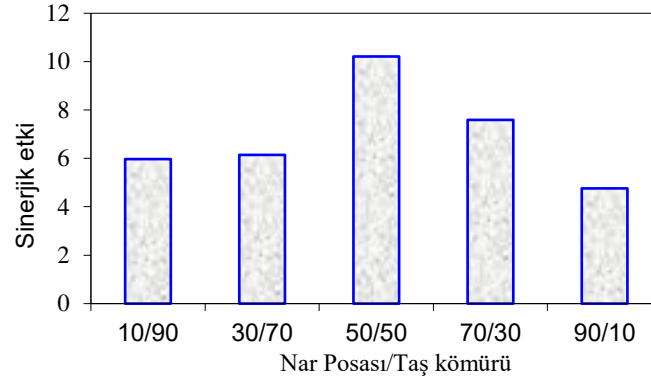
Bu bölümde yapılan deneyler; piroliz sıcaklığı (550 °C) ve ısıtma hızı (200 °C/dak) sabit tutularak; karışım oranının etkisini görebilmek için nar posası ve taş kömürünün farklı karıştırma oranlarında; TK, NR10, NR30, NR50, NR70, NR90, NR, NR/TK (0/100, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10, 100/0) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 8.6 ve Şekil 8.4.' te verilmiştir.

Çizelge 8.6.Nar posası ve taş kömürü karıştırma oranlarının piroliz ürünleri üzerine etkisi.

Piroliz sıcaklığı:550°C		Azot Akış Hızı: 100 cm ³ /dk		
Isıtma Hızı: 200 °C/dk				
NR/TK	% Sıvı Ürün	% Oluşan Su	% Katı Ürün	%Gaz Ürün
0/100	16,10	1,08	51,25	31,57
10/90	19,88	1,08	47,55	31,49
30/70	25,55	1,08	42,32	31,05
50/50	32,63	1,08	36,72	29,57
70/30	35,82	4,48	31,69	28,01
90/10	41,97	7,45	25,41	25,17
100/0	42,68	13,33	21,45	22,54

**Şekil 8.4.**Nar posası ve taş kömürü karıştırma oranlarının piroliz ürünleri üzerine etkisi

Birlikte piroliz deneylerinde nar posası oranının artışı daha yüksek sıvı ürün, daha düşük katı ve gaz ürün oluşumuyla sonuçlanmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine NR90 için, % 41,97 ile ulaşılmıştır. Bu durum nar posasının taş kömüründen kaynaklanan çarlaşma reaksiyonlarını önlemesi ve uçucuların ikincil reaksiyonlara girmeden ortamdan uzaklaştırılarak sıvı ürün verimlerinde artışa neden olması şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 8.5. NR/TK nin birlikte pirolizinden sonra sıvı ürün için sinerjik etkiler.

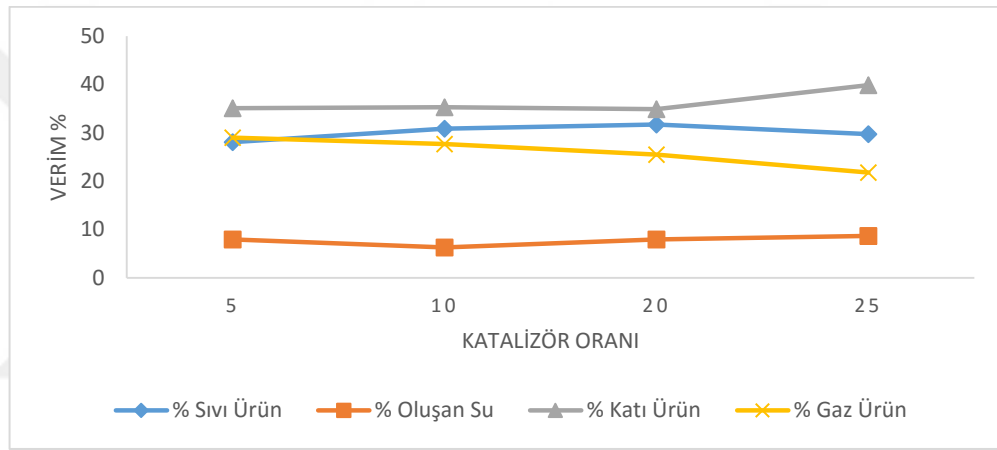
Şekil 8.5. nar posası ve taş kömürünün birlikte pirolizinde sıvı ürün verimleri için elde edilen sinerjik etkileri gösterir. Karışımda nar posası oranındaki artış sıvı ürün üretiminde sinerjik etkinin artışıyla sonuçlanmıştır. NR70' e, 100 cm³/dk azot akış hızında ve 550 °C optimum piroliz sıcaklığında, iki farklı katalizör (klinoptiolit ve ZSM-5), % 5, % 10, % 20 ve % 25 oranlarında karıştırılarak katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Çizelge 8.7-8.8' de ve Şekil 8.5-8.6' da verilmiştir.

Çizelge 8.7. Klinoptiolit katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.

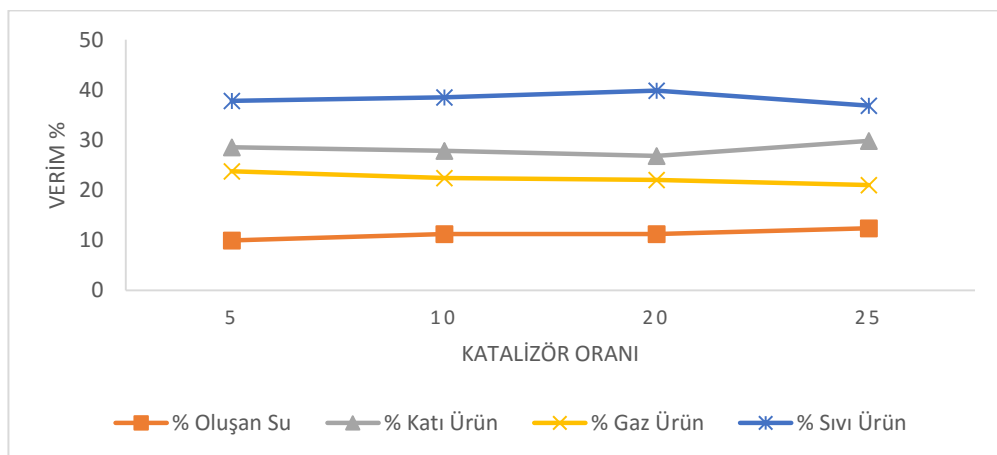
Piroliz sıcaklığı: 550 °C		NR/TK karışım oranı: 70/30		Katalizör cinsi:
Isıtma Hızı: 200 °C/dk		Azot akış hızı: 100 cm ³ /dak.		Klinoptiolit
Katalizör Oranı (%)	% Sıvı Ürün	% Oluşan Su	% Katı Ürün	% Gaz Ürün
5	37,78	7,89	35,08	19,25
10	39,54	6,23	35,30	18,93
20	40,39	7,95	34,87	16,79
25	38,41	8,65	39,86	13,08

Çizelge 8.8. ZSM-5 katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.

Piroliz sıcaklığı: 550°C		NR/TK karışım oranı: 70/30		Katalizör cinsi:
Isıtma Hızı: 200 °C/dk		Azot akış hızı: 100 cm ³ /dak.		ZSM-5
Katalizör Oranı (%)	% Sıvı Ürün	% Oluşan Su	% Katı Ürün	% Gaz Ürün
5	37,82	9,92	28,52	23,74
10	38,52	11,25	27,82	22,41
20	39,88	11,23	26,84	22,05
25	36,84	12,38	29,81	20,97



Şekil 8.5. Klinoptiolit katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.



Şekil 8.6. ZSM-5 katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.

Katalizör ilavesiyle sıvı ürün verimi artmıştır. Maksimum sıvı verimine % 20 klinoptiolit oranında % 40,39 değeri ile ulaşılmıştır. Klinoptiolitin % 25 oranında

kullanımında sıvı ürün veriminde % 6,67 oranında azalma gözlenmiştir. Klinoptiolit oranının artışı gaz ürün verimlerinde azalmaya neden olmuştur. Katalizör oranının artması katı ürün verimlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Fakat % 25 klinoptolit oranında katı ürün veriminde % 14,30 artış gözlenmiştir. Katı ürün veriminin yükselmesi, katalizörün hidrojenlenmiş olması ve aktivitesinden kaynaklanıp, bunun katalizör yüzeyinde yüksek oranda koklaşmaya sebep olduğu düşünülebilir. ZSM-5 ticari katalizörü kullanıldığında benzer sonuçlar gözlenmiştir. Klinoptiolit ve ZSM-5 katalizörlerinin kullanımı sırasıyla katalizörsüz ortamdaki sıvı ürün verimlerine göre % 12,98 ve % 11,33 luk artış sağlamıştır. Görüldüğü gibi Klinoptiolit kullanımı sıvı ürün verimlerinde daha fazla bir yükselmeye neden olmuştur.

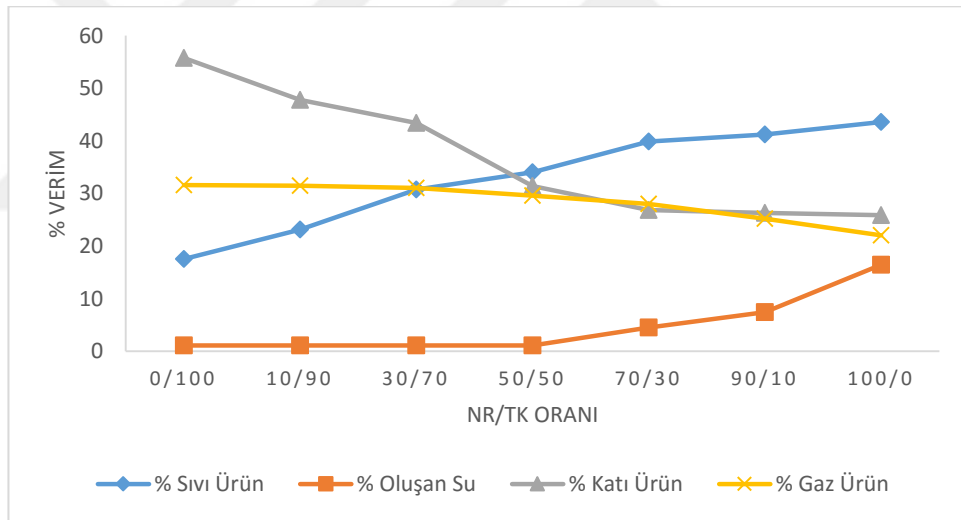
Katalizörlü deneylerin ikinci aşamasında; 100 cm³/dak azot akış hızında, TK, NR10, NR30, NR50, NR70, NR90, NR hammaddelerinin, optimum koşullarda (piroliz sıcaklığı 550 °C, ısıtma hızı 200 °C/dak. % 20 katalizör oranında), katalitik birlikte piroliz gerçekleştirilmiştir. Nar posası ve taş kömürü karışım oranlarının birlikte piroliz ürünlerinin dağılımına olan etkisi araştırılmış. Deney sonuçları Çizelge 8.9-8.10 Şekil 8.7-8.8 da verilmiştir.

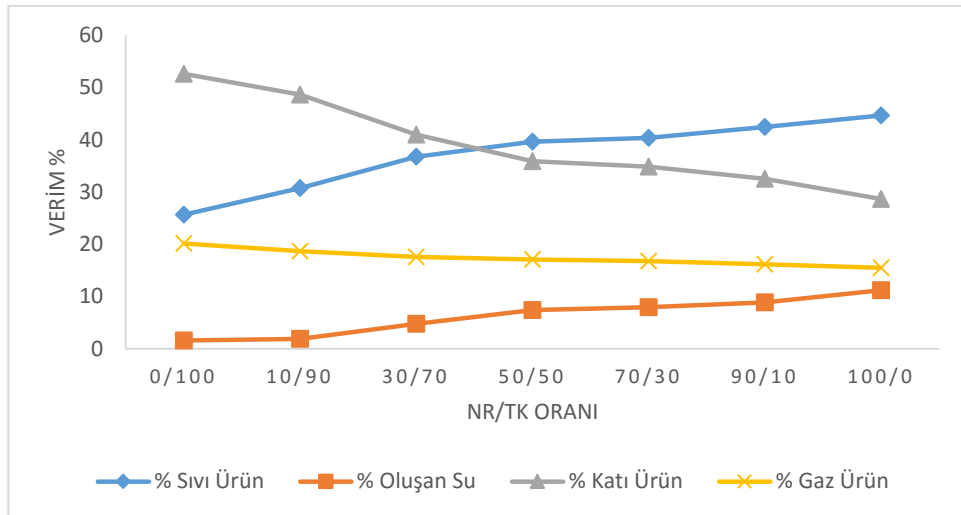
Çizelge 8.9.Farklı NR/TK oranlarında katalitik birlikte piroliz.

Piroliz sıcaklığı: 550°C Isıtma Hızı: 200 °C/dk		Azot akış hızı: 100 cm ³ /dak.		Katalizör cinsi: ZSM-5
NR/TK oranı	% Sıvı Ürün	% Oluşan Su	% Katı Ürün	% Gaz Ürün
0/100	17,56	1,08	55,74	31,57
10/90	23,11	1,08	47,76	31,49
30/70	30,72	1,08	43,38	31,05
50/50	34,03	1,08	31,39	29,57
70/30	39,88	4,48	26,84	28,01
90/10	41,21	7,45	26,27	25,17
100/0	43,56	16,42	25,84	22,02

Çizelge 8.10.Farklı NR/TK oranlarında katalitik birlikte piroliz.

Piroliz sıcaklığı: 550°C		Azot akış hızı: 100 cm ³ /dak.		Katalizör cinsi:
Isıtma Hızı: 200 °C/dk				Klinoptiolit
NR/TK oranı	% Sıvı Ürün	% Oluşan Su	% Katı Ürün	% Gaz Ürün
0/100	25,65	1,6	52,59	20,16
10/90	30,76	1,89	48,65	18,70
30/70	36,74	4,75	40,96	17,55
50/50	39,60	7,42	35,9	17,08
70/30	40,39	7,95	34,87	16,79
90/10	42,44	8,85	32,51	16,20
100/0	44,64	11,2	28,69	15,47

**Şekil 8.7.**ZSM-5 katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.



Şekil 8.8.Klinoptiolit katalizörünün oranlarının birlikte piroliz ürünleri üzerine etkisi.

Katalizörlü birlikte piroliz deneylerinde katalizörün etkisi; NR/TK oranı arttıkça sıvı ürün verimlerinde artış olarak kendisini göstermiştir. NR70 sıvı ürün verimi katalizörsüz ortamda % 27,11’dir. Sıvı ürün verimi azot atmosferinde % 20 klinoptiolit ve ZSM-5 kullanımında sırasıyla % 31,68 ve % 39,88 değerlerine ulaşmıştır. Katalizör kullanımı katı ürün ve gaz ürün verimlerinde düşüşe sebep olmuştur.

8.4. Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin elementel, FT-IR, ¹H-NMR ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulanmış, alifatik fraksiyonların GC-MS analizleri yapılmıştır.

8.4.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Çizelge 8.11’de katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları verilmiştir. Katalizör kullanılmasıyla sıvı ürünlerin C, H içeriklerini yükseltirken, oksijen içerikleri azaltılmıştır. H/C oranları incelendiğinde; katalizör kullanılmasıyla H/C oranlarının arttığı saptanmıştır. Katalizör kullanılması, nar posasından elde edilen sıvı ürünün ve birlikte piroliz sıvı ürününün ısı değeri sırasıyla 28,70 ve 29,74 MJ/kg’dan, klinoptiolit ile 36,57 ZSM-5 ile ise 38,91’lara kadar yükseltmiştir.

Çizelge 8.11.Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri.

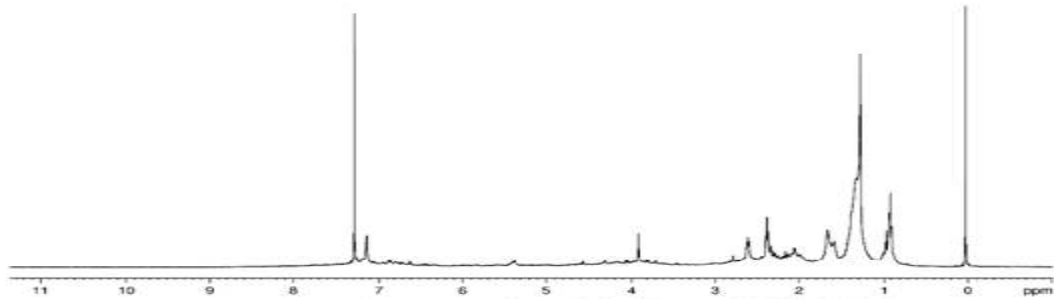
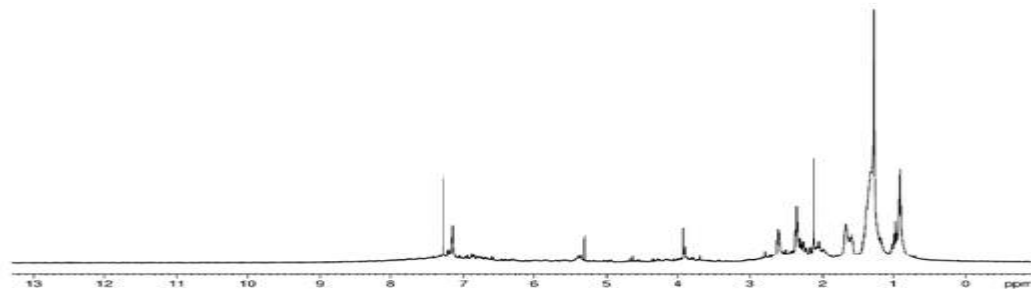
Bileşen	NR	TK	NR90	NR70	NR50	NR30	NR10	Katalizörlü Sıvı Ürün	
								NTDZ*	NTZM**
C	63,17	80,94	67,51	69,61	71,38	72,71	74,17	76,97	78,25
H	8,27	8,16	6,64	7,03	7,79	7,90	8,79	8,81	9,75
N	3,06	1,02	0,91	1,46	2,47	2,74	2,74	2,16	2,96
O (Farktan)	25,5	9,88	24,94	21,9	18,36	16,65	14,3	12,06	9,04
H/C	1,57	1,21	1,18	1,21	1,31	1,30	1,42	1,37	1,50
O/C	0,30	0,09	0,28	0,24	0,19	0,17	0,14	0,12	0,09
Üst Isıl Değer (Mj/kg)	28,70	37,37	27,92	29,74	32,08	32,99	35,19	36,57	38,91

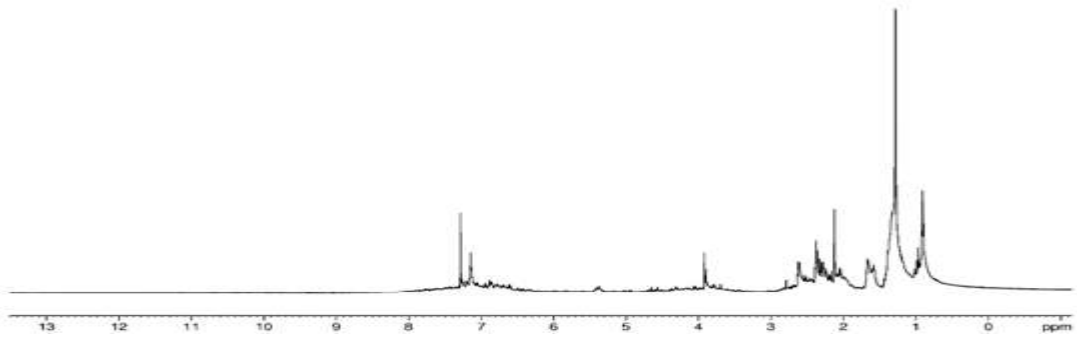
*NTDZ: NR70 ve %20 Klinoptilolit ile elde edilen sıvı ürün

**NTZM: NR70 ve %20 ZSM-5 ile elde edilen sıvı ürün

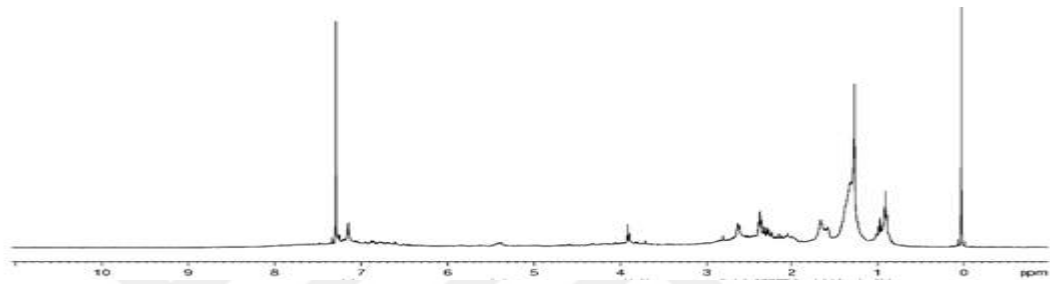
8.4.2. Sıvı ürünlerin ^1H -NMR spektrumları

Taş kömürü, nar posası ve karışımlarının katalizörsüz ve katalizörlü pirolizi yapılmış; hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri Şekil 8.8-11 ve Çizelge 8.11’ de verilmiştir.

**Şekil 8.9.** Taş kömürün katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu (TK).**Şekil 8.10.**Birlikte piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumu (NR70).



Şekil 8.11.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün ¹H-NMR spektrumu (NTDZ).



Şekil 8.12.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün ¹H-NMR spektrumu (NTZM).

Çizelge 8.12. Piroliz sıvı ürünlerinin ^1H -NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.

Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	NR70	NTDZ	NTZM	TK
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH_3 ve parafinik CH_3	1,0-0,5	17,26	17,71	18,90	14,53
Aromatik halkaya β konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	1,5-1,0	18,53	25,03	21,625	16,36
Naftenlere bağlı CH_2 ve CH	2,0-1,5	10,81	7,25	7,49	7,95
Aromatik halkaya α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	3,0-2,0	33,08	27,86	34,71	21,54
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	79,70	77,87	84,61	60,41
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	4,96	6,38	4,11	5,26
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	2,78	2,65	2,93	2,77
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	12,54	13,08	8,34	17,67

Sıvı ürünlerin ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde ZSM-5 katalizörü varlığında sıvı ürünlerin alifatik içeriğinde artış gerçekleşmiştir. Klinoptilit katalizörü karışım sıvı ürün aromatik içeriğinde hafif bir artışa sebep olmuştur. En yüksek fenolik (% 2,93) bileşik içeriği ZSM-5 katalizörünün kullanıldığı birlikte katalitik pirolizinin sıvı ürününde gözlemlenmiştir.

8.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi sonuçları

Taş kömürü (TK), taş kömürü ve nar posasının birlikte katalizörsüz pirolizi (NR70), taş kömürü ve nar posasının birlikte klinoptilit katalizörü (NTDZ) ve ZSM-5

katalizörü (NTZM) ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 8.13.' te verilmiştir.

Çizelge 8.13. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları.

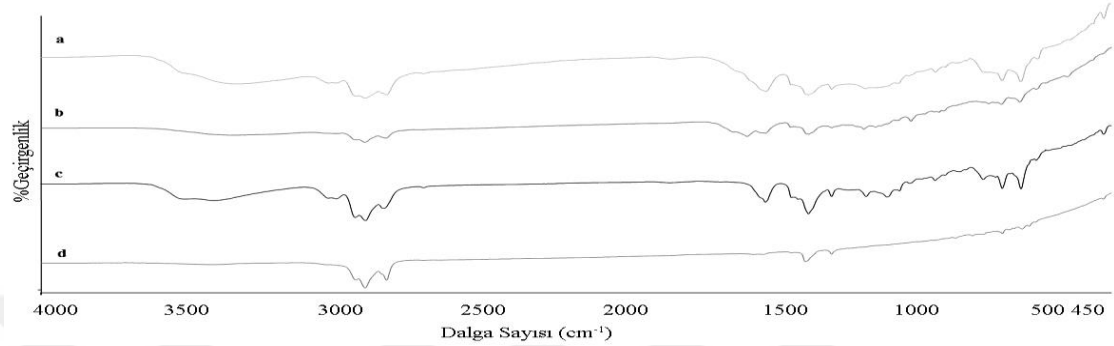
Sıvı Ürün	n-Pentanda Çözünmeyenler (Asfaltanlar) (%)	n-Pentanda Çözünenler (Maltenler) (%)		
TK	72,25	27,75		
		Pentan	Toluen	Metanol
		26,62	57,52	15,86
NR70	35	65		
		Pentan	Toluen	Metanol
		29,89	44,27	25,83
NTDZ	26	74		
		Pentan	Toluen	Metanol
		34,46	46,46	19,08
NTZM	38	62		
		Pentan	Toluen	Metanol
		38,54	49	12,46

Taş kömürünün pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan da çözünen kısmı % 27,75 iken, nar posası ile karıştırılmasıyla % 65'e; katalizör kullanılmasıyla % 74' lere kadar yükselmiştir. En yüksek aromatik içeriğe taş kömürü sıvı ürününde, en yüksek alifatik içeriğe klinoptilit katalizörü ile yapılan karışım sıvı ürününde ulaşılmıştır.

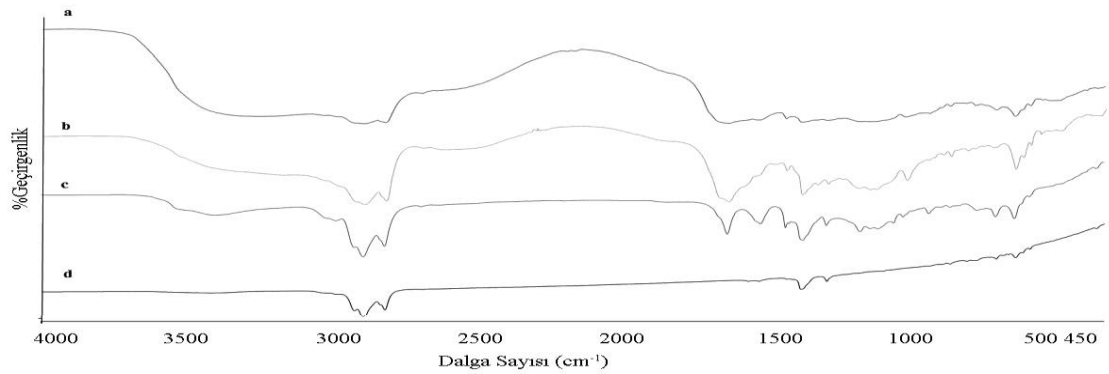
8.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR sonuçları

Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneyleri elde edilen sıvı ürünler ve alt fraksiyonlarının fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR spektrumları Şekil 8.13-8.16' da verilmiştir. Elde edilen spektrumların değerlendirilmesi ise Çizelge 8.14-8.17'de gösterilmiştir. Genel olarak spektrumlar incelendiğinde $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı civarında merkezlenen yayvan O-H gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının (Hidrojene bağlı alkoller ve fenollerin) varlığını, $2970-2850\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen C-H gerilim

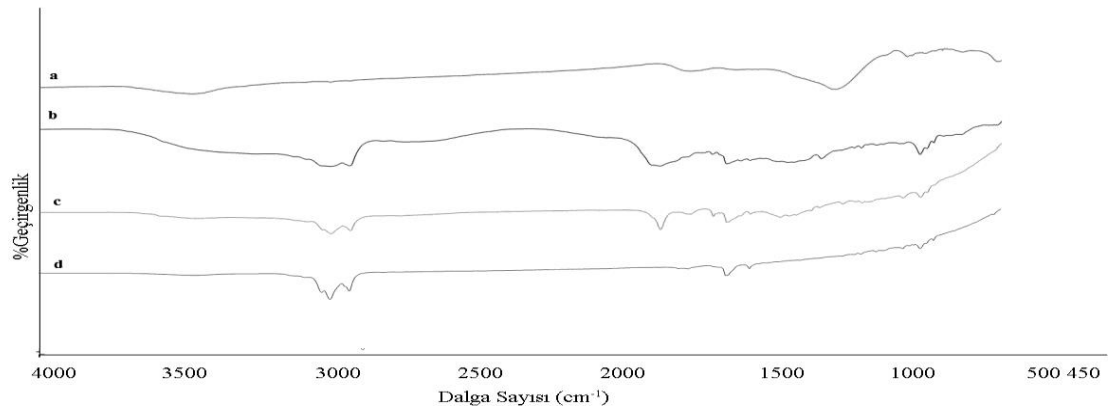
titreşimleri ise alifatik hidrojenlerin (Alkanların) varlığını göstermektedir. $1760-1690\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan titreşimler $\text{C}=\text{O}$ bağlarına aittir ve aldehitler, ketonlar, esterler ve karboksili asitlerin varlığını göstermektedir. $1370-1365\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gruplarının simetrik C-H bükülme titreşimlerini göstermektedir. $900-700\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen C-H eğilme titreşimleri ise aromatik yapının varlığını göstermektedir.



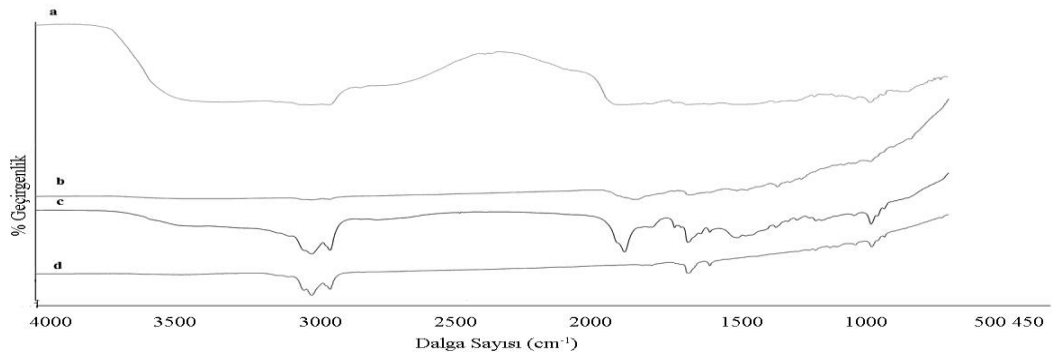
Şekil 8.13.Katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürün (TK) ve fraksiyonlarının FT-IR analizi (sıvı ürün: a; n-pentan: b; tolüen: c; metanol: d).



Şekil 8.14.Birlikte piroliz sıvı ürününün (NR70) FT-IR analizi (sıvı ürün: a; n-pentan: b; tolüen: c; metanol: d).



Şekil 8.15.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün FT-IR analizi (NTDZ) (sıvı ürün: a; n-pentan: b; tolüen: c; metanol: d).



Şekil 8.16.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün (NTZM) FT-IR analizi (sıvı ürün: a;n-pentan: b; tolüen: c; metanol: d).

Çizelge 8.14.Taş Kömürü sıvı ürünü ve fraksiyonlarının FT-IR sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Sıvı Ürün	Alifatik Alt Fraksiyon	Aromatik Alt Fraksiyon	Polar Alt Fraksiyon
3150-3500	O-H gerilim titreşimleri	3344,64	-	-	3352,97
2965-2885	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (vas)	2924,35	2956,06 2925,17	2957,74 2924,41	2956,76 2926,41
2885-2845	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (vs)	2854,35	2854,17	2864,10	2856,41
1700-1400	Alken gerilim titreşim bandı v(C=C)	1600,49 1455,10	1640,23 1462,81	1446,63 1596,82 1454,03	1658,54 1600,35 1514,19 1455,92
1715-1680	Ketonun karbonil titreşim bandı	-	-		
1474-1465	Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	-	-		
1389-1374	Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik	1376,94	1377,77	1377,81	1378,13
1264-1245	C-H bükülme (δs) titreşim bandı	-	-	1263,41	
1172-1100	C-O gerilim titreşim bandı	-	-	1118,64	1115
900-700	Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	812,56 750,45	745,59 811,54	749,67 811,78	753,49 814,63 857,23

Çizelge 8.15. Birlikte piroliz sıvı ürünü ve fraksiyonlarının FT-IR sonuçları (NR70).

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Sıvı Ürün	Alifatik Alt Fraksiyon	Aromatik Alt Fraksiyon	Polar Alt Fraksiyon
3150-3500	O-H gerilim titreşimleri	3279,31	-	3480	3342,86
2965-2885	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (vas)	2931,31	2956,21 2925,84	2927,56	2927,91
2885-2845	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (vs)	2855,92	2854,98	2855,46	2856,25
1700-1400	Alken gerilim titreşim bandı $\nu(\text{C}=\text{C})$	1514,87 1459,71	1603,9 1460,38	1609,74 1515,19 1461,63 1443,66	1669,18 1455,07
1715-1680	Ketonun karbonil titreşim bandı	1712,01	-	1710,38	
1474-1465	Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı		-		
1389-1374	Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik		1377,72	1377,86	
1275-1200	C-H bükülme (δ_s) titreşim bandı	1244,99	-	1272,79 1238,29	1233,34 1272,33
1172-1100	C-O gerilim titreşim bandı	1115,65	-	1120,35	1114,73
900-700	Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	750,76 813,46	811,99 748,08	815,95 750,52	754,07

Çizelge 8.16.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürünü ve fraksiyonlarının FT-IR sonuçları (NTDZ).

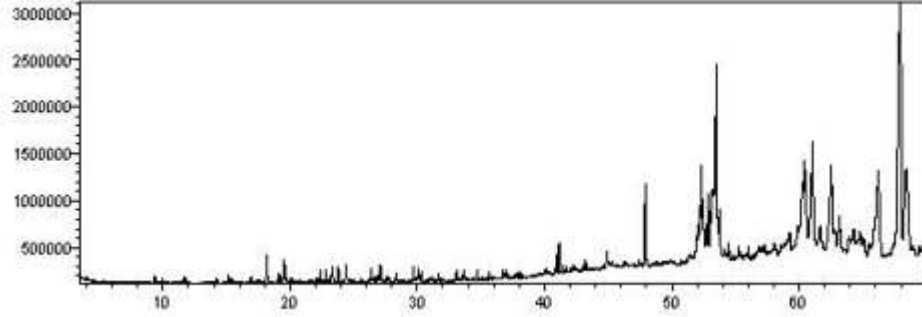
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Sıvı Ürün	Alifatik Alt Fraksiyon	Aromatik Alt Fraksiyon	Polar Alt Fraksiyon
3150-3500	O-H gerilim titreşimleri	3443,21	-	3419,61	3310,34
2965-2885	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (vas)		2956,31 2925,79	2925,81	2932,01
2885-2845	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (vs)		2854,78	2854,31	2856,19
1700-1400	Alken gerilim titreşim bandı ν(C=C)	1597,92	1603,82 1460,84	1601,41 1514,77 1460,70	1517,00 1462,08 1412,90
1715-1680	Ketonun karbonil titreşim bandı		-	1709,40	
1474-1465	Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı		-		
1389-1374	Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik		1377,83	1377,36	1378,15
1275-1200	C-H bükülme (δs) titreşim bandı			1268,25 1235,03	1229,75
1172-1100	C-O gerilim titreşim bandı			1121,80	1114,81
900-700	Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	796	747,82 811,84	814,49 749,92	700,28 725,62 751,13 823,07

Çizelge 8.17.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürünü ve fraksiyonlarının FT-IR sonuçları (NTZM)

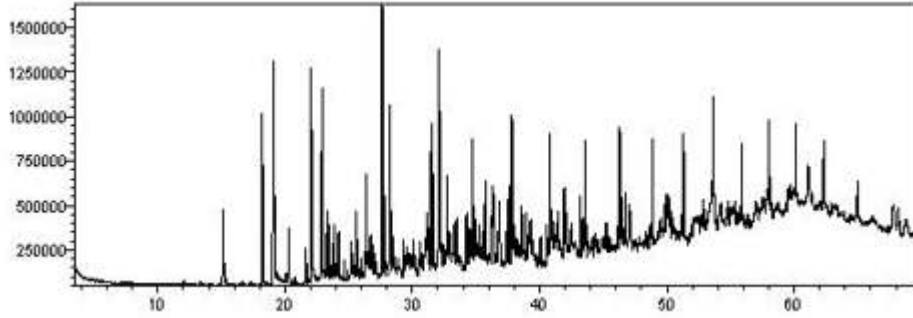
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Sıvı Ürün	Alifatik Alt Fraksiyon	Aromatik Alt Fraksiyon	Polar Alt Fraksiyon
3150-3500	O-H gerilim titreşimleri	-	-	3414,87	3437,78
2965-2885	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (vas)	2929,62	2955,77 2925,35	2954,61 2925,44	2928,91
2885-2845	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (vs)	2855,44	2854,41	2854,39	2855,63
1700-1400	Alken gerilim titreşim bandı $\nu(\text{C}=\text{C})$	1514,94 1460,77	1639,87 1461,00	1599,52 1514,26 1457,8	1516,13 1462,92 1412,63
1715-1680	Ketonun karbonil titreşim bandı	1713,94		1708,81	1714,99
1474-1465	Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı				
1389-1374	Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik	1377,74	1377,68	1377,13	1378,27
1275-1200	C-H bükülme (δ_s) titreşim bandı	1275 1244,57		1264,91 1233,03	1274,45 1238,30
1172-1100	C-O gerilim titreşim bandı	1156,64		1153,27 1121,58	1115,11
900-700	Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	749,91 813,61 883,74	747,30 811,64	749,43 812,34 875,47	700,16 725,00 750,97 825,56

8.4.5. Sıvı ürünlerin ve n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromotogramları

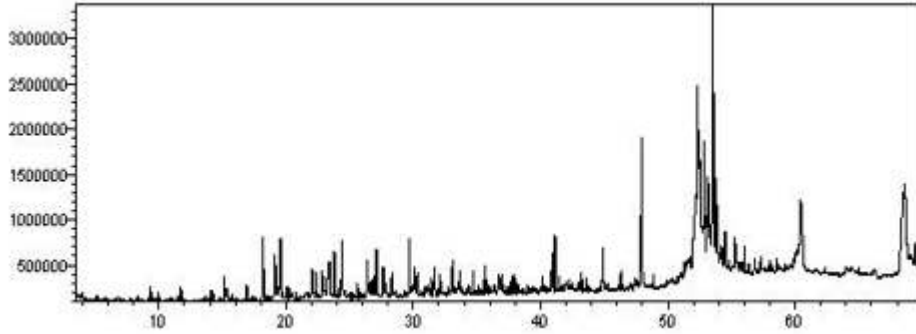
Elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromotogramları Şekil 8.17-8.21’ de ve n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromotogramları Şekil 8.22-8.26’ da verilmiştir. Kromatografik pikler Labsolution Kütüphanesi yardımı ile karakterize edilmiş ve sıvı ürünlerin içermiş olduğu bileşikler EK-1-5 arasında sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonlarının içermiş olduğu bileşikler Çizelge 8.18-21 arasında verilmiştir.



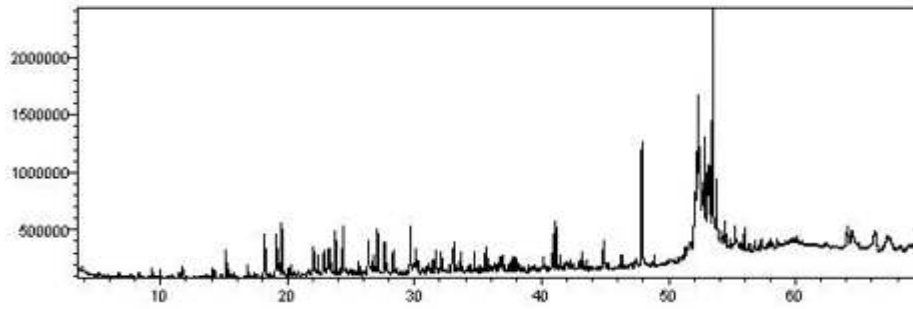
Şekil 8.17. Nar posası sıvı ürünü GC-MS sonuçları (TK).



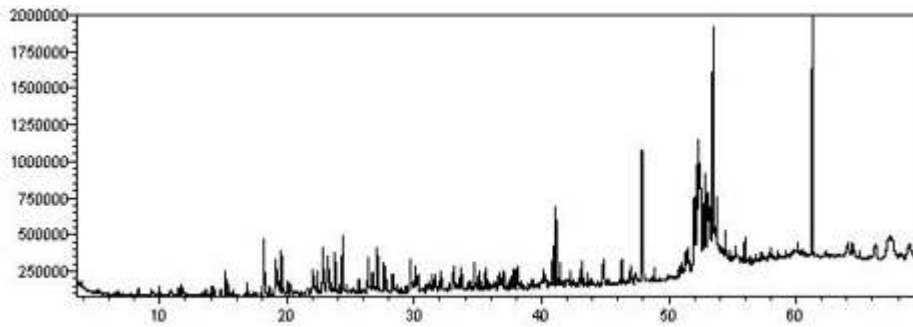
Şekil 8.18. Taş Kömürü sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NR).



Şekil 8.19. Birlikte piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NR70).

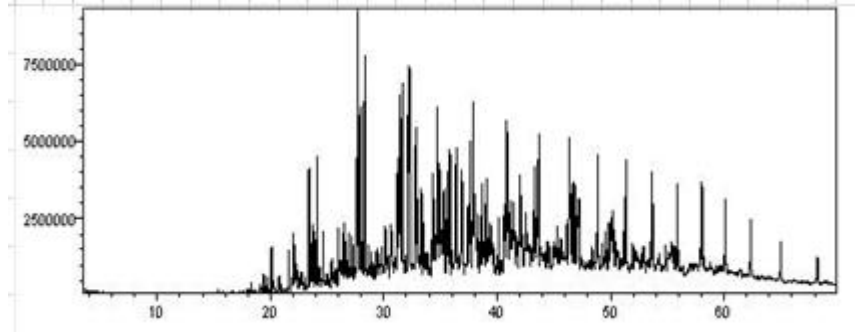


Şekil 8.20.Birlikte katalitik piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NTDZ).

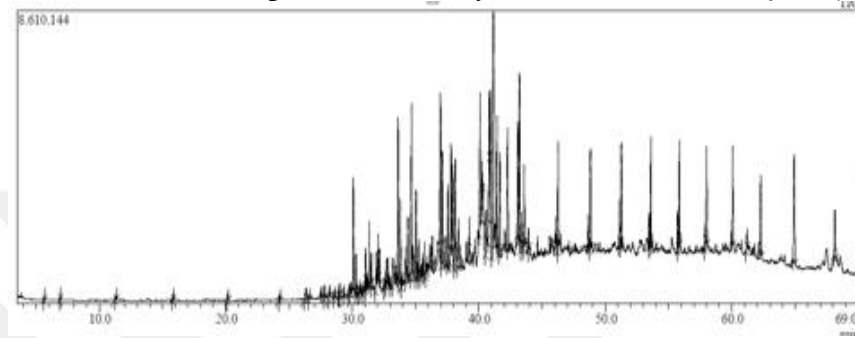


Şekil 8.21.Birlikte katalitik piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NTZM).

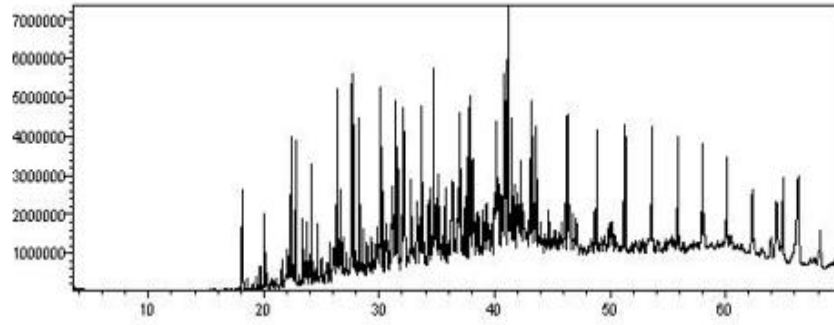
Sıvı ürünlerin içermiş olduğu bileşiklerin aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, fenoller, alkol, asitler, ketonlar, aldehitler, esterler olduğu belirlenmiştir. Biyokütlenin ve kömürün ısıl bozundurulması ile elde edilen önemli bileşiklerden biri de aromatiklerdir. Aromatik bileşikler sayısız kimyasal maddenin üretiminde ve çözücü olarak kullanılırlar. Aromatik bileşikler; taş kömürü sıvı ürünlerinde % 43, nar posası taş kömürü karışımına klinoptiolit ilavesi ile elde edilen sıvı ürünlerde % 36,83 olarak bulunmuştur. Klinoptiolit ilavesi sıvı ürünlerin hem aromatik, hem alifatik hidrokarbon ve fenol bileşiklerini arttırmıştır. En yüksek ester bileşikleri ZSM-5 ilavesi yapılmış karışımlarda % 25,15 olarak tespit edilmiştir. Korozyif etkileri nedeniyle asitler sıvı ürünlerde istenmeyen bileşiklerdir. Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerdeki % 30,95 olan asit içeriği; katalizör kullanımıyla elde edilen sıvı ürünlerde; klinoptiolit için % 8,11; ZSM-5 için % 6,47 değerlerine düşmüştür. Tüm sıvı ürünlerde dikkate değer miktarlarda fenol bileşikleri tespit edilmiştir. Fenolik bileşikler, çok geniş kullanma alanına sahip olması nedeniyle yüksek ticari değere sahiptirler. Fenolden başlayarak epoksi ve fenolik reçineler, aspirin ve diğer bazı ilaçlar, zararlı ot ve böcek öldürücüler, azo boyar ve plastik maddeler elde edilebilir. Bunlara ilave olarak deterjan imalatında kullanılan alkil fenoller de, fenolden elde edilirler. Bu sonuçlar elde edilen sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanımının yanı sıra değerli bir hammadde kaynağı da olabileceğini göstermiştir.



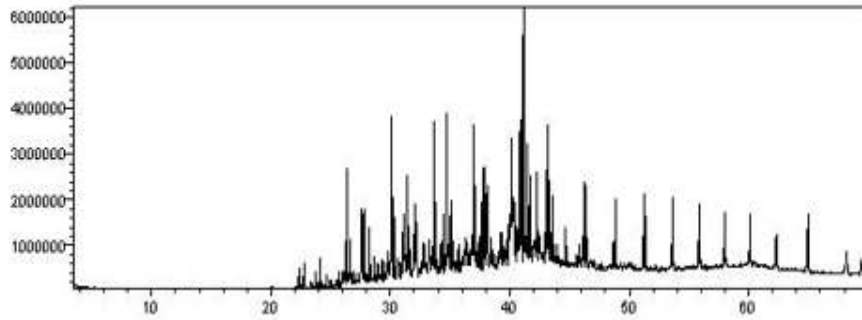
Şekil 8.22. Sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NR).



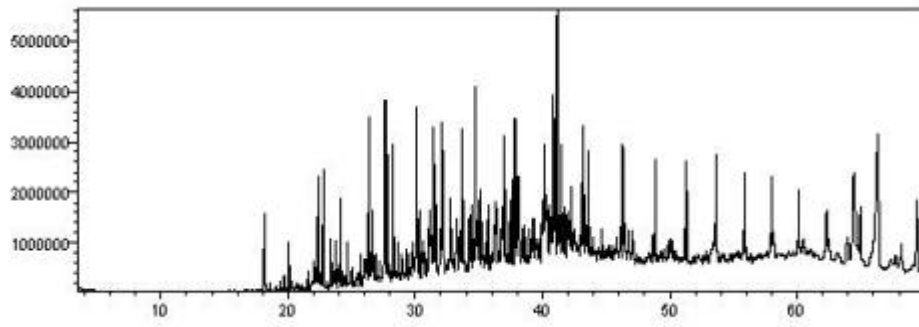
Şekil 8.23. Sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (TK).



Şekil 8.24. Sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NR70).



Şekil 8.25. Sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NTDZ).



Şekil 8.26. Sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NTZM).

Çizelge 8.18. n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NR).

Alıkonna Süresi	% Alan	Molekül Formülü	Bileşen
31,34	2,94	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane
34,68 ; 31,68 ; 37,80	25,04	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
37,57 ; 40,59 ; 46,08 ; 48,66	10,06	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
53,47 ; 55,72 ; 57,89	4,46	C ₂₀ H ₄₀	1-Eicosene
46,27 ; 48,82 ; 51,27	17,18	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane,2,6,10,14- etramethyl
43,59	4,18	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane
53,61	5,89	C ₃₂ H ₆₆	Dotriacontane
55,85 ; 58,00 ; 60,08 ; 62,29 ; 64,94	30,25	C ₃₆ H ₇₄	Hexatriacontane

Çizelge 8.19.Taş kömürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (TK).

Altkonma Süresi	% Alan	Molekül Formül	Bileşen İsmi
20.082	0,6	C ₁₁ H ₂₄	Undecane
20.296, 28.049	0,54	C ₁₇ H ₃₄	7-Heptadecene
22.694	0,11	C ₁₈ H ₃₈	Octadecane
24.125	1,61	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane
24.662	0,8	C ₁₃ H ₂₈	Undecane, 2,6-dimethyl-
26.900	0,41	C ₁₀ H ₂₂	Octane, 3,6-dimethyl-
27.902,31.453,34.760	6,24	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
30.615,33.502,43.662,46.345, 48.903	5,62	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl
43.456,46.157, 48.734	0,81	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
51.343, 68.252	1,56	C ₃₂ H ₆₆	Dotriacontane
55.922,58.075,60.143,62.370, 65.021	4,44	C ₃₆ H ₇₄	Hexatriacontane

Çizelge 8.20.Birlikte piroliz sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NRTK).

Altkonma Süresi	% Alan	Molekül Formül	Bileşen İsmi
20.053, 24.091	2,14	C ₁₂ H ₂₆	Dodecane
26.855	0,31	C ₁₀ H ₂₂	Octane, 3,6-dimethyl
27.855	1,69	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane
30.571, 33.470 43.620, 46.301, 48.858 51.303	6,70	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl
31.390, 34.713, 37.834	5,82	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
41, 34.439	0,78	C ₁₆ H ₃₂	1-Hexadecene
37.591, 40.597, 43.421, 46.118, 48.692, 51.152	3,71	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
40.828	1,43	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane
53.503, 55.761, 57.925, 60.007	1,17	C ₂₀ H ₄₀	1-Eicosene
53.644, 58.039, 60.108, 62.330, 64.979, 68.338	5,76	C ₃₆ H ₇₄	Hexatriacontane
55.887	1,2	C ₃₂ H ₆₆	Dotriacontane

Çizelge 8.21.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NTDE).

Alıkonma Süresi	% Alan	Molekül Formül	Bileşen İsmi
24.087	0.53	C ₁₂ H ₂₆	Dodecane
24.288	0.14	C ₁₂ H ₂₄	Cyclopropane, nonyl-
26.136	0.12	C ₁₂ H ₂₂	5,7-Dodecadiene, (E,E)-
26.852	0.16	C ₁₀ H ₂₂	Octane, 3,6-dimethyl-
27.849	1.29	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane
28.764	0.07	C ₂₀ H ₃₈	5-Eicosyne
29.480	0.09	C ₁₈ H ₃₆	cis-9-octadecene
30.930	0.25	C ₁₇ H ₃₄	7-Heptadecene
31.376,34.700, 37.825	7,13	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
40.589, 43,411	3,41	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
40.813, 43,607	5,92	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane
42,427	0.42	C ₁₇ H ₃₄	5-Heptadecene
53.638, 55,881	5,64	C ₃₂ H ₆₆	Dotriacontane
55.760, 57,922, 60,004	0,81	C ₂₀ H ₄₀	1-Eicosene
58.033, 68,199	1,60	C ₃₆ H ₇₄	Hexatriacontane
69.413	0.52	C ₃₀ H ₅₀	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10

Çizelge 8.22.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları (NTZE).

Alıkonma Süresi	% Alan	Molekül Formül	Bileşen İsmi
20.054	0,61	C ₁₁ H ₂₄	Undecane
20.276	0,14	C ₁₁ H ₂₂	5-Undecene
24.086	1,01	C ₁₂ H ₂₆	Dodecane
24.286	0,11	C ₁₂ H ₂₄	Cyclododecane
26.850	0,23	C ₁₀ H ₂₂	Octane, 3,6-dimethyl-
27.850	1,41	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane
29.481	0,12	C ₁₈ H ₃₆	1-Octadecene
30.934	0,12	C ₁₇ H ₃₃	7-Heptadecene
31.378, 34.697, 37.822	5,44	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
30.567, 33.459	0,84	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl
40.318	0,12	C ₁₈ H ₃₅ Cl	cis-9-octadecene
40.584, 46.113, 51.147	1,14	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
40.806, 46.293, 48.848	3,98	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane
48.687	0,29	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
51.296	1,3	C ₂₆ H ₅₄	Hexacosane
53.496, 55.756, 57.921	0,65	C ₂₀ H ₄₀	1-Eicosene
53.633, 55.880,60.103, 62.325, 64.972,68.195	4,7	C ₃₂ H ₆₆	Dotriacontane
58.033	0,8	C ₃₆ H ₇₄	Hexatriacontane
69.419	1,75	C ₃₀ H ₅₀	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl

Sıvı ürünün sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramından elde edilen sonuçlar çizelgelerde verilmiştir. Yapıda düz zincirli alkanların yanı sıra alkenlerinde bulunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca her üç sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarında izoprenoid (dallanmış) hidrokarbonlar bulunmuştur. Çizelgelerde de görüldüğü gibi katalizörsüz ve katalizörlü gerçekleştirilen deneylerde hidrokarbon dağılımı C₁₂-C₃₆ arasında olup, C₁₄-C₃₆ arasında daha yaygın bir dağılımın olduğu saptanmıştır.

Katalizörüsüz gerçekleştirilen nar posası ve taş kömürü sıvı ürünü n-pentan fraksiyonun da alken yüzdesi sırasıyla % 5,93 ve % 14,52 olarak bulunmuştur. Birlikte piroliz sıvı ürünleri, klinoptiolit ve ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik birlikte piroliz sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarında alken içeriği sırasıyla % 17, % 20,25 ve % 18 olarak elde edilerek arttığı görülmüştür. Dallanmış hidrokarbonların oluşmasında ZSM-5 katalizörünün oldukça etkili olduğu belirlenmiştir.



9.TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıranabilir:

- Çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan nar posasına uygulanan kısa analizlerle ağırlıkça % 8,38 nem, % 76,36 uçucu madde, % 2,51 kül içeriği bulunmuş ve bu değerlerin % 100'den farkı alınarak nar posasının içerdiği sabit karbon miktarı % 13,64 olarak hesaplanmıştır.
- Biyokütle bileşen analizi ile ağırlıkça % 46,56 lignin, % 3,70 ekstraktif madde, % 15,56 hemiselüloz, % 35,52 selüloz içerdiği tespit edilmiştir.
- Elementel analiz ile nar posasının karbon (% 48,80), hidrojen (% 6,96) ve azot (% 1,71) içeriği bulunmuş ve oksijen içeriği (% 42,49) hesaplanmıştır. Taş kömürünün karbon (% 79,89) içeriği olarak tespit edilmiştir.
- Hammaddelerin ısı değeri taş kömürü ve nar posası için sırasıyla Dulong formülü ile 31,89 ve 18,88 MJkg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.
- Isıtma hızının ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir, tüm ısıtma hızlarında sıcaklıkla katı ürün verimi azalırken; gaz ürün verimleri yükselmiştir. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde ise; 550 °C ye kadar yükselme gözlenmiştir. Sıcaklık 600 °C ye yükseldiğinde ise verim bir miktar düşmüştür. Bu düşüşün nedeni artan sıcaklıkla gazlaşma reaksiyonların artmasıdır. En yüksek sıvı ürün verimi 200 °C/dak. ısıtma hızında 550 °C' de % 16,1 ile ulaşılmıştır. Isıtma hızının arttırılması katı ürün verimlerinde azalmaya sıvı ürün verimlerinde ise artmaya neden olmuştur.
- Birlikte piroliz deneylerinde nar posası oranının artışı daha yüksek sıvı ürün, daha düşük katı ve gaz ürün oluşumuyla sonuçlanmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine NR90 için, % 41,96 ile ulaşılmıştır. Bu durum nar posasının taş kömüründen kaynaklanan çarlaşma reaksiyonlarını önlemesi ve uçucuların ikincil reaksiyonlara girmeden ortamdan uzaklaştırılarak sıvı ürün verimlerinde artışa neden olması şeklinde yorumlanabilir.
- Klinoptilolit ve ZSM-5 katalizörlerinin kullanımı sırasıyla katalizörsüz ortamdaki sıvı ürün verimlerine göre % 12,98 ve % 11,33 lük artış sağlamıştır.
- Katalizörlü birlikte piroliz deneylerinde katalizörün etkisi; NR/TK oranı arttıkça sıvı ürün verimlerinde artış olarak kendisini göstermiştir. NR70 sıvı ürün verimi

katalizörsüz ortamda % 35,82 dir. Sıvı ürün verimi azot atmosferinde % 20 klinoptiolit ve ZSM-5 kullanımında sırasıyla % 40,38 ve % 39,88 değerlerine ulaşmıştır. Katalizör kullanımı katı ürün ve gaz ürün verimlerinde düşüşe sebep olmuştur.

- Katalizör kullanılmasıyla sıvı ürünlerin C, H içeriklerini yükseltirken, oksijen içerikleri azaltılmıştır. H/C oranları incelendiğinde; katalizör kullanılmasıyla H/C oranlarının arttığı saptanmıştır. Katalizör kullanılması, nar posasından elde edilen sıvı ürünün ve birlikte piroliz sıvı ürününün ısıl değerini sırasıyla 28,70 ve 29,74 MJ/kg'dan, klinoptiolit ile 36,57 ZSM-5 ile ise 38,91'lara kadar yükseltilmiştir.
- Sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde ZSM-5 katalizörü varlığında sıvı ürünlerin alifatik içeriğinde artış gerçekleşmiştir. Klinoptiolit katalizörü karışım sıvı ürün aromatik içeriğinde hafif bir artışa sebep olmuştur. En yüksek fenolik (% 2,93) bileşik içeriği ZSM-5 katalizörünün kullanıldığı birlikte katalitik pirolizinin sıvı ürününde gözlemlenmiştir.
- Sıvı ürünlerin GC-MS analizleri sonucu aromatik bileşikler; taş kömürü sıvı ürünlerinde % 43 nar posası taş kömürü karışımına klinoptiolit ilavesi ile elde edilen sıvı ürünlerde % 36,83 olarak bulunmuştur. En yüksek ester bileşikler ZSM-5 ilavesi yapılmış karışımlarda % 25,15 olarak tespit edilmiştir. Korozyif etkileri nedeniyle asitler sıvı ürünlerde istenmeyen bileşiklerdir. Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerdeki % 30,95 olan asit içeriği; katalizör kullanımıyla elde edilen sıvı ürünlerde; klinoptiolit için % 8,11; ZSM-5 için % 6,47 değerlerine düşmüştür. Tüm sıvı ürünlerde dikkate değer miktarlarda fenol bileşikler tespit edilmiştir. Fenolik bileşikler, çok geniş kullanma alanına sahip olması nedeniyle yüksek ticari değere sahiptirler. Bu sonuçlar elde edilen sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanımının yanı sıra değerli bir hammadde kaynağı da olabileceğini göstermiştir.
- Sıvı ürünlerin sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarında düz zincirli alkanların yanı sıra alkenlerinde bulunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca her üç sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarında izoprenoid (dallanmış) hidrokarbonlar bulunmuştur. Hidrokarbon dağılımı C₁₂-C₃₆ arasında olup, C₁₄-C₃₆ arasında daha yaygın bir dağılımın olduğu saptanmıştır.

- Katalizörüsüz gerçekleştirilen nar posası ve taş kömürü sıvı ürünü n-pentan fraksiyonun da alken yüzdesi sırasıyla % 5,93 ve % 14,52 olarak bulunmuştur. Birlikte piroliz sıvı ürünleri ve klinoptiolit ve ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik birlikte piroliz sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarında alken içeriği sırasıyla % 17, % 20,25 ve % 18 olarak elde edilerek arttığı görülmüştür. Dallanmış hidrokarbonların oluşmasında ZSM-5 katalizörünün oldukça etkili olduğu belirlenmiştir

Meyve suyu ve marmelat endüstrisinde atık olarak açığa çıkan nar posası ve önemli bir enerji kaynağı olan taş kömüründen yakıt ve kimyasal üretimi amaçlanmıştır. Nar posası ve taş kömürü katalitik birlikte piroliz sıvı ürününün, petrolden üretilen dizel yakıtı eşdeğer ve faydalı kimyasallara alternatif oluşturabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Absina, F. ve Daud, W., “Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis”, *Energy Conversion and Management*, 76:1073-1082 (2013).
- Acar, P., Sinağ, A., Misirlioğlu, Z. ve Canel, M., “Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects”, *Energy Sources*, 34:287-295 (2011).
- Acaroğlu, M., “Türkiye’de Biyokütle-Biyoetanol ve Biyomotorin Kaynakları ve Biyoyakıt Enerjisinin Geleceği”, *Marmara Coğrafya Dergisi*, 15-30 (2008).
- Akbulut, H., “Enerji Diplomasisi”, *Uluslar arası Ekonomik Sorunlar Dergisi*, 2 (2001).
- Akgül, M., Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB, Kayseri, 281-283 (2003).
- Akkuş, M.S., “Türkiye’nin enerji kaynakları ve alternatif bir kaynak olarak rüzgâr ve güneş enerjisinin değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2010).
- Akpınar, A., Kömürcü, M.İ., Filiz, M.H., “Türkiye’nin enerji kaynakları ve çevre, sürdürülebilir kalkınma ve temiz enerji kaynakları”, *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, (2008).
- Alemdaroğlu, N., “Enerji sektörünün geleceği, Alternatif enerji kaynakları ve Türkiye’nin önündeki fırsatlar”, *İstanbul Ticaret Odası Yayınları*, 29:13 (2007).
- Ateş, F. ve Işıkdag, A.M., “Influence of temperature and alumina catalyst on pyrolysis of corn cob”, *Fuel*, 88:1991–1997 (2009).
- Üçgel, İ., ve Akgül, G., “Biyokütle Teknolojisi”, *Yekarum Dergisi*, 1(1): 3-11 (2011).
<http://seluloz.nedir.com/#ixzz3Y9ySbT2b> (2015).
- Ateşok, G., Enerjinin Stratejik Önemi ve Türkiye, *Türkiye 9. Enerji Kongresi*, İstanbul, (2003).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Atılğan, İ., “Nükleer Enerji, Toryum Elementi ve Türkiye İçin Önemi”, *TMMOB Mühendis ve Makina Dergisi*, 529:29-34 (2009).
- Altın, V., “Yeni Ufuklar Enerji”, *Bilim ve Teknik*, 27 (2002).
- Bridgwater, A.V. ve Bridge, S.A., ”A review of pyrolysis and pyrolysis technologies”, *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, 102; 24-32 (1991).
- Bridgwater, A.V., “Catalysis in thermal biomass conversion”, *Applied Catalysis A: General*, 116; 5-47 (1994).
- Bridgwater, T., “Review Biomass for Energy”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86:1755-1768 (2006).
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G., “A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6:181-248 (2002).
- Brown, R.C., “Biorenewable resources : engineering new products from agriculture”, *Iowa State Press*, Ames, Iowa, 286 (2003).
- Chen, G., Andries, J., Luo, Z., “Biomass pyrolysis/gasification for product gas production the overall investigation of parametric effects”, *Energy Conv. Manag.*, 44:1875-1884 (2003).
- Demirtaş, S., “Avrupa Birliği ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunlarda biyokütlenin önemi”, *46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu*, Ankara, (2010).
- Deniz, E., Yeşilören G., Özdemir N., İşçi A. “Türkiye’de Gıda Endüstrisi Kaynaklı Biyokütle ve Biyok yakıt Potansiyeli”, *Dergipark* 40 (1): 47-54 (2015).
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Elektrik Enerjisi Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, *DPT: 2569 – OİK: 585*, Ankara, (2001).
- Dinesh, M., Charles, U., Pittman, Jr ve Philip, H., “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil’, *A Critical Review, Steele Energy Fuels*, 20: 848 -889 (2006).
- DOĞAKA, “TR63 Bölgesi Enerji Sektör Raporu” <http://www.dogaka.gov.tr/> (2014).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Drahor M.G., Kumlutaş D., Göktürkler G., “Dünya 'da ve Türkiye 'de Jeotermal Enerji ve Kullanımı”, *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, İzmir, 61-68 (2001).
- Dumanli, A.G., Gülyurtlu, İ ve Yürüm, Y., “Fuel supply chain analysis of Turkey”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 33-36 (2006).
- Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, “2013 Enerji Raporu”, Ankara , (2014).
- Encinar, J.M., Beltra, F.C., Ramiro, A. ve Gonza, J.F., “Catalyzed Pyrolysis of Grape and Olive Bagasse. Influence of Catalyst Type and Chemical Treatment”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 36: 4176-4183 (1997).
- Erdoğan, S., “Alternatif Enerji kaynakları ve Türkiye Enerji potansiyeli”, *3e Electrotech Dergisi*, 110 (2003).
- Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxseno, R.C., “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 504-517 (2008).
- Guan, Y., Ma, Y., Zhang, K., Chen, H., Xu, G., Liu, W. ve Yang, Y., “Co-Pyrolysis Behaviors of Energy Grass and Lignite”, *Fuel*, 93:132-140 (2015).
- Guo, M. ve Cheng Bi, J., “Aggregation And Removal Of Copper Oxide (CuO) Nanoparticles In Wastewater Environment And Their Effects On The Microbial Activities Of Wastewater Biofilms”, *Fuel Processing Technology*, 135:1-7 (2015).
- Gültekin, A., Örgün Y., “Doğalgaz ve Çevre” , *Çevre Dergisi*, 9 (1993).
- Güneş, M.A., “Türkiyenin Enerji Sorunu için Alternatif Çözüm Önerileri ve Rüzgar Enerjisinin Önemi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Adnan Menderes Üniversitesi*, Aydın, (2009).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Hernandez, F., Melgarejo, P., Olias, J.M., Artes, F., “Fatty Acid Composition and Total Lipid Content of Seed Oil from Three Commercial Pomegranate Cultivars, Symposium on Production, Processing and Marketing of Pomegranate in The Mediterranean”, *Advances in Research and Technology*, Zaragoza, Spain, 205-209 (1998).
- Hora, J.J., Maydew, E.R., Lansky, E.P., Dwivedi, C., “Chemopreventive Effects of Pomegranate Seed Oil on Skin Tumor Development in CD1 Mice” *Journal of Medicinal Food*, 6(3): 157-161 (2003).
- İder S.K., “Hidrojen Enerji Sistem”, *Metalurji Dergisi*, 134: 101-105 (2009).
- İEA (İnternational Energy Agency), “Energy Efficiency”, *World Energy Outlook*, 16-18 (2004).
- Işık, E. A., K. Yazıcı, A. Şahin ve N. Kaya, 2011. ”Dünya’da ve Türkiye’de Nar Yetiştiriciliği” <http://www.batem.gov.tr/ürünler/meyvelerimiz/nar/nar.html> (2010).
- Karaağaçlı M., Erden O., “Hedef Sıfır Yokoluş ve Kirlilik Açısından Sürdürülebilir Enerji-Çevre İlişkilerinde Eğitim ve Kamuoyu Bilinci Gereksinimi”, *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, 121-130 (2008).
- Karadağ, Ç., Gülsaç, I., Ersöz, A., Çalışkan, M., “Çevre Dostu ve Temiz: Yenilenebilir Enerji Kaynakları”, *Bilim ve Teknik*, 498:24-27 (2009).
- Keskin, M.H., “Stratejik açıdan Avrupa Birliği enerji politikası ve uluslararası güvenlik sistemine etkisi”, Doktora tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü*, İzmir, (2006).
- Kırcı, H., “Kağıt hamuru endüstrisi ders notları”, K.T.Ü. *Orman Fakültesi*, Trabzon, 6-80 (2000).
- Kuru, A., “Termofilik Streptomyces Sp.NT508 Suşundan İzole Edilen Peroksidaz Ve Endoksilanaz Enzimlerinin Karakterizasyonu”, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Mersin (2009).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Külekçi, Ö.C., “Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Jeotermal Enerjinin Yeri ve Türkiye Açısından Önemi”, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 2:83-91 (2009).
- Li, S., Chen, X., Liu, A., Wang, L. ve Yu, G., “Co-Pyrolysis Characteristic Of Biomass And Bituminous Coal”, *Bioresource Technology*, 179:414-420 (2015).
- Li, S., Chen, X., Liu, A., Wang, L. ve Yu, G., “Study on Co-Pyrolysis Characteristics Of Rice Straw and Shenfu Bituminous Coal Blends in a Fixed Bed Reactor”, *Bioresouce Tech.*, 155:252-257 (2014).
- Mao, Y., Dong, L., Dong, Y., Liu, W., Chang, J., Yang, S., Lv, Z. ve Fan, P., “Recent Applied Catalysis A: General Articles”, *Bioresource Technology*, 181:155-162 (2015).
- Mckendry, P., “Energy Production From Biomass (Part 1) Overview Of Biomass”, *Bioresouce Tech.*, 83:37-46 (2002).
- Mckendry, P., “Energy Production From Biomass (Part 2) Conversion Technologies”, *Bioresource Technology*, 83:47-54 (2002).
- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review”, *Energy and Fuels*, 20: 848-889 (2006).
- Mohan, Dinesh, Charles U., Pittman and Philip H. Steele, “Pyrolysis of Wood Biomass for Bio-oil: A Critical Review”, *Energy & Fuels*, 20: 848-889 (2006).
- Mohan, M., Bartkuhn, M., Herold, M., Philippen, A., Heintz, N., Bardenhagen, I., Leers, J., White, R.A.H., Renkawitz-Pohl, R., Saumweber, H., Renkawitz, R., “The Drosophila insulator proteins CTCF and CP190 link enhancer blocking to body patterning,” <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17805343> (2007).
- Onbaşıoğlu, S., “Neden Yenilenebilir Enerji”, *Termodinamik Dergisi*, 128:59 (2005).
- Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., “Synthetic fuels”, *Mc Graw-Hill Book Company*, New York, (1982).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Pütün, E., “Catalytic Pyrolysis of Biomass: Effects of Pyrolysis Temperature, Sweeping Gas Flow rate and MgO Catalyst”, *Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology*, 35:2761-2766 (2010).
- Pütün, E., Uzun, B.B. ve Pütün, A.E., “Rapid Pyrolysis of Olive Residue. 2. Effect of Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors in a Two Stage Fixed-Bed Reactor”, *Energy Fuels*, 23:2248–2258 (2009).
- Pütün, E., Uzun, B.B. ve Pütün, A.E., “Fixed-bed Catalytic Pyrolysis of Cotton-seed Cake: Effects of Pyrolysis Temperature, Natural Zeolite Content and Sweeping Gas Flow Rate”, *Energy Fuels*, 97:701–710 (2006).
- Sarıca Ş., ”Nar Suyu Yan Ürünlerinin Hayvan Beslemede Kullanım Olanakları” *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 28 (2):97-101 (2011).
- Sjostrom, E., “Wood Chemistry”, *Academic Press*, New York (1993).
- Saxena, A.K., Manan, J.K., Berry, “S.K. Pomegranates: Post-Harvest Technology, Chemistry & Processing”, *Indian Food Packer*, 4: 43-60 (1987).
- Sjostrom, E., ‘Wood Chemistry’, *Academic press*, New York (1993).
- Speight, J.G., ‘Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance’, *McGraw-Hill Companies*, New York, United States (2008).
- Şen, Z., “Enerji kullanımının tarihçesi” *Su Vakfı Yayınları*, İstanbul (2002).
- Tolay, M., Yamankaradeniz, H., Daradimos, G., Hirschfelder, H., Vostan, P., “Temiz enerji üretimi için gazlaştırma teknolojisi,” *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, (2008).
- Topal M., Arslan E. I., “Biyokütle Enerjisi ve Türkiye”, *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, (2008).
- Tromp, P.J.J. and Moulijn, J.A. 1. “Slow and Rapid Pyrolysis of Coal”, New Trends in Coal Science. Nato ASI, D. *Reidel Publishing Company*, USA., (1987).
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., “Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions”, *Bioresource Technology*, 97:569-576 (2006).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Uzun, D., “Linyit özellikleri, piroliz ve yakma koşullarının kükürtlü bileşiklerin davranışına etkisi”, Doktora tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2002).
- Üçgül İ., Akgül G., “Biyokütle teknolojisi”, *Journal Of YEKARUM*, 1 (1):311 (2010).
- Üçgül, İ., Akgül, G., “Biyokütle Teknolojisi”, *Yekarum Dergi*, 1:3-11 (2010).
- Williams P.T. and Brindle, A.J., “Aromatic chemicals from catalytic pyrolysis of scrap tyres”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67:143-164 (2003).
- WILLIAMS P.T. ve CHISHTI, H.M., “Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55:217-234 (2000).
- Vigouroux, R.Z., “*Pyrolysis of Biomass*”, Doktora tezi, *Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology*, Stockholm, (2001).
- Vitolo, S., Seggiani, M., Frediani, P., Ambrosini, G. And Politi, L., “Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils to Fuel Over Different Zeolites”, *Fuel*, 78:1147–1159 (1999).
- Yamak, T., Türkiye’nin alternatif enerji kaynakları potansiyeli ve ekonomik analizleri, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü*, İstanbul, (2006).
- Yaman. S., “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks”, *Energy Convers. Manage.*, 45:651-671 (2004).
- Yang, X., Yuan, C., Xu, J. ve Zhang, W., “Co-pyrolysis of Chinese Lignite and Biomass in a Vacuum Reactor “, *Bioresource Technology*, 173:1-5 (2014).
- Yüksek, Ö., Kaygusuz, K., “Small hydropowerplants as a newandrenewableenergysource”, *EnergySourcesPart B-Economics Planning andPolicy*, 1:279-290 (2005).
- Yılmaz B., Usta C., “Nar’ın (punica granatum) terapötik etkileri”, *Türk Aile Hek. Derg.*, 14(3):146-153 (2010).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Zhang, J., Quan, C., Qiu, Y. ve Xu, S., “Gasification and its Applications”, *Fuel Processing Technology*, 135:73-79 (2015).



Ek-1.Sıvı ürünün GC-MS sonuçları (NR).

Alıkonma Süresi	%Alan	Molekül Formülü	Bileşen
15.08	1,31	C ₆ H ₆ O	Phenol
18.17	0,69	C ₇ H ₈ O	Phenol, 2-methyl
19.05	3,14	C ₇ H ₈ O	Phenol, 4-methyl
16.84	1,07	C ₆ H ₈ O ₂	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl
19.51	3,10	C ₇ H ₈ O ₂	Phenol, 2-methoxy
23.73	2,87	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-Methoxy-4-methylphenol
23.30	0,00	C ₈ H ₁₆ O ₂	Octanoic Acid
24.30	2,95	C ₆ H ₁₀ O ₄	Dianhydromannitol
53.46	20,35	C ₁₁ H ₁₆	6,6-dimethyl-2-vinyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene
28.00	1,03	C ₉ H ₁₀ O ₂	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy
27.03	3,47	C ₉ H ₁₂ O ₂	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy
29.62	4,45	C ₈ H ₁₀ O ₃	Phenol, 2,6-dimethoxy-
26.80	1,34	C ₉ H ₁₈ O ₂	Nonanoic acid
26.31	0,00	C ₁₂ H ₁₈	Benzene, hexyl
32.91	1,81	C ₉ H ₁₂ O ₃	1,2,3 –trimethoxybenzene
35.52	2,30	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	5-tert-Butylpyrogallol
31.60	2,32	C ₉ H ₁₆ O ₄	1,5-pentandiol, diacetat
53.73	3,99	C ₁₃ H ₁₈ O	Spiro[3.6]deca-5,7-dien-1-one,5,9,9-trimethyl
36.62	1,30	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Dodecanoic acid
40.83	2,52	C ₁₅ H ₂₄	Benzene,(1-methyl-propylpentyl)
41.05	3,83	C ₁₇ H ₂₈	Benzene, (1-methyldecyl)
54.41	1,53	C ₁₈ H ₃₀	Isomeric dodecylbenzene
52.24	6,35	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Octadec-9-enoic acid
30.23	1,97	C ₁₉ H ₂₉ NO ₃	3-lauramidobenzoic acid
55.90	1,29	C ₂₆ H ₃₄ O ₃	Androst-5-ene-3,17-diol,17-benzoate, (3.beta.,17.beta.)
52.78, 47.85	19,99	C ₂₄ H ₄₂ O ₇	l-(+)-ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate

Ek-2. Taş Kömürü sıvı ürünü GC-MS sonuçları.

Altkonma Süresi	% Alan	Molekül Formül	Bileşen İsmi
15.110	1,72	C ₆ H ₆ O	Phenol
18.204	3,14	C ₇ H ₈ O	Phenol, 2-methyl-
19.108	5,68	C ₇ H ₈ O	Phenol, 4-methyl
20.072	0,13	C ₁₁ H ₂₄	Undecane
20.280	0,78	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2,6-dimethyl-
21.656	0,77	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2-ethyl-
22.042	4,88	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2,5-dimethyl
22.793	0,29	FC ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-
22.879, 23.221, 23.825	4,1	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 3,4-dimethyl
23.372	1,23	C ₁₀ H ₈	Naphthalene
24.097	0,37	C ₁₂ H ₂₆	Dodecane
24.196, 26.629	0,92	C ₉ H ₁₂ O	2,3,5-Trimethylphenol \$
25.551	0,99	C ₉ H ₁₂ O	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-
24.645	0,29	C ₁₃ H ₂₈	Undecane, 2,6-dimethyl-
24.938	0,12	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 4-propyl
24.937, 25.165, 25.280, 25.723, 26.363	2,89	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-
25.980	0,26	C ₁₁ H ₁₄	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-
26.509	0,15	C ₁₂ H ₁₆	1H-Indene, 1-ethyl-2,3-dihydro-1-methy
27.625	5,2	C ₁₁ H ₁₀	Naphthalene, 1-methyl-
27.852	0,91	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane
28.499, 29.311	1,17	C ₉ H ₁₀ O	1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-
28.250	2,78	C ₁₁ H ₁₀	Naphthalene, 2-methyl
29.516	0,48	C ₁₀ H ₁₄ O	Phenol, 3,5-diethyl-
30.112	0,28	C ₁₈ H ₃₀	Benzene, (2,3-dimethyldecyl)-
30.575, 33.458, 40.955, 46.291	4,12	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
31.094	0,14	C ₁₄ H ₃₀ O	1-Tetradecanol
31.180,	0,53	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 2-ethyl-
31.374	0,65	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
31.552	3,21	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
31.909	0,25	C ₁₁ H ₁₆	Benzene, pentamethyl-

32.071	2,90	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 1,2-dimethyl
32.183		C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 1,7-dimethyl
32.317, 33.009	0,57	C ₁₀ H ₁₂ O	6-Methyl-4-indanol
32.493	0,39	C ₁₂ H ₁₈	Benzene, 1,2,4-triethyl-
32.729, 33.254	2,21	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 1,4-dimethyl
33.008	0,43	C ₁₀ H ₁₂ O	Benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)
34.254, 37.964, 38.207, 37.962	1,59	C ₁₃ H ₁₂	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-
34.433	0,46	C ₁₆ H ₃₂	1-Hexadecene
34.688	1,56	FC ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
34.889, 35.467,	0,91	C ₁₃ H ₁₄	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-
35.071, 36.804		C ₁₃ H ₁₄	4,6,8-Trimethylazulene
35.269	0,45	C ₁₂ H ₈ O	Dibenzofuran
35.467	0,29	C ₁₃ H ₁₄	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)
35.592, 35.746	1,99	C ₁₃ H ₁₄	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-
36.267	0,53	C ₁₃ H ₁₄	4,6,8-Trimethylazulene
36.354, 37.575	1,84	C ₁₃ H ₁₄	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene
37.388	0,62	C ₁₃ H ₁₀	9H-Fluorene
37.818, 43.606, 48.851, 51.298, 40.792	7,76	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane
38.208	0,24	C ₁₃ H ₁₂	Naphthalene, 1-(2-propenyl)
38.432	0,16	C ₁₄ H ₁₆	NAPHTHALENE, 1,2,3,4-TETRAMETH
38.589	1,78	C ₁₃ H ₁₀ O	6H-dibenzo[b,d]pyran
38.979		C ₁₃ H ₁₀ O	Dibenzofuran, 4-methyl
39.295	0,35	C ₃₀ H ₆₂	Tetracosane, 2,6,10,15,19,23-hexamethy
40.075	0,45	C ₁₄ H ₁₆	1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene
40.575	0,41	C ₂₀ H ₃₉ ClO ₂	Acetic acid, chloro-, octadecyl ester
40.954	0,64	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl
41.103	0,45	C ₁₄ H ₁₂	METHYL-FLUORENE
41.426	0,48	C ₁₄ H ₁₄	1,1'-Biphenyl, 2,4'-dimethyl-
41.921	1,22	C ₁₄ H ₁₂ O	2,4-DIBENZOCYCLO-1,6-DIHYDROO
42.081, 42.467	1,06	C ₁₄ H ₁₂ O	Naphtho[2,1-b]furan, 1,2-dimethyl-
43.227	1,17	C ₁₄ H ₁₀	Phenanthrene

43.417, 46.113, 48.689	0,67	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
44.572	0,21	C ₁₅ H ₁₄	9H-Fluorene, 2,3-dimethyl-
45.229	0,47	C ₁₆ H ₁₈	1,1'-Biphenyl, 3,3',4,4'-tetramethyl-
46.511, 46.746, 47.048, 47.158	2,79	C ₁₅ H ₁₂	Anthracene, 2-methyl-
49.796	0,47	C ₁₆ H ₁₄	Phenanthrene, 2,7-dimethyl-
50.108	0,49	C ₁₆ H ₁₄	Phenanthrene, 2,3-dimethyl
51.151	0,40	C ₂₄ H ₅₀ O	1-Tetracosanol
52.871	0,76	C ₁₇ H ₁₆	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-
53.503	0,32	C ₅₄ H ₁₀₈ Br ₂	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-
53.854, 55.885, 58.043, 60.115, 62.334, 64.986, 68.215	8,01	C ₃₂ H ₆₆	Dotriacontane
61.116	1,52	C ₅₄ H ₁₁₀	TETRAPENTACOSAN

Ek-3.Birlikte piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NR70).

Alıkonma Süresi	% Alan	Molekül Formül	Bileşen İsmi
9.338	0.40	C ₅ H ₆ O ₂	3-Furanmethanol
9.969	0.31	C ₅ H ₈ O ₃	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
11.491	0.22	C ₆ H ₈ O	2-Cyclopenten-1-one,3-methyl-
11.725	0,53	C ₆ H ₆ O ₂	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
13.630, 15.382	0,49	C ₉ H ₁₂	Benzene, propyl-
14.138	0.32	C ₆ H ₁₂ O	2-Butanone, 3,3-dimethyl-
14.299	0.14	C ₆ H ₁₀ O ₃	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-
15.130	0.98	C ₆ H ₆ O	Phenol
15.383	0,25	C ₉ H ₁₂	Benzene, 1,3,5-trimethyl
16.902	0.65	C ₆ H ₈ O ₂	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-meth
17.387	0.14	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.576	0.11	C ₉ H ₈	1H-Indene
18.158	2.10	C ₁₀ H ₁₄	Benzene, butyl-
19.127	2.09	C ₇ H ₈ O	Phenol, 4-methyl-
19.565	1.47	C ₇ H ₈ O ₂	Phenol, 2-methoxy-
20.083	0.29	C ₁₁ H ₂₄	Undecane
20.296	0.37	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	Phenol, 3,4-dimethyl
20.817	0.22	C ₇ H ₁₀ O ₂	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
21.599	0.08	C ₁₀ H ₁₂	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
22.064	0,78	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2,4-dimethyl-
22.390, 53.553	13,71	C ₁₁ H ₁₆	Benzene, pentyl-
22.788, 35.076	0,95	C ₁₁ H ₁₆	Benzene, (1-methylbutyl)
22.908	0,35	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 3,4-dimethyl
23.381	0.96	C ₈ H ₁₆ AgO ₂	Octanoic acid,
23.794	1.51	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-Methoxy-4-methylphenol
24.108	0.19	C ₁₂ H ₂₆	Dodecane
24.373	2.42	C ₆ H ₁₀ O ₄	Dianhydromannitol
24.656	0.12	C ₂₅ H ₄₂	5-N-PENTADECYL-1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALENE
24.999	0.17	C ₈ H ₁₆ O ₃	Pentanoic acid, 3-hydroxy-4-methyl-, eth

25.575, 26.645	0,7	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-
25.748	0.30	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	2-PHENYL-2-PROPY ester
26.375	1.44	C ₁₂ H ₁₈	Bicyclo[6.4.0]dodeca-9,11-diene
26.646	0,23	C ₉ H ₁₂ O	Benzeneethanol, .beta.-methyl-, (S)
26.873	0.72	C ₉ H ₁₈ O ₂	Nonanoic acid
27.092	1.43	C ₉ H ₁₂ O ₂	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
27.633, 28.256	1,22	C ₁₁ H ₁₀	Naphthalene, 2-methyl-
27.864, 31.385, 34.700, 37.831	1,86	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
28.254	0,28	C ₁₁ H ₁₀	Naphthalene, 1-methyl
28.364	0.56	C ₉ H ₁₀ O ₂	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy-
28.617	0.11	C ₁₂ H ₁₆ O	A-Ethyl-4-methyl-benzenepropanal
29.682	1.67	C ₈ H ₁₀ O ₃	Phenol, 2,6-dimethoxy-
30.126	1,08	C ₁₃ H ₂₀	Benzene, heptyl-
30.292	0.84	C ₁₉ H ₂₉ NO ₃	3-Lauramidobenzoic acid
30.938	0.19	C ₉ H ₉ N	1H-Indole, 3-methyl-
31.112	0.12	C ₁₄ H ₃₀ O ₁₈	TETRADECANOL
31.672	0.61	C ₉ H ₁₆ O ₄	1,5-PENTANDIOL, DIACETAT
31.924	0.12	C ₁₃ H ₁₈ O	5,9,9-Trimethylspiro[3.6]deca-5,7-dien-1
32.077, 32.749	0,99	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 1,4-dimethyl-
32.196	0,14	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 2,6-dimethyl
32.988	0.53	C ₉ H ₁₂ O ₃	1,2,3-Trimethoxybenzene
33.099	0.76	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-
33.645	0,74	C ₁₄ H ₂₂	Benzene, octyl-
33.828	0,18	C ₁₄ H ₂₂	Benzene, (1-methylheptyl)
34.278	0.27	FC ₁₃ H ₁₂	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-
34.445	0.18	C ₁₄ H ₃₀ O	1-Tetradecanol
35.286	0.21	C ₁₀ H ₁₃ Cl	Benzene, diethyl-, monochloro deriv.
35.591	0.87	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
35.752	0.50	C ₈ H ₁₀ O ₂ S	Methyl 2-ethylthiophen-3-carboxylate
35.946	0.32	C ₁₃ H ₁₇ NO ₁₁	1-Nitro-.beta.-d-arabofuranose, tetraaceta
36.278	0.14	C ₁₃ H ₁₄	4,6,8-Trimethylazulene

36.367	0.12	C ₁₃ H ₁₄	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-
36.693	0.41	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Dodecanoic acid
36.812	0.33	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	2,5-Dihydroxy-4-isopropyl-2,4,6-cyclohe
36.975	0.40	C ₁₅ H ₂₄	Benzene, nonyl-
37.126	0.21	C ₁₅ H ₂₄	HEXAN, 2-PHENYL-3-PROPYL-
37.388	0.21	C ₁₃ H ₁₀	9H-Fluorene
37.587, 48.708	0,65	C ₁₉ H ₃₈	10-Methyl-octadec-1-ene
37.976, 53.111	2,48	C ₁₆ H ₂₄	Benzocyclododecene, 5,6,7,8,9,10,11,12,
38.442	0.11	C ₉ H ₁₀ O	2-Tolyloxirane
38.994	0,33	C ₁₃ H ₁₀ O	6H-dibenzo[b,d]pyran
39.300	0,07	C ₂₁ H ₃₆	Pentadecylbenzene
39.467, 40.913	1,44	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
40.115	0.48	C ₁₆ H ₂₆	Benzene, decyl-
40.803, 43.623, 46.308	1,37	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane
41.133, 41.449, 43.101	2,48	C ₁₇ H ₂₈	Benzene, (1-methyldecyl)-
41.687	0.18	C ₂₀ H ₃₉ ClO ₂	Acetic acid, chloro-, octadecyl ester
42.299, 54.505	1,33	C ₁₈ H ₃₀	ISOMERIC DODECYLBENZENE
42.502	0.15	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Tetradecanoic acid
43.101	0,20	C ₁₇ H ₂₈	Benzene, undecyl
43.229	0,52	C ₁₃ H ₂₀	1-Methyl-2-N-hexylbenzene
44.892	1,86	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	8-Phenyloctanoic acid
45.241	0.20	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Pentadecanoic acid
46.756	0.14	C ₁₅ H ₁₂	Phenanthrene, 3-methyl-
47.393	0.30	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	5,10-DIETHOXY-2,3,7,8-TETRAHYDR
47.939, 52.868	10,81	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate
48.708	0,11	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
48.866	0.36	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
52.334	3,49	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Octadec-9-enoic acid

53.111	1,96	C ₁₆ H ₂₄	Benzocyclododecene, 5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-decahydro
53.820	2.39	C ₁₃ H ₁₈ O	Spiro[3.6]deca-5,7-dien-1-one,5,9,9-trimethyl Spiro[3.6]deca-5,7-dien-1-one,5,9,9-trimethyl
55.266	0.68	C ₂₆ H ₄₆	Benzene, 1,3-didecyl- (CAS) 1,3-Di-n-de
56.797	0.54	C ₂₂ H ₄₃ ClO ₂	5-Chlorovaleric acid, heptadecyl ester
60.433	2.02	C ₅₄ H ₁₁₀	TETRAPENTACOSAN
68.611	13.92	C ₂₂ H ₄₄ O	13-Docosen-1-ol, (Z)-
69.477	1,33	C ₃₀ H ₅₀	2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene



Ek-4.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NTDZ).

Altkonma Süresi	Alan %	Molekül Formül	Bileşen İsmi
6.688	0.26	C ₄ H ₈ O ₂	PROPANAL, 3-METHOXY-
9.327	0.64	C ₅ H ₆ O ₂	3-Furanmethanol
9.955	0.38	C ₅ H ₈ O ₃	2-Propanone, 1-(acetyloxy)
11.717	0.90	C ₆ H ₆ O ₂	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
14.129	0.49	C ₆ H ₁₂ O	2-Butanone, 3,3-dimethyl-
15.119	2,2	C ₆ H ₆ O	Phenol
15.383	0.23	C ₉ H ₁₂	Benzene, 1,3,5-trimethyl-
16.873	0,64	C ₆ H ₈ O ₂	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-meth
17.370	0.17	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18.150	0.86	C ₁₀ H ₁₄	Benzene, butyl-
18.211	0.09	C ₇ H ₈ O	Phenol, 3-methyl-
19.110	2,94	FC ₇ H ₈ O	Phenol, 4-methyl-
19.359	0.28	C ₇ H ₁₄ O ₂	Heptanoic acid
19.555	2,5	C ₇ H ₈ O ₂	Phenol, 2-methoxy-
20.078	0.40	C ₁₁ H ₂₄	Undecane
20.288	0.51	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	Phenol, 3,4-dimethyl
22.056	0.55	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2,4-dimethyl-
22.378, 53.486	15,58	C ₁₁ H ₁₆	Benzene, pentyl-
22.776	0,79	C ₁₁ H ₁₆	Benzene, (1-methylbutyl)
22.899	0.92	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 3,5-dimethyl-
23.378	0.36	C ₁₀ H ₈	Naphthalene
23.784	2.31	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-Methoxy-4-methylphenol
24.098	0.20	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecane
24.350	2.82	C ₆ H ₁₀ O ₄	Dianhydromannitol
25.560	0,86	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 3-(1-methylethyl)-
26.635	0,34	C ₉ H ₁₂ O	Benzeneethanol, .beta.-methyl-, (S)
25.671	0,38	C ₁₀ H ₁₆	1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4,5-pentamet
26.363	1.77	C ₁₂ H ₁₈	BICYCLO[6.4.0]DODECA-9,11-DIEN
26.807	0.71	C ₉ H ₁₈ O ₂	Nonanoic acid
27.082	2.06	C ₉ H ₁₂ O ₂	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
27.625, 28.248	1,64	C ₁₁ H ₁₀	Naphthalene, 2-methyl-
27.855	0.31	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane
28.248	0,58	C ₁₁ H ₁₀	Naphthalene, 1-methyl-
28.359	0.80	C ₉ H ₁₀ O ₂	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy-

29.669	2,16	C ₈ H ₁₀ O ₃	Phenol, 2,6-dimethoxy-
30.116	1,51	C ₁₃ H ₂₀	Benzene, heptyl-
31.099	0,24	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₃ O ₂	Undecyl ester
31.378, 34.690, 37.824	1,82	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
31.653	0,70	C ₉ H ₁₆ O ₄	1,5-PENTANDIOL
32.069, 32.190	1,15	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
32.738	0,26	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 1,4-dimethyl-
32.968	0,73	C ₉ H ₁₂ O ₃	1,2,3-Trimethoxybenzene
33.088	1,16	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)
33.514	0,55	C ₁₀ H ₂₀ AGO ₂	Decanoic acid
33.639	1	C ₁₄ H ₂₂	Benzene, octyl-
33.818	0,2	C ₁₄ H ₂₂	Benzene, (1-methylheptyl)
35.069	0,39	C ₁₁ H ₁₄ O	2-METHYL-3-(P-TOLYL)PROPIONAL
35.588	1,12	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl
35.746	0,59	C ₈ H ₁₀ O ₂ S	Methyl 2-ethylthiophen-3-carboxylate
36.269	0,20	C ₁₃ H ₁₄	4,6,8-Trimethylazulene
36.664	0,54	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Dodecanoic acid
36.809	0,56	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	4-METHYL-2,5-DIMETHOXYBENZA
36.964	2,23	C ₁₅ H ₂₄	Benzene, nonyl-
37.115	0,29	C ₁₅ H ₂₄	HEXAN, 2-PHENYL-3-PROPYL
37.586	0,70	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
37.966	0,73	C ₁₆ H ₂₄	Benzocyclododecene, 5,6,7,8,9,10,11,12,
38.598	0,19	C ₁₃ H ₁₀ O	3-(2-Naphthyl)acrylaldehyde
38.979	0,34	C ₁₃ H ₁₀ O	9H-Xanthene
40.112	0,57	C ₁₆ H ₂₆	Benzene, decyl-
40.792, 43.613 46.296	1,36	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane
40.904	1,45	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
41.125, 41.445	3,27	C ₁₇ H ₂₈	Benzene, (1-methyldecyl)-
41.688	0,25	C ₁₅ H ₃₂ O	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-
42.288	1,88	C ₁₈ H ₃₀	ISOMERIC DODECYLBENZENE
43.100	0,27	C ₁₇ H ₂₈	Benzene, undecyl
43.221	0,79	C ₁₃ H ₂₀	1-Methyl-2-N-hexylbenzene
43.613	0,44	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane- 2,6,10,14- tetramethyl
44.863	1,30	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	8-Phenyloctanoic acid
47.892, 52.821	10,95	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	2,6-dihexadecanoate

48.859	0.43	C ₁₈ H ₃₄ O	Dotriacontane
52.133	0,43	C ₁₈ H ₃₄ O	9,12-Octadecadien-1-ol, (Z,Z)
52.283	4.73	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Octadec-9-enoic acid
52.396	1.83	C ₁₆ H ₃₀ O	cis-9-Hexadecenal
53.054	1.83	C ₂₀ H ₂₆	HEPTAN, 2,6-DIPHENYL-3-METHYL-
53.167	1,45	C ₁₅ H ₂₄	Benzene, (1-methyl-1-propylpentyl
53.488	13,95	C ₁₁ H ₁₆	6,6-DIMETHYL-2-VINYL-BICYCLO[3.1.1]HEPT-2-ENE
53.763	2,87	C ₁₃ H ₁₈ O	Spiro[3.6]deca-5,7-dien-1-one,5,9,9-trimethyl
54.467	1,59	C ₁₈ H ₃₀	ISOMERIC DODECYLBENZENE
55.238	0.89	C ₁₂ H ₁₈	Benzene, (1,3-dimethylbutyl)-
55.983	0.69	C ₂₆ H ₃₄ O ₃	Androst-5-ene-3,17-diol, 17-benzoate, (3
69.447	1.70	C ₃₀ H ₅₀	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10

Ek-5.Katalitik birlikte piroliz sıvı ürünü GC-MS sonuçları (NTZM).

Alıkonma Süresi	% Alan	Molekül Formül	Bileşen İsmi
15.139	1,83	C ₆ H ₆ O	Phenol
16.866	0.58	C ₆ H ₈ O ₂	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-meth
18.147	2,78	C ₁₀ H ₁₄	Benzene, butyl
19.120	1,45	C ₇ H ₈ O	Phenol, 4-methyl-
19.551	1,61	C ₇ H ₈ O ₂	Phenol, 2-methoxy-
20.072	0,43	C ₁₁ H ₂₄	Undecane
22.051	0,97	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2,5-dimethyl-
22.373	0.75	C ₁₁ H ₁₆	Benzene, pentyl-
22.772, 35.061	2,13	C ₁₁ H ₁₆	Benzene, (1-methylbutyl)-
23.240	2,12	C ₈ H ₁₆ O ₂	Octanoic Acid
23.776	1.61	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-Methoxy-4-methylphenol
24.340	2.77	C ₆ H ₁₀ O ₄	Dianhydromannitol
25.555	0,23	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 4-(1-methylethyl)-
25.732	0,59	C ₁₉ H ₂₄	Benzene, 1,1'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-pr
26.358	1.61	C ₁₁ H ₁₄ O	Benzenepentanal
26.631	0.48	C ₁₂ H ₁₈	Benzene, (1,3-dimethylbutyl)- 17
26.787	0,56	C ₉ H ₁₈ O ₂	Nonanoic acid
27.080	1,70	C ₉ H ₁₂ O ₂	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
27.621, 28.245	1,69	C ₁₁ H ₁₀	Naphthalene, 2-methyl-
27.851	0.32	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane
28.351	0,39	C ₉ H ₁₀ O ₂	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy-
29.666	1,12	C ₈ H ₁₀ O ₃	Phenol, 2,6-dimethoxy-
30.114	0,60	C ₁₃ H ₂₀	Benzene, heptyl
30308, 43.209	1,34	C ₁₃ H ₂₀	1-Methyl-2-N-hexylbenzene
31.373, 34.687, 37.818	2,33	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane
32.068	0,41	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalene, 1,4-dimethyl-
32.968	0.40	C ₉ H ₁₂ O ₃	1,2,3-Trimethoxybenzene
33.087	0,43	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-
33.633	0,53	C ₁₄ H ₂₂	Benzene, octyl

33.815	0,50	C ₁₄ H ₂₂	Benzene, (1-methylheptyl)
35.580	0,83	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
36.642	0,46	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Dodecanoic acid
36.965	2,14	C ₁₅ H ₂₄	Benzene, nonyl
37.580	0,67	C ₁₉ H ₃₈	1-Nonadecene
37.951	0,65	C ₁₆ H ₂₄	Benzocyclododecene, 5,6,7,8,9,10,11,12,
38.137	1,13	C ₁₆ H ₂₆	Benzene, (1-methylnonyl)
40.137	0,48	C ₁₆ H ₂₆	Benzene, decyl
40.785	0,68	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane
40.900	1,24	C ₂₀ H ₂₆	Heptane, 2,6-diphenyl-3-methyl-
41.119, 41.437	1,33	C ₁₇ H ₂₈	Benzene, (1-methyldecyl)
42.288	0,55	C ₂₁ H ₃₆	Pentadecylbenzene
43.611, 48.852	0,88	C ₂₀ H ₄₂	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
44.858	1,16	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	8-Phenyloctanoic acid
46.304	1,02	C ₃₅ H ₇₂	Pentatriacontane
46.974	1,47	C ₃₅ H ₇₂	Hexadecanoic acid, methyl ester
47.880, 52.807	9,87	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate
50.987	0,35	C ₁₈ H ₃₄ O	9,12-Octadecadien-1-ol, (Z,Z)-
51.480	0,10	C ₁₇ H ₃₃ N	Heptadecane
51.999	2,03	C ₂₀ H ₂₆	HEPTAN, 2,6-DIPHENYL-3-METHYL-
52.261	3,68	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Octadec-9-enoic acid
52.230	0,89	C ₁₈ H ₃₅ Cl	cis-1-Chloro-9-octadecene
52.483	1,07	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	Nonanoic acid, 9-(o-propylphenyl)-, meth
53.041	1,56	C ₂₀ H ₂₆	HEPTAN, 2,6-DIPHENYL-3-METHYL-
53.143	1,17	C ₁₅ H ₂₄	Benzene, (1-methyl-1-propylpentyl)- 63
53.749	1,65	C ₁₃ H ₁₈ O	Spiro[3.6]deca-5,7-dien-1-one
54.442	1,61	C ₁₅ H ₂₄	Benzene, nonyl
55.227	0,55	C ₁₉ H ₃₂	Benzene, (1-methyldodecyl)
55.977	0,65	C ₂₆ H ₃₄ O ₃	Androst-5-ene-3,17-diol, 17-benzoate, (3
61.272	12,07	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Mono(2-ethylhexy) phthalate
64.430	1,19	C ₃₁ H ₅₀ O ₃	METHYL COMMATE B
69.458	1,27	C ₃₀ H ₅₀	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Emir Ayberk GÜMÜLÜGİL
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa / 1991



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya ve Süreç Mühendisliği (2013)

İş Deneyimi

Stajlar : (1) Billas Lastik ve Kauçuk
Stajyer Mühendis- Bilecik (06.2012-07.2012)
(2) Sançim Çimento Fabrikası
Stajyer Mühendis- Bilecik (07.2012-08.2012)

Çalıştığı Kurumlar : (1) Osmanlı Saray Mutfağı (Mesul Müdür)
(12.2013- 11.2014)
(2) Bursalı Havlu Tekstil A.Ş.
(Proses Mühendisi) (10.2015-Halen)

İletişim

Adres : Emirsultan Mah. Akgün Sok. Özer Apt. No:38 K:4 D:9
Yıldırım/BURSA

Tel : 0 224 329 46 84

E-Posta Adresi : ayberk9114@gmail.com

Tarih: / /

İmza