

Gürgen Ağacı Kabuğunun (*Carpinus betulus* L.) Enerji Kaynağı Olarak  
Değerlendirilmesi

Uğur Moralı

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2012

Evaluation of Hornbeam (*Carpinus betulus* L.) Shell As Energy Source

Uğur Moralı

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

September-2012

Gürgen Ağacı Kabuğunun (*Carpinus betulus* L.) Enerji Kaynağı Olarak  
Değerlendirilmesi

Uğur Moralı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

Eylül 2012

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Uğur MORALI'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Gürgen Ağacı Kabuğunun (*Carpinus betulus* L.) Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

### **Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

**Üye** : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

**Üye** : Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

**Üye** : Doç. Dr. Sait YORGUN

**Üye** : Doç. Dr. H. Ferdi GERÇEL

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada mobilya endüstrisi atığı olan gürgen ağacı kabuğu (*Carpinus betulus* L.) alternatif enerji kaynağı olarak seçilmiş ve sabit yatak reaktörde değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilerek elde edilen sıvı ürünün sentetik yakıt olarak üretim potansiyeli araştırılmıştır.

Yapılan piroliz çalışmalarında piroliz ürün verimleri üzerinde piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının etkileri statik ortamda gerçekleştirilen deneylerle incelenmiştir. Belirlenen optimum piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızında sürükleyici gaz akış hızının etkileri araştırılmıştır. Katran verimi göz önüne alındığında optimum piroliz koşullarının 550°C piroliz sıcaklığı, 50°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızı olduğu belirlenmiş ve bu koşullarda elde edilen katran verimi %24,67 olarak elde edilmiştir.

Optimum çalışma koşullarında elde edilen katranın FTIR spektrumu, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve GC-MS kromatogramı alınmış, katran sütun kromatografisinde alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlarına ayrılarak bu fraksiyonların FTIR spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca katranın ve alt fraksiyonların elementel analizi gerçekleştirilerek, molar gösterimleri ortaya koyulmuştur.

Bunlara ilave olarak termogravimetrik analiz ile gürgen ağacı kabuğunun ısıl davranışı belirlenmiş ve ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler çeşitli kinetik modeller kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: enerji, piroliz, biyokütle, gürgen ağacı kabuğu, sentetik yakıt, termal analiz, kinetik

## SUMMARY

In this study hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) which is the waste of furniture industry was selected as an alternative energy source and bio-oil which was obtained via pyrolysis using a fixed bed reactor under various conditions was investigated as a potential synthetic oil.

The effect of pyrolysis temperature and heating rate on the pyrolysis product yields were investigated via pyrolysis experiments under static atmosphere. The effect of sweep gas flow rate was investigated at the optimum pyrolysis temperature and optimum heating rate which were determined in the previous experiments; and the experimental conditions at which the maximum tar yield was obtained were determined. The optimum pyrolysis conditions were determined as pyrolysis temperature of 550°C, heating rate of 50°C/min and nitrogen flow rate of 100 cm<sup>3</sup>/min and the tar yield obtained at the optimum pyrolysis conditions was obtained as %24,67.

The tar obtained under optimum conditions was characterized via FTIR, <sup>1</sup>H-NMR and GC-MS. The tar was separated into subfractions which were aliphatic, aromatic and polar by column chromatography and the FTIR spectra of the subfractions was obtained. Furthermore, elemental analysis of the tar and its subfractions was obtained and their molar formulas were presented.

In addition, the thermal behavior of the hornbeam shell was determined by thermogravimetric analysis and kinetic parameters of the thermal degradation were calculated by using various kinetic models.

Keywords: energy, pyrolysis, biomass, hornbeam shell, synthetic oil, thermal analysis, kinetic

## TEŞEKKÜR

Danışmalığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için tez çalışmam süresince, sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle her zaman yanımda olan, destek, ilgi ve zamanını esirgemeyen çok kıymetli hocam Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım ve büyük yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. İlknur DEMİRAL'a ve Öğretim Görevlisi Murat DOĞRU'ya,

Analizlerimin yapılmasında emeği geçen Yrd. Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI'ya, Yrd. Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN'e, Yrd. Doç. Dr. Dilek ANGIN'a,

Çalışmalarım sırasında her türlü ilgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine ve Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca yetişmemde en büyük emeği olan ve hayat deneyimleriyle bana katkıda bulunan aileme ve sevgisini, yakınlığını her zaman hissettiğim, ev arkadaşım olan kardeşime teşekkür ederim.

Uğur MORALI

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xvii
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ .....	xx
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2. ENERJİ.....	3
2.1 Birincil Enerji Kaynakları .....	3
2.2 Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	11
2.2.1 Güneş Enerjisi .....	14
2.2.2 Rüzgâr Enerjisi .....	15
2.2.3 Jeotermal Enerji.....	20
2.2.4 Deniz-Dalga Enerjisi .....	21
2.2.5 Hidrojen Enerjisi .....	22
2.2.6 Hidrolik Enerji.....	24
2.2.7 Biyokütle Enerjisi .....	26



**İÇİNDEKİLER (Devam)**

	<b><u>Sayfa No</u></b>
3. BİYOKÜTLE.....	27
3.1 Biyokütle Tanımı .....	27
3.2 Biyoenerji Tanımı .....	28
3.3 Biyokütle Potansiyeli .....	29
3.4 Karbon Geri Dönüşümü .....	34
3.5 Biyokütle Bileşenleri.....	37
3.6 Biyokütle Kaynakları .....	39
3.6.1 Odunsu biyokütle.....	40
3.6.2 Hayvansal atıklar .....	45
3.6.3 Kentsel ve endüstriyel atıklar .....	47
3.6.4 Enerji bitkileri.....	50
3.6.5 Su bitkileri .....	51
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....	55
4.1 Fiziksel Süreçler.....	55
4.1.1 Kurutma.....	55
4.1.2 Parçacık boyutunun küçültülmesi.....	55
4.1.3 Pelletleme ve birikitleme .....	56
4.1.4 Özütleme-ayırma .....	57
4.2 Biyokimyasal Süreçler .....	57
4.2.1 Biyogaz.....	57
4.2.2 Biyoetanol.....	58

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa No</u>
4.2.3 Biyodizel.....	59
4.3 Termokimyasal Süreçler .....	60
4.3.1 Yanma.....	60
4.3.2 Gazlaştırma.....	62
4.3.3 Sıvılaştırma.....	64
4.3.4 Piroliz .....	65
4.3.4.1 <u>Pirolizden elde edilen ürünler</u> .....	69
4.3.4.2 <u>Pirolizi etkileyen faktörler</u> .....	77
5. KAYNAK TARAMASI .....	82
6. GÜRGEN ( <i>Carpinus betulus</i> L.) .....	90
6.1 Gürgen Bitkisi ve Botanik Özellikleri.....	90
6.2 Gürgenin Dünyadaki ve Türkiye'deki Dağılımı .....	92
6.3 Gürgenin Kullanım Alanları .....	94
7. ISIL ANALİZ .....	95
7.1 Termogravimetri ve Isıl Analiz Teknikleri .....	95
7.1.1 Termogravimetrik analiz (TGA) .....	96
7.1.2 Diferansiyel termal analiz (DTA).....	96
7.1.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	97
7.2 TG ve DTG Verilerinin Yorumlanması .....	97
7.3 TG/DTG Verilerinin Kinetik Analizi.....	99

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa No</u>
7.3.1 Arrhenius kinetik modeli .....	99
7.3.2 Coast-Redfern kinetik modeli.....	101
7.3.3 Suzuki kinetik modeli.....	103
7.4 Isıl Yöntemler Kullanılarak Yapılan Kinetik Çalışmalar.....	104
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	107
8.1 Kullanılan Hammaddenin Özellikleri .....	107
8.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi .....	107
8.1.2 Yığın yoğunluğu tayini.....	108
8.1.3 Nem tayini .....	108
8.1.4 Kül miktarı tayini .....	108
8.1.5 Uçucu madde miktarı tayini .....	109
8.1.6 Sabit karbon tayini.....	110
8.1.7 Ham selüloz miktarı tayini .....	110
8.1.8 Ekstraktif miktarı tayini.....	110
8.1.9 Lignin miktarı tayini.....	111
8.1.10 Hemiselüloz miktarı tayini .....	112
8.1.11 Hammaddenin elementel analizi .....	112
8.1.12 Isıl değerlerin belirlenmesi .....	112
8.1.13 Hammaddenin TGA-DTA analizi .....	112
8.2 Hammaddenin Pirolyzi .....	113
8.3 Pirolyz Sıvı Ürününün İncelenmesi .....	114
8.3.1 Pirolyz katranının elementel analizi .....	114

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<b><u>Sayfa No</u></b>
8.3.2 Piroliz katranının FTIR spektrumu.....	114
8.3.3 Piroliz katranının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	115
8.3.4 Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılması .....	115
8.3.4.1 <u>Sütun Kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizi....</u>	115
8.3.4.2 <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları..</u>	116
8.3.4.3 <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı.....</u>	116
8.3.5 Piroliz katranının viskozitesi .....	116
8.3.6 Piroliz katranın katı madde içeriği .....	116
9. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	117
9.1 Kullanılan Hammaddenin Özellikleri .....	117
9.2 Piroliz Sonuçları.....	119
9.2.1 Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi .....	119
9.2.2 Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi .....	121
9.2.3 Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	123
9.3 Piroliz Katranının İncelenmesi.....	126
9.3.1 Piroliz katranının fiziksel özellikleri .....	126
9.3.2 Piroliz katranının elementel analiz sonucu .....	128
9.3.3 Piroliz katranının FTIR spektrumu.....	129
9.3.4 Piroliz katranının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	130
9.3.5 Piroliz katranının sütun kromatografisinde alt fraksiyonlarına ayrılması .....	132

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<b><u>Sayfa No</u></b>
9.3.5.1 <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları</u> .....	133
9.3.5.2 <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları</u>	133
9.3.5.3 <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı</u> .....	136
9.4 Piroлиз Katı Ürününün İncelenmesi.....	138
9.4.1 Elementel analiz sonucu .....	138
9.5 Hammaddenin Isıl Analizi Sonuçları .....	138
9.5.1 Hammaddenin TGA-DTA analizi .....	139
9.5.2 TGA/DTA verilerinin kinetik analizi .....	140
10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	144
11. KAYNAKLAR .....	148
12. ÖZGEÇMİŞ .....	159
EK AÇIKLAMALAR-A .....	160

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1	2010/2011/2012 yıllarına ait küresel ham petrol talep artışı.....	5
2.2	Yıllara göre küresel kümülatif kurulu rüzgar kapasitesi.....	16
2.3	Türkiye rüzgar enerji santrallerinin kurulu güç bakımından yıllara göre kümülatif dağılımı.....	18
2.4	İşletmede olan rüzgar enerji santrallerinin kurulu güç bakımından bölgelere göre yüzdesel dağılımı.....	18
2.5	İşletmede olan rüzgar enerji santrallerinin kurulu güç bakımından bölgelere göre dağılımı.....	19
3.1	Dünya enerji tüketimi katrilyon Btu.....	29
3.2	Karbon geri dönüşümü.....	35
3.3	Türkiye’de arazi kullanım durumu.....	40
4.1	Biyokütle ısıl dönüşüm ürünleri.....	69
6.1	Adi gürgenin Dünya’daki dağılımı.....	92
6.2	Adi gürgenin Avrupa’daki dağılımı.....	93
6.3	Türkiye’deki adi gürgen yayılış alanları.....	93
7.1	Eşzamanlı TG ve DTG diyagramı.....	98
7.2	Farklı örneklere ait eşzamanlı TG ve DTG diyagramları.....	99
8.1	Piroliz deney düzeneği.....	113
9.1	Gürgen ağacı kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen ürün dağılımları (7°C/dk ısıtma hızında).....	120
9.2	Gürgen ağacı kabuğunun 550°C piroliz sıcaklığı ve farklı ısıtma hızlarında elde edilen ürün dağılımları.....	122

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
9.3	Gürgen ağacı kabuğunun 50°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığında ve farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen ürün dağılımları.....	124
9.4	Gürgen ağacı kabuğunun 50°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığında ve farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen katran veriminin değişimi.....	124
9.5	Farklı sürükleyici gaz akış hızlarına elde edilen piroliz dönüşümleri.....	125
9.6	Piroliz katranının FTIR spektrumu.....	129
9.7	Piroliz katranının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	130
9.8	n-pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumu.....	134
9.9	Toluen alt fraksiyonunun FTIR spektrumu.....	135
9.10	Metanol alt fraksiyonunun FTIR spektrumu.....	136
9.11	Piroliz katranı n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı....	137
9.12	Hammaddenin TGA eğrisi.....	139
9.13	Hammaddenin DTA eğrisi.....	139
A.1	n=0,1 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	160
A.2	n=0,2 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	160
A.3	n=0,3 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	161
A.4	n=0,4 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	161
A.5	n=0,5 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	162
A.6	n=0,6 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	162
A.7	n=0,7 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	163

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
A.8	n=0,8 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	163
A.9	n=0,9 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	164
A.10	n=1,0 olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi	164
A.11	Birinci reaksiyon bölgesi için Arrhenius eğrisi	165
A.12	İkinci reaksiyon bölgesi için Arrhenius eğrisi	165
A.13	Suzuki metodu için sıcaklık-dönüşüm eğrisi	166



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1	Fosil yakıtların tükenme ömürleri (yıl).....	6
2.2	Türkiye'nin enerji kaynakları.....	7
2.3	Türkiye'de birincil enerji kaynakları üretimi.....	9
2.4	Sektörel olarak enerji tüketimi.....	10
2.5	Dünya toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin payı...	12
2.6	Dünyadaki yenilenebilir enerji kaynaklarının dağılımı (%). ....	13
2.7	2010 yılı Dünya'da kaynaklara göre yenilenebilir enerji tüketimi.....	13
2.8	Dünya'da ülkelerin kümülatif kapasiteleri ve Kasım 2011 verileri.....	17
2.9	Dünya genelinde bir yılda üretilen hidrojenin sektörel kullanım miktarları.....	24
2.10	2008 yılı verilerine göre bazı ülkelerde hidroelektrik üretimi....	25
3.1	Gruplara göre Dünya enerji tüketimi, 2008-2035 (katrilyon Btu).....	30
3.2	Kaynaklara göre dünya enerji üretim ve tüketim miktarları.....	31
3.3	Bazı odun ve zirai bitkilerdeki lignoselülozik bileşenler.....	37
3.4	Bazı lignoselülozik biyokütle örneklerinin mineral içerikleri...	39
3.5	Türkiye'de 1998 yılı toplam geri kazanılabilir enerji potansiyeli.....	39
3.6	Ormanlarımızda yetişen bazı ağaç türlerinin yıllık verimleri...	42
3.7	Türkiye'de yetişen bazı ağaç türlerinin kimyasal bileşimi ve yoğunluk değerleri.....	44

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
3.8	Türkiye’de biyokütle potansiyeli.....	44
3.9	Türkiye’nin hayvansal atık potansiyeline karşılık gelen üretilebilecek biyogaz miktarı ve taşkömürü eşdeğeri.....	45
3.10	Kentsel katı atık bileşenlerinin ısı değerleri.....	48
3.11	Türkiye’de atık sektörü kaynaklı metan gazı emisyonları.....	49
3.12	Mikroalglerin yağ içerikleri.....	53
3.13	Mikroalg ve diğer biyodizel hammaddelerinin karşılaştırılması	54
4.1	Termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları.....	60
4.2	Farklı yakıtların optimum gazlaştırma sıcaklığında gazlaştırılması sonucu oluşan gazların bileşimi.....	64
4.3	Farklı piroliz yöntemleri kullanılarak odun biyokütlesinden elde edilen ürün verimleri (kuru örnek üzerinden).....	68
4.4	Piroliz yöntemleri ve değişkenleri.....	68
4.5	Biyoyağın özellikleri.....	72
4.6	Ağır akaryakıt ve odun pirolizi biyoyağının genel özellikleri...	74
4.7	Hafif ve ağır akaryakıt ile biyoyağın genel özellikleri.....	75
4.8	İkincil ürünler ve saflaştırma teknolojileri.....	76
6.1	Adi gürgene ait taksonomik hiyerarşi.....	90
6.2	Adi gürgene ait bazı fiziksel ve mekanik özellikler.....	91
9.1	Gürgen ağacı kabuğu kaba analiz sonuçları .....	118
9.2	Gürgen ağacı kabuğu elementel analiz ve ısı değer sonuçları...	118
9.3	Gürgen ağacı kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarındaki deney sonuçları (statik ortamda ve 7°C/dk’lık ısıtma hızında).....	119

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
9.4	550°C piroliz sıcaklığı ve farklı ısıtma hızlarındaki piroliz deney sonuçları.....	121
9.5	Gürgen ağacı kabuğunun farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları.....	123
9.6	Piroliz katranı fiziksel özellikleri.....	126
9.7	Piroliz katranı elementel analiz sonucu.....	128
9.8	Piroliz katranının <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.....	131
9.9	Katranın sütun kromatografisi sonuçları.....	132
9.10	Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri.....	133
9.11	Piroliz sonucunda elde edilen katı ürünün elementel analiz sonuçları.....	138
9.12	Coast-Redfern metodu kinetik verileri.....	141
9.13	Kinetik model analiz sonuçları.....	142

## KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
ASTM	American Society for Testing and Materials
BTU	British Thermal Unit
cal	Kalori
cP	Santipuz
cSt	Santistokes
Dp	Parçacık çapı
DSC	Differential scanning calorimeter
DTA	Diferansiyel termal analiz
E	Aktivasyon enerjisi
FTIR	Fourier transform infrared spectrum
GC-MS	Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi
GJ	Giga joule
GWh	Giga watt saat
ha	Hektar alan
HES	Hidroelektrik santrali
IEA	International Energy Agency
kcal	Kilokalori
kJ	Kilojoule
kkt	Kuru külsüz temel
kN	Kilonewton
kW	Kilowatt
kWh	Kilowatt saat
MJ	Megajoule
MTA	Maden Tetkik ve Arama
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
MW	Megawatt

**KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
NI	Nanolitre
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
%T	% Transmittance
TEP	Ton eşdeğer petrol
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik analiz
TMA	Termomekanik analiz
TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
TS	Türk Standartları
TWh	Terawatt saat
U.S.	United States
v/g	Varil/gün
W	Watt
μ	Mikron

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji insanlık tarihi boyunca önemli bir yere sahiptir ve bu önemini günümüzde gelecekte de olacağı gibi korumaktadır. Sanayi sektöründe hammaddeden sonra en önemli üretim girdilerinden biri olan ve bireylerin temel gereksinimlerinin karşılanmasında kilit rolü bulunan enerji, bu özellikleri nedeniyle tüm dünya için önemli bir konumda bulunmaktadır (Gülay, 2008).

Doğal enerji kaynaklarının, verimli ve çevreyi kirletmeyecek bir şekilde kullanılması çağımızda önemli bir yer tutmaktadır. İnsanlığın gerek bugünü, gerek yarınları için vazgeçemeyeceği iki faktör olan enerji ve çevrenin birbirleri ile çelişmesi, enerji üretimi ve tüketimi arttıkça çevre kirliliğinin de artması, her iki konunun birlikte ele alınarak sorunların çözümlenmesini zorunlu kılmaktadır (Yaylalı, 2008).

Doğal enerji kaynaklarının kıtlığı, enerjiye olan talebin artışı ve hammadde fiyatlarındaki yükselmeler bütün dünya ülkelerinde olduğu gibi ülkemizde de enerjinin daha verimli kullanılmasına yönelik önlemler alınmasını gerektirmektedir (Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı, 2011).

Enerjinin elde edilmesinin ve verimli olarak kullanılmasının oldukça önemli bir yere sahip olduğu dünyada ülkemiz kendi kaynaklarını yeterli bir şekilde kullanamamakta ve enerji kaynakları bakımından dışa bağımlı bir halde bulunmaktadır. Bu nedenle hem bu bağımlılığı ortadan kaldırmak hem de tüm dünyayı etkilemekte olan ekonomik kriz ve küresel ısınma gibi problemlerin etkilerini azaltmak amacıyla yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı önemli bir yer tutmaktadır.

Birincil enerji kaynaklarının azalması, bu kaynakların yakın bir gelecekte tükenebilecek olması, artan nüfus ve sanayileşme ile enerji ihtiyacının sürekli olarak artış göstermesi sonucu tüm dünya ülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarına ilişkin araştırmalarını hızlandırmış ve bu alanda önemli gelişmeler elde etmişlerdir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, hidroelektrik enerji ve jeotermal enerji sayılabilir. Bu kaynaklar

içerisinde yer alan biyokütlenin, enerji dönüşüm teknolojileri kullanılarak değerlendirilmesi tüm dünyada giderek artan bir öneme sahiptir.

Biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi amacıyla kullanılan ısıl süreçlerden biri de pirolizdir. Piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda katı, sıvı ve gaz ürünler elde etmek üzere değerlendirildiği endotermik bir süreçtir. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katran yüksek enerji içeriğine sahip olması, petrol eşdeğeri yakıt olma potansiyeli bulunması ve kolay depolanabilme ve taşınabilme özelliklerinden dolayı piroliz ürünleri içerisinde oldukça değerlidir. Biyokütle kaynaklarının çok çeşitli ve bol olması günümüzde ve gelecekte yaşanabilecek olan enerji krizinin çözümünde önemli bir paya sahiptir.

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak mobilya endüstrisi atığı olan gürgen ağacı kabuğunun (*Carpinus betulus* L.) sabit yatak reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiş ve sıcaklık, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gürgen ağacı kabuğunun 7°C/dk'lık ısıtma hızında 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla optimum sıcaklık olarak belirlenen 550°C piroliz sıcaklığında 7, 15, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında deneyler yapılmıştır.

Sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) akış hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemek üzere en yüksek katran veriminin elde edildiği 550°C piroliz sıcaklığı ve 50°C/dk ısıtma hızında 50, 100 ve 150 cm<sup>3</sup>/dk'lık azot akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve piroliz ürün verimleri belirlenmiştir.

Tüm piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın yapısını aydınlatmak amacıyla spektroskopik ve kromatografik yöntemler uygulanmıştır. Bu amaçla katranın FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınarak, GC-MS kromatogramı alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş, viskozite, yoğunluk ve ısıl değer gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca hammaddenin TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiş ve ısıl bozunmasına ait kinetik parametreler belirlenmiştir.

## 2. ENERJİ

Enerji; ekonomi, küreselleşme, dış politika ve güvenlik gibi pek çok alanı etkileyen en önemli temel ve belirgin unsurlardan biridir (Yaylalı, 2008). Gelişen teknoloji, nüfus artışı, sınırlı olan doğal kaynakların verimli bir şekilde kullanılması dünya gündeminde ilk sıralarda yer almaktadır. Bu nedenle uluslararası platformda temiz, yenilenebilir, verimli ve uzun ömürlü enerji elde etmek adına yeni teknolojiler geliştirilmekte ve araştırmalar hızla artmaktadır. Enerji, oluşumlarına ve dönüşümlerine göre çeşitli başlıklar altında sınıflandırılabilir. Direkt enerjiye dönüşebilmelerine göre birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak ikiye ayrılmaktadır. Oluşumlarına göre ise enerji kaynakları farklı bir biçimde sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmada enerjiler konvansiyonel (fosil) ve yenilenebilir enerjiler olarak ikiye ayrılmaktadır (Sayın, 2006).

### 2.1 Birincil Enerji Kaynakları

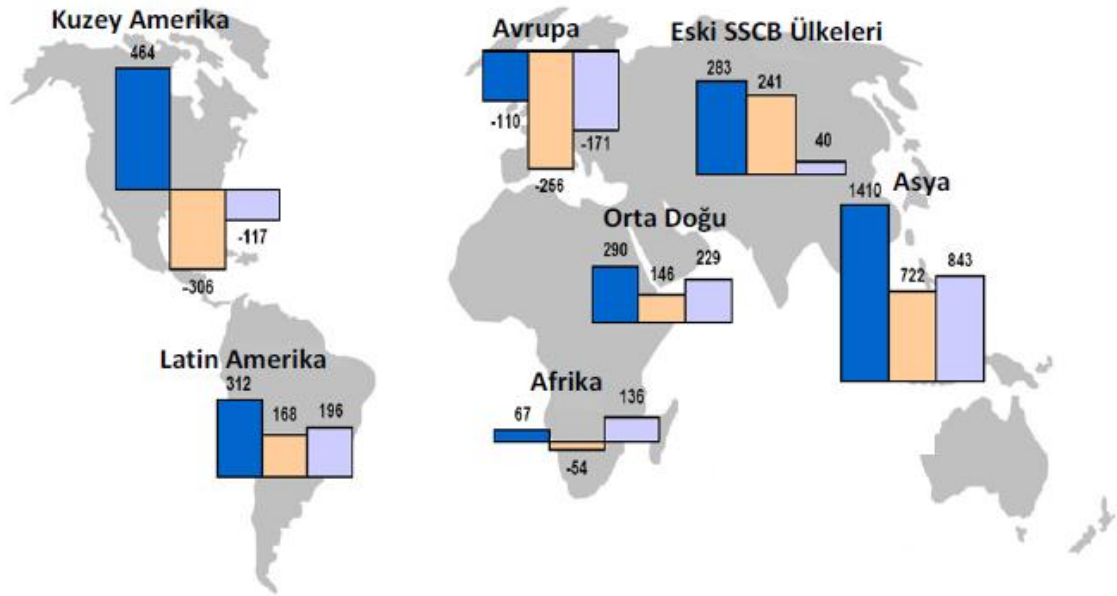
Petrol, doğal gaz ve kömür gibi birincil enerji kaynakları dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılamaktadır. 2010 yılı itibariyle dünyadaki birincil enerji tüketiminin %37'si petrolden, %25'i doğal gazdan ve %21'i de kömürden sağlanmıştır (U.S. Energy Information Administration, 2010). Buradan da görüldüğü gibi fosil yakıtların dünya enerji tüketimindeki payı yaklaşık olarak %83 civarındadır.

Kömürün dünya genelinde yaygın olarak bulunması, artan enerji talebini karşılamak için ekonomik bir fosil yakıt olması, kömürün birincil enerji kaynakları arasındaki önemini arttırmaktadır. Dünya toplam antrasit-bitümlü, alt-bitümlü kömürler ve linyit rezervlerinin 826 milyar ton olduğu ve bu rezerv toplamının 411 milyar tonunun antrasit-bitümlü kömür (taşkömürü) rezervleri olduğu belirtilmektedir. Kömür rezervleri coğrafi olarak hemen hemen dünyanın bütün bölgelerinde 100'den fazla ülkeye yayılmış ve 50'den fazla ülkede üretiliyor olmasına rağmen bu rezervlerin %75'i başlıca beş ülkede bulunmaktadır. En fazla rezerve %27,6 payla A.B.D. sahiptir. Bunu %18,2'lik payla Rusya, %13,3 ile Çin, %8,9 ile Avustralya ve %7,0 payla Hindistan



izlemektedir. Rezerv miktarının çokluğu, kömürün uzun vadeli yeterliliğini beraberinde getirmektedir. Mevcut üretim seviyeleri ile dünya görünür kömür rezervlerinin ortalama 120 yıllık bir sürede tüketileceği tahmin edilmektedir (Türkiye Taşkömürü Kurumu Genel Müdürlüğü, 2012).

Birincil enerji kaynakları arasında stratejik konuma sahip olan diğer bir enerji kaynağı olan ham petrol 2011 yılında dünya enerji talebinin %33,1'ini doğal gaz ise %23,8'ini karşılamıştır. 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren özellikle hızlı sanayileşme ile artan çevre kirliliği, nispeten temiz bir yakıt olan doğal gaz talebinin artmasına neden olmuştur. Uluslararası enerji ajansının 2030 yılı birincil enerji projeksiyonuna göre kömür ve doğal gaz talebinde önemli artışlar beklenmektedir. Dünya enerji talebinde son 20 yılda yaşanan ortalama %2,4'lük yıllık artışın 2030 yılına kadar yıllık %1,6'ya düşmesi, gaz ve fosil olmayan yakıtların enerji tüketimindeki paylarının fosil yakıtlara oranla daha fazla artması, petrolün ise yıllık %0,7 ile en düşük artış oranına sahip yakıt olması beklenmektedir. 2010 yılında 88,3 milyon v/g olan petrol tüketimi 2011 yılında 0,6 milyon v/g artmış ve 88,9 milyon v/g olarak gerçekleşmiştir. Küresel talebin 2011 yılında 2010 yılına kıyasla Kuzey Amerika, Avrupa ve Afrika dışında kalan bölgelerde arttığı gözlenmiş olup, 2012 yılında da tüketim artışının devam etmesi beklenmektedir. 2010-2012 yılları arasında dünyadaki ham petrol talep artışı Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1 2010/2011/2012 yıllarına ait küresel ham petrol talep artışı (TPAO Genel Müdürlüğü, 2012)

Uluslararası Enerji Birliği (IEA) verilerine göre 2010 yılında 1335 milyar varil olan dünya petrol rezervi 2011 yılında ABD rezervleri hariç olmak üzere %8,6'lık artışla 1450 milyar varil olarak gerçekleşmiştir. Oil Gas Journal tarafından açıklanan 2011 yılı ABD rezervi (20,7 milyar varil) eklendiğinde 2011 yılı dünya ispatlanmış petrol rezervi 1471 milyar varil olarak gerçekleşmiştir. Rezerv artışı büyük oranda Venezuela'nın ağır ham petrol rezervlerinden kaynaklanmaktadır.

Dünya petrol rezerv miktarında 2010 yılına oranla %9,3'lük bir artış gerçekleşmiş olmakla birlikte, artan petrol tüketimi nedeniyle 2010 yılında 46,16 yıl olan dünya petrol rezerv ömrü 2011 yılında 44,8 yıla düşmüştür.

2010 yılında 188,2 trilyon m<sup>3</sup> olan doğal gaz rezerv miktarı, 2011 yılında %1,5'lik artışla 191 trilyon m<sup>3</sup> olarak gerçekleşmiştir. 2011 yılında 47,6 trilyon m<sup>3</sup> ispatlanmış rezerv miktarı ile ilk sırada yer alan Rusya Federasyonu'nu 33,1 trilyon m<sup>3</sup> ile İran ve 25,2 trilyon m<sup>3</sup> ile Katar izlemektedir.

2010 yılında 57,96 yıl olan doğal gaz rezerv ömrü 2011 yılında gerçekleşen %3'lük üretim artışı ve üretimle aynı oranda artış sağlanamayan doğal gaz rezerv miktarı nedeniyle 57,07 yıla düşmüştür. 2010 yılında 2880,9 MTEP olarak gerçekleşen doğal gaz üretimi, 2011 yılında %3 artmış ve 2975,7 MTEP olarak gerçekleşmiştir (Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Genel Müdürlüğü, 2012).

Çizelge 2.1'de fosil yakıtların tükenme ömürleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Fosil yakıtların tükenme ömürleri (yıl) (Türkiye Taşkömürü Kurumu Genel Müdürlüğü, 2012)

Bölge	Petrol	Doğal Gaz	Kömür
Kuzey Amerika	14,8	12,0	231,0
Orta ve Güney Amerika	93,9	45,9	148,0
Avrupa&Asya	21,7	60,5	257,0
Ortadoğu	81,9	--	
Afrika	35,8	70,5	127,0
Asya&Pasifik	14,8	32,8	57,0
Toplam Dünya	46,2	58,6	118,0
Avrupa	8,8	14,0	44,0
OECD	13,5	14,7	56,0
Eski Sovyet Ülkeleri	25,6	77,2	474,0

Fosil yakıtların tüm dünyadaki tükenme ömürlerinin petrol, doğal gaz ve kömür için sırasıyla 46,2, 58,6 ve 118,0 yıl olduğu öngörülmektedir. Dünya nüfusunun ve enerji ihtiyacının sürekli olarak artışı ve günümüzde kullanılan fosil yakıtların ömürlerinin giderek azalıyor olması tüm dünyada yeni enerji kaynaklarının araştırılmasını hızlandırmıştır.

Ülkemizde 2011 yılında toplam 2,4 milyon ton petrol ve 793 milyon m<sup>3</sup> doğal gaz üretilmiş olup, günümüze kadar toplam 137,9 milyon ton petrol ve 12,8 milyar m<sup>3</sup>

doğal gaz üretimi gerçekleştirilmiştir. 2011 yılı yurtiçi üretilebilir petrol rezervi 310,4 milyon varil (45,43 milyon ton) olup, yeni keşifler yapılmadığı takdirde, bugünkü üretim seviyesi ile yurtiçi toplam ham petrol rezervinin 19,2 yıllık bir ömrü bulunmaktadır (Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Genel Müdürlüğü, 2012). Türkiye'nin belirlenmiş enerji kaynakları rezerv ve potansiyel değerleri, kaynak gruplarına göre Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Türkiye'nin enerji kaynakları (Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı, 2011)

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
<b>Taşkömürü (Milyon Ton)</b>	534,6	431,5	368,4	1334,6
<b>Linyit (Milyon Ton)</b>				
<b>Elbistan</b>	4917,9			4917,9
<b>Diğer</b>	4920,0	1345,0	262,0	6527,0
Toplam	9837,9	1345,0	262,0	11444,9
<b>Hidrolik</b>				
GWh/Yıl	129388,0			129388,0
<b>Ham Petrol (Milyon Ton)</b>	44,3			44,3
<b>Doğal Gaz (Milyar m<sup>3</sup>)</b>	6,2			6,2
<b>Nükleer Kaynaklar (Ton)</b>				
<b>Tabii Uranyum</b>	9129,0			9129,0
<b>Toryum</b>	380000,0			380000,0
<b>Jeotermal (MW/Yıl)</b>				
Elektrik	98,0		512,0	600,0
Termal	3348,0		28152,0	31500,0
<b>Güneş (Milyon TEP)</b>				
Isı				32,6
<b>Rüzgar</b>				
Elektrik (MW)				48000,0
<b>Biyokütle (MTEP)</b>				
Elektrik				2,6
Isı				6,0

2002 yılından itibaren TPAO tarafından kurulan ortaklıklarla Trakya'da gerçekleştirilen yeni doğal gaz keşifleri ve eski sahalarda açılan yeni üretim kuyularının devreye girmesi ile 2001 yılında düşen doğal gaz üretimi tekrar yükselişe geçmiş ve 2008 yılında 1014 milyon m<sup>3</sup> üretim ile tarihinin en yüksek seviyesine ulaşmıştır. 2011 yılı üretimi ise 793 milyon m<sup>3</sup> olarak gerçekleşmiştir. 2011 yılı yurtiçi üretilebilir doğal gaz rezervi 7,17 milyar m<sup>3</sup>'tür. Yeni keşifler yapılmadığı takdirde, bugünkü üretim seviyesi ile yurtiçi doğal gaz rezervinin 9 yıllık bir ömrü bulunmaktadır (Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Genel Müdürlüğü, 2012).

Türkiye'nin özellikle akışkan fosil yakıtlarının bilinen rezervleri yeterli düzeyde değildir. Kömür, jeotermal ve su gücü enerji kaynağı ise dünya kaynak varlığının %1'i civarındadır. Bu nedenle Türkiye, enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü ithal etmek zorundadır (Orman Genel Müdürlüğü, 2009). Taşkömürü, linyit, asfaltit, bitümlü şist ve ham petrolün görünür, muhtemel ve mümkün rezervlerinin toplamı 14498,4 Mton kadardır.

Türkiye'nin birincil enerji kaynakları üretimi 2000 yılında 26047 bin TEP iken, bu değer 2009 yılında yaklaşık %16,44'lük bir artışla 30328 bin TEP'ye yükselmiştir. Bu artışta en önemli pay linyit, hidrolik ve jeotermal elektrik enerjilerine aittir. Ülkemizde 2000-2009 yılı itibariyle birincil enerji kaynakları üretimi Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Birincil enerji tüketimi ise; 2000 yılında 80500 bin TEP'den 2009 yılında 106138 bin TEP değerine ulaşmış olup yaklaşık %31,85'lik bir artış göstermiştir. 2009 yılı enerji tüketiminde en büyük paya %4490,91 gibi büyük bir değerle sahip olan asfaltiti, %4430,30 ile rüzgâr enerjisi ve %63,74 ile güneş enerjisi takip etmektedir.

Çizelge 2.3 Türkiye’de birincil enerji kaynakları üretimi (Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı, 2011)

Enerji Kaynaklar	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Taşkömürü (Bin Ton)	2392	2494	2319	2059	1946	2170	2319	2462	2601	2863
Linyit (Bin Ton)	60854	59572	51660	46168	43709	57708	61484	72121	76171	75577
Asfaltit (Bin Ton)	22	31	5	336	722	888	452	782	630	1058
Petrol (Bin Ton)	2749	2551	2442	2375	2276	2881	2176	2134	2160	2237
Doğal Gaz (108 m <sup>3</sup> )	639	312	378	561	708	897	907	893	1017	685
Hidrolik ve Jeotermal Elektrik (GWh)	30955	24100	33789	35419	46177	39655	44338	36007	33432	36395
Jeotermal Isı (Bin TEP)	648	687	730	784	811	926	898	914	1011	1250
Rüzgar (GWh)	21	33	62	48	61	58	127	355	847	1495
Güneş (Bin TEP)	262	287	318	350	375	385	403	420	420	429
Odun (Bin Ton)	16938	16263	15614	14991	14393	13819	13411	12932	12264	11766
Hayvan ve Bitki Artıkları (Bin Ton)	5981	5790	5609	5439	5278	5127	4984	4850	4883	4862
Biyoyakıt (Bin Ton)							2	14	20	10
Toplam (Bin TEP)	26047	24576	24282	23782	24332	24549	26580	27455	29209	30328

Çizelge 2.4 Sektörel olarak enerji tüketimi (Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı, 2011)

Yıllar	Konut	Sanayi	Ulaştırma	Tarım	Enerji Dışı	Nihai Enerji Tüketimi	Çevrim Sektörü	Toplam Enerji Tüketimi
2000	20058	24501	12008	3073	1915	61555	18945	80500
2001	18122	21324	12000	2964	1638	56048	19354	75402
2002	18463	24782	11405	3030	1806	59486	18845	78331
2003	19634	27777	12395	3086	2098	64990	18836	83826
2004	20252	29358	13907	3314	2174	69005	18814	87818
2005	22923	28084	13849	3359	3296	71510	19564	91074
2006	23677	30996	14994	3610	4163	77441	22201	99642
2007	24623	32466	17282	3945	4430	82746	24879	197625
2008	28323	26906	15996	5174	3244	79642	26779	106421
2009	29466	25966	15916	5073	4153	80574	25565	106138

Çizelge 2.4’de sektörel olarak enerji tüketimi verilmiş olup 2000 yılından 2009 yılına gelinceye dek en büyük enerji tüketim artışı %65,08 değeri ile tarım sektöründe gözlenirken, bunu %46,90 ile artış gösteren konut sektörü ve %32,55 ile artış gösteren ulaştırma sektörü izlemektedir. Toplam enerji tüketiminde 2000 yılında konut sektörünün payı %24,92 iken bu değer 2009 yılı itibariyle %27,76’ya çıkmıştır. Aynı şekilde enerji tüketimindeki ulaştırma sektörünün payı %14,92’den %15,00’a çıkmış; tarım sektörünün payı ise %3,82’den %4,78’e yükselmiştir. Ayrıca, 2000 yılında sanayi sektörünün enerji tüketimindeki payı %30,44 iken bu değer 2009 yılında %24,46’ya düşmüştür.

Yıllara göre enerji üretim ve tüketim değerleri kıyaslandığında 2000 yılındaki enerji tüketiminin %85,88’i yerli üretimle karşılanabilirken, 2009 yılı itibariyle enerji

tüketiminde sadece %75,85'lik bir karşılama söz konusudur. Buradan da görüldüğü gibi ülkemiz tüketmiş olduğu enerjinin bir kısmını ithal ettiği enerji ile sağlamaktadır.

## **2.2 Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları**

Yenilenebilir enerji kaynakları; dünya atmosferindeki fosil kökenli yakıtların neden olduğu sera etkisi ve çevre bilincinin gelişmesi yanında, fosil yakıtların gelecek yüzyılda tükenmek olmasi ve enerji güvenliğinin sağlanması gibi kaygılarla tüm dünyada giderek artan bir ilgi ile karşılanmakta ve enerji ihtiyacının giderilmesinde önemli bir kaynak olarak görülmektedir (Yaylalı, 2008).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının büyük bir çoğunluğu enerjisini doğrudan veya dolaylı olarak Güneş'ten almakta, dolayısıyla bu kaynaklar sürekli olarak yenilediğinden tükenmemektedir. Potansiyeli olan ve teknolojik gelişmeler doğrultusunda son yıllarda yararlanılan enerji kaynakları “yeni”; tükenmeyen, eksilmeyen kaynaklar da “yenilenebilir” enerji kaynakları olarak ifade edilmektedir. Yenilenebilir enerji terimini de, doğal ortamda sürekli ve tekrarlı bir biçimde ortaya çıkan akımlardan elde edilen veya kullanıldıkça aynı oranda beslenen enerji olarak tanımlamak mümkündür (Gülay, 2008).

Yenilenebilir enerji uluslararası enerji birliğı tarafından düzenli olarak yenilenen, doğal işlemlerden türetilen enerji olarak tanımlanmıştır (Garnier, 2004).

Yenilenebilir enerji kaynakları hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, deniz-dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi gibi fosil olmayan enerji kaynaklarıdır.



Çizelge 2.5 Dünya toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin payı (U.S. Energy Information Administration, 2011 a)

Enerji kaynağı	Enerji tüketimindeki pay (%)
Petrol	37
Doğal gaz	25
Kömür	21
Nükleer elektrik gücü	9
Yenilenebilir enerji	8

2010 yılı dünya toplam enerji tüketim verileri incelendiğinde bu tüketimin %83'ü fosil, %9'u nükleer ve geriye kalan %8'lik kısmı da yenilenebilir enerji kaynaklarına aittir (Çizelge 2.5). Yenilenebilir enerji kaynakları arasında %31 ile en büyük paya hidroelektrik gücü sahipken; bunu %25 ile odun, %23 ile biyoyakıtlar, %11 ile rüzgar ve diğer kaynaklar takip etmektedir. 1990'dan beri, dünyadaki yenilenebilir enerji kaynakları yıllık ortalama %1,7'lik bir oranla büyümekte ve yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimindeki payı giderek artmaktadır (Garnier, 2004).

Çizelge 2.6 ve Çizelge 2.7'de sırasıyla dünyadaki yenilenebilir enerji kaynaklarının dağılımı ve dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarının 2010 yılına ait enerji tüketim verileri gösterilmiştir.

Çizelge 2.6 Dünyadaki yenilenebilir enerji kaynaklarının dağılımı (%)

Yenilenebilir enerji kaynağı	Dünyadaki dağılım, (%)
Güneş	1
Jeotermal	3
Çöp	6
Rüzgar	11
Biyoyakıtlar	23
Odun	25
Hidroelektrik gücü	31

Çizelge 2.7 2010 yılı Dünya’da kaynaklara göre yenilenebilir enerji tüketimi

Hidroelektrik gücü*	2,5
Odun	2
Biyoyakıtlar**	1,9
Rüzgar	0,9
Atık***	0,5
Jeotermal	0,2
Güneş	0,1

\* konvansiyonel hidroelektrik gücü.

\*\* yakıt etanol ve biyodizel tüketimi, ek olarak yakıt etanol ve biyodizel birlikte üretimi sonucu oluşan ürün ve kayıplar.

\*\*\* biyojenik kaynaklı kentsel katı atık, bataklık gazı, çamur atığı, tarımsal yan ürünler ve diğer biyoküteller.

### 2.2.1 Güneş Enerjisi

Dünyaya güneşten bir yılda yaklaşık olarak 173 milyar MW enerji gelmektedir. Bu enerji miktarı dünyadaki toplam fosil enerji kaynaklarınının 160 katına eşdeğerdir. Fakat gelen bu enerjinin tamamı yeryüzünde kullanılmamaktadır. Gelen enerjinin yaklaşık %30'luk bir kısmı yansiyarak uzaya geri dönmekte, %20'lik bir kısmı ise atmosfer tarafından soğurulmaktadır. Geri kalan %50'lik kısım yeryüzünde soğurulmakta ve rüzgar, dalga enerjisi gibi diğer enerji türlerine dönüşmektedir (Sayın, 2006).

Yapılan ölçümlere göre; Güneş'ten Dünya'ya gelen ışınların yarattığı enerji, metrekare başına ortalama 1,35 kW; 10 m<sup>2</sup> alandan elde edilen güneş enerjisi ise 1 kW olmaktadır. Bu hesaplara, Dünya'ya gelen Güneş ışınlarının bir yılda yarattığı enerjinin, bilinen kömür rezervlerinden elde edilecek enerjinin yaklaşık 50 katı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Tüm dünyada ve ülkemizde giderek artan enerji ihtiyacını karşılamak açısından fosil kaynaklara alternatif bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinin kullanımını oldukça önemlidir.

Güneş enerjisini değerlendirmek için güneş pilleri üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Yapısal olarak güneş pilleri; yüzeylerine gelen güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Yüzeyleri kare, dikdörtgen veya daire şeklinde biçimlendirilebilen güneş pillerinin alanları ortalama 100 cm<sup>2</sup>, kalınlıkları ise 0,2-0,4 mm arasında olmaktadır. Çalışma sistemi "fotovoltaik" ilkeye dayanmakta olup; bu şekilde, güneş pillerinin üzerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik geriliminin oluşması ve elektrik enerjisinin elde edilmesi sağlanmaktadır.

Güneş enerjisinin kullanım alanları arasında; bina içi ve dışı aydınlatma, deprem ve hava gözlem istasyonları, orman gözetleme kuleleri, ilaç ve aşı soğutma, deniz fenerleri, iletişim sistemleri (telefon, telsiz ve radyo), ulusal elektrik şebekesinin ulaşamadığı kırsal yörelerdeki elektrik gereksiniminin karşılanması, tarımsal amaçlı sulama, park, bahçe, otoyol aydınlatması ve trafik sinyalizasyonu gibi alanlar yer almaktadır (Gülây, 2008).

Coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli yüksek olan Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışınım şiddeti 1311 kWh/m<sup>2</sup> yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m<sup>2</sup>) olduğu tespit edilmiş ve güneş enerjisi potansiyeli 380 milyar kWh/yıl olarak hesaplanmıştır.

Ülkemizde kurulu olan güneş kolektörü miktarı yaklaşık 12 milyon m<sup>2</sup> ve teknik güneş enerjisi potansiyeli 76 TEP olup, yıllık üretim hacmi 750000 m<sup>2</sup>'dir ve bu üretimin bir miktarı da ihraç edilmektedir. Bu kullanım miktarı, kişi başına 0,15 m<sup>2</sup> güneş kolektörü kullanıldığı anlamına gelmektedir. Güneş enerjisinden ısı enerjisi yıllık üretimi ise 420000 TEP civarındadır. Bu haliyle ülkemiz dünyada kayda değer bir güneş kolektörü üreticisi ve kullanıcısı durumundadır (http 1).

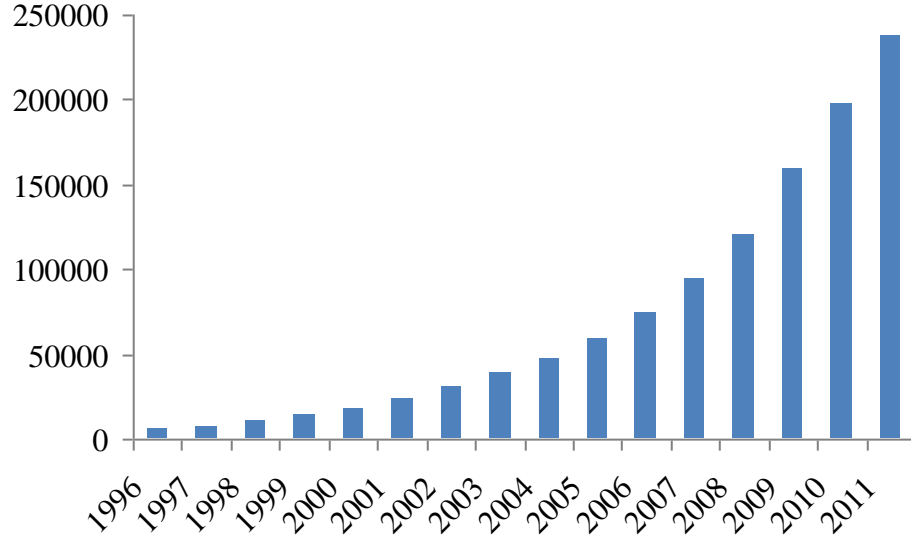
Güneş enerjisinin bazı olumsuz yanları da bulunmaktadır. Bunları şöyle sıralamak mümkündür:

- Kesikli, değişken ve dağınık bir özelliğe sahiptir. Bu özelliği, enerji depolama ve yedek enerji sistemlerine daha fazla yatırım yapılmasını gerektirmektedir.
- Güneş pili teknolojisinde, düşük maliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmakta olan silikon maddesi, içerdiği kanserojen etkili kimyasallar açısından önemli bir risk yaratmaktadır.
- Diğer enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında, birim maliyetlerin hâlâ yüksek olduğu ifade edilmektedir (Gülay, 2008).

### **2.2.2 Rüzgâr Enerjisi**

Meteoroloji Genel Müdürlüğü tarafından yatay ya da yataya yakın yönde yer değiştiren bir hava kütleinin hareketi rüzgâr, bu kütleinin iş yapabilme yeteneği de rüzgâr enerjisi potansiyeli olarak tanımlanmaktadır (http 2). Güneşten yeryüzüne ulaşan enerjinin %1-2'si rüzgâr enerjisine dönüşmektedir (http 3).

Şekil 2.2 ve Çizelge 2.8’de kümülatif kurulu rüzgar kapasitelerine ait bazı veriler belirtilmiştir.

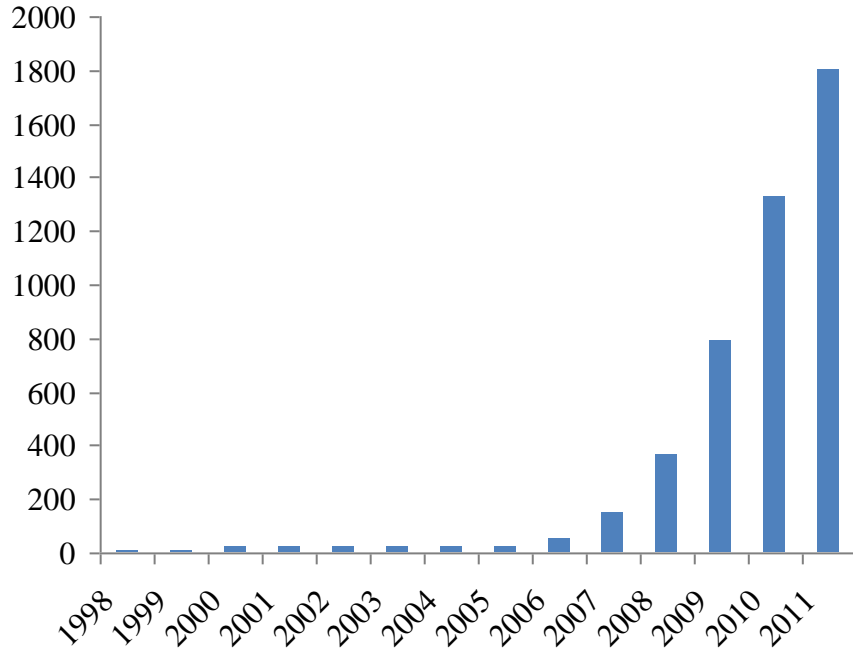


Şekil 2.2 Yıllara göre küresel kümülatif kurulu rüzgar kapasitesi (Global Wind Energy Council, 2012)

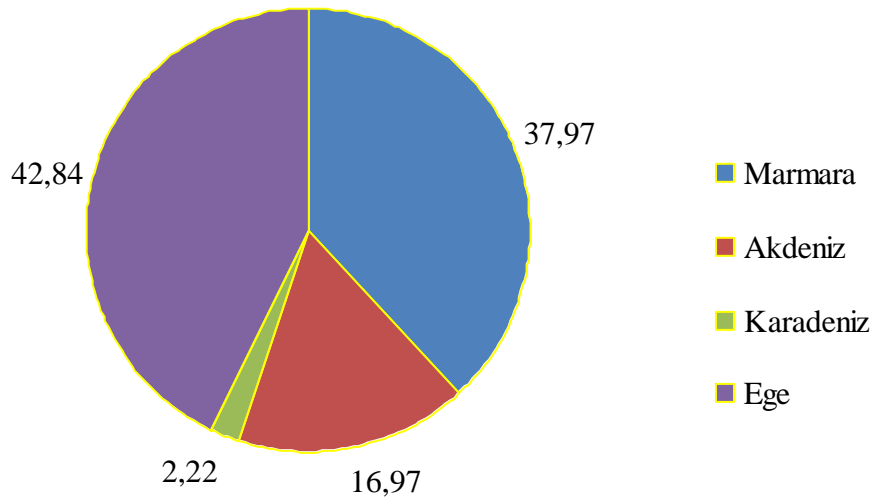
Dünyada ve Türkiye’deki rüzgar enerji santrallerinin kurulu güç bakımından yıllara göre kümülatif dağılımına bakıldığında rüzgar gücü kapasitesinin giderek arttığını görmekteyiz (Şekil 2.3). Ülkemizdeki durum göz önüne alındığında ise son beş yılda rüzgar enerji santrallerinin kurulu gücünün yaklaşık %1134,35 artış gösterdiği göze çarpmaktadır. 2012 yılı verileri incelendiğinde bölgesel olarak işletmede olan rüzgar enerji santralleri kurulu gücünün %42,84’ünün (773,7MW) Ege bölgesine ait olduğu görülmektedir (Şekil 2.4).

Çizelge 2.8 Dünya’da ülkelerin kümülatif kapasiteleri ve Kasım 2011 verileri (Global Wind Energy Council, 2012)

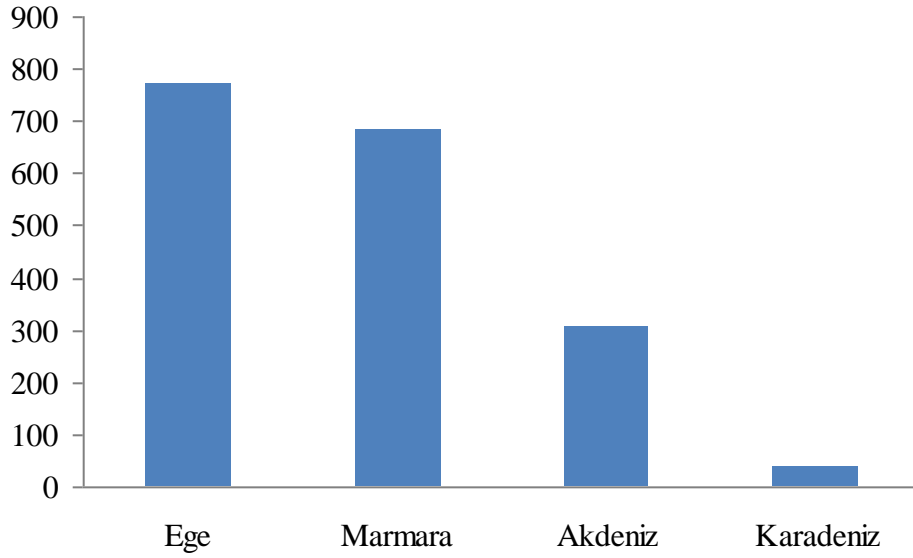
Ülke	MW	% Pay
Çin	62733	26,3
USA	46919	19,7
Almanya	29060	12,2
İspanya	21674	9,1
Hindistan	16084	6,7
Fransa	6800	2,9
İtalya	6747	2,8
Birleşik Krallık	6540	2,7
Kanada	5265	2,2
Portekiz	4083	1,7
Diğer ülkeler	32446	13,6
İlk 10 toplamı	205905	86,4
Toplam	238351	100,0



Şekil 2.3 Türkiye rüzgar enerji santrallerinin kurulu güç bakımından yıllara göre kümülatif dağılımı (Türkiye Rüzgar Enerjisi Birliği, 2012)



Şekil 2.4 İşletmede olan rüzgar enerji santrallerinin kurulu güç bakımından bölgelere göre yüzdesel dağılımı (Türkiye Rüzgar Enerjisi Birliği, 2012)



Şekil 2.5 İşletmede olan rüzgar enerji santrallerinin kurulu güç bakımından bölgelere göre dağılımı (Türkiye Rüzgar Enerjisi Birliği, 2012)

Şekil 2.5’den de görüldüğü üzere işletmede olan rüzgar enerji santrallerinin kurulu güç bakımından bölgelere göre dağılımı incelendiğinde ilk sırada Ege bölgesinin yer aldığı ve sırasıyla Marmara bölgesi, Akdeniz bölgesi ve Karadeniz bölgesinin Ege bölgesini takip ettiği görülmektedir.

Dünya rüzgar enerji potansiyelinin, 50° kuzey ve güney enlemleri arasındaki alanda 26000 TWh/yıl olduğu, ekonomik ve diğer nedenlerden dolayı sadece 9000 TWh/yıl kapasitenin kullanılabilir olduğu tahmin edilmektedir. Yine yapılan çalışmalara göre, Dünya karasal alanları toplamının (11342 km<sup>2</sup>) %27’sinin (3602 km<sup>2</sup>) yıllık ortalama 5,1 m/s’den daha yüksek rüzgar hızının etkisi altında kaldığı belirtilmektedir. Bu rüzgar enerjisinden yararlanma imkanının olabileceği varsayımıyla 8 MW/km<sup>2</sup> üretim kapasitesi ile 240000 GW kurulu güce sahip olunacağı hesaplanmaktadır (http 2).

Alternatif bir enerji kaynağı olarak rüzgar enerjisinin bir takım avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Herhangi bir radyoaktif ışınımına sebep olmamaktadır.



- Enerjiyi kullanmak için ilk yatırım maliyeti dışında herhangi bir ücret ödenmemekte ve herhangi bir atık üretmemektedir.
- Atmosfere veya yakındaki denizlere herhangi bir ısı emisyonu bulunmamaktadır.
- Geçmişe bakıldığında güvenlik açısından başarılıdır ve istenmediğinde rahatlıkla sökülebilmektedir.
- Yerli bir enerji kaynağı olması sebebiyle dünya enerji piyasalarından bağımsızdır.
- Uygulamaları modüler şekilde tek veya grup olarak uygulanmakta ve herhangi bir büyüklükte üretilebilmektedir.
- Üç ay gibi kısa bir sürede kurularak işletmeye alınmakta ve elektrik üretilmektedir (Sayın, 2006).

### 2.2.3 Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji yerküre içindeki içsel enerjinin bir sonucudur. Bu enerji yüzeye yakın derinliklerde sıcak su ve buhar olarak yoğunlaşır ve erişilebilecek derinliklerde hidrotermal sistemleri oluşturur. Bu içsel enerji kendiliğinden ortaya çıktığı gibi sondaj çalışmalarıyla da temin edilebilmektedir. Jeotermal enerjiden elektrik üretimi, konutların ısıtılması ve soğutulması, sera ısıtılması, endüstriyel ve tarımsal kurutma, kaplıca turizmi gibi alanlarda yararlanmak mümkündür (Sayın, 2006).

Jeotermal enerjiye dayalı modern jeotermal elektrik santrallerinde CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> gazlarının salınımı çok düşük olduğundan temiz bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir (http 4).

Dünyada jeotermal enerji kurulu gücü 9700 MW, yıllık üretimi ise 80 milyar kWh olup, jeotermal enerjiden elektrik üretiminde en büyük paya sahip ilk 5 ülke; ABD, Filipinler, Meksika, Endonezya ve İtalya'dır. Elektrik dışı kullanım ise 33000

MW'tır. Dünya'da jeotermal ısı ve kaplıca uygulamalarındaki ilk 5 ülke ise Çin, Japonya, ABD, İzlanda ve Türkiye'dir (http 4).

Jeolojik olarak Alp-Himalaya dağ oluşum kuşağında yer alan ülkemiz, genç tektonik dönemde kazanmış olduğu çok kırıklı yapısı ve geçirmiş olduğu volkanik faaliyetlerden dolayı jeotermal kaynaklar yönünden zengin konumdadır (http 5).

Türkiye'de jeotermal enerji çalışmaları yaklaşık 45 yıl önce MTA Genel Müdürlüğü tarafından başlatılmış ve bugüne kadar yapılan çalışmalarla 190 adet jeotermal alanın varlığı keşfedilmiştir. Bu alanların %79'u Batı Anadolu'da, %8,5'i Orta Anadolu'da, %7,5'i Marmara Bölgesinde, %4,5'i Doğu Anadolu'da ve %0,5'i diğer bölgelerde yer almaktadır. Jeotermal kaynaklarımızın %94'ü düşük ve orta sıcaklıklı olup, doğrudan uygulamalar (ısıtma, termal turizm, mineral eldesi v.s.) için uygun iken, %6'sı ise dolaylı uygulamalar (elektrik enerjisi üretimi) için uygundur. Keşfedilen bu sahalarda yapılan sondajlı arama sonucunda ülkemiz ısı potansiyelinin yaklaşık %12,3'ü olan 3881 MW ısı enerjisi açığa çıkarılmıştır.

Açığa çıkarılan bu ısı enerjisinin yaklaşık %30'u (İzmir, Gönen, Simav, Kırşehir, Kızılcadamam, Afyon merkez, Sandıklı, Kozaklı, Diyardin, Salihli, Edremit, Sarayköy, Bigadiç gibi yerleşim birimlerinin) konut ve termal tesis ısıtmasında (yaklaşık 100000 konut eşdeğeri), sera (yaklaşık 1000 dönüm), sağlık ve termal turizmi (215 adet tesis) alanlarında kullanılmaktadır (http 5).

#### **2.2.4 Deniz-Dalga Enerjisi**

Birincil enerji kaynağı güneş olan rüzgâr; dünya yüzeyinin %80'ini kaplayan milyonlarca km<sup>2</sup>'lik deniz yüzeyinde eserek okyanuslarda 40–50 metrelik azgın dalgaları oluşturmaktadır. Rüzgâr tarafından harekete geçen su molekülleri, kat ettikleri yol boyunca enerjilerini birbirlerine aktararak büyümektedir. Her saniye yüz binlerce ton su, dalga halinde bir noktadan başka bir noktaya doğru hareket etmektedir (Yamak, 2006).

Yeryüzünün dörtte üçünün okyanuslarla kaplı olması bu enerjinin elde edilmesini ekonomik kılmaktadır. Okyanus dalgalarının elektriğe dönüşmesi durumunda dünyada tüketilen enerjinin iki katı kadar enerji elde edilebilir. Dalga enerjisinin eldesi için genel bir kural olarak kıyı şeridinin 200 km olması gerekmektedir (Şimşek, 2006).

Dalga enerjisinden dünyada en çok yararlanan ülkelerin başında Japonya, İngiltere, ABD ve Norveç gelmektedir. Üç tarafı denizlerle çevrili olan ülkemiz; dalga enerjisi yönünden önemli potansiyele sahiptir. Ege, Akdeniz ve Karadeniz kıyılarında yapılan ölçümler sonucunda toplam 28 GWh brüt dalga enerjisi potansiyeli olduğu hesaplanmıştır (Sayın, 2006).

Türkiye'nin Marmara Denizi dışında açık deniz kıyıları 8210 km'yi bulmaktadır. Türkiye'de dalga rasatları ve bunlara ilişkin ölçüm verileri bulunmamaktadır. Ancak, küçük dalga enerjisi sistemleri için, birim dalga cephesi başına güç 10-20 kW/m olurken, geliştirilmiş sistemlerde 40 kW/m düzeyinin üzerine çıkmaktadır. Türkiye kıyılarının beşte birinden yararlanılarak sağlanabilecek dalga enerjisi teknik potansiyeli yaklaşık 9000 MW güç ve 18 TWh/yıl enerji düzeyindedir. Akdeniz kıyıları için bu değer yaklaşık 13 kW/m'dir. Ülkemiz dışında Akdeniz'de yapılmış ölçümler, bu gücün yıl boyu 8,4-15,5 kW/m arasında olduğunu göstermiştir. Bu güç, iç denizlerde daha da düşebilmektedir. Tüm kıyılarda bu tür tesislerin kurulması deniz trafiği, turizm, balıkçılık, kıyı tesisleri vb. nedenlerle olanaklı değildir (Yaylalı, 2008).

### **2.2.5 Hidrojen Enerjisi**

Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir (http 6).

Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit eden bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünölmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı denirken, hidrojene 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolay ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji kaynağıdır (http 6).

Hidrojen; endüstrinin ısı gereksiniminin karşılanmasında, konut ısıtılmasında, fırınlarda doğrudan doğruya yakıt olarak kullanılabilir. Kâğıt, kimya endüstrisi, süt fabrikaları, konserve fabrikaları, kükürt ve tekstil gibi su buharına gereksinim duyan yerlerde su, ısıtılarak değil hidrojenin oksijenle yakılmasından elde edilir ve verim %100'dür (Demiral, 2004).

Türkiye'de hidrojen yakıtı üretiminde kullanılabilen olası kaynaklar; hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, deniz-dalga enerjisi, jeotermal enerji ve nükleer enerjidir. Türkiye gibi gelişme sürecinde ve teknolojik geçiş aşamasındaki ölkeler açısından, uzun dönemde fotovoltaik, güneş-hidrojen sistemi uygun görölmektedir. Fotovoltaik panellerden elde edilecek elektrik enerjisi ile suyun elektrolizinden hidrojen üreten bu yöntemde, 1 litre sudan 108,7 kg hidrojen elde edilebilir ki, bu 422 litre benzine eşdeğerdur (Yaylalı, 2008).

Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen, petrol yakıtlarına göre ortalama %33 daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat daha pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir (http 6).

Şu anda dünyada her yıl yaklaşık 50 milyon ton/500 milyar m<sup>3</sup> hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir (http 6). Çizelge 2.9'da dünyada bir yılda üretilen hidrojenin sektörel kullanım miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.9 Dünya genelinde bir yılda üretilen hidrojenin sektörel kullanım miktarları (http 6)

Sektör	Yıllık kullanım miktarı (m <sup>3</sup> )
Suni Gübre Sanayi	25000
Bitkisel Yağ (margarin) Üretimi	16000
Rafineriler	1200
Petrokimya Endüstrisi	30000
Hayvansal Yağ Üretimi	200-300
Gaz veya Sıvı Hidrojen Üretimi	6000

### 2.2.6 Hidrolik Enerji

2008 yılında dünya hidroelektrik üretiminde %17,8 ile en yüksek paya Çin sahipken, onu Kanada %11,5 ile ikinci sırada takip etmekte, Brezilya ise %11,2 ile üçüncü sırada yer almaktaydı (Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı, 2011).

2009 yılında dünya enerji tüketiminde yenilenebilir enerji payının (%8), %34'ünü hidroelektrik enerjisi oluşturmaktadır. 2010 yılı dünya toplam enerji tüketim verileri incelendiğinde ise bu tüketimin %8'lik yenilenebilir enerji tüketiminin %31'ini oluşturduğu görülmektedir (U.S. Energy Information Administration, 2011 c). Çizelge2.10'da bazı ülkelere ait hidroelektrik üretim miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.10 2008 yılı verilerine göre bazı ülkelerde hidroelektrik üretimi (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2011)

Ülke	Üretim (TWh)	Dünya Üretimi İçinde Payı (%)
Çin	585	17,8
Kanada	383	11,5
Brezilya	370	11,2
ABD	282	8,6
Rusya	167	5,1
Norveç	141	4,3
Hindistan	114	3,5
Venezuela	87	2,6
Japonya	83	2,5
İsveç	69	2,1
Diğer ülkeler	1007	30,8
Dünya	3288	100,0

2010 yılında ülkemizde toplam 4810 MW kurulu gücünde özel sektöre ait 106 adet elektrik üretim santralının geçici kabulleri yapılarak işletmeye açma izni verilmiştir. İşletmeye açılan tesislerin 2 adedi ( 17 MW) jeotermal, 18 adedi ( 529 MW) rüzgar, 54 adedi ( 1097 MW) hidroelektrik, 2 adedi (1,53 MW) biyogaz, 3 adedi (15,57 MW) ve 27 adedi (3150 MW) ise termik santrallerdir (Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı, 2011).

Çeşitli enerji kaynakları içerisinde hidroelektrik enerji santralleri çevre dostu olmaları ve düşük potansiyel risk taşımaları sebebiyle tercih edilmektedir. Hidroelektrik santraller; çevreye uyumlu, temiz, yenilenebilir, yüksek verimli, yakıt gideri olmayan, enerji fiyatlarında sigorta rolü üstlenen, uzun ömürlü, işletme gideri çok düşük, dışa bağımlı olmayan yerli bir kaynaktır.

Türkiye'de teknik olarak değerlendirilebilir hidroelektrik potansiyeli 140 GWh/yıl'dır. 2009 yılı sonu itibariyle işletmede bulunan 150 adet HES (hidroelektrik santrali) 14417 MW'lık kurulu güce sahiptir ve bu değer toplam potansiyelin yaklaşık %38'ine karşılık gelmektedir.

2009 yılında elektrik üretimimizin %18,5'i hidroelektrik santrallerden temin edilmiştir. Son yıllarda yaşanan kuraklıklar hidroelektrik santrallerinden beklenen katkının sağlanamamasına neden olmaktadır. Ancak hidroelektrik üretimi 2009 yılında 2008 yılına göre %7,8 oranında artarak 35870 MW olarak gerçekleşmiştir (http 7).

### **2.2.7 Biyokütle Enerjisi**

Biyokütle ile ilgili bilgi, 3. Bölüm'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

## 3. BİYOKÜTLE

Giderek artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılan enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip olan biyokütle enerjisi temiz ve sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütle yalnız yenilebilir olması ile değil her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt elde edilmesi nedenleri ile stratejik bir enerji kaynağıdır (Şimşek, 2006).

### 3.1 Biyokütle Tanımı

Biyokütle terimi literatürde değişik şekillerde tanımlanmıştır. Bu tanımlamalardan bazıları aşağıda verilmiştir:

- Canlıların bölünme, büyüme ve üreme etkinlikleri ile oluşan cansız doğadaki kütlelerden çok farklı ve çok daha karmaşık yapı, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan kütle (Cısdık, 2008).
- Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan, bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı; bu kaynaklardan üretilen enerji ise biyokütle enerjisidir (Özçimen, 2007).
- Fosil olmayan organik madde kütlesi (Yamak, 2006).
- Biyolojik olarak üretilen bütün maddeleri tarif etmek için kullanılan bir terim (Işıkdağ, 2007).
- Belirli bir zaman, alan ya da hacim ölçüsünde toprak üstü veya toprak altında yaşayan bitkisel veya hayvansal maddelerin miktarıdır (Yamak, 2006).



### 3.2 Biyoenerji Tanımı

Biyoenerji terimi uluslararası enerji birliği tarafından biyokütleden türetilen enerji olarak tanımlanmaktadır (http 8). Biyoenerjinin bir diğer tanımı da biyolojik etkinliklerle özümленerek belirli oranlarda kimyasal bağ enerjisine dönüştürölüp depolanan güneş enerjisinin besin zincirleri yoluyla aktarılmasıdır. Canlı atıkları ile atıklarında bulunan enerji de biyoenerji olarak kabul edilmektedir (Cısdık, 2008).

Biyokütle enerji kaynaklarını, “klasik” ve “çağdaş” kaynaklar olmak üzere iki grupta ele almak mümkündür. Klasik biyokütle enerji kaynakları; ormanlardan sağlanan yakacak odun ile yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından (özellikle tezekten) oluşmaktadır. Klasik biyokütle enerjisi kullanımının temel özelliği, ilkelden gelişmişe doğru uzanan çeşitli yakma araçlarıyla ısı enerjisinin üretilmesidir.

Çağdaş biyokütle enerji kaynakları, enerji ormancılığı ürünleri ile orman ve ağaç endüstrisi atıkları, enerji tarımı ürünleri, tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, kentsel atıklar ve tarımsal endüstri atıkları biçiminde sıralanmaktadır. Bu kaynaklardan, ağırlıklı olarak taşıtlar için biyoyakıt elde edilirken, söz konusu biyoyakıtlardan ısı veya elektrik enerjisi üretiminde de yararlanılması mümkün olmaktadır (Göluy, 2008).

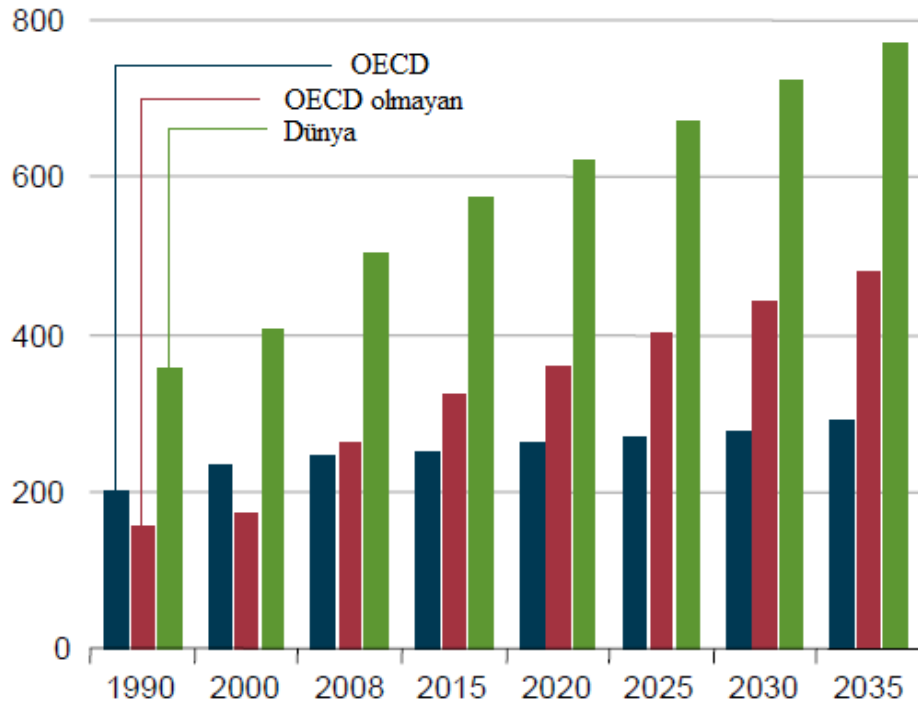
Bitkilerde fotosentez sırasında kimyasal olarak özellikle lignin, selüloz, nişasta ve fruktozanlar gibi karbonhidrat polimerleri şeklinde depolanan enerjinin kaynağı bilindiği gibi güneşin foton enerjisidir. Enerji, fotosentezle inorganik karbondioksit gazının karbonları ile suyun protonları ve oksijen atomları arasında oluşturulan kimyasal bağ enerjisi halinde karbonhidratlara dönüştürölerek suda çözünmez karbonhidrat polimerleri halinde depolanmaktadır.

Bilindiği gibi fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken, tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilmektedir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, CO<sub>2</sub> salımı açısından korunmuş olmaktadır. Bitkiler yalnız besin zincirinin ilk basamağı olan besin kaynağı

değil, aynı zamanda aşağıda ayrıntılı olarak inceleneceği üzere çevre dostu yenilenebilir, tükenmez enerji kaynağı olarak değerlendirilebilecek canlılardır; çünkü bilindiği gibi bitkilerin kullandıkları cansız kaynaklar karbondioksit, su ve güneş ışığı enerjisi ile mineral elementleridir (Cısdık, 2008).

### 3.3 Biyokütle Potansiyeli

Çizelge 3.1'den 2008 yılında toplam Dünya enerji tüketiminin 504,7 katrilyon Btu olduğu ve bu değer 2035 yılına kadar yıllık ortalama %1,6'lık artışla 769,8 katrilyon Btu değerine ulaşabileceği görülmektedir.



Şekil 3.1 Dünya enerji tüketimi katrilyon Btu (U.S. Energy Information Administration, 2011 b)

Çizelge 3.1 Gruplara göre Dünya enerji tüketimi, 2008-2035 (katrilyon Btu) (U.S. Energy Information Administration, 2011 b)

Bölge	2008	2015	2020	2025	2030	2035	Ortalama Yıllık Değişim
<b>OECD</b>	<b>244,3</b>	<b>250,4</b>	<b>260,6</b>	<b>269,8</b>	<b>278,7</b>	<b>288,2</b>	<b>0,6</b>
Amerika	122,9	126,1	131,0	135,9	141,6	147,7	0,7
Avrupa	82,2	83,6	86,9	89,7	91,8	93,8	0,5
Asya	39,2	40,7	42,7	44,2	45,4	46,7	0,6
<b>OECD Olmayan Ülkeler</b>	<b>260,5</b>	<b>323,1</b>	<b>358,9</b>	<b>401,7</b>	<b>442,8</b>	<b>481,6</b>	<b>2,3</b>
Avrupa ve Avrasya	50,5	51,4	52,3	54,0	56,0	58,4	0,5
Asya	137,9	188,1	215,0	246,4	274,3	298,8	2,9
Orta Doğu	25,6	31,0	33,9	37,3	41,3	45,3	2,1
Afrika	18,8	21,5	23,6	25,9	28,5	31,4	1,9
Orta ve Güney Amerika	27,7	31,0	34,2	38,0	42,6	47,8	2,0
<b>Dünya</b>	<b>504,7</b>	<b>573,5</b>	<b>619,5</b>	<b>671,5</b>	<b>721,5</b>	<b>769,8</b>	<b>1,6</b>

Şekil 3.1’de dünya enerji tüketiminin giderek artmakta olduğu ve enerji tüketim artış hızının OECD üyesi olmayan ülkelerde daha fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2 Kaynaklara göre dünya enerji üretim ve tüketim miktarları (U.S. Energy Information Administration, 2012)

		Üretim			Tüketim								
		Biyokütle		TYE BY	Biyokütle Toplam	TYE BY	Biyokütle Toplam	TYE BY	Biyokütle				TYE Toplam
		BY	Toplam						Toplam	BY	Toplam	BY	
2009	Ocak	120	315	627	229	17	8	58	158	37	115	310	622
	Şubat	111	291	545	174	16	7	57	146	34	102	283	537
	Mart	120	316	624	213	17	8	69	155	40	118	314	621
	Nisan	116	300	649	252	16	8	73	147	37	120	304	653
	Mayıs	126	315	690	289	17	9	61	152	37	131	319	694
	Haziran	127	318	683	285	16	8	55	154	37	129	320	985
	Temmuz	139	340	643	228	17	9	48	163	39	139	340	643
	Ağustos	141	345	615	191	17	9	53	166	38	141	346	615
	Eylül	136	329	568	169	16	8	45	157	36	134	327	567
	Ekim	144	343	627	192	16	8	67	161	38	145	344	627
	Kasım	149	345	642	205	17	8	67	158	39	144	340	637
	Aralık	154	357	692	241	18	8	67	164	39	148	352	686
	Toplam	1583	3915	7603	2669	200	98	721	1881	452	1567	3899	7587

Çizelge 3.2 Kaynaklara göre dünya enerji üretim ve tüketim miktarları (U.S. Energy Information Administration, 2012) (Devam)

		Üretim			Tüketim								
		Biyokütle		TYE BY	Biyokütle Toplam	TYE BY	Biyokütle Toplam	TYE BY	Biyokütle				TYE Toplam
		BY	Toplam						Toplam	BY	Toplam	BY	
2010	Ocak	152	359	670	218	18	8	67	167	40	142	349	661
	Şubat	142	332	609	201	16	8	53	154	36	136	326	603
	Mart	158	366	680	204	18	9	84	167	41	149	357	671
	Nisan	152	352	659	186	17	9	95	160	40	149	348	656
	Mayıs	157	358	715	245	18	10	85	162	40	155	356	714
	Haziran	152	355	751	291	17	10	79	163	40	154	357	754
	Temmuz	158	368	700	239	17	10	66	169	41	159	388	700
	Ağustos	160	371	660	196	18	10	65	170	41	158	369	658
	Eylül	155	359	623	168	17	9	69	165	38	152	356	620
	Ekim	162	368	644	173	17	9	77	165	40	159	365	641
	Kasım	162	369	680	191	17	9	95	164	41	157	382	674
	Aralık	167	382	723	226	18	9	88	173	42	162	377	718
	Toplam	1879	4337	8116	2539	208	109	923	1979	479	1832	4291	8069

Çizelge 3.2 Kaynaklara göre dünya enerji üretim ve tüketim miktarları (U.S. Energy Information Administration, 2012) (Devam)

		Üretim			Tüketim								
		Biyokütle		TYE BY	Biyokütle Toplam	TYE BY	Biyokütle Toplam	TYE BY	Biyokütle				TYE Toplam
		BY	Toplam						Toplam	BY	Toplam	BY	
2011	Ocak	169	381	748	255	19	9	84	172	40	154	365	733
	Şubat	151	341	711	241	18	8	103	154	37	144	335	704
	Mart	170	374	815	310	19	9	103	164	40	159	364	805
	Nisan	162	357	814	309	18	10	121	157	38	153	348	805
	Mayıs	168	367	833	323	19	10	114	158	40	163	361	827
	Haziran	165	371	821	315	18	10	106	166	40	164	370	820
	Temmuz	170	381	790	308	18	10	72	169	42	160	371	780
	Ağustos	174	382	739	257	19	11	72	167	41	172	380	737
	Eylül	165	368	673	210	18	10	67	163	40	159	362	666
	Ekim	175	377	704	195	19	10	104	161	41	166	368	696
	Kasım	176	380	736	209	18	9	121	162	41	164	368	724
	11 ayın toplamı	1845	4079	8384	2930	203	105	1066	1794	440	1758	3992	8297

TYE: Toplam yenilenebilir enerji

BY: Biyo-yakıtlar

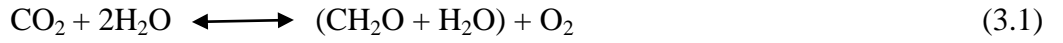
Çizelge 3.2'den görüleceği üzere, 2009 yılı verilerine bakıldığında dünyada üretilen toplam yenilenebilir enerji miktarının 7603 trilyon Btu olduğu görülmektedir. Bu enerjinin 3915 trilyon Btu ile yaklaşık %51,49'unu biyokütle enerjisi oluşturmaktadır. Aynı yıl için dünyadaki toplam yenilenebilir enerji tüketiminin değeri 7587 trilyon Btu olarak belirlenmiştir. Bu tüketimin 3899 trilyon Btu ile yaklaşık %51,39'u biyokütle enerjisinden karşılanmıştır. 2010 yılına ait Uluslararası Enerji Birliği'nin enerji verileri incelendiğinde dünyada üretilen toplam yenilenebilir enerji miktarının 8116 trilyon Btu olduğu ve bu üretilen enerjinin 4337 trilyon Btu'luk kısmının biyoenerjiye ait olduğu görülmektedir. 2010 yılında dünyadaki toplam yenilenebilir enerji tüketim miktarı 8069 trilyon Btu olup bu enerjinin yaklaşık %53,18'lik bir kısmı biyokütle enerjisi tarafından karşılanmıştır. 2011 yılı dünyadaki toplam yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin değeri ise 8384 trilyon Btu kadardır. Dünyadaki toplam biyoenerji üretimi 4079 trilyon Btu enerji değeri ile yenilenebilir kaynaklar arasında enerji üretimine en büyük katkıyı sağlamaktadır. 2011 yılında biyokütleden elde edilmiş olan 3992 trilyon Btu'luk enerji tüketilmiş olup bu değer toplam yenilenebilir enerji tüketiminin %48,11'ine denk gelmektedir. 2009-2010 yılları arasında toplam yenilenebilir enerji üretiminde %6,75'lik bir artış söz konusuysen, 2010-2011 yılları arasındaki artış %3,30'luk bir değer almıştır. 2009-2010 yılları arasında toplam yenilenebilir enerji tüketiminde %6,35'lik bir artış gözlenirken, 2010-2011 yılları için yenilenebilir enerji tüketimindeki artış %2,83 olarak belirlenmiştir. 2009 yılından 2011 yılına kadar toplam yenilenebilir enerji miktarında ise %10,27'lik bir artış gerçekleşirken; yenilenebilir enerji tüketiminde %9,36'lık bir artış gerçekleşmiştir.

### **3.4 Karbon Geri Dönüşümü**

Güneş'in Dünya'ya verdiği enerjinin yaklaşık  $1,5 \times 10^{18}$  kWh/yıl olduğu ve bunun da dünyada tüketilen toplam enerjiden 10000 kat büyük olduğu bilinmektedir. Dünya yüzeyine gelen bu enerjinin yaklaşık %0,1'i fotosentez yoluyla biyokütleye

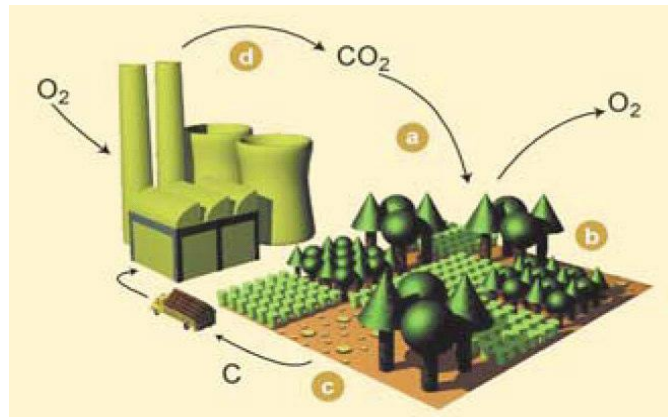
dönüştürülerek depolanmaktadır. Bu enerji ise dünyada kullanılan toplam enerjiden yaklaşık olarak 10 kat daha fazladır (Yamak, 2006).

Bitki güneş enerjisini kullanarak atmosferdeki karbondioksidi fotosentez sırasında glikoza çevirmekte ve biyokütle yandığında glikozun karbondiokside geri dönmesi ile enerji açığa çıkmaktadır. Fotosentez ile kimyasal enerjiye çevrilen ışık enerjisi, karbonhidrat sentezine ve oksijenin serbest kalmasına yol açar. Kimyasal yönden fotosentez, enerji isteyen bir reaksiyonla suyun hidrojenini alarak oksijenin serbest bırakılması şeklinde özetlenebilir (Şimşek, 2006).



Fotosentez sonucu oluşan karbonhidratların bir kısmı bitki tarafından solunumda kullanılırken geri kalan kısmı da bir takım değişikliklere uğratılarak nişasta, selüloz, şeker, protein ve yağ gibi ikincil ürünlere çevrilir (Demiral, 2004).

Şekil 3.2’de görüldüğü üzere odunsu, odunlu ve otsu ürünlerden elde edilen çeşitli katı, sıvı ve gaz biyoyakıtlar iklim değişikliğinin yavaşlatılması çabalarında karbon sekastrasyonu açısından nötr veya nötre yakın olmaları ile katkıda bulunmaktadır.



Şekil 3.2 Karbon geri dönüşümü (Cısdık, 2008)



Karbon geri dönüşümü şu şekilde özetlenebilir: (a) CO<sub>2</sub>, yetiştirilen ürünler ve ormanlar ile yakalanmaktadır. (b) O<sub>2</sub> ve karbon bitki biyokütlesinde depolanmaktadır. (c) Yetiştirilen biyokütledeki karbon, enerji üretimi için fabrikaya gönderilmektedir. (d) Fabrikada biyokütle yakılmakta ve bitki tarafından yakalanan CO<sub>2</sub> atmosfere geri dönmektedir. Proses halkası bir bütün olarak düşünüldüğünde, biyokütlenin yanmasından kaynaklanan net CO<sub>2</sub> emisyonu bulunmamaktadır (Cısdık, 2008). Ayrıca söz konusu biyokütlelerin ürettiği karbondioksit, yine bitkiler tarafından emilmekte ve fotosentez işleminde kullanılmaktadır. Bu döngü sonucunda, biyokütlelerin çevreye saldığı karbondioksit miktarı, fosil kaynaklara göre %90 oranında daha az olmaktadır (Gülay, 2008).

### 3.5 Biyokütle Bileşenleri

Odun ve diğer bitki biyokütleleri oksijen içeren organik polimerlerden oluşan kompozit maddelerdir. Yüksek moleköl ağırlıklı kimyasal bileşenler, karbonhidrat polimerleri ve oligomerler biyokütlenin kütlece %65-75'ini oluştururken, lignin ise ortalama %18-35'ini oluşturmaktadır. Organik ekstraktifler ve inorganik mineraller gibi düşük moleköl ağırlıklı bileşenler de %4-10 aralığında bulunmaktadırlar. Yüksek moleköl ağırlıklı bileşenler; selüloz (glukosan polimeri), hemiselüloz (polios), lignin, organik ekstraktifler ve inorganik minerallerden oluşmaktadır. Selüloz, lignin ve hemiselülozun farklı odun biyokütleleri için kütlece yüzde değerleri farklılık göstermektedir (Mohan, et al., 2006).

Genel olarak biyokütle kaynakları için ağırlıkça bileşen yüzdelerinin ortalamaları alındığında biyokütlenin yapısında %65 selüloz, %17 lignin, %17 hemiselüloz ve %1 de karbonhidrat, yağ ve protein bulunduğu tespit edilmiştir (Demiral, 2004). Odundaki lignoselülozik bileşenlerin, ekstrakte edilmiş kuru odun üzerinden ortalama değerleri; yumuşak odunlarda yaklaşık %43 selüloz, %28 hemiselüloz, %29 lignin ve sert odunlarda %43 selüloz, %35 hemiselüloz, %22 lignin

olarak bulunmuştur (Demircioğlu, 1998; Mohan, et al., 2006). Bazı odun ve zirai bitkilerdeki lignoselülozik bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 3.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Bazı odun ve zirai bitkilerdeki lignoselülozik bileşenler (% , ağırlıkça)  
(Demircioğlu, 1998)

Ürünler	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Fındık kabuğu	28,9	25,9	42,5
Fındık iç kabuğu	15,7	29,6	53,0
Buğday samanı	39,1	28,8	18,6
Yonca posası	51,1	15,6	23,4
Mısır koçanı	32,0	52,0	15,0
Mısır sapı	30,7	51,2	14,4
Tütün sapı	28,2	42,4	27,0
Tütün yaprağı	34,4	36,3	12,1
Zeytin kabuğu	23,6	24,0	48,4
Ladin odunu	21,2	50,8	27,5
Kayın odunu	31,8	45,8	21,9
Kokorağaç odunu	26,6	46,7	26,2
Çay atığı	19,9	30,2	40,0

Biyokütlenin fiziksel özellikleri bir üründen diğerine farklılık göstermektedir. Biyokütlerdeki karbon, hidrojen ve oksijen yüzdeleri sırasıyla %41,78–47,80, %4,63-6,40, %40,77-45,46 arasında değişmektedir. Biyokütlerde bulunan kükürt oranı ise

oldukça düşüktür ve bu bir avantaj oluşturmaktadır. Bunun yanında kül oranı (%1,61-16,24) ve ısı değeri (16,50-18,40 MJ/kg) bakımından, biyokütlenin özellikle linyit kömürlerine (%18,59-55,51 ve 5,50-14,50 MJ/kg) göre belirgin bir üstünlüğü vardır. Biyokütle linyite göre daha iyi kalorifik yakıt karakteristiğinin yanında, önemli sayılabilecek düzeyde düşük kükürt ve kül içeriğine de sahiptir (Acaroğlu, 2008).

Biyokütle içerisindeki kimyasal enerji, uçucu madde ve sabit karbon olarak depolanmıştır. Uçucu madde ve sabit karbon biyokütlenin kolay alevlenebilmesi, gazlaştırılabilmesi ve oksitlenebilmesinin bir ölçüsüdür. Biyokütlenin nem içeriği ise farklı biyokütle kaynakları için değişiklik göstermektedir. Nem içeriği, ağaçlarda %20, buğday sapında %16 iken kanalizasyon atıklarında yaklaşık %97'dir. Isıl dönüşüm yöntemlerinde seçilen biyokütlenin nem içeriğinin %50'nin altında olması istenirken, biyolojik dönüşüm yöntemlerinde ise yüksek nem içeriği istenmektedir (Önal, 2007).

Lignoselülozik biyoküteller diğer yakıtlara göre daha kısa zamanda yanma ve çabuk ısı verme özellikleriyle üstünlük taşımaktadır. Yanma olayının gerçekleşebilmesi için 1 kg taş kömürü veya linyit için 15-17 m<sup>3</sup>, 1 kg iyi kurutulmuş odun için ise 7-9 m<sup>3</sup> havaya ihtiyaç vardır. Yanma sonunda, odunun bıraktığı kül miktarı daha az olup toplam ağırlığının %1'i kadardır. Bu değer linyit için %15, kok ve antrasit için %5'tir (Orman Genel Müdürlüğü, 2009).

Biyokütlenin yapısındaki inorganik fraksiyon %0,1'den %12'ye kadar çeşitlilik göstermektedir. Genel olarak, ormanlardan elde edilen biyokütellerin, saman ve tahıllara göre daha düşük oranda inorganik madde içerdiği tespit edilmiştir. Yapıda bulunan alkaliler kül tortularının oluşmasında, topaklaşmada, korozyonda ve partikül yayılımında önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca Si, K ve Mg'un da kül özelliklerinin oluşmasında etkili olduğu belirlenmiştir. Cl ve S ise korozyona ve seçici katalitik indirgeme katalizörlerinin zehirlenmesine yol açabilir (Işıkdağ, 2007). Çizelge 3.4'de kuru odun üzerinden bazı lignoselülozik biyokütle örneklerinin mineral içerikleri verilmiştir.

Çizelge 3.4 Bazı lignoselülozik biyokütle örneklerinin mineral içerikleri (Mohan et al., 2006)

Element	Kuru madde temelinde ağırlıkça %
Potasyum	0,100
Sodyum	0,015
Fosfor	0,020
Kalsiyum	0,200
Magnezyum	0,040

### 3.6 Biyokütle Kaynakları

Biyokütle çok eski bir enerji kaynağıdır. Gelişmiş ülkeler, enerjisinin %4'ünü biyokütle enerjisi ile karşılamaktadır (Işıkdag, 2007). Enerji üretimi için kullanılan biyokütle kaynakları çok çeşitli olup başlıca biyokütle kaynakları; odun ve odun atıkları, tarımsal ürünler ve onların atık yan ürünleri, hayvansal atıklar, evsel ve endüstriyel atıklar ile su bitkileri ve algleri içermektedir (Demiral, 2004). Türkiye'deki bazı biyokütle kaynaklarının toplam geri kazanılabilir enerji potansiyeli Çizelge 3.5'de verilmiştir.

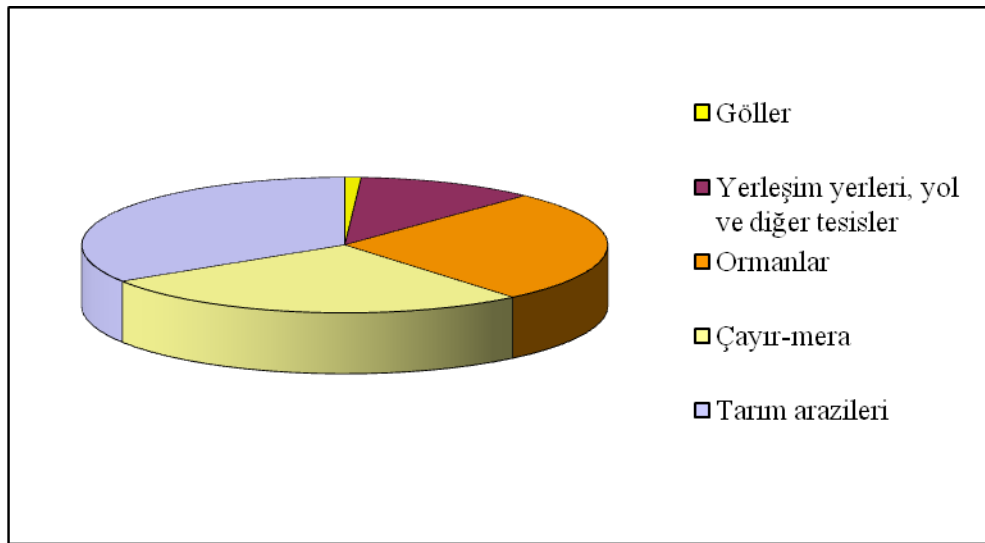
Çizelge 3.5 Türkiye'de 1998 yılı toplam geri kazanılabilir enerji potansiyeli (Özyurt, 2006)

Biyokütle tipi	Enerji potansiyeli (TEP)	Biyokütle tipi	Enerji potansiyeli (TEP)
Tarımsal atıklar (kuru)	4560000	Ormansal atıklar	4300000
Tarımsal atıklar (nemli)	250000	Odun işleme prosesi atıkları	1300000
Hayvansal atıklar	2350000	Şehirsal atıklar	4160000

### 3.6.1 Odunsu biyokütle

Yeryüzünün üçte birini kaplayan ormanlar dünya biyokütle potansiyelinin %70'ini oluşturmaktadır. Odunun enerji amaçlı kullanımı gelişmiş ülkelerde düşük oranda kalırken, dünya genelinde kesilen ağaçların yaklaşık %50'si yakma amaçlı kullanılmaktadır. Ormancılık, orman alanlarının yaklaşık %10'unda uygulanmaktadır. Kesilen ağaçların önemli bir kısmı ekonomik olmadığı için kullanılmadan ormanda çürümeye terk edilmektedir. Oysa sanayileşmiş ülkelerde hemen hemen tüm atık odunlar (dallar, kabuklar, ince çaplı odunlar) kullanılmaktadır (Şimşek, 2006).

2008 yılı itibariyle Türkiye orman alanı ülkemizin yüzölçümünün %27'sini oluşturmaktadır ve toplam olarak 21,36 milyon hektardır. Orman alanları üzerinde mevcut toplam ağaç serveti 1 milyar 368 milyon m<sup>3</sup> olup, bu servetin yıllık artışı 37,41 milyon m<sup>3</sup>'tür. 2004 yılında yenilenebilen ikinci envanter sonuçlarına göre, 32 yıllık zaman içinde orman alanlarındaki artışın %5, ağaç servetindeki artışın %35, yıllık cari hacim artış hızının %29 oranında gerçekleştiği belirlenmiştir (İklim Değişikliği Ulusal Eylem Planı 2011-2023, 2011). Şekil 3.3'de Türkiye'de arazi kullanımına ilişkin dağılımlar verilmiştir.



Şekil 3.3 Türkiye'de arazi kullanım durumu (Orman Varlığımız, 2006)

Odunsu biyokütle kaynakları 6 alt bölüm altında toplanabilir:

- 1- Orman artıkları: Ormanlarda yapılan üretim sonucu, sanayi odunu ya da yakacak odun olarak değerlendirilemeyen ve ormanda terk edilen kök, dip kütüğü, gövde ucu, tepe ve ince yan dallar, devirme ya da taşıma sırasında parçalanan ağaçlar; ormanlarda biriken kuru yapraklar, kozalaklar, ibreler; ağaçlandırma için saha temizliği, sıklık ve sııklık bakımı gibi ormancılık uygulamaları sonucunda sahadan çıkarılan ince materyal ile ormanda ekonomik olarak değerlendirilemeyen ağaç, ağaççık, orman gülü, sandal ağacı, kocayemiş gibi çalılar ve devrikler orman artığı olarak nitelendirilmektedir.
- 2- Testere artıkları: Kent ağaçlarının budanması sırasında ortaya çıkan artıklar, marangozhane artıkları, hurda tahtalar, kereste fabrikası artıkları, testere talaşı bu bölümde yer almaktadır.
- 3- Enerji ormanları: Belirli ağaçlar ve ot türleri enerji bitkileri olarak değerlendirilebilir. Enerji ormancılığında, hızlı büyüyen söğüt, kavak, yalancı akasya, okaliptüs, çınar, kızılâğaç gibi ağaç türleri ve meşe yaygın olarak kullanılmaktadır.
- 4- Tarımsal artıklar: Mısır koçanı, kesilen otlar, ekin sapları, bağ ve meyve ağaçlarının budanmasından elde edilen artıklar, potansiyel biyoenerji kaynaklarıdır.
- 5- Şehir ağaçları ve yeşil alan artıkları: Belediyelerin park ve bahçelerinden toplanan artıklar, kullanılmış tahta eşyalar, inşaat tahtaları biyoenerji üretim tesislerinde kullanılabilir.
- 6- Kimyasal olarak geri kazanım yakıtları (siyah likör): Kâğıt endüstrisinde kâğıt hamuru üretiminde kullanılan kimyasallardan elde edilen yakıtlardır (Orman Genel Müdürlüğü, 2009).

Türkiye'deki orman endüstrisi son yıllarda yükselme eğiliminde olup sektörün talebini karşılayabilmek amacıyla endüstriyel odun üretimi son 4 yılda %35 arttırılmıştır. Endüstriyel odun üretimi 10 milyon m<sup>3</sup> iken, yakacak odun üretimi ise 4

milyon m<sup>3</sup> düzeyine ulaşmıştır. Ormanda hasat sonrası kesilen ağaçların yaklaşık %50'si endüstriyel ürün olarak değerlendirilemeyen kısımlardan oluşmaktadır. Buna göre yıllık 10 milyon m<sup>3</sup> olan tomruk üretiminden yaklaşık 5 milyon m<sup>3</sup> orman artığı elde edilebilir. Ayrıca bu artığın bir kısmı toprak zenginleştirme amacıyla ormanda bırakılmaktadır (Orman Genel Müdürlüğü, 2009). Ormanlarımızda bazı ağaç türlerinin hektar başına yıllık artım miktarları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Ormanlarımızda yetişen bazı ağaç türlerinin yıllık verimleri (Gürboy vd., 2008)

Ağaç türü	Bozuk koru (m <sup>3</sup> /ha)	Normal (m <sup>3</sup> /ha)
Okalıptüs	0,1	3,11
Halep çamı	0,05	1,27
Karaçam	0,21	3,32
Adi gürgen	0,41	1,01
Doğu kayını	0,58	4,30
Melez kavak	-	20
Kızılçam	0,20	2,49
Sarıçam	0,25	3,84
Doğu çınarı	0,07	2,56

**Tarım Alanları:** Bu başlık altında hem işlemeli tarım yapılan alanlar hem de mera alanları yer almaktadır. Türkiye'de işlemeli tarım yapılan alanlar yaklaşık 26 milyon hektardır. Tarım alanlarının toplamı, güçlü ve biçilerek faydalanılan meralar ve tarım alanları içerisinde yer alan küçük doğal alanlar da dahil 33 milyon hektardır.

**Sulanmayan ekilebilir alanlar ve sürekli sulanan alanlar:** Türkiye'de nadas alanları hariç 12 milyon hektar kuru tarım yapılan alan bulunmaktadır. Bu alanlarda yoğun olarak buğdaygiller, tahıllar, ayçiçeği gibi bazı yağ bitkileri, sebze; yağışın yeterli olduğu yerlerde ise meyve ağaçları gibi ürünler yetiştirilmektedir. Türkiye'de

sulanan alan yaklaşık 5,1 milyon hektardır. Günümüz teknolojileri ile ekonomik olarak sulanabilir alan toplamı ise yaklaşık 8,5 milyon hektardır.

Çeltik üretimi yapılan alanlar: Türkiye’de çeltik üretilen alanların toplamı 248849 hektardır. Bu rakam ülkemizin yüz ölçümünün %0,3’ü, tarım alanlarının da %0,75’ine denk gelmektedir ki hem yüzde hem de toplam alan olarak çok büyük bir alan değildir. Mevcut yetiştirme alanları genellikle Edirne ili civarında yoğunlaşmıştır. Bilindiği gibi Edirne ili yaz ayları ortalama sıcaklığı son derece yüksek olan nemli bir iklime sahiptir. Bu iklim şartları metan üretimini soğuk yerlere göre daha da arttırmaktadır. Oysa Anadolu’nun birçok bölgesinde çeltik yetiştirilebilmektedir. Örneğin, Çorum, Amasya, Malatya, Diyarbakır (Karacadağ) gibi nem oranının düşük olduğu uygun alanlar mevcuttur.

Dikili tarım: Dikili tarım alanlarının toplamı yaklaşık 1 milyon hektar civarındadır. Bu alanlar işlemeli tarım yapılan alanlara göre daha iyi durumdadır. Ancak iyi tarım uygulamaları ile kapasite artırımını sağlanabilir.

Diğer tarım alanları: Bu alanlar genellikle meyilli ve erozyona açık alanlardır. Bu nedenle söz konusu alanların iyi tarım uygulamalarına gereksinimleri fazladır (İklim Değişikliği Ulusal Eylem Planı 2011-2023, 2011).

Odun, enerji kaynakları arasında en çok bilinen ve ilk kullanılanıdır. Isıl değeri 18-21 MJ/kg arasında olan odun, kütlece %43 selüloz, %36 lignin ve %21 hemiselüloz ihtiva etmektedir. Elementel bileşimi ise; genel olarak kütlece %52 C, %40,5 O, %6,3 H ve %0,4 N’dir (Kar, 2008). Tarımsal atıkların bileşimi de diğer lignoselülozik maddelere benzer ve yapılarında %40-45 selüloz, %20- 30 hemiselüloz, %20-25 lignin ve %1-5 kül bulunmaktadır (Şimşek, 2006). Çizelge 3.7’de sırasıyla Türkiye’de yetişen bazı ağaç türlerinin kimyasal bileşimi ve yoğunluk değerleri verilmiştir.



Çizelge 3.7 Türkiye’de yetişen bazı ağaç türlerinin kimyasal bileşimi ve yoğunluk değerleri (Gürboy vd., 2008)

Ağaç türü	Holoselüloz (%)	$\alpha$ -Selüloz (%)	Pentozan (%)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Okaliptüs	73,00	41,08	18,84	0,503
Halep çamı	72,76	56,14	12,75	0,574
Karaçam	84,55	61,43	8,35	-
Adi gürgen	80,57	38,44	13,89	0,610
Doğu kayını	78,87	41,54	24,84	0,659
Melez kavak	77,38	49,33	20,51	0,333
Kızılçam	74,81	48,22	11,60	0,469
Sarıçam	69,77	56,03	10,93	0,419
Doğu çınarı	77,34	38,59	22,11	0,494

Çizelge 3.8’de Türkiye’deki biyokütle potansiyeli ve toplam ısıl değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.8 Türkiye’de biyokütle potansiyeli (Acaroğlu, 2008)

Tarla Ürünleri	Atıklar	Üretim (ton)	Toplam atıklar (ton)		Kullanılabilir atıklar (ton)	Toplam ısıl değer (GJ)
			Teorik	Gerçek		
Buğday	Saman	22439043	29170760	23433811	3515075	62919847
Mısır	Sap	2952394	5904788	4964802	2978883	55109349
	Sömek		797145	1905027	1143017	19888497
Arpa	Saman	7921456	9505747	8394564	1259185	22035757
Çavdar	Saman	253243	405189	358221	53734	940356
Yulaf	Saman	322830	419684	321938	48293	840300
Darı	Sap	7283	10196	-	-	-
Pirinç	Saman	332142	584570	209534	125722	2099561
	Kabuk		89679	77749	62200	807357
Tütün	Sap	181320	362640	410487	246292	3965306
Pamuk	Sap	2474868	6830637	2554418	1532649	27894213
	Çırcır atığı		519721	742463	593972	9295662
Ayçiçeği	Sap	839066	2349387	2280098	1368058	19426425
Yerfıstığı	Saman	71594	164666	-	-	-
	Kabuk		35798	28638	22910	475153
Soya	Saman	45944	96484	22214	13329	258584
Toplam			57247091	45703964	12963319	225956367

### 3.6.2 Hayvansal atıklar

Hayvansal atıkların en önemlisi hayvansal gübrelerdir. Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Bu durum, hayvansal atıkların en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvan atıklarının enerji amaçlı kullanımında en uygun yöntem, atıktan biyogaz üretimidir. Biyogaz; hayvansal gübrenin oksijensiz fermantasyonu sonucu elde edilen özellikle metan ve CO<sub>2</sub> karışımından oluşan bir enerji kaynağıdır. Biyogaz üretiminden sonra elde edilen fermante gübrenin, fermante olmamış gübreyle oranla %20-25 daha verimli olduğu belirtilmektedir. Ülkemizde biyogaz üretim potansiyeli 2,8–3,9 milyar m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir (Önal, 2007).

Çizelge 3.9’da Türkiye’nin hayvansal atık potansiyeline karşılık gelen üretilebilecek biyogaz miktarı ve taşkömürü eşdeğeri gösterilmektedir.

Çizelge 3.9 Türkiye’nin hayvansal atık potansiyeline karşılık gelen üretilebilecek biyogaz miktarı ve taşkömürü eşdeğeri (Kılıç, 2011)

Hayvan cinsi	Hayvan sayısı (adet)	Yaş gübre miktarı (ton/yıl)	Biyogaz miktarı (m <sup>3</sup> /yıl)	Taşkömürü eşdeğeri (ton/yıl)
Sığır	11054000	39794400	1313215200	1181894
Koyun-keçi	38030000	26621000	1544018000	1389616
Tavuk-hindi	243510453	5357230	417863937	376078
Toplam	292594453	71772630	3275097137	2947587

Özellikle hayvansal katı atıklar biyolojik arıtıma tabi tutulduktan sonra biyogaz (%65 metan, %35 CO<sub>2</sub>) üretimi için ideal kaynak olarak görülmektedir. Elde edilen biyogaz ise gerek elektrik gerekse ısı üretimi için önemli enerji girdisi olarak fayda

sağlamaktadır. Ülkemizde mevcut hayvan sayısı göz önüne alındığında çok önemli bir potansiyel, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanımı beklemektedir (Tolay vd., 2008). Türkiye’de 13 milyon inekten yaklaşık olarak yıllık 128 milyon ton, 30 milyon koyundan 25 milyon ton ve 265 milyon kümes hayvanından 8 milyon ton atık elde edildiği, yıllık kuru gübre miktarlarının ise sırasıyla 16,2; 6,1 ve 1,9 milyon ton olduğu belirtilmektedir. İnek, koyun ve kümes hayvanları için sırasıyla %65,1; %3 ve %99 olan gübre kullanılabilirlik değerleri ile toplam kullanılabilir kuru atık miktarı belirlenmiştir. Bir ton atıktan, birim ısıl değeri 22,7 MJ/m<sup>3</sup> olan 200 m<sup>3</sup> biyogaz elde edildiği hesaba katıldığında inek, koyun ve kümes hayvanlarının atıklarının yıllık toplam ısıl değerleri sırasıyla yaklaşık 47,8; 3,6 ve 8,7 GJ olarak belirlenmiştir (Kar, 2008).

Oysaki ülkemizde hayvan atıkları gübre olarak veya kurutulduktan sonra yakıt kaynağı olarak yıllar boyunca kullanılmıştır. Son yıllarda ise büyük ölçekli çiftlik kapasitelerindeki artış ve bunların oluşturduğu atıklar çevre problemlerini gündeme getirmiştir. Eğer hayvan atıkları arıtılmadan doğaya salınırsa başta metan gazının oluşturduğu küresel ısınma problemi olmak üzere, yerüstü sularının kirlenmesi, patojenik problemler gibi önemli çevre sağlığı sorunları oluşmaktadır. Özellikle yüzey sularının alıcı ortama drenajı, tarımdan dönen sular ve hayvan atıklarının nihai depolama alanı olarak kullanılan araziler su kirliliğinin başlıca kaynakları olarak ortaya çıkmaktadır. Fosil yakıtlara karşılık bir ölçüde çözüm bulacak, yerli enerji kaynağı olabilecek kapasitedeki organik atıklar biyokütle kullanımı bakımından önem arz etmektedir. Olası enerji krizleri ve hayvan atıklarından kaynaklanan çevre problemleri ile birlikte düşünülürse her iki problemin çözümü biyogaz tesislerinin kurulması ile ortadan kalkabilecektir. Hayvan atıkları için çevresel açıdan kabul edilebilir bertaraf yöntemleri büyük ölçekte biyokütle-enerji dönüşüm sistemi olarak dikkate alındığında bu atıklardan enerji elde edilmesi ve ayrıca yan ürün şeklinde besin değeri olan gübre elde edilmesi de mümkün olmaktadır (Tolay vd., 2008). Biyogaz üretimi ile, kullanılan hayvan gübrelerinin kokusu proses esnasında kaybolduğundan ve insan sağlığını tehdit eden birçok unsur ortadan kalktığından, üretiminin gerçekleştirildiği alanlarda yaşayan insanlara temiz ve sağlıklı bir çevre kazandıracaktır (Koçaslan, 2006).

### 3.6.3 Kentsel ve endüstriyel atıklar

Kentsel atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek v.b. atıklardan oluşmaktadır. Çoğu yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı yakıt içeren kent çöpleri, kuru temel üzerinden %80'e varan oranlarda organik madde içermektedir. Bu çöpler, daha yüksek oranlarda oksijen ve nem içermelerinin dışında, bileşimce yenilenemeyen yakıtlara benzerler ve çoğu kömürden daha düşük miktarda kükürt ve kül içermektedir. Çöp organik maddelerinin yarısından fazlasını kağıt ve kağıt ürünleri, tekstil ve odun atıkları oluşturmaktadır (Önal, 2007).

Endüstriyel atıklar ise; işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucu oluşan atıklardır. Bunlar; seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton, plastik, tekstil gibi atıklardan oluşmaktadır. Yıllık üretilen endüstriyel atık miktarı 150 milyon ton olup, organik madde içerikleri minimum %40'dır (Önal, 2007).

Avrupa'da şehirselleşen atıkların %8-12'sini cam malzemeler, %6-8'ini plastik malzemeler ve %9-12'sini de diğer atıklar oluşturmaktadır. Kâğıt, metaller, plastik ve cam malzemeler katı atıklar içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu yüzden de bu malzemelerin yeniden kazanımı ya da dönüştürülmesi oldukça önemlidir. Türkiye'de yılda yaklaşık 22,5 milyon ton kentsel atık, 14 milyon ton endüstriyel atık çıktığı tahmin edilmektedir (Kar, 2008). Çizelge 3.10'da bazı kentsel katı atık bileşenlerinin ısı değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.10 Kentsel katı atık bileşenlerinin ısı değerleri (Akpınar, 2006)

Bileşen	Isıl değer, kcal/kg kuru ağırlık
Yiyecek atıkları	1111
Kağıt	4000
Karton	3889
Plastik	7778
Tekstil	4167
Lastik	5556
Deri	4167
Bahçe atıkları	1556
Tahta	4445
Cam	33
Metaller	167
Kül, diğer safsızlıklar	1667

Mevcut durumda atık sektörü sera gazı emisyonlarının kaynakları; düzenli ve kontrolsüz (düzensiz) depolama alanlarından açığa çıkan depo gazı (~%50-55 CH<sub>4</sub> içerikli) olup, Türkiye'deki 1990-2009 dönemindeki CH<sub>4</sub> emisyonu durumu Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11 Türkiye’de atık sektörü kaynaklı metan gazı emisyonları (İklim Değişikliği Ulusal Eylem Planı 2011-2023, 2011)

CH <sub>4</sub> kaynakları	1990	1995	2000	2005	2007	2009
	(1000 ton)					
<b>Atık (toplam)</b>	395,01	1065,54	1483,25	1516,66	1618,97	1532,39
Katı atık bertarafı	304,12	967,32	1382,98	1416,78	1516,65	1436,66
Düzenli depolama	0,00	111,18	548,83	545,02	725,73	842,95
Atıkların kontrolsüz depolanması	304,12	856,14	834,15	871,76	790,93	593,70
<b>Atık su bertarafı</b>	92,89	98,21	100,27	95,73	102,32	95,73
Evsel ve endüstriyel atık su	92,89	98,21	100,27	95,73	102,32	95,73

2009 yılı itibarı ile toplam sera gazı emisyonu içindeki payı 33,93 milyon ton CO<sub>2</sub> eşdeğeri/yıl (~%9,18) olan atık sektörü, enerji sektöründen sonra ikinci sırada yer almaktadır. Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre Türkiye’de 2008 yılı itibarı ile toplanan kentsel katı atık miktarı 24360863 ton/yıl (1,15 kg/kişi.gün, 420 kg/kişi.yıl) olup bu miktar ülke nüfusunun %82’sine denk gelmektedir. Kentsel katı atıkların ağırlıkça yaklaşık %30’unu, hacimce ise yaklaşık %50’sini ambalaj atıkları oluşturmaktadır. Ambalaj atıkları, geri dönüştürülebilir atıklar olup; bu tür atıkların deponi alanına gönderilmesi, bazı materyallerin yaşam döngüsünün kısaltılması, bu materyallerin yeniden çıkarılıp, işlenip, tüketicilere sunulması; enerji harcanması ve sera gazı emisyonlarının arttırılması anlamına gelmektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Ambalaj Atıkları Şube Müdürlüğü Ambalaj Bülteni kayıtlarına göre 2008 yılı itibarı ile Türkiye genelinde 2,32 milyon ton ambalaj atığı geri kazanımı sağlanmıştır. Bu değer, Türkiye İstatistik Kurumu’nun belediye atık istatistiklerine göre 2008 yılında 24,36 milyon ton olarak gerçekleşen kentsel atık üretiminin %9,5’ine karşılık gelmektedir (İklim Değişikliği Ulusal Eylem Planı 2011-2023, 2011).

Türkiye’de belediye katı atıklarından elde edilebilecek enerji miktarı 59,65 kW olarak belirlenirken elektrik üretimi 220 GWh/yıl’dır (2010 Survey of Energy Sources, 2010).

### 3.6.4 Enerji bitkileri

Tarım; yakın zamana kadar doğanın ana kaynaklarını kullanarak toplumun beslenme, giyim vb. gereksinimleri karşılamak olarak tanımlanmakta idi. Ancak, zamanla birlikte yeni gereksinimler ortaya çıkmış; bu gereksinimler ise tarımı, beslenme ve giyimin dışındaki alanlara da taşımıştır. Böylece, günümüzde “biyoekonomi” olarak adlandırılan yeni sektörde “enerji tarımı” da yerini almıştır (Gülay, 2008).

Var olan ormanların kesilerek odun olarak kullanması yerine söğüt, karakavak, okaliptüs, kavak ve yarı kurak alan bitkisi olarak da cynara gibi bazı hızlı büyüyen ağaçlar enerji amacıyla yetiştirilmektedir. Bu ağaçlar oldukça değişik iklim ve toprak koşullarında yetişebildiği gibi büyüme hızları da diğer ağaçlara göre 10–20 kat daha fazladır. Günümüzde biyoteknolojik yöntemlerle enerji ağaçlarının büyüme hızları daha da arttırılabilir. Bu ağaçların her 5 yılda bir budanarak yeniden büyümeleri sağlanırken, hasat edilen dalları ise biyokütle kaynağı olarak kullanılır. Enerji ormanlarından elde edilen ortalama yıllık verim, hektardan 22 ton dolayında biyokütle olmaktadır. Avrupa’nın yanı sıra Amerika da enerji ormanlarına büyük önem vermektedir. Yapılan hesaplamalar 1 milyon hektar üzerine kurulacak enerji ormanlarından yılda yaklaşık 7 milyon ton biyokütle enerji kaynağı elde edilebileceğini göstermektedir. Bu miktar yaklaşık 30 milyon varil ham petrole eşdeğerdir. Görüldüğü gibi, enerji ağaçları ile hem var olan ormanların korunması, hem de çevre kirliliğini azaltmak olanaklıdır (Yamak, 2006). Enerji bitkileri C<sub>4</sub> tipi bitki grubuna dahildir ve C<sub>4</sub> tipi bitki grubunun özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- Düşük CO<sub>2</sub> derişimine gereksinim duyarlar,
- Yüksek sıcaklığa (20-25°C) gereksinim duyarlar,
- Daha düşük oranda suya ihtiyaç duyarlar,

- Mevsimsel kuraklığa dayanıklıdırlar, başlangıçta dört karbon atomu içeren organik molekülleri bağlarlar,
- Işık şiddetini kullanma yetenekleri yüksektir.

Yulaf, arpa, pirinç, buğday, pamuk, yonca, soya fasulyesi, fıstık ve ayçiçek gibi C<sub>3</sub> bitkilerinin özellikleri ise şu şekilde özetlenebilmektedir:

- Yüksek CO<sub>2</sub> derişimine ihtiyaç duyarlar,
- Işık şiddetini kullanma yetenekleri düşüktür,
- Düşük sıcaklığa gereksinim duyarlar,
- Yüksek oranda suya gereksinim duyarlar,
- Ilıman bölge bitkileridir (Demiral, 2004).

Dünyada, enerji bitkileri üzerinde yapılan çalışmalardan bazıları incelendiğinde; Kanada'da 8 yerli söğüt türü incelenerek ıslah programı uygulandığı görülmektedir. ABD'de de benzer bir program kavak ağaçları üzerinde uygulanarak ağaç başına 3,5 ton olan beş yıllık verim 11,5 tona çıkarılmıştır. Çin'in en önemli eyaletlerinden biri olan Yuan'da ise yalancı akasya yetiştirilmesi amacıyla bir tesis kurulmuştur. Finlandiya'nın söğüde, İtalya'nın ise kavağa ağırlık vererek çalışmalarını sürdürmekte olduğu görülmektedir (Gülay, 2008).

### 3.6.5 Su bitkileri

Su bitkilerinden biyokütle enerjisi eldesinde sıklıkla tek ve çok hücreli su yosunları kullanılmaktadır (Demiral, 2004). Uzun yıllar hayvan yetiştiriciliğinde besin katkısı olarak üretilen mikroalgler son yıllarda artan petrol fiyatlarının da etkisiyle hızlanan biyokütle enerjisi araştırmaları sonucu umut vadeden bir enerji kaynağı olarak görülmeye başlanmıştır. Üçüncü nesil biyoyakıt teknolojisi olarak da adlandırılan ve doğada yer alan birçok mikroalg türü birer enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.



Karasal bitkilere kıyasla yüksek yağ biriktirme kabiliyetine ve fotosentetik verime sahip olmaları mikroalgleri biyodizel üretimi için ilgi çekici kılmaktadır. Bir tür yenilenebilir enerji kaynağı olan biyodizelin mikroalglerden üretilmesi, artan küresel enerji ihtiyacına cevap verilebilme ve kısmen de olsa atmosferdeki gereğinden fazla karbondioksidi fotosentez yoluyla tutarak küresel ısınmanın önlenmesine katkıda bulunma potansiyeline sahiptir. Ayrıca üretimi sırasında içme suyu kaynakları üzerindeki karasal enerji bitkileri gibi büyük tehlike oluşturmayan mikroalgler, doğadaki azot ve fosfor gibi kirleticileri atık su arıtımı yoluyla giderme avantajı da sağlamaktadır.

Mikroalgler yüksek CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında hızlı büyüme kabiliyetine sahiptirler ve bu sayede etkin bir şekilde baca gazlarından CO<sub>2</sub> özümsemesine olanak sağlamaktadırlar (1 kg kuru mikroalg kütesinin üretimi sırasında 1,83 kg CO<sub>2</sub> havadan özümser) (Say vd., 2010).

Algleri kullanarak birçok yöntem ile enerji elde etmek mümkündür. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı alglerin yapılarında bulunan yağın biyodizel üretiminde kullanılmasıdır. Ayrıca bazı alg türleri özel büyüme koşulları altında hidrojen üretebilmektedirler. Alglerden elde edilen biyokütle örnekleri yakılarak odunsu biyokütledesine benzer şekilde ısı ve elektrik enerjisi elde etmek de mümkündür.

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan algler karbonhidrat, protein ve yağlar olmak üzere üç ana bileşenden meydana gelmektedirler. Yapılarında bulunan yağ, alglerin biyodizel üretimi alanında giderek artan bir ilgiye sahip olmasını sağlamıştır. Diğer bitkilerle karşılaştırıldığında alglerin büyüme hızları da oldukça dikkat çekicidir. Bazı mikroalgler her 3,5 saatte bir, iki katı boyutuna ulaşırken; genel olarak 24 saat sürede iki katı boyutlarına ulaşabilmektedirler. Alglerin yağ içerikleri kuru ağırlıklarının %20-50'si olmasına rağmen %80'e kadar yağ içeren algler de bulunmaktadır (Wen, 2009). Bazı mikroalglerin kuru ağırlıklarının yüzdesi olarak yağ içerikleri Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.12 Mikroalglerin yağ içerikleri (Wen, 2009)

Mikroalg	Yağ içeriği (% kuru ağırlık)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella</i> sp.	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca</i> sp.	16-37
<i>Nitzschia</i> sp.	45-47
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium</i> sp.	50-77
<i>Tetraselmis suecia</i>	15-23

Çizelge 3.13’de de mikroalg ve diğer biyodizel hammaddelerinin tohum yağ içeriği, yağ verimi, arazi kullanımı ve biyodizel verimliliği açısından karşılaştırılması gösterilmiştir.

Çizelge 3.13 Mikroalg ve diğer biyodizel hammaddelerinin karşılaştırılması (Mata, et al., 2010)

Kaynak	Tohum yağ içeriği (%yağ/biyokütle)	Yağ verimi (L yağ/ha yıl)	Arazi kullanımı (m <sup>2</sup> yıl/kg biyodizel)	Biyodizel verimliliği (kg biyodizel/ha yıl)
Mısır	44	172	66	152
Haşhaş	33	363	31	321
Soya	18	636	18	562
Jatropha	28	741	15	656
Camelina	42	915	12	809
Kanola	41	974	12	862
Ayçiçeği	40	1070	11	946
Hintyağı otu	48	1307	9	1156
Palmiye yağı	36	5366	2	4747
Mikroalg (düşük yağ içeriği)	30	58700	0,2	51927
Mikroalg (orta yağ içeriği)	50	97800	0,1	86515
Mikroalg (yüksek yağ içeriği)	70	136900	0,1	121104

## 4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Genelde, biyokütle kaynakları; anti homojen yapıya, yüksek su, oksijen içeriğine, düşük yoğunluğa ve ısıl değere sahiptir. Biyokütle kaynaklarının bu olumsuz yönleri, bir takım fiziksel işlemler ve dönüşüm prosesleri sayesinde iyileştirilmekte, bu süreçler sonunda fosil yakıtlarla rekabet edebilecek ve onlara alternatif olabilecek değişik formlarda (katı, sıvı ve gaz) yakıtlar ile kimya sanayinde hammadde niteliği taşıyan çok sayıda ürün elde edilebilmektedir (Kar, 2008).

### 4.1 Fiziksel Süreçler

Genel olarak bir bitkinin işlenmesinde gerekli işlemler kurutma, boyut küçültme, özütleme, süzme, yoğunlaştırma ve fraksiyonlama gibi işlemlerdir (Koçkar, 1989: Demiral'dan 2004).

#### 4.1.1 Kurutma

Kurutmanın en önemli amacı, biyokütlenin bozulmadan uzun süre depolanabilmesini sağlamaktır. Sıcak hava ile kurutma, güneşte kurutma, vakumla kurutma gibi kurutma işlemleri mevcuttur. Mikrodalga, rotari kurutma gibi gelişmiş teknolojileri kullanarak yapılan kurutma işlemleri de bulunmaktadır (Üçgül ve Akgül, 2010).

#### 4.1.2 Parçacık boyutunun küçültülmesi

Kuru biyokütlenin parçacık büyüklüğü, kullanıldığı proses öncesi mil, bıçak, bilye gibi çeşitli öğütme araçları kullanılarak istenilen büyüklüğe ayarlanır (Üçgül ve

Akgül, 2010). Parçacık boyutunun küçültülmesi, biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanımı, briketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme işlemleri için önemlidir (Demiral, 2004).

#### 4.1.3 Pelletleme ve birikitleme

Pellet, odun artıklarının kurutulup, öğütülerek talaş haline getirildikten sonra yüksek basınçla sıkıştırılmasıyla çapı 6-10 mm boyutlarında oluşturulan maddedir. Briket ise 5-20 cm arasında değişen boyutlarda üretilir.

Özellikle tarım ve orman artıklarının homojen olmamaları ve çok fazla hacim kaplamaları nedeniyle doğrudan yakıt olarak kullanımları oldukça zordur. Bu problem, bu tür biyokütlerin kompakt ve düzenli bir şekilde yoğunluğunun artırılmasıyla yani pellet veya briket haline getirilmesiyle çözülebilir. Bunun için kullanılan teknolojiler, bir piston veya vida yardımıyla basınç uygulanarak biyokütlenin istenilen şekil ve büyüklüklerde kesilmesine dayanmaktadır.

Odun pelletleri genellikle kimyasal bağlayıcı maddeler eklenmeden yüksek basınçla oluşturulurlar. Biyokütlenin içerisindeki doğal moleküller de bağlayıcı görevi görmektedir.

Pellet veya briket haline getirilmiş biyokütlenin yakılarak enerjisinden faydalanılabilir. Odun briketi aynı ağırlıktaki yakacak oduna göre daha fazla ısı verir, daha temizdir ve daha uzun süre yanar.

Biyokütlenin pellet veya briket haline getirilmesinin yararları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Odunsu artıkların ileri termokimyasal dönüşümler için kullanımının sağlanması,
- Depolama alanının azaltılması,
- İşleme biçiminin ve taşımanın kolaylaştırılması ve masrafların azaltılması,
- Enerji yoğunluğu / hacim oranının artırılması,

- Fermantasyon nedeniyle oluşan madde kaybının ortadan kaldırılması (Üçgül ve Akgül, 2010).

#### **4.1.4 Özütleme-ayırma**

Özütleme, damıtma ve kristalizasyon gibi işlemler biyokütle ayırma süreçlerine örnek olarak verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücüler, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücüler ve fenolik maddeler kazanılabilir. Özütleme işlemi atığı bitki küspesinden, doğrudan yakmayla enerji elde edilebilmesinin yanı sıra biyolojik ve ısıl dönüşümle alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi, yapay gaz ve benzerleri elde edilebilir (Hoffmann, 1983 : Demiral'dan, 2004).

## **4.2 Biyokimyasal Süreçler**

### **4.2.1 Biyogaz**

Doğal olarak oluşmuş bataklıklarda milyonlarca yıldır mikroorganizmalar, oksijensiz veya sınırlı oksijenli ortamda kendi metabolik faaliyetleri için organik ve inorganik maddeler kullanarak metan, karbondioksit ve eser miktarda hidrojen, azot ve hidrojen sülfür içeren bir gaz karışımı oluştururlar. Bu gaz, bataklık gazı, gübre gazı veya biyogaz gibi isimlerle anılmaktadır. Bu proses, insanoğlunun çok sonra dikkatini çekmiş ve biyogaz üretim teknolojileri gelişmiştir. Biyogaz oluşumunda yaş biyokütle, mikrobiyolojik bakteri faaliyetleri ile parçalanır, oksijensiz ortamda biyokimyasal fermantasyon gerçekleşir.

Biyogaz üretimi sırasındaki aşamalar aşağıda sıralanmıştır:

1. Sıvılaştırma aşaması (Asitojen veya hidroliz): Yaş biyokütlede bulunan lipitler, proteinler, karbonhidratlar, suda çözünen şeker, yağ asidi, amino asit, gliserin, alkol, karbonhidrat monomerleri gibi moleküllere parçalanır.
2. Asetojen aşaması: İkinci aşamada alkoller, uzun yağ asitleri ve asetatlar gibi bileşiklerin oluştuğu fermantasyon başlar. Bakteriler, sıvılaştırma aşamasının ürünleriyle beslenerek uçucu yağ asitleri, sirke asidi, hidrojen ve karbondioksit oluştururlar.
3. Üçüncü ve son aşama, metanojenesis aşamasıdır ve çoğunluğu metan ve karbondioksitten oluşan gaz ürünler oluşur.

1 m<sup>3</sup>'lük biyogazın ortalama hacimsel bileşimi, %54-80 CH<sub>4</sub>, %20-45 CO<sub>2</sub>, %0-1 N<sub>2</sub>, %1-10 H<sub>2</sub>, %0,1 CO, %0,1 O<sub>2</sub> ve eser miktarda H<sub>2</sub>S şeklindedir.

Elde edilen biyogaz; gaz motoru ve jeneratör yardımıyla ısı ve elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Ancak, kullanıma sunulmadan önce korozif etkisi olan ve motor için uygun olmayan H<sub>2</sub>S, CO, CO<sub>2</sub> gibi gazlardan arındırılmalıdır.

Biyogaz teknolojisi ile üretilen metan gazı yandığı zaman geleneksel fuel yakıtlara göre çok daha az miktarda CO<sub>2</sub> emisyonu gerçekleşir. Ayrıca, biyokütlenin çürümeye terk edilmesi sırasında oluşacak metan gazının, CO<sub>2</sub>'ye göre kat kat fazla olan sera gazı etkisi de ortadan kaldırılmış olur.

Biyogaz teknolojisi; tarım atıkları, kanalizasyon atıkları, zirai atık sular, hayvan gübreleri, evsel biyolojik atıklar ve küspe gibi nem içeriği yüksek atıklar için daha uygundur. Hidrojen üreten bakteriler kullanılarak, biyogaz üretim yöntemleri ile çok önemli bir enerji kaynağı olan hidrojen de üretilebilir (Üçgül ve Akgül, 2010).

#### **4.2.2 Biyoetanol**

Biyokütle içerisinde yüksek oranda şeker bulunuyorsa bu çeşit biyokütle, enerji kaynağı olan alkol üretimi için kullanılabilir. Oksijensiz ortamda fermantasyon yoluyla alkol üretimi yapılmaktadır.

Biyoetanol üretimi için yapısında karmaşık karbonhidrat polimerleri içeren biyokütle de kullanılabilir. Lignoselülozik veya odunsu biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi polimerler açısından zengindir. Selüloz, glikoz birimlerinden oluşan bir polimerdir. Bu maddeler hidroliz olduklarında basit şekerleri oluştururlar ve daha sonra fermante olduklarında etanol üretirler.

Selülozik maddelerin yapılarında içerdikleri hidrojen bağları nedeniyle basit şekerlere dönüşümleri biraz zordur. Ancak, sakkarifikasyon denilen işlem uygulanarak su ve asit varlığında hidroliz gerçekleştirilebilir.

Hemiselüloz; farklı şeker birimlerinden oluşmuş dallanmış bir yapıya sahiptir ve hidrolizi selüloza göre daha kolaydır. Lignin ise alkol gruplarını da içeren çok daha karmaşık bir yapıya sahip olduğundan fermantasyonu oldukça zordur.

Biyokütlenin çeşidine göre içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları da çeşitlilik gösterir. Sonuç olarak hemiselüloz ve basit şeker içeriği yüksek olan biyokütleden etanol üretim verimi yüksektir. Biyokütle içerisinde basit şeker oranı ne kadar yüksek ise etanol üretimi için gereken teknoloji de o kadar basittir (Üçgül ve Akgül, 2010).

### **4.2.3 Biyodizel**

Yüksek oranda yağ içeren tohumların yağı, ezilerek ve ekstraksiyon yöntemiyle alınır. Elde edilen bu yağ dizel yakıtı alternatif biyodizel olarak ya da ısı üretmek amacıyla yakıt olarak kullanılabilir. Bitkisel yağların enerji içeriği yaklaşık olarak 39,3-40,6 MJ/kg kadardır. Biyodizel üretiminde en çok kullanılan kaynaklar başta kolza bitkisi olmak üzere palmye yağı, ayçiçeği yağı, soya fasulyesi yağı ve atık kızartma yağlarıdır. Biyodizel kullanımı, SO<sub>x</sub> emisyonunda %99'a, parçacık yapıdaki kirleticilerin emisyonunda ise %39'a varan azalma sağlayabilmektedir. Dünya'da yaklaşık olarak 85 adet biyodizel üretim tesisi vardır; bu tesislerin toplam üretim kapasitesi ise 1,28 milyon tondur (Özyurt, 2006).



### 4.3 Termokimyasal Süreçler

Termokimyasal dönüşüm prosesleri; yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma, ve piroliz gibi dönüşüm süreçlerinden oluşmaktadır. Bu dönüşüm süreçlerinden piroliz, hala gelişim sürecinde olsa da, biyokütleyi termal bozunmayla katı, sıvı ve gaz formlarında daha faydalı ürünlere dönüştürebilmesi nedeniyle son zamanlarda yoğun bir şekilde ilgi çekmeye devam etmektedir. Bu proseslerde ana hedef; biyokütleyi, daha kararlı, kolay depolanabilir ve taşınabilir özelliklere sahip, enerjinin daha faydalı formu olan katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürmektir (Kar, 2008). Çizelge 4.1’de termokimyasal dönüşüm süreçlerinden elde edilen ürünler ve kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları (Işıkdağ, 2007)

Isıl İşlem	Birincil Ürünler	Örnek
Piroliz	Gaz, sıvı, katı	Gaz yakıt, sıvı yakıt, katı yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Gaz yakıt
Yanma	Isı	Isıtma

#### 4.3.1 Yanma

Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olmasına karşın, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmektedir. Özellikle biyokütle ile çalışan termik santral yapımında akışkan yataklı sistemler alışlagelmiş yakma sistemlerinin yerini almaktadır. Bu sistemlerde hemen her türlü biyokütle kaynağını yakmak olanaklıdır. Ancak biyokütlenin nem içeriği yükseldikçe elde edilen ısıl değer de azalmaktadır (Kar, 2008).

Tam yanma sonunda oluşan ürünler, sadece CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O olup üretilen elektriğin verimi, kullanılan teknolojiye ve tesis kapasitesine bağlı olarak %20-40 arasında değişmektedir. Evsel amaçlı olarak yemek pişirmede ve ısıtmada gerekli olan ısıyı üretmek amacıyla biyokütlenin yakılması oldukça verimsizdir ve yakma sırasında %30-90 arasında ısı kaybı olmaktadır (Özyurt, 2006).

Selülozik biyokütle, düşük kül ve düşük kükürt içeriği ile çevreci bir yakıttır. Ayrıca, geleneksel yakıtların yanmasıyla oluşan NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ve poliaromatik hidrokarbon emisyonları da düşüktür.

Orman biyokütlesinin yakılmasıyla elde edilen enerji, ısı ve elektrik üretiminde kullanılabilir. Ancak enerji değeri kömür ve petrole göre düşüktür. Bu yüzden diğer enerji kaynakları ile karıştırılarak da yakılabilir. Ağaç kabukları, tarımsal atıklar, kanalizasyon atıkları ve kağıt sanayi atıkları, kömür gibi enerji değeri daha yüksek enerji kaynakları ile beraber yakılarak gereken enerjiye ulaşılabilir. Beraber yakma teknolojisinin en önemli özelliği, fosil yakıt gereksinimini azaltmasıdır. Üstelik NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ve CO<sub>2</sub> emisyonları da azalmaktadır.

Biyokütle yakma teknolojisinde mekanizmalar tam olarak aydınlatılmadığı için kömür yakma teknolojisi bilgi birikiminden faydalanılmaktadır. Yine de en uygun yakma teknolojisi akışkan yatak olarak görünmektedir. Akışkan yatakta yakma sırasında parçacık kayıplarını önlemek için bazı yöntemler geliştirilmiştir.

Yakma sonucu kalan kül gibi kararlı atıklar, erime ve katılaştırma, çimento ile katılaştırma, kimyasal kullanılarak kararlı hale getirme, asit veya diğer çözücülerini kullanarak ekstrakte etme işlemleriyle bertaraf edilebilmektedir. Külü bertaraf etmenin diğer bir yöntemi de, çok yüksek sıcaklıklarda eritmek ve tekrar soğutarak katılaştırmaktır. Katılaştırma atıkları, yollara parke taşı olarak dökülebilir, arazi alanlarının ıslahında kullanılabilir (Üçgül ve Akgül, 2010).

### 4.3.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma işlemi, düşük verimli enerji gazlarının oluşturulduğu hava gazlaştırma, sentez gazının ( $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2$ ) oluşturduğu  $\text{O}_2$  gazlaştırma, sentetik doğal gaz için kullanılan hidrojen gazlaştırma olmak üzere üç grupta toplanmaktadır (Önal, 2007).

Hava ile kısmi oksidasyon gazlaştırmasında, yaklaşık olarak  $5 \text{ MJ/m}^3$  ısı değerli,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  (%60) gibi gaz ve katran ana ürünleri meydana gelir. Bu düşük ısı değerli gazın yanmada ve özellikle de gaz türbinlerinde kullanımında problemler ortaya çıkabilir. Bu tür proseste reaktör sıcaklığı  $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıkmaktadır.

Oksijen ile kısmi oksidasyon gazlaştırmasında ise; yaklaşık olarak  $10\text{-}12 \text{ MJ/m}^3$  orta ısı değerli,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  gibi gaz ve katran ürünleri meydana gelir. Bu tür gazlaştırmada kullanılan ya da sisteme sağlanan oksijenin maliyeti, daha iyi kalitede yakıt gazı elde etmekle karşılanır. Bu proseste ise sıcaklık  $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ 'ye çıkmaktadır.

Buhar gazlaştırmasında ise, yaklaşık olarak  $15\text{-}20 \text{ MJ/m}^3$  orta ısı değerli,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  gibi gaz ve biyoyağ ürünleri meydana gelir. Bu proses iki aşamalı olup birinci reaktörde gaz ve katı ürün üretilir. Sirkülasyonda kullanılan akışkan kumun ön ısıtması için gerekli olan ısıyı sağlamak için birinci reaktörde oluşan katı ürün ikinci reaktörde yakılır. Bu aşamada elde edilen gazın ısı değeri, gazın daha yüksek oranda metan ve diğer hidrokarbon gazları içermesi nedeniyle yüksek olur (Kar, 2008).

Gazlaştırmada kullanılan biyokütle kaynaklarını üç ayrı sınıfta incelemek olanaklıdır. Bunlar; mısır sapsarı, buğday, pirinç, ayçiçeği vb. bitkilerin samanları gibi tarım atıkları, ceviz kabuğu, erik, kayısı çekirdekleri vb. gıda işleme sonrası atıkları ve orman ürünleri ile atıklarıdır (Olgun, 2005).

Gazlaştırmada kullanılacak biyokütlenin enerjiye dönüşüm oranının yüksek olması için nem içeriğinin %10-15 arasında ve parçacık büyüklüğünün de ortalama 20-80 mm arasında olmasına dikkat edilmelidir (Özyurt, 2006). Nem içeriği düşük olan kuru biyokütle genellikle piroliz işleminde kullanılırken, yaş biyokütle ise yüksek

basınçta (>220 atm) ve yüksek sıcaklıklarda (>300°C) ısıtılınca gazlaşır. Elde edilen gaz genel olarak CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO ve CO<sub>2</sub> içerir. Bileşenlerin yüzdesi, kullanılan biyokütlenin ve çevrim teknolojisinin türüne göre değişir (Üçgül ve Akgül, 2010). Ayrıca, biyokütlenin kül içeriği yüksekse gazlaştırıcıda birikme, korozyon vb. bir takım problemlere yol açacağından, öncelikle külün biyokütleden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla, biyokütle gazlaştırma işleminden önce genellikle yıkanmaktadır. Gaz ürün verimini etkileyen bir diğer parametre de katranın oluşmasıdır. Son yıllarda, H<sub>2</sub> ve CO verimini arttırmak ve katranı azaltmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla uygulanan en yaygın yöntem katalizör kullanımıdır. Özellikle nikel ve dolomit katalizörleri kullanılarak katranın azaltılması ve gaz ürün veriminin de artması sağlanmaktadır.

Gazlaştırmanın avantajı gaz yakıtı yakmadan önce içerdiği zararlı maddeleri uzaklaştırmasıdır. Buna ilaveten içten yanmalı motorlarda gazlaştırma yakıtı kullanıldığında, petrol türevi yakıtlara nazaran daha düşük emisyon değerlerine ulaşılmaktadır. Gazlaştırmadan elde edilen gaz yakıtta CS<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> salınımı olmamaktadır. Çevre açısından ne kadar güvenli görünse de dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar; koku, gürültü, yanma, patlama riski, CO zehirlenmesi, gazın temizlenme prosesinden kaynaklanan atık gaz ve pis su çıkışıdır (Özyurt, 2006).

Biyokütleden gazlaştırılma ile elde edilen temizlenmiş gaz yakıt ısı ve buhar üreten kazanlarda doğrudan yakılarak veya Stirling motorlarda %30 verim ile elektrik üretimi için kullanılabilir. Basınçlı gazlaştırma türbinlerinde ise %40 veya daha fazla verimle elektrik üretimi yapılabilir (Tiftik, 2006). Çizelge 4.2'de farklı biyokütle kaynaklarının optimum gazlaştırma sıcaklığında gazlaştırılması sonucu elde edilen gazların bileşimi verilmiştir.

Çizelge 4.2 Farklı yakıtların optimum gazlaştırma sıcaklığında gazlaştırılması sonucu oluşan gazların bileşimi (Işıkdağ, 2007)

Yakıt Cinsi	Sıcaklık (°C)	Hava Akımı kg/kg biyokütle	Gaz Ürünün Bileşimi (mol kesri)						
			H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
Kömür	832	2836	0,005	0,005	0,158	0,324	0,009	0,001	0,003
Bitkisel yağlar	875	3837	0,003	0,467	0,251	0,275	0,003	0,001	0,000
Saman	659	1401	0,063	0,384	0,225	0,205	0,113	0,010	0,000
İşlenmiş odun	655	1628	0,062	0,409	0,213	0,194	0,112	0,010	0,000
İşlenmemiş odun	642	1542	0,076	0,380	0,227	0,177	0,126	0,013	0,000
Çimen	621	1240	0,097	0,363	0,232	0,146	0,145	0,018	0,000
Çamur	600	1237	0,186	0,412	0,192	0,056	0,147	0,004	0,003
Gübre	600	1247	0,246	0,395	0,171	0,038	0,147	0,002	0,001

### 4.3.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma; biyokütle materyalinin, düşük sıcaklıkta (250-500°C), yüksek basınçta (~150 bar) ve katalizör varlığında, 35-40 MJ/kg ısı değerli, düşük oksijen içerikli ve daha kararlı olan sıvı ana ürüne ve yan ürünler olan katı ve gaz ürüne dönüştürüldüğü bir termokimyasal dönüşüm sürecidir. Sıvılaştırmada, biyokütle hammaddesinin kurutulmasına gerek yoktur. Bu proseste ana ürün olan sıvı, biyokütle materyalinin hidrojen ortamında, bir katalizör eşliğinde, düşük sıcaklık ve yüksek basınç şartlarında termokimyasal olarak dönüşümünden elde edilir (Kar, Y., 2008). Sıvılaştırma düşük sıcaklık (250-500°C), yüksek basınç (yaklaşık 150 bar) ve genellikle H<sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilen bir süreç olup elde edilen sıvı ürünün ısı değeri (35-40 MJ/kg) piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri (20-25 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir (Şimşek, 2006). Ancak bu termokimyasal işlem için kullanılan reaktör ve yakıt sağlama sistemleri, piroliz işlemleri için kullanılanlardan daha pahalı olduğundan sıvılaştırma işlemine olan ilgi piroliz işlemine göre daha azdır (Işıkdağ, 2007).

#### 4.3.4 Piroliz

Piroliz (Pyrolysis) kelimesi yunanca bir kelime olup pyr = ateş; olysis = ortaya çıkmak anlamına gelmektedir (Üçgül ve Akgül, 2010). 1920'li yıllardan beri çalışılmakta olan piroliz; biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşümüdür (Şimşek, 2006; Kar, 2008). Bu dönüşüm işlemi; katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon olup yüzyıllardan beri, 30 kJ/kg ısı değerli ve %35'e kadar ulaşılan verimle mangal kömürü veya odun kömürü elde etmek için, yaklaşık olarak 400°C kadar düşük reaksiyon sıcaklığı ve çok uzun alıkonma zamanı ile uygulanmıştır. Sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise bu termal bozunma süreci piroliz olarak adlandırılır (Önal, 2007; Kar, 2008).

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Piroliz genellikle düşük sıcaklıkta 500-800°C de gerçekleşmektedir. Sıvı ürün çıkışı 300°C dolaylarında başlamakta ve 550-600°C'ye kadar devam etmektedir. Gaz ürün çıkışı ise, 900-1000°C'ye kadar devam etmektedir. Karbonizasyon işlemi üçe ayrılmaktadır: Düşük sıcaklık karbonizasyonu; karbonizasyon sıcaklığı 600°C'ye kadar olan işlemlerdir. Orta sıcaklık karbonizasyonu; karbonizasyon sıcaklığı 900°C'e kadar olan işlemlerdir. Yüksek sıcaklık karbonizasyonu; karbonizasyon sıcaklığı 900°C'den yüksek olan işlemlerdir (Önal, 2007).

Biyokütlenin pirolizi, reaktanların bozunma sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Örneğin, suyun uzaklaştırılması, yarı selüloz ve selülozun bozunması sırasında dışarıdan ısı alınmakta, yani endotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. 400-450°C'nin üzerinde ise ekzotermik davranış görülmekte ve dışarıdan ısı verilmesine gerek olmamaktadır. Biyokütlenin pirolizi sırasında sıcaklık, 400-450°C aralığına kadar yavaşça artmaktadır. 400-450°C sıcaklıklarına kadar endotermik, daha yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon ekzotermiktir (Özyurt, 2006).

Geleneksel (yavaş) piroliz aynı zamanda karbonizasyon olarak da bilinir. Yavaş piroliz süreci, yaklaşık %30 değerinde verimle sıvı ürün ve %35-40 civarında maksimum verimle odun kömürü (charcoal) elde etmek için düşük ısıtma hızı

(10°C/s'den az), 400-500°C civarında sıcaklık ve uzun buhar alıkonma zamanı gibi şartlarda uygulanır. Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyetli ve sürekli sistemlerdir (Kar, 2008).

Hızlı veya flash piroliz ise maksimum sıvı ürün elde etmek için kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda ve hızlı ısıtma hızında yapılan pirolizde moleküler parçalanma çok hızlı olur. Flash piroliz veya flash hidropiroliz bir kaç saniyelik veya daha az reaksiyon süreli işlemlerdir. Tüm flash piroliz süreçleri yüksek sıcaklıklarda kısa etkileşim zamanına sahiptirler. Flash piroliz genellikle atmosferik basınçta, hidropiroliz ise çoğu zaman 20 MPa'lık bir basınçta gerçekleşmektedir.

Flash pirolizde etkileşim zamanı ile birlikte tepkime sıcaklığı da önemli olmaktadır. 400°C'nin altındaki flash piroliz işlemlerinde, reaksiyon yavaş olmakta ve gaz ile katı, ana ürünü oluşturmaktadır. 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda ise, yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değerine ulaşmakta ve daha sonra düşüş göstermektedir. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde bir artış görülmekte ve 650°C'den sonra gaz, ana ürün olmaktadır. 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, yüksek ısıtma hızlarında, kısa alıkonma zamanlarında maksimum verimde gaz ürünler (ağırlıkça %80'e kadar) elde edilmekte ve bu sıcaklıklarda moleküler parçalanma çok hızlı olmaktadır. Flash piroliz işlemleri istenilen ürün özelliklerine bağlı olarak, 400-1200°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir (Önal, 2007).

Flash piroliz sürecinde meydana gelen bütün mekanizmalarda suyun ayrılması, erime ve buharlaşmayla devam eden depolimerizasyon neticesinde, başta gaz ve sıvı ürün olmak üzere az miktarda da katı ürün meydana gelmektedir. Flash piroliz proseslerinde, 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyon yavaş olarak gerçekleşmekte ve ana ürün olarak gaz ve katı meydana gelirken, 400-600°C sıcaklık aralığında ise maksimum verimle sıvı ürün oluşmakta olup daha yüksek sıcaklıklarda, moleküler parçalanmanın hızının artması nedeniyle, sıvı ürün verimi düşmekte ve gaz ürün verimi artmaktadır. 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artık ana ürün gaz olmaktadır (Kar, 2008).

Hidropiroliz, 20 MPa'a kadar olan basınç ve hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen bir süreçtir. Biyokütlenin hidrokarbonlarca zenginleştirilmiş sıvılara dönüştürülmesinde yüksek bir uygulama potansiyeline sahiptir (Şimşek, 2006; Kar, 2008).

Hızlı ısı süreci; 400–950°C sıcaklık aralığında yapılan, 30 milisaniye ve 1,5 s arasında çok kısa ısı alıkonma zamanına sahip olan önemli bir ısı transfer sürecidir. Bu süreçte biyokütle besleme materyalinin hızlı depolimerizasyon ve kramingi meydana gelir. Hızlı ısıtma, yan reaksiyonların oluşumunu minimize eder ki bunun sonucunda da dizel yakıtı ile mukayese edilebilir viskozite değerine sahip ürünler oluşur.

Solar piroliz; yoğunlaştırılmış güneş ışınının kullanılmasıyla gerçekleştirilebilecek olan bir flash piroliz türüdür. Bu piroliz için gerekli olan güneş enerjisi, güneş kuleleri, çukur ışın yansıtıcı konnektörler, güneş fırınları, vb. gibi cihazlar yardımıyla elde edilebilir.

Vakum piroliz; biyokütle materyalinin çoklu fırın reaktöründe vakum altında ısı işleme tabi tutulması sürecidir. Bu süreçte, ikincil bozunma reaksiyonlarının oluşumu sınırlı olduğu için, yüksek verimde sıvı ürün ve düşük verimde gaz ürün meydana gelir. Uygulanan vakum, yoğunlaşabilir ürünlerin sıcak reaksiyon bölgesinden uzaklaşmasını kolaylaştırır. Böylece daha ileri parçalanma ve yeniden yoğunlaşma reaksiyonlarının oluşumu önlenmiş olur (Kar, 2008).

Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasındaki ara basamak, hızlı piroliz olarak bilinmektedir. Bu tür piroliz işlemlerinde kuru besleme temeline göre, ağırlıkça %70'in üzerinde sıvı ürün elde edilmektedir. Bu işlem çok yüksek ısıtma hızında ( $10^3$ °C/s veya  $10^5$ °C/s) kısa alıkonma zamanında, 650°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve sıvı piroliz ürünlerinin hızla soğutulması ile gerçekleşmektedir (Önal, 2007).

Çizelge 4.3'de farklı piroliz yöntemlerine ait bazı piroliz parametreleri ve elde edilen ürün verimleri verilmiştir.



Çizelge 4.3 Farklı piroliz yöntemleri kullanılarak odun biyokütlesinden elde edilen ürün verimleri (kuru örnek üzerinden) (Bridgwater, 2011)

Piroliz yöntemi	Koşullar	Sıvı (%)	Katı (%)	Gaz (%)
Hızlı	500°C, buhar alıkonma süresi, 1s	75	12	13
Orta	500°C, buhar alıkonma süresi, 10-30 s	50 (iki faz)	10	25
Karbonizasyon	400°C, uzun buhar alıkonma süresi, günler	30	35	35
Gazlaşma	750-900°C	5	10	85
Torrefaksiyon	290°C, katı alıkonma süresi, 10-60 dakika	0-5	80	20

Çizelge 4.4’de piroliz yöntemleri ve değişkenleri gösterilmiştir.

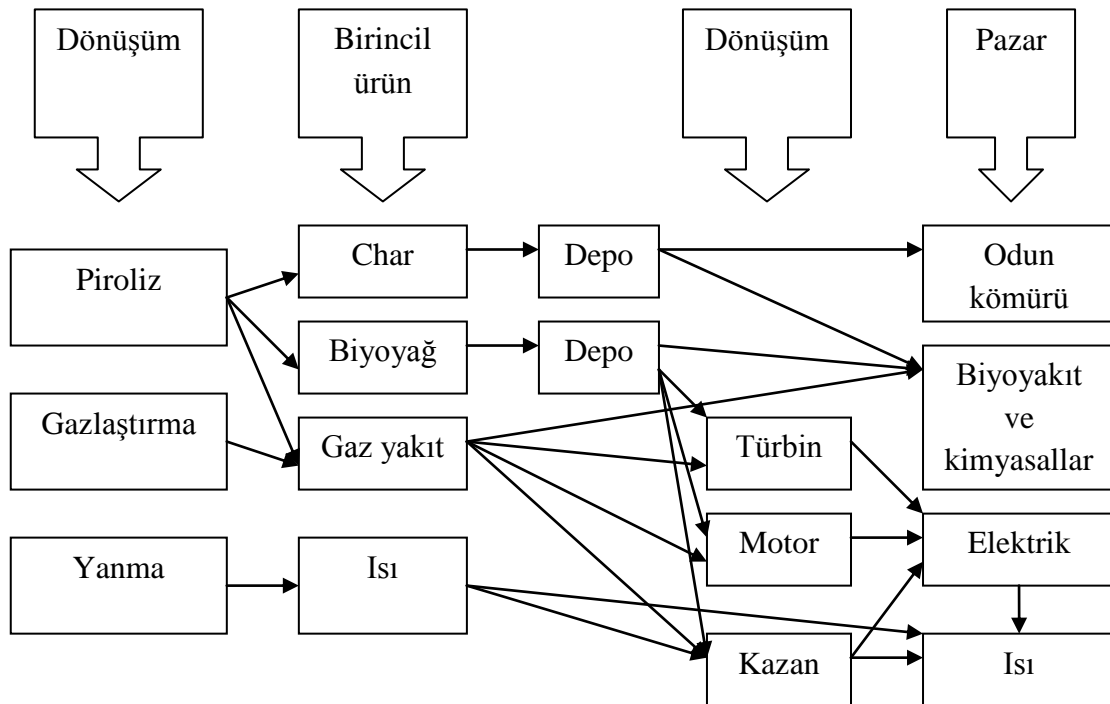
Çizelge 4.4 Piroliz yöntemleri ve değişkenleri (Mohan et al., 2006)

Piroliz teknolojisi	Alıkonma süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	400	Odun kömürü
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Katran, gaz, char
Hızlı	0,5-5 s	Yüksek	650	Biyoyağ
Flash-sıvı	<1 s	Yüksek	<650	Biyoyağ
Flash-gaz	<1 s	Yüksek	<650	Kimyasallar, gaz
Ultra	<0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyağ
Hidro-piroliz	<10 s	Yüksek	<500	Biyoyağ
Metan-piroliz	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasallar

#### 4.3.4.1 Pirolizden elde edilen ürünler

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilir gibi kimyasal işlemler (safılaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir (Şimşek, 2006).

Biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Biyokütle ısıl dönüşüm ürünleri (Bridgwater, 2011)

Odun pirolizinin reaksiyon ürünleri, üç temel bileşenin pirolizinden oluşan ürünlerin bir lineer kombinasyonudur. Genel olarak odun düşük ısıtma hızında piroliz edildiğinde aşağıdaki süreç meydana gelir:

- 160°C civarında yapıdan nem uzaklaştırılır; bu olay 130°C civarında en üst seviyededir ve ancak 200°C civarında ihmal edilebilir düzeye iner.
- 200-280°C sıcaklık aralığının üzerinde tüm hemiselüloz bozunur. CO, CO<sub>2</sub> ve yoğunlaştırılabilir buhar türü uçucu bileşenler elde edilir.
- 280-500°C sıcaklık aralığında selüloz, bazı kimyasal değişimlere uğrar. Bu aralıkta 320°C sıcaklıktaki bir maksimuma kadar artan bir hızla parçalanır. Bu noktada, ürün yine başlıca yoğunlaştırılabilir buharlardan oluşur. Diğer odun bileşenleri bu şekilde bozunurlarken, ligninin ancak fonksiyonlu gruplarında değişimler olur. 320°C'nin üzerinde, ortamdaki önemli miktarda uçucu bozunma ürünü uzaklaşmaya başlar (Tiftik, 2006).

Piroliz, aktif karbon üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlanabilir. Katı ürün yavaş piroliz yoluyla günler ya da saatler süren reaksiyonlarla elde edilebilmektedir (Önal, 2007). Genellikle gözenekli bir yapıya sahiptir ve aktif karbon gibi kullanılmaya elverişlidir. Char veya odun kömürü olarak da bilinen katı ürün, inorganik maddeleri, organik bileşiklerin ısı bozunmasından elde edilen karbonlu atıkları ve dönüşüme uğramayan organik atıkları içermektedir. Kimyasal bileşimi piroliz koşullarına bağlıdır (Şimşek, 2006). Ürünün ısı değeri 22-28 MJ/kg ve kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak %2-20 arasında değişmektedir (Önal, 2007).

Yüksek katı ürün veriminin düşük ısıtma hızlarında ve düşük sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemlerinde elde edilmesi, dehidratasyon reaksiyonlarının daha baskın olmasıyla açıklanabilir. 300°C'nin altındaki sıcaklıklarda selülozun dehidratasyon reaksiyonları, dolayısıyla katı ürün verimi, baskındır. Selüloz daha kararlı olan susuz selüloza dönüşürken, gaz ürünler olan CO<sub>2</sub>, CO ve H<sub>2</sub>O oluşur. Susuz selülozun daha kararlı olması, daha yüksek katı ürün verimini sağlamaktadır. 300°C'nin üzerine çıktığında selüloz, katranın yapısını oluşturan levoglikosanı meydana getirmek üzere depolimerize olur. Yüksek ısıtma hızlarında dehidratasyonun oluşması için yeterli zaman olmadığından, birincil uçucu bileşenlerin depolimerizasyonu ile daha az kararlı

bileşenlerin oluşmasına ve buna bağlı olarak da katı ürün veriminin düşmesine neden olmaktadır (Işıkdağ, 2007).

Katı ürün metalürjide (bakır, bronz, çelik, nikel ve elektromanganez üretiminde) ve kimya endüstrisinde ( $CS_2$ , CO,  $Ca_2C$ , SiC, sodyum siyanat, aktif karbon, karbon siyahı, gaz kimyasalları, adsorbent, gübre ilacı üretimi) kullanım alanı bulmaktadır (Önal, 2007).

Piroliz işlemi sonunda, proses koşullarına ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak ısı değeri  $15-22 MJ/m^3$  arasında olan gaz ürünler elde edilmektedir. Gaz ürün verimi, piroliz sıcaklığı  $500^\circ C$ 'den  $900^\circ C$ 'ye doğru yükseldikçe artmakta,  $700^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda temel ürün olarak elde edilmektedir. Gaz ürün, yüksek oranda  $CO_2$ , CO,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  gibi gazlar ile az miktarda organik gazlar ve su buharı içermektedir. Gaz, sıcak olarak kullanıldığında ısı değeri yükseltilmiş olmaktadır. Bu gaz ürün; biyokütleyi kurutmada, ısı ve elektrik üretiminde ve çeşitli kimyasalların eldesinde hammadde olarak kullanılmaktadır (Akgün vd., 2004).

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün; koyu kahve renkli, yaklaşık olarak biyokütle ile benzer elementel bileşimli, hem biyokütleden hem de meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan sudan kaynaklanan su (%15-30), oksijen (%35-45) içerikli olan ve biyokütle kaynağına ve uygulanan süreç şartlarına (sıcaklık, alıkonma zamanı ve ısıtma hızı) bağlı olarak meydana gelen çok sayıda bileşiğin kompleks karışımıdır (Kar, 2008).

Katran sulu fazdan ayrıldıktan sonra pirolitik yağ, biyo-yag, biyo-yakıt, odun distilatı gibi çeşitli isimlerle adlandırılmaktadır. Çok karmaşık bir yapıya sahip olan katran; pirolitik lignin (fenolik bileşikler), karboksilli asitler, aldehytler, karbonhidratlar, ketonlar ve alkoller gibi çok farklı yapıda ve çok sayıdaki bileşiklerden oluşmaktadır. Katranın yaklaşık %13'ünü oluşturan fenolik bileşikler, reçine üretimi için hammadde ve benzinin oktan sayısını yükseltici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ekstrakte edilemeyen katran fraksiyonu ise katranın yaklaşık %20'sini oluşturur ve yüksek molekül ağırlıklı fenoller içerir. Katran yüksek oksijen içerikli (ortalama %30), viskoz yapıda ve petrol ürünleri ile kolay karışamayan bir yapıya sahiptir. Ayrıca yapıdaki

asitler (formik asit, asetik asit, propiyonik asit, butirik asit ve diğeri) nedeni ile korozif özelliğe sahiptir (Akgün vd., 2004). Çizelge 4.5’de biyoyağın bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 Biyoyağın özellikleri (Bridgwater, 2011)

Özellik	Neden	Etki
Düşük pH	Biyopolimer bozunması sonucu organik asit oluşumu	Boru ve tank korozyonu
Yaşlanma	Polimerizasyon içeren ikincil reaksiyonların devam etmesi	Yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlar sonucu viskozite değerinde artış, faz ayrımı
Klor	Biyokütle beslemesindeki atıklar	Katalizör zehiri
Renk	Char ve biyopolimerlerin krakingi	Reçine gibi bazı ürünlerin renginde solma
Damıtma gücü	Bozunma ürünleri reaktif karışımı	Biyoyağın distillenememesi, sıvının 100°C’nin altındaki sıcaklıklarda reaktif olması ve 100°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunması
Düşük H:C oranı	Biyokütlenin düşük H:C oranı	Hidrokarbonlara zenginleştirmede güçlük
Hidrokarbonlarla düşük karışabilirlik	Biyoyağın yüksek oksijen içeriği	Rafinasyon işleminin tamamlanmasını güçleştirme
Azot	Besleme bileşimi, atıklardaki yüksek protein içeriği	Kötü koku, katalizör zehiri, yanma sonucu NO <sub>x</sub> emisyonu
Yüksek oksijen içeriği	Biyokütle bileşimi	Düşük kararlılık, hidrokarbonlarla düşük çözünürlük
Faz ayrımı	Yüksek besleme suyu, beslemedeki yüksek kül içeriği, zayıf char ayrımı	Faz ayrımı, katmanlaşma, zayıf karışma
Koku	Birçoğu hemiselülozdan kaynaklanan aldehit ve uçucu organik bileşenler	Zehirli olmamasına karşın kokusu sakıncalıdır
Kükürt	Beslemedeki atıklar	Katalizör zehiri
Sıcaklık hassasiyeti	Tamamlanmamış reaksiyonlar	100°C’nin üzerinde irreversible bozunma sonucu iki faza ayrılması, 60°C üzerinde irreversible viskozite artışı, 60°C üzerinde muhtemel faz ayrımı
Viskozite	Biyoyağın kimyasal bileşimi	Oldukça yüksek zamanla değişim, hidrokarbonlardan kaynaklanan yüksek sıcaklık etkisi
Su içeriği	Piroliz reaksiyonları, besleme suyu	Viskozite ve kararlılık üzerinde karmaşık etkiler, yüksek su içeriği sonucu ısı değer, yoğunluk ve kararlılıkta düşüş, pH artışı; katalizörler üzerinde etkiye neden olma

Pirolitik sıvı, kazanlar, fırınlar, motorlar ve türbinleri (elektrik üretimi için) içeren birçok statik uygulamalarda dizel ya da fuel-oil yerine kullanılabilir. Biyokütle pirolizinden elde edilen bu sıvı ürünün endüstriyel kullanım alanlarından bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Yanma yakıtı olarak güç üretiminde,
- Çeşitli kimyasalların ve reçinelerin üretiminde,
- Sıvı smoke olarak,
- Levoglukozan gibi susuz şekerlerin üretiminde,
- Yanabilir organik atık materyallerin briketlenmesinde ve pelletlenmesinde bağlayıcı olarak,
- Mevcut fosil yakıtlar için iyi bir alternatif olabilmesinin yanında taşıma yakıtı olarak,
- Koruyucu materyal olarak (odun kütüklerinin korunması),
- Pirolitik sıvı ürünün dizel ile uygun orandaki karışımıyla dizel motor yakıtı olarak,
- Yapıştırıcı yapımında kullanılabilir (Kar, 2008).

Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de biyoyağ ile hafif ve ağır akaryakıtın bazı özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.6 Ağır akaryakıt ve odun pirolizi biyoyağının genel özellikleri (Mohan et al., 2006)

Fiziksel özellik	Değer	
	Biyoyağ	Ağır akaryakıt
Nem içeriği (ağırlık %)	15-30	0,1
pH	2,5	
Spesifik gravite	1,2	0,94
Elementel bileşim (ağırlık %)		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Kül	0-0,2	0,1
Üst ısı değer (MJ/kg)	16-19	40
Viskozite, 500°C'de (cP)	40-100	180
Katılar (ağırlık %)	0,2-1,0	1,0
Distilasyon kalıntısı (ağırlık %)	50'ye kadar	1

Çizelge 4.7 Hafif ve ağır akaryakıt ile biyoyağın genel özellikleri (Mohan et al., 2006)

Özellik	Biyoyağ	Hafif akaryakıt	Ağır akaryakıt
Yanma ısı			
BTU/lb	7100	18200	17600
MJ/L	19,5	36,9	39,4
Viskozite (cSt)			
50°C'de	7	4	50
80°C'de	4	2	41
Kül miktarı (ağırlık %)	<0,02	<0,01	0,03
Kükürt miktarı (ağırlık %)	Eser miktarda	0,15-0,5	0,5-3
Azot miktarı (ağırlık %)	Eser miktarda	0	0,3
Akma noktası (°C)	-33	-15	-18
Türbin emisyonları (g/MJ)			
NO <sub>x</sub>	<0,7	1,4	
SO <sub>x</sub>	0	0,28	

İkincil ürünler, birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Çizelge 4.8'de uygulanan ısıl süreçlere ait ikincil ürünler ve saflaştırma teknolojileri verilmiştir.



Çizelge 4.8 İkincil ürünler ve saflaştırma teknolojileri (Kar, 2008).

	İkincil ürün	Isıl süreç	Saflaştırma teknolojileri
Hidrokarbon yakıtlar	Benzin	Piroliz	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma
		Piroliz	Zeolit katalizörü kullanımı + arıtma
	Sıvılaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma	
Dizel	Metanol ile gazlaştırma	Piroliz	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma
		Piroliz	Zeolit katalizörü kullanımı + MOGD*
	Sıvılaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma	
Fuel-oil	Metanol ile gazlaştırma	Piroliz	Kararlı hale getirme
		Sıvılaştırma	Kararlı hale getirme
Oksijenli yakıtlar	Metanol	Gazlaştırma	Sentez
	Yakıt alkolü	Gazlaştırma	Sentez
	Güç	Piroliz	Türbin
Gazlaştırma		Motor, türbin veya rankine çevrimi	
Kimyasal maddeler	Yanma	Yanma	Rankine çevrimi
		Gazlaştırma	Dönüşüm
	Amonyak	Gazlaştırma	Sentez
	Özel kimyasallar	Piroliz	Özütleme veya dönüşüm
		Sıvılaştırma	Özütleme veya dönüşüm

\* Mobil olefins to gasoline and distillate

Birçok piroliz sıvısını oluşturan bileşenlerin yapısında bulunan oksijen; hidrokarbon yakıtlarının ve biyokütle yakıtlarının, özelliklerinin ve davranışlarının farklı olmasının başlıca sebebidir (Işıklıdağ, 2007). Biyokütle pirolizinden elde edilen pirolitik sıvının; yakıt uygulamalarında, petrol yakıtı kalitesine benzer yakıt haline

dönüştürülmesi için çeşitli katalitik yöntemlere tabi tutularak çeşitli yakıtsal özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir (Kar, 2008).

#### **4.3.4.2 Pirolizi etkileyen faktörler**

Piroliz sıcaklığı, uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen en önemli parametredir. Katı, sıvı ve gaz miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimlerinde de farklılıklar meydana gelmektedir (Demiral, 2004). Piroliz sıcaklığı ve reaktör sıcaklığı farklı kavramlar olup seçilen reaktör tipine bağlı olarak ısı aktarımını sağlayacak sıcaklık farkı dikkate alınmalıdır (Akgün vd., 2004). Literatürde farklı biyokütle örneklerinin pirolizine sıcaklığın etkisini incelemek üzere yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda elde edilen veriler, sıcaklık artışının katı ürün verimini azalttığını, gaz ürün verimini ise arttırdığını göstermiştir. Sıvı ürün verimi ise belli bir sıcaklığa kadar artmış, daha sonra ise meydana gelen ikincil tepkimeler sonucu gaz ürün veriminin artması ile azalma göstermiştir. Maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği sıcaklık biyokütlenin yapısına bağlı olmakla birlikte pek çok biyokütle örneği için farklılık göstermektedir (Işıkdag, 2007). Genellikle lignoselülozik yapılar için maksimum sıvı ürün verimine ulaşılan sıcaklık 500-550°C civarındadır (Akgün vd., 2004). Yüksek piroliz sıcaklıkları, katranın yapısındaki ısıl parçalanmalar ile, sıvı ürün veriminin azalmasına gaz ürün veriminin ise artmasına neden olmaktadır. Piroliz işleminde sıcaklığın artması sonucu gaz ürün verimindeki artışı, reaktörün içindeki piroliz buharlarının ikincil reaksiyonları ile açıklamak mümkündür. Sıcaklığın artması ile biyokütlerde daha büyük birincil bozunmalar oluşmakta bu da katı ürün veriminde azalmaya neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda katı üründe oluşan bu ikincil bozunmalar, sıcaklığın artmasına paralel olarak, gaz ürün veriminin artmasına da katkıda bulunmaktadır (Işıkdag, 2007).

Isıtma hızı; biyokütle, pirolizinde, piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli değişkenlerden biridir. Ancak ısıtma hızının tek başına piroliz ürünleri üzerindeki etkisi oldukça azdır. Bu nedenle ısıtma hızı değerlendirilirken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır

(Şimşek, 2006). Buna göre yüksek ısıtma hızlarında, kısa ve orta alıkonma zamanlarında ve yüksek sıcaklıklarda maksimum gaz ürün verimi elde edilirken, düşük sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün verimi elde edilir. Düşük ısıtma hızlarında, uzun alıkonma zamanlarında, düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürün verimi birbirine yakın ve gaz ürün verimi ise düşük olurken, yüksek sıcaklıklarda ise, gaz ürün verimi katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır (Kar, 2008).

Piroliz ortamı; biyokütlenin pirolizi normal (statik), sürükleyici gaz ( $N_2$ , He, Ar, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir. Farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir (Şimşek, 2006).

Sürükleyici gazın görevi, piroliz sırasında biyokütlenin bulunduğu reaktör içindeki buharların sürüklenmesini ve normal piroliz ortamına göre çok daha hızlı bir şekilde reaksiyon ortamını terketmesini sağlamaktır. Yoğunlaşmayı sağlamak için etkili bir soğutma gerekmekte ve bu amaçla kuru buz kullanılması uygun olmaktadır (Demiral, 2004). Kullanılacak olan sürükleyici gazın cinsi ve akış hızı dikkat edilmesi gereken hususlardandır (Akgün vd., 2004). Sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün veriminin, statik piroliz ortamına göre arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır (Şimşek, 2006). İkincil tepkimelerin oluşumu ya katı yüzeyinde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde ya da ortamdan hızla uzaklaştırılamayan buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır (Önal, 2007).

Su buharının, piroliz ortamına olumlu etkisi olduğu, bunun mikro yapıya sızan buharın uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak hidrojen bağlarının kırılması sonucu polimerleşmeyi önlediği ve sıvı ürün verimini de arttırdığı belirlenmiştir. Su buharının etkisi, verim artışının yanı sıra ürün dağılımını polar yapıdan, alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya doğru kaydırmaktadır. Bu değişimde kırılma mekanizmasının önemli rol oynaması nedeniyle ürünlerin dağılımının küçük moleküllere doğru kayması, süreçleme ve hidrojen tüketimi açısından olumlu gelişmeler olarak görülmüştür. Ayrıca su buharının enjeksiyonu ile sıvı ürün dağılımındaki asfalten oranı düşerken, nötral aromatik oranı artmaktadır (Önal, 2007).

Hidrojen ortamında yapılan piroliz işleminde hidrojen, birincil ürünler ve bozulan organik madde ile arta kalan katı üründen daha hızlı reaksiyona girer. Hidrojen ortamında yapılan pirolizle, piroliz esnasında oluşan serbest radikallerin yeniden polimerize olması engellenmiş olur (Kar, 2008).

Parçacık boyutu; parçacık boyutunun artması ile numune bünyesinde oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifade ile kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle uçucular yüzeyle daha fazla temas etmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimleri sonucu koklaşma tepkimelerine girmesiyle oluşan geri polimerizasyon tepkimeleri veya sıcak katı yüzeylerde meydana gelen çeşitli parçalanma tepkimeleridir. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir. Ayrıca, piroliz ortamında sürükleyici gaz kullanarak kütle iletimi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür. Birincil piroliz buharlarının ikincil reaksiyonlara maruz kalmasını minimize etmek için, birçok reaktör konfigürasyonunda kullanılan parçacık boyutu belli aralıklarda sınırlandırılır. İkincil reaksiyonlar sonucunda, parçacık yüzeyinde katı (char) oluşur ki bu ikincil reaksiyonları katalizler ve düşük verimle sıvı ürün elde edilmesine neden olur (Kar, 2008; Şimşek, 2006; Önal, 2007).

Basınç uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile sıvı ürün miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç, parçalanma reaksiyonlarını artırır ve hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olur. Yüksek basınçta gerçekleşen piroliz işlemlerinde katı ürün verimi; düşük basınçlarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır (Şimşek, 2006). Vakum ortamında gerçekleştirilen piroliz işleminde, oluşan uçucuların gaz faza ulaşmaları ile koklaşma ve ikincil reaksiyonlara girme şansları azalacaktır (Kar, 2008).

Biyokütlenin katalitik pirolizi ile ilgili çalışmalara bakıldığında, katalizörün sıvı ürün verimini ve dağılımını doğrudan etkilediği görülmektedir. Piroliz işlemlerinde, nikel, dolomit ve alkali, toprak alkali ve geçiş metali tuzları katalizör olarak

kullanılabilmektedir. En yaygın olarak kullanılan katalizörler, alkali metal karbonatları ve boraktır. Bazı çalışmalarda Na, Li ve K karbonatların sıvı ürüne göre, daha çok gaz ürün verimini ve piroliz dönüşümünü arttırdığı, sıvı ürün verimini ise  $TiO_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnO$  ve  $Fe_2O_3$  gibi katalizörlerin arttırdığı belirlenmiştir (Işıkdağ, 2007).

Alıkonma zamanı; piroliz ürün verimlerini etkileyen ikincil reaksiyonlar üzerinde etkisi olan önemli parametrelerden biridir (Kar, 2008). Çok kısa alıkonma sürelerinde gerçekleşen flash pirolizde sıvı ürün eldesi de artmaktadır (Akgün vd., 2004). Daha uzun alıkonma zamanı şartlarında yapılan piroliz sonucunda, birincil ürünlerin ikincil parçalanmaya uğraması neticesinde oluşan sıvı ürünün hem verimi hem de kalitesi düşük olurken, daha kısa alıkonma zamanları ise; daha az homojen sıvı ürün oluşumuna neden olan ligninin makromolekülleri arasındaki etkileşim ve rastgele bağ kırılması nedeniyle ligninin tamamlanmayan depolimerizasyonu ile sonuçlanır (Kar, 2008).

Reaktör tipi; kullanılan reaktör tipine bağlı olarak elde edilen ürünlerin bileşimi ve ürün verimleri de değişmektedir. Örneğin, düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa alıkonma süresinde, akışkan yatak reaktörler kullanılarak yüksek sıvı ürün verimi elde etmek mümkündür. Ticari olarak genellikle sabit yatak ve akışkan yatak reaktörler kullanılmaktadır. Sonuç olarak, reaktör konfigürasyonu, oluşan sıvı ürünlerin alıkonma zamanını kısaltacak şekilde yüksek ısıtma hızına sahip olmalıdır.

Isı aktarımı; reaktörde ısı bozunmanın yüksek performansta sağlanabilmesi için “reaktöre ısı aktarımı” ve “reaktörden biyokütleyle ısı aktarımı” birlikte ele alınması gerekmektedir. Dolayısıyla iki baskın etki vardır, konvektif ve kondüktif ısı aktarımı, bunların etkin olabilmesi için seçilecek reaktör modeli oldukça önemlidir.

Biyokütlenin nem içeriği; doğal olarak kuru olmadığı sürece tüm biyokütle örnekleri piroliz işlemine tabi tutulmadan önce en az %10 nem içerecek şekilde kurutma işlemine tabi tutulmalıdırlar. Nem yüzdesi oldukça düşük biyokütle örnekleri ile çalışılmasına rağmen sıvı ürünün belli bir yüzdesini sulu faz oluşturmaktadır. Bu faz, reaksiyon sonucu meydana gelen suyun yanı sıra suya renk veren (kızılımsı-sarımsı) değişik asitleri de bünyesinde bulundurmaktadır. Sulu fraksiyonun, sıvı ürün içerisinde

yer alması; kararlılık, viskozite, pH, korozif etki gibi özelliklerde de değişime neden olmaktadır (Akgün vd., 2004).

## 5. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde yenilenebilir enerji kaynağı olan çeşitli biyokütle kaynaklarının pirolizi ile ilgili çalışmalardan örnekler verilmiştir.

Demiral (2004) tarafından yapılan çalışmada piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimine etkisini incelemek amacıyla  $0,425 < D_p < 0,600$  mm parçacık boyutundaki zeytin ve fındık küspesi örneklerine  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ve  $50^\circ\text{C}/\text{dk}$  olmak üzere iki farklı ısıtma hızında  $350, 400, 450, 500$  ve  $550^\circ\text{C}$  piroliz sıcaklıklarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Zeytin küspesi ile  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ve  $50^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızında yapılan deneylerde sırasıyla %34,44 ve %31,77 ile en yüksek katran verimine  $500^\circ\text{C}$  piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Fındık küspesi ile  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ile yapılan deneylerde ise en yüksek katran verimi %33,19,  $50^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında yapılan deneyler sonucunda %30,16 ile  $500^\circ\text{C}$  piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Her iki örnek için de en yüksek katran verimi düşük ısıtma hızında elde edilmiştir. Ayrıca piroliz sıcaklığının artması ile birlikte katı ürün veriminde azalma ve gaz ürün veriminde bir artış gözlenmiştir.  $50, 100, 150$  ve  $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'lık azot akış hızlarında her iki ısıtma hızı için yapılan piroliz deneyleri sonucunda  $150 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'lık sürükleyici gaz akış hızında katran veriminde belirgin bir artış gözlenmiştir.

Şimşek (2006) tarafından yapılan çalışmalarda piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla enginar bitki saplarının normal ortamda  $300, 350, 400, 450, 500, 550$  ve  $600^\circ\text{C}$  piroliz sıcaklıklarında  $10, 30, 50$  ve  $75^\circ\text{C}/\text{dk}$  olmak üzere dört farklı hızında piroliz deneyleri gerçekleştirmiştir. Çalışmalar sonucunda dört farklı ısıtma hızı için de en yüksek katran verimine  $500^\circ\text{C}$ 'de ulaşıldığı görülmüştür. Optimum ısıtma hızı  $50^\circ\text{C}/\text{dk}$  olarak belirlenmiştir.  $100, 150, 200, 250$  ve  $300 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'lık sürükleyici gaz akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda sürükleyici gazın katran verimini arttırdığı görülmüştür.

Çağlar (2004) tarafından gerçekleştirilen çay atığı biyokütlesinin çeşitli katalizörler kullanılarak  $700^\circ\text{C}$ 'de yapılan piroliz deneyleri sonucunda katalizör ve katalizör miktarının sıvı ürün verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve  $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$  ve

ZnCl<sub>2</sub> katalizör olarak kullanılmıştır. 0,10 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm veriminin %26,1'den %30,2'ye çıktığı gözlenmiş, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katkısının miktarı %10'dan %70'e çıkartıldığında ise sıvı ürün veriminin %30,2'den %27,3'e düştüğü görülmüştür. 0,50 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi %26,1 den %26,2'ye çıktığı belirlenmiş, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katkısının miktarı %10'dan %70'e çıkartıldığında sıvı ürün veriminin %25,9'dan %25,1'e düştüğü gözlenmiştir. 0,10 g ZnCl<sub>2</sub> katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm veriminin %26,1'den %26,4'e çıktığı görülmüş ve en yüksek sıvı ürün verimine 700°C sıcaklıkta 0,10 g ve 0,30 g miktarlarında verilen ZnCl<sub>2</sub> katkılarında %26,4 ve %26,0 olarak bulunmuştur.

Angın ve Şensöz (2006) tarafından alternatif enerji kaynağı olarak seçilen aspir (*Charthamus tinctorius* L.) tohumu pres küspesinin piroliz ürün verimleri üzerine sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) akış hızlarının etkileri araştırılmıştır. 500°C piroliz sıcaklığı, 50°C/dk ısıtma hızı ve 50, 100, 150 ve 200 cm<sup>3</sup>/dk'lık sürükleyici gaz akış hızlarında gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda en yüksek katran verimine 100 cm<sup>3</sup>/dk'lık sürükleyici gaz akış hızında ulaşılmıştır. Azot akış hızındaki artışla birlikte katı ürün veriminde bir azalma görülürken, gaz ürün veriminde ise bir artış olduğu belirlenmiştir.

Çağlar (2007) tarafından üç biyokütle materyalinin (çay atığı, pamuk kozası kabuğu ve zeytin çekirdeği) 773 K, 923 K, 973 K ve 1023 K sıcaklıklarında katalizörsüz olarak sonra da farklı miktarlardaki K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> katalizörleri ile 973 K sıcaklıkta katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 773 K'den 1023 K'e arttırıldığında, katalizörsüz olarak gerçekleştirilen pirolizde sıvı ürün veriminin üç materyal için de azaldığı görülmüştür. 973 K sıcaklıkta 0,30 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0,50 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katkısı ile sıvı ürün veriminin üç materyal için de arttığı belirlenmiş ve en fazla artışın 0,30 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen zeytin çekirdeği pirolizinde elde edildiği belirlenmiştir. ZnCl<sub>2</sub> katkısı ile sıvı ürün veriminin zeytin çekirdeği ve pamuk kozası kabuğunda arttığı, çay atığında ise azaldığı görülmüştür.

Ertaş ve arkadaşlarının (2008) defne (*Laurus nobilis* L.) artıkları ile 10°C/dk ısıtma hızı, 1 Nl/saat azot akış hızında 350, 400, 450, 500, 550 ve 600°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda maksimum sıvı ürün verimine



500°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Piroliz sıcaklığındaki artışla birlikte katı ürün veriminin düştüğü belirlenmiştir.

Önal ve arkadaşları (2009) tarafından  $0,425 < D_p < 0,850$  mm parçacık boyutundaki tütün tarla atığının 500°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında; 50, 100, 200, 400 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) akış hızlarında pirolizi gerçekleştirilerek, piroliz sıcaklığı ve azot akış hızının piroliz ürünlerinin verimleri üzerine etkisi belirlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 550°C piroliz sıcaklığı ve 200 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında kütlece %32,63 olarak elde edilmiştir.

Yorgun ve arkadaşları (2001) tarafından ayçiçeği pres küspesi ile sabit yatak reaktörde gerçekleştirilen piroliz deneyleri ile piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelenmiş; en yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığı, 7°C/dk'lık ısıtma hızı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk'lık azot akış hızında ulaşılmıştır.

Onay ve arkadaşları (2004) tarafından gerçekleştirilen kolza tohumu pirolizinde piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve azot akış hızının etkisi incelenmiş; en yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığı, 30°C/dk'lık ısıtma hızı, 0,6-1,8 mm parçacık boyutu ve 100 cm<sup>3</sup>/dk'lık azot akış hızı altında gerçekleştirilen deneyler sonucu ulaşılmıştır.

Miao ve arkadaşları (2004) tarafından akışkan yatak reaktörde mikroalg hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler 500°C sıcaklıkta, 600°C/s ısıtma hızında, 0,4 m<sup>3</sup>/saat azot akış hızında ve 2-3 saniye buhar alıkonma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün verimleri *Chllorella protothecoides* ve *Microcystis aeruginosa* örnekleri için sırasıyla %18 ve %24 olarak belirlenmiştir.

Şensöz ve arkadaşları (2006) tarafından zeytin küspesinin sabit yatak pirolizi gerçekleştirilmiştir. 350 ve 550°C arasındaki piroliz sıcaklıklarında 10 ve 50°C/dk'lık ısıtma hızlarında çalışılmıştır. Bu çalışmada sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve azot akış hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Statik ortamda farklı piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda her iki ısıtma hızı için de en yüksek sıvı ürün verimine 550°C sıcaklıkta ulaşılmış ve 10°C/dk'lık ısıtma

hızında elde edilen sıvı ürün veriminin 50°C/dk'lık ısıtma hızında elde edilen sıvı ürün veriminden daha fazla olduğu görülmüştür. 50, 100, 150 ve 200 cm<sup>3</sup>/dk'lık azot akış hızında, 550°C piroliz sıcaklığı ve 10°C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimine 150 cm<sup>3</sup>/dk'lık azot akış hızında ulaşılmıştır.

Yanık ve arkadaşları (2007) tarafından üç farklı tarım atığı olan mısır koçanı, saman ve oreganum saplarının 500°C sıcaklıkta akışkan yatak reaktörde hızlı piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün veriminin oreganum sapları, mısır koçanı ve saman için sırasıyla kütlece %39, %41 ve %35 olduğu belirlenmiştir.

Natarjan ve arkadaşları (2009) tarafından pirinç kabukları ile sabit yatak reaktörde gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda 0,60-1,18 mm parçacık boyutuna sahip örneklerle yapılan deneyler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimi 500°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığındaki artışla birlikte katı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin ise arttığı belirlenmiştir. Isıtma hızının ürün verimleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 500°C piroliz sıcaklığında, 1,18-1,80 mm parçacık boyutundaki örneklerle birlikte 20, 40 ve 60°C/dk ısıtma hızlarında sabit yatak reaktörde gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda en yüksek sıvı ürün verimi 60°C/dk'lık ısıtma hızında elde edilmiştir. Isıtma hızındaki artış katı ürün veriminde azalmaya neden olurken gaz ürün veriminde artışa neden olmuştur.

Park ve arkadaşları (2010) tarafından talaş ve kömür pirolizi farklı piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş ve piroliz ürün verimleri belirlenmiştir. 400, 500, 600, 700 ve 800°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda talaş ve kömür örneği için en yüksek sıvı ürün verimine 500°C sıcaklıkta ulaşılmış ve sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ürün veriminde bir azalma gözlenmiştir. Talaş ve kömür örneklerinin ayrı ayrı gerçekleştirilen pirolizi sonucunda sıcaklık artışıyla birlikte gaz ürün verimlerinde bir artış gözlemlenirken katı ürün verimlerinde azalma gözlenmiştir.

Seo ve arkadaşları (2010) termogravimetrik analiz yöntemini kullanarak talaş pirolizini izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirmişlerdir. Her bir örnek 10

dakikada 110°C sıcaklığa getirilmiş ve 30 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutulduktan sonra 5, 10, 20 ve 30°C/dk'lık ısıtma hızları ile 900°C sıcaklığa kadar ısıtılmışlardır. En yüksek sıvı ürün verimine 20°C/dk'lık ısıtma hızında ulaşılmış ve ısıtma hızının artışıyla birlikte katı ürün veriminde bir azalma görülmüştür. En düşük gaz ürün verimine 20°C/dk'lık ısıtma hızında ulaşılrken en yüksek gaz ürün verimi 30°C/dk'lık ısıtma hızında elde edilmiştir.

Polsongkram ve Kuznetsov (2010) tarafından üç farklı lignoselülozik biyokütle örneğinin sabit yatak pirolizi gerçekleştirilmiş ve piroliz ürün verimleri belirlenmiştir. Her üç örnek için de piroliz sıcaklığının 250°C'den 600°C'ye çıkmasıyla birlikte katı ürün veriminde bir azalma görülmüştür. Piroliz sıcaklığının 400-450°C sıcaklık aralığına artmasıyla birlikte sıvı ürün veriminde her üç örnek için de bir artış söz konusuken sıcaklıktaki artış sıvı ürün veriminin azalmasına neden olmuştur. Gaz ürün verimi ise her üç biyokütle örneği için sıcaklığın artmasıyla birlikte artmıştır.

Duman ve arkadaşları (2011) tarafından vişne çekirdeği ve vişne çekirdeği kabuklarının sabit yatak ve akışkan yatak reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında yavaş ve hızlı pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Hızlı pirolizde maksimum sıvı ürün verimi her iki örnek için de yaklaşık %44'lük bir değer ile 500°C sıcaklıkta elde edilirken, yavaş pirolizde ise vişne çekirdeği ve vişne çekirdeği kabuğu için en yüksek sıvı ürün verimi 500°C sıcaklıkta sırasıyla %21 ve %15 sıvı ürün verimleri ile elde edilmiştir.

Bennadji ve arkadaşları (2011) tarafından poplar odun örneği üzerinde üç farklı sıcaklıkta akışkan yatak reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın katı ürün verimi üzerindeki etkisi belirlenmiştir. 318, 400 ve 440°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen katı ürün verimleri sırasıyla %42,46, %24,26 ve %21,22 değerlerinde olmuştur; piroliz sıcaklığındaki artışın katı ürün veriminde azalmaya neden olduğu görülmüştür.

Mante ve arkadaşları (2011) tarafından gübre ve çam ağacı örneklerinin eşit miktarda akışkan yatak reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiş ve sıcaklık, besleme hızı ve gaz akış hızının katı ve sıvı ürün verimleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneyler 400-550°C piroliz sıcaklık aralığı, 12-24 L/dk azot akış hızı ve 16-480 g/saat besleme hızında gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi %51,1 ile 475°C sıcaklık, 480

g/saat besleme hızı ve 12 L/dk'lık gaz akış hızında elde edilmiştir. En düşük katı ürün verimine ise %22,6 ile 550°C piroliz sıcaklığı, 320 g/saat besleme hızı ve 12 L/dk'lık azot akışında ulaşıldığı belirlenmiştir.

Hu ve arkadaşları (2012) tarafından *Chlorella vulgaris* ile farklı mikrodalga gücü seviyesi, katalizör, aktif karbon ve katı kalıntısı ile piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum koşulları belirlemek üzere farklı piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı değerleri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar mikrodalga güç seviyesindeki artışın piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının da artmasını sağladığını göstermiştir. Maksimum biyo-yağ (% 35,83) ve gaz ürün (% 52,37) verimlerine sırasıyla 1500 W ve 2250 W mikrodalga güçlerinde ulaşılmıştır.

Fahmi ve arkadaşları (2008) dört referans yakıt ve üç adet düşük lignin içeriğine sahip *Lolium Festuca* çimleri ile piroliz katranı elde etmek üzere çalışmalar yapmışlardır. Piroliz katranı, kalitesi ve kararlılığının belirlenebilmesi için bazı analizlere tabi tutulmuştur. Ayrıca iki adet yıkanmış örnek de yıkama işleminin piroliz katranının kalitesi üzerindeki etkisini araştırmak üzere piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Char, gaz ve organik ürün verimleri açısından mineral madde içeriğinin lignin içeriğine göre daha baskın bir etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte lignin türevi bileşiklere rağmen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin de piroliz katranının yapısında bulunduğu GPC ve sıvı-GC/MS yöntemleri ile belirlenmiştir. Lignin içeriğinin harcanmasındaki artışla artan metaller, su içeriğini azaltırken hafif organik içeriğinin verimini yükseltmekte olduğu belirlenmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen katran ile yaşlandırılmış katran arasında bileşenlerin derişimleri arasında bir fark olduğu ve bunun nedeninin de katranın yaşlanması süresince çok sayıda reaksiyonun gerçekleşmesi olabileceği belirlenmiştir.

Liaw ve arkadaşları (2012) sıcaklığın Douglas köknar odunu pirolizinden elde edilen biyo-yağ bileşimini ve ürün verimlerini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Denemeler reaktör cidar sıcaklığının 200 ve 600°C arasında olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Reaktör cidarı ile biyokütle parçacığı arasındaki düşük ısı transfer katsayısına rağmen, katı kalıntı sıcaklığı, reaktör cidar sıcaklığından daha düşük olarak elde edilmiştir (117 ve 420°C arasında). Elde edilen biyo-yağ veriminin (maksimum

verim: kütlece %59) daha önce akışkan yatak reaktörlerde elde edilen biyo-yağ verimleri (kütlece %60'dan fazla) ile uyumlu olduğu görülmüştür. Maksimum biyo-yağ verimi 500°C reaktör cidar sıcaklığında elde edilmiştir (biyokütle kalıntısı 328°C'ye kadar ısıtılmıştır). Bu sıcaklıkta maksimum verimle elde edilen birincil bozunma ürünleri gözlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte ikincil termokimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilen ürün verimlerinde artış olduğu belirlenmiştir.

Imam ve Capareda (2012) tarafından switchgrass örneğinden 400, 500 ve 600°C sıcaklık değerlerinde piroliz yoluyla biyo-yağ, gaz ve biyo-char elde edilmiş ve ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının 400°C'den 600°C'ye artmasıyla birlikte biyo-yağ veriminin %22'den %37'ye, gaz ürün veriminin %8'den %26'ya yükseldiği ve biyo-char veriminin de %48'den %25'e düştüğü görülmüştür. Biyo-yağın ısı değeri, yoğunluk ve viskozite değerleri sırasıyla 36,3 MJ/kg, 920 kg/m<sup>3</sup> ve 10cSt olarak bulunmuştur. GC-MS çalışmaları sonucunda biyo-yağın %37 oranında oksijenli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Gaz ürün bileşimindeki CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> içeriğinin piroliz sıcaklığındaki artışla birlikte arttığı ve H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> içeriğinin ise azaldığı görülmüştür.

Açıkalın ve arkadaşları (2012) fıstık kabuğu ile sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, reaksiyon süresi ve sürükleyici gaz akış hızı değerleri sırasıyla 350-650°C, 10-50 dakika ve 50-450 ml/dk olup, bu parametrelerin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile piroliz sıcaklığının ürün verimleri üzerindeki en etkili parametre olduğu belirlenmiştir. Sıvı ürün FTIR, GC-MS ve MALDI-TOF-MS/LD-MS ile karakterize edilirken, katı ürünün yapısı FTIR, SEM ve BET yüzey alan analizleri ile aydınlatılmaya çalışılmış ve ısı değeri belirlenmiştir. Sıvı ürünün yapısında bulunan 18 adet bileşik belirlenmiş, yüksek oranda oksijenli yapıya sahip olduğu bulunmuş ve ısı değerinin 4645 kcal/kg olduğu hesaplanmıştır.

Cordella ve arkadaşları tarafından (2012) üç farklı biyokütle örneğinin (mısır sapı, kavak ve switchgrass) yavaş pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneysel yöntemler geliştirilerek elde edilen ürünlerin kimyasal içeriğini ortaya koymak amacıyla bu yöntemler uygulanmıştır. Analiz edilen biyo-yağ örneklerinde çok sayıda zehirli bileşik

içeriğine rastlanmış olup fenoller, furanlar ve polisiklik aromatik hidrokarbonları içerdiği belirlenmiştir. Biyo-yağın zehirli ve kanserojenik olup olmadığını belirlemek üzere bir takım analizler gerçekleştirilmiş ve akut zehirli, ekotoksik, kronik toksik ve kanserojen özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Biyo-yağ içerisinde bulunan her bir bileşenin bu zararlı etkilere ne şekilde etki ettiği kantitatif olarak belirlenmiş ve tüm biyo-yağlar için bir yaklaşımda bulunulmuştur.

Lin ve Kuo tarafından (2012) küspe ve talaş örneklerinin farklı ısıtma hızlarında yavaş pirolizi gerçekleştirilmiş ve tarım atıklarının piroliz mekanizmaları anlaşılmaya çalışılmıştır. 200-600°C sıcaklık aralığında çalışılmış ve sıcaklığın artmasıyla birlikte sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiş, 400°C sıcaklıkta maksimum sıvı ürün verimi elde edilmiş ve bu sıcaklıktan sonra sıvı ürün veriminde bir azalma gözlenirken katı ürün veriminin sıcaklık artışıyla azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. 80-100 W aralığında bulunan dört farklı ısıtma hızı için küspe örneğinde biyo-sıvı ürün veriminin ağırlıkça %44,5'den %46,5 değerine arttığı; talaş örneğinde ise biyo-sıvı ürün veriminin ağırlıkça %41'den %42,75 değerine ulaştığı görülmüştür. Demir katalizörü ağırlıkça %0,10, 25, 40 ve 50 değerlerinde denenmiş ve küspe örnekleri ile yapılan piroliz deneyleri sonucunda biyo-sıvı verimi %50 demir katalizörü varlığında %56,25 olarak belirlenirken, talaş örnekleri için %40 demir katalizörü varlığında biyo-sıvı verimi %52,50 olarak hesaplanmıştır.

## 6. GÜRGEN (*Carpinus betulus* L.)

Bu bölümde çalışmada biyokütle kaynağı olarak seçilen gürgen hakkında genel bilgi verilmiştir.

### 6.1 Gürgen Bitkisi ve Botanik Özellikleri

Türkiye’de genel ormanlık alanın %40’ını geniş yapraklı ormanlar oluşturmaktadır. Ülkemizde servet (odun hacmi) olarak da %32 geniş yapraklı ağaç serveti bulunmaktadır (Orman Varlığımız, 2006).

Gürgen geniş yapraklı bir ağaç türüdür ve Betulaceae familyası altında ve *Carpinus* cinsi içinde yer alır. *Carpinus* cinsinin halen Avrupa, Asya ve Kuzey Amerika’da doğal olarak yetişen 26 kadar türü bulunmaktadır. Gürgenler, kışın yaprağını döken ağaç veya boylu çalılardır. Yaprak kenarları keskin, çift sıralı dişlidir. Meyveleri yandan hafif basık, sivri uçlu, üzeri boyuna oluklu ve kaburgalı, sert kabuklu küçük bir nustur (Özkazanç, 1998). Ülkemizde 7170 hektar kuru, 1031 hektar da baltalık gürgen ormanı bulunmaktadır. Ormanlarımızda *Carpinus betulus* L. ve *Carpinus orientalis* Mill. olmak üzere iki gürgen türü mevcuttur. (http 9). Çizelge 6.1’de adi gürgene (yaygın gürgen) ait taksonomik hiyerarşi gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 Adi gürgene ait taksonomik hiyerarşi (http 10)

Alem	<i>Plantae</i>
Alt alem	<i>Tracheobionta</i>
Grup	<i>Magnoliopsida</i>
Sınıf	<i>Magnoliopsida</i>
Alt sınıf	<i>Hamamelidae</i>
Takım	<i>Fagales</i>
Aile	<i>Betulaceae</i>
Cins	<i>Carpinus</i>
Tür	<i>Carpinus betulus</i> L.

Çizelge 6.2’de adi gürgene ait genel bazı fiziksel ve mekanik özellikler belirtilmiştir.

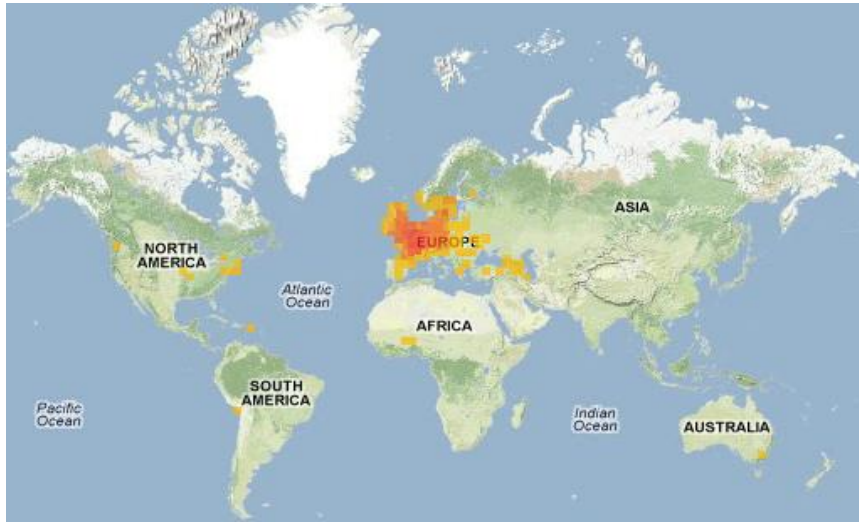
Çizelge 6.2 Adi gürgene ait bazı fiziksel ve mekanik özellikler (http 11)

<b>Fiziksel özellikler</b>	
Tam kuru yoğunluk	0,79 g/cm <sup>3</sup>
Hava kurusu yoğunluk	0,83 g/cm <sup>3</sup>
Radyal daralma	%6,8
Teğet daralma	%11,5
Hacim daralma	%18,8
<b>Mekanik özellikler</b>	
Basınç direnci	82 N/mm <sup>2</sup>
Eğilme direnci	160 N/mm <sup>2</sup>
Elastikiyet modülü	16200 N/mm <sup>2</sup>
Çekme direnci	135 N/mm <sup>2</sup>
Makaslama direnci	8 N/mm <sup>2</sup>
Dinamik eğilme	0,8 kN/cm
Brinel sertlik liflere paralel	89 N/mm <sup>2</sup>
Brinel sertlik liflere dik	75 N/mm <sup>2</sup>
<b>Isıl özellikler</b>	<b>Nemsiz tabana göre üst ısıl değer (cal/g)</b>
Gövde odunu	4578
Dal odunu	4605
Gövde kabuğu	4424
Dal kabuğu	4446
<b>Isıl özellikler</b>	<b>Nemsiz tabana göre alt ısıl değer (cal/g)</b>
Gövde odunu	4262
Dal odunu	4290
Gövde kabuğu	4108
Dal kabuğu	4131

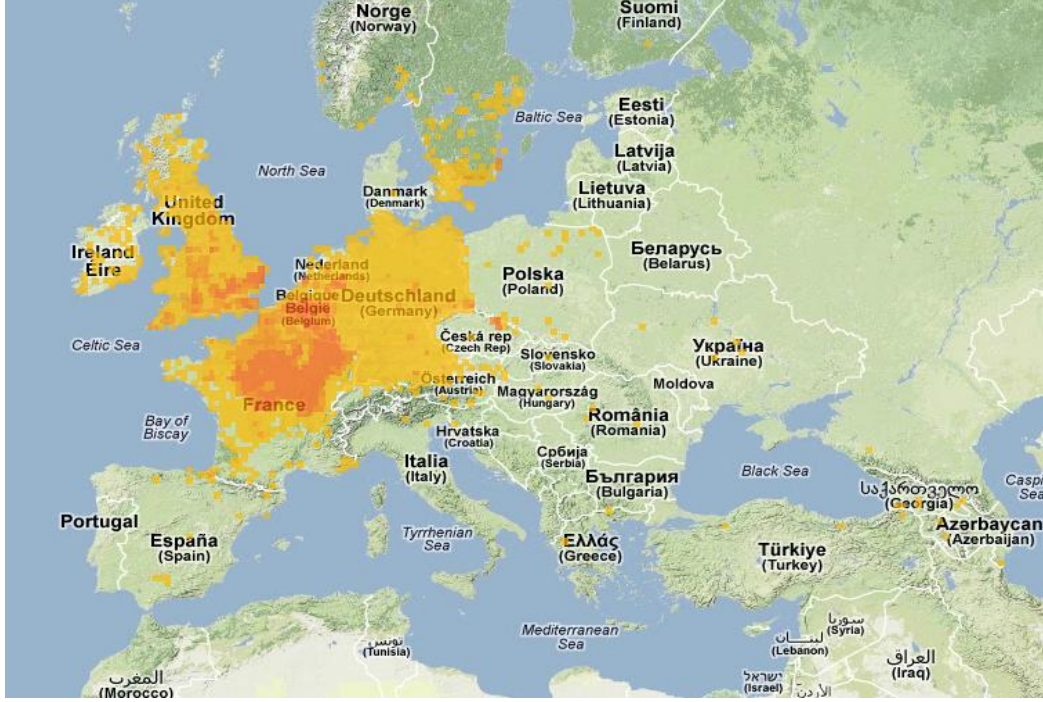


## 6.2 Gürgenin Dünyadaki ve Türkiye'deki Dağılımı

Gölgeye dayanıklı olan gürgen nemli yerlerde yetişmektedir. Türkiye'de tüm Avrupa-Sibirya flora alanı olan Karadeniz Bölgesinde bulunur. Bunun dışında Amanos dağlarında da yerel olarak yayılır. Türkiye'de en dolgun ve düzgün gövdeli gürgen meşcerelerine Trakya kesiminde Demirköy yörelerinde rastlanmaktadır. Gürgenin genel coğrafik yayılışı tüm Avrupa, Türkiye, Kafkasya, İran sınırında genellikle kayın, kestane, meşe ve kızılâğaçlarla karışık ormanlar kurar, bazen saf meşcerelerine rastlanır (Aydemir, 2007). Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de adi gürgenin Dünya'da ve Avrupa'daki dağılımları gösterilmiştir.

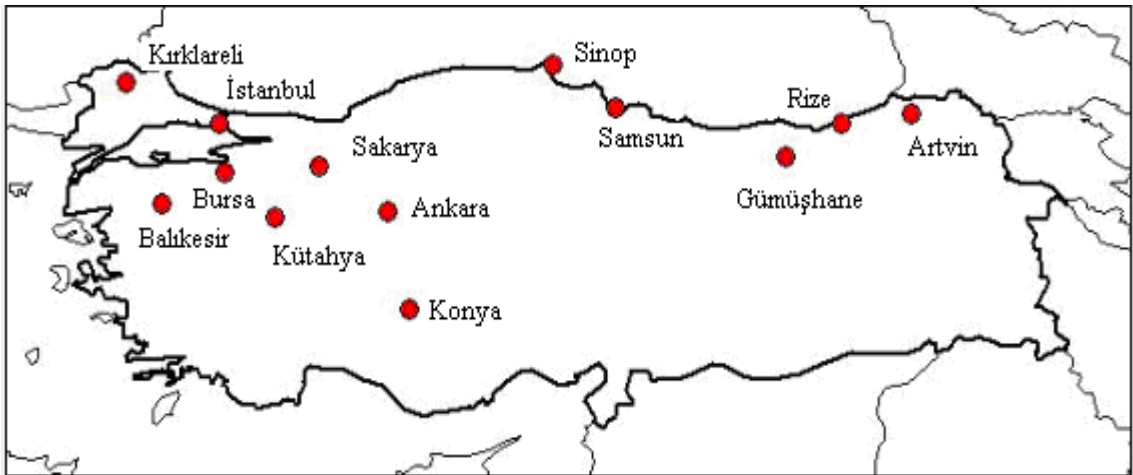


Şekil 6.1 Adi gürgenin Dünyadaki dağılımı (http 12)



Şekil 6.2 Adi gürgenin Avrupa'daki dağılımı (http 12)

Şekil 6.3'de de Türkiye'deki adi gürgene ait yayılış alanları belirtilmiştir.



Şekil 6.3 Türkiye'deki adi gürgen yayılış alanları (http 10)

### **6.3 Gürgenin Kullanım Alanları**

Mobilya, ev ve süs eşyaları, odun kömürü, alet sapları yapımında kullanılabilmesinin yanında infüzyon şeklinde kullanıldığında kan basıncını düzenler. Ayrıca yaraların tedavisinde de kullanılmaktadır. Yapraklarından elde edilen distile su, göz losyonları ve yapımında kullanılmaktadır (http 13, Aydemir, 2007).

## 7. ISIL ANALİZ

### 7.1 Termogravimetri ve Isıl Analiz Teknikleri

En yaygın kullanılan termal analiz yöntemlerinden biri olan termogravimetri (TG); maddeye bir sıcaklık programı uygulanması sırasında maddede meydana gelen kütle değişiminin, sıcaklık ya da zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesi esasına dayanır (Çılgı, 2004). Yapılan çalışmaya bağlı olarak termogravimetrik analiz üç değişik şekilde uygulanır.

1. Örneğin kütlelerinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği "izotermal termogravimetri",
2. Örneğin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütleleri sabit kalana kadar ısıtıldığı "quasi-izotermal termogravimetri",
3. Örneğin sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen doğrusal hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı "dinamik termogravimetri" (Dinamik termogravimetri genellikle TGA olarak adlandırılmaktadır) (Yılmaz, 2007).

Termal analiz teknikleri; kütle değişimini veren termogravimetri (TGA), entalpi değişiklik oranını veren diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA), boyut değişimini veren termo-mekanik analiz (TMA) ve termo-dilatometri, kayıp modülünü veren dinamik mekanik analiz (DMA) ve dielektrik termal analiz (DETA)'dir (Korkmaz, 2007).

Termal analiz çalışmaları, durgun yüzey atmosferinde ve basıncında sabit ısıtma hızında statik olarak yapılabilirken, sistem boyunca bir gaz akışıyla ve farklı ısıtma hızlarında yüzey atmosferi dinamik de olabilir. Farklı ısıtma hızlarıyla birlikte reaksiyon sıcaklığı artarken, reaksiyon sıcaklık aralığı azalır. Kabul edilebilir ısıtma hızı genelde 10°C/dk'dır. Yüzey atmosfer şartları önceden seçilebilir veya arzu edildiği gibi değiştirilebilir (Korkmaz, 2007).

### 7.1.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), kütle değişimine dahil olan herhangi bir reaksiyonun ölçülebilmesi olarak tanımlanabilir. Termogravimetrik analizde, izotermal çalışmalar için ağırlık zamanın bir fonksiyonu olarak çizilirken, sabit ısıtma hızındaki deneylerde ise ağırlık sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir (Korkmaz, 2007).

### 7.1.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

DTA, faz diyagramlarını oluşturmak için kullanılan, sabit hızda ısıtılan bir sistemde, zamana (t) karşı sıcaklığa (T) göre çizilen bir ısıtma eğrisidir. Bu eğriye diferansiyel termogravimetri eğrisi denir. Bu yöntem ağırlık değişim miktarlarını ölçtüğünden, eğrinin altında kalan alan (A), gerçekleşen toplam ağırlık değişimini göstermektedir.

$$A = \frac{M \cdot (\Delta H)}{g \cdot k} \int_a^c \Delta T dt \quad (7.1)$$

M: örnek miktarı

$\Delta H$ : reaksiyon entalpisi

g: alet geometrisine bağlı bir sabit

k: örneğin ısı iletkenliği

$\Delta T$ : sıcaklık farkı

a: diferansiyel eğrinin üst sıcaklık limiti

c: diferansiyel eğrinin alt sıcaklık limiti

olarak ifade edilmektedir (Doğan, 2006).

DTA'da iki hücre kullanılır. Biri referans materyal örneğini içerirken, diğeri artan/azalan sıcaklık programına karşı inert davranışı incelenecek örneği içerir. Referans materyal ve örnek arasındaki sıcaklık farkı ( $\Delta T$ ) zaman veya sıcaklığa karşı çizilir. Geleneksel olarak endotermik pikler aşağı doğru, ekzotermik pikler yukarı doğru çizilir (Korkmaz, 2007).

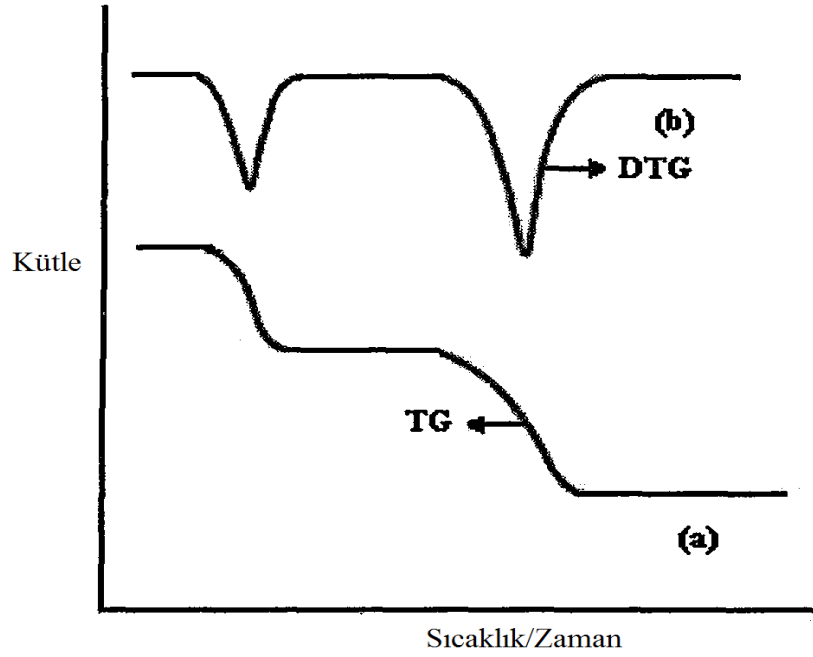
### 7.1.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, test edilecek madde ile referans arasındaki sıcaklık farkını sıfır yapmak için gerekli enerjinin zaman ya da sıcaklığa karşı kaydedilmesidir. Bu yöntem entalpi değişimleri hesaplanmasında kullanılır (Yılmaz, 2007). Pratik olarak, entalpi ve spesifik ısı değişikliklerinin dahil olduğu tüm fiziksel ve kimyasal prosesler ve yoğun faz sistemlerinde DSC uygulanabilir. DSC ölçümleri kantitatifdir. Entalpi değişimi genellikle reaksiyon ekseninin bir lineer fonksiyonudur. Bir DSC ölçümü entalpi değişim oranını verir. DSC ile DTA hemen hemen birbirlerinin yerine geçebilir. DSC tekniği, sıcaklık sensörleri arasındaki sıcaklık farkını ölçer. DTA'da ise referans materyal aynı programlı sıcaklık değişimine maruzdur (Korkmaz, 2007).

## 7.2 TG ve DTG Verilerinin Yorumlanması

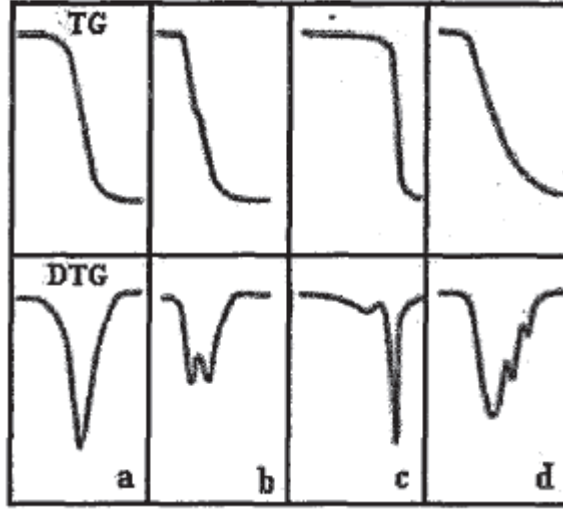
TG diyagramının birinci türevinin alınması ile DTG diyagramı elde edilir. DTG diyagramında gözlenen pik dönüm noktası ve alanından yararlanılarak tepkime başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile toplam kütle kaybı miktarı bilgilerini elde etmek mümkündür. Bu nedenle TG ve DTG diyagramlarının değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Şekil 7.1'de eş zamanlı TG ve DTG diyagramları görülmektedir. DTG diyagramındaki pikin maksimum noktası, kütle değişim hızının en büyük olduğu zamanı ve sıcaklığı göstermektedir.



Şekil 7.1 Eşzamanlı TG ve DTG diyagramı

Ardışık ve örtüşen reaksiyon varlığı ve karakterini açıklamada TG ve DTG diyagram farkını belirtmek için tipik örnek diyagramlar Şekil 7.2’de verilmiştir. Dört farklı örneğe ait TG diyagramları arasında okunabilen ciddi bir fark bulunmazken DTG diyagramları dört örneğin farklı tepkime türü ile değişime uğradığını açık olarak göstermektedir. Şekil 7.2a’daki TG ve DTG diyagramları seçilen örnekte tek bir reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 7.2b’deki DTG diyagramı ile seçilen örnekte iki farklı tepkimenin gerçekleştiği, tepkime sıcaklığının örtüştüğü, her iki tepkimede de aynı oranda ve hızda kütle değişiminin gerçekleştiği okunabilmektedir. Şekil 7.2c’deki DTG diyagramından seçilen örnekte tepkime sıcaklık aralıklarının örtüştüğü iki farklı olayının ise hızlı ve etkin kütle değişimine neden olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 7.2d’deki diyagramdan ise seçilen örnekte tepkime sıcaklıklarının örtüştüğü üç farklı olayın gerçekleştiği, birinci olayın etkin kütle kaybına neden olurken ikinci ve üçüncü olayların daha az kütle kaybına neden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.2 Farklı örneklere ait eşzamanlı TG ve DTG diyagramları (Çılgı, 2004)

### 7.3 TG/DTG Verilerinin Kinetik Analizi

Bozunma reaksiyonlarının kinetik analizi, çok sayıda reaksiyonun değişik zamanlarda ve sıcaklıklarda ortaya çıkması sebebiyle oldukça karmaşıktır. Bu sebeple farklı yaklaşımlara dayanan çok sayıda kinetik model geliştirilmiştir.

#### 7.3.1 Arrhenius kinetik modeli

Bu modelde bir reaksiyon için  $\ln k$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin bir doğru verdiği deneysel olarak bulunmuştur. Bu davranış, biri doğrunun başlangıç ordinatı, diğeri doğrunun eğimi olmak üzere, iki parametre verilmek suretiyle matematiksel olarak ifade edilir (Korkmaz, 2007). Arrhenius eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\frac{dW}{dt} = kW^n \quad (7.2)$$

$$k = A_r \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.3)$$



$$\frac{dW}{dt} = A_r \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) W^n \quad (7.4)$$

Birinci derece reaksiyon kinetiği  $n=1$  varsayıldığında ve eşitlik (7.4) yeniden düzenlendiğinde;

$$\left[ \left( \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = A_r \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.5)$$

bulunur. Eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında,

$$\log \left[ \left( \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = \log A_r - \frac{E}{2,303RT} \quad (7.6)$$

bulunur. Burada;

$k$ = Hız sabiti

$dw/dt$ = Ağırlık kayıp oranı

$E$ = Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

$T$ = Mutlak sıcaklık (K)

$R$ = İdeal gaz sabiti

$A_r$ = Arrhenius sabiti (1/dakika)

$W$ = Kütle (mg)

$n$ = Reaksiyon derecesi

Arrhenius tipi reaksiyon modeli, örneğin toplam ağırlık kaybı hızının sadece hız sabiti, kalan örneğin kütlesi ( $W$ ) ve sıcaklığa ( $T$ ) bağlı olduğunu kabul eder.

$\log[(dw/dt)/W]-(1/T)$  grafiğinin lineer kısmının eğimi  $[-E/2,303R]$ 'ye eşittir ve buradan görünür aktivasyon enerjisi ( $E$ ) hesaplanabilir.

$1/T=0$ 'da doğrunun kesim noktası ile verilen frekans faktörü  $A_r$  hesaplanabilir.

### 7.3.2 Coast-Redfern kinetik modeli

Bu modelde, Coats-Redfern (1964) tarafından farklı reaksiyon dereceleri varsayılarak, TG (DTG) bilgilerinin uygulanabildiği bir integral metot geliştirilmiştir. Bu yöntem ile farklı reaksiyon dereceleri denenerek en yüksek korelasyon katsayısına sahip dereceli reaksiyona ait kinetik parametreler belirlenebilmektedir.

Katı bir madde için bozunma reaksiyonu ele alındığında,



A katısının bozunma hızı

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (7.8)$$

olarak verilebilir. Bu eşitlikte

x: dönüşüm faktörü

t: zaman (dakika)

k: hız sabiti (1/saniye)

n: reaksiyon derecesidir.

$$x = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (7.9)$$

$W_0$  = numunenin reaksiyon öncesindeki ilk kütlesi (mg)

$W_t$  = numunenin t anındaki kütlesi (mg)

$W_f$  = numunenin analiz sonucu kalan kütlesi (mg)

Isıtma hızı  $q = \frac{dT}{dt}$  ve hız sabiti  $k = k_0 \exp(-\frac{E}{RT})$  olmak üzere  $\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n$  eşitliğinde

yerine yazılırsa,

$$\frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{q} (1-x)^n \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (7.10)$$

eşitliği elde edilir. Burada;

$k_0$ : frekans faktörü (1/saniye)

R: ideal gaz sabiti (kJ/mol K)

E: aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

T: mutlak sıcaklık (K)

Q: ısıtma hızı (°C/dk)

$\frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{q} (1-x)^n \exp(-\frac{E}{RT})$  eşitliğinin integrasyonunu alırsak,

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{(1-n)} = \frac{k_0}{q} \int \exp(-\frac{E}{RT}) dT \quad (7.11)$$

Bu eşitliğin sol tarafının tam olarak integrali yoktur. Ancak eşitliğin sağ tarafı asimptotik seriye açılır ve yüksek mertebeden değerler göz ardı edilirse;

$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \frac{k_0 R}{qE} (1-\frac{2RT}{E}) \exp(-\frac{E}{RT})$  eşitliği elde edilir.  $\frac{2RT}{E} \ll 1$  olduğu kabul

edildiğinde,

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \frac{k_0 R}{qE} \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (n \neq 1 \text{ için}) \quad (7.12)$$

şeklini alır. Burada  $\frac{k_0 R}{qE}$  ve ısıtma hızı belli bir değer için sabittir.  $n=1$  için aynı

kabuller ve  $\frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{q} (1-x)^n \exp(-\frac{E}{RT})$  eşitliği kullanılarak,

$$\frac{-\ln(1-x)}{T^2} = \frac{k_0 R}{qE} \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (n=1) \quad (7.13)$$

şeklinde elde edilir. Eğer aşağıdaki fonksiyonlar tanımlanırsa;

$$f(x) = \frac{1-(1-x)^{1-n}}{(1-n)} \quad (n \neq 1) \quad (7.14)$$

$$f(x)=-\ln(1-x) \quad (n=1) \quad (7.15)$$

Aşağıdaki gibi genel eşitlik elde edilir;

$$\ln \frac{f(x)}{T^2} = \ln \left( \frac{k_0 R}{qE} \right) \left( -\frac{E}{RT} \right) \quad (7.16)$$

Çeşitli n değerleri için  $\frac{1}{T}$  'ye karşılık  $\ln \frac{f(x)}{T^2}$  grafikleri çizilir ve bu grafikler içinde en büyük korelasyon katsayısına sahip doğrunun eğimi  $-E/R$ 'yi verir, kayma noktasının değeri ise  $\ln \left( \frac{k_0 R}{qE} \right)$  'ye eşittir.

### 7.3.3 Suzuki kinetik modeli

Suzuki metodu ile TG verilerinden elde edilen sıcaklık-dönüşüm grafiği, kinetik parametreleri elde etmek için kullanılır. %50 dönüşüme tekabül eden sıcaklık  $T_{1/2}$  ve %50 dönüşüm noktasında grafiğin eğimi olan  $\Delta T$  bu grafik yardımı ile belirlenir ve aşağıdaki fonksiyon yardımı ile tanımlanır (Şenol, 2006).

$$S = \frac{\Delta T}{T_{1/2}} = \frac{2}{\ln 2} \phi \left( \frac{E}{R T_{1/2}} \right) \quad (7.17)$$

$$\phi \left( \frac{E}{R T_{1/2}} \right) = 1 - [z e^z E_1(z)] \quad (7.18)$$

$$E_1(z) = \int_x^a \left[ \frac{\exp(-z)}{z} \right] dz \quad (7.19)$$

Burada;

$$z = \left( \frac{E}{R T_{1/2}} \right) \text{ dir.} \quad (7.20)$$

Aktivasyon enerjisini hesaplamak için sıcaklık-dönüşüm grafiğinden S değeri elde edilir

ve eşitlik  $S = \frac{\Delta T}{T_{1/2}} = \frac{2}{\ln 2} \phi \left( \frac{E}{R T_{1/2}} \right)$ 'te yerine yazılarak  $\phi$  hesaplanır ve Suzuki diyagramı

kullanılarak z değerinin tahmini yapılır. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak frekans faktörü ( $k_0$ ) elde edilir.

$$k_0 = \frac{2q}{\Delta T} \exp \left( \frac{E}{R T_{1/2}} \right) \quad (7.21)$$

#### 7.4 Isıl Yöntemler Kullanılarak Yapılan Kinetik Çalışmalar

Şenol (2006) yapmış olduğu çalışmada TG verilerini kullanarak Coast-Redfern ve Suzuki yöntemleriyle tinkalin dehidrasyon kinetiğini incelemiştir. 5,10 ve 12°C/dk'lık ısıtma hızlarında -200 mesh tane boyutundaki örneklerin Coast-Redfern metoduna göre 1. reaksiyon bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 22,92805, 149,17743 ve 80,05825 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde 1. reaksiyon bölgesi için hesaplanan Arrhenius sabiti değerleri 5,10 ve 12°C/dk'lık ısıtma hızları için sırasıyla  $71,90544 \times 10^5$ ,  $1215,26 \times 10^{13}$  ve  $16,76136 \times 10^8$  olarak hesaplanmıştır. -200 mesh boyutundaki numune için Suzuki yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri 5,10 ve 12°C/dk'lık ısıtma hızları için sırasıyla 24,0066, 60,9520 ve 63,6541 kJ/mol olarak bulunmuş ve Arrhenius sabiti değerleri ise aynı ısıtma hızı değerleri için sırasıyla  $47,046$ ,  $67,214 \times 10^5$  ve  $12,744 \times 10^6$  dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Sevim (2006), borik asidin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreleri Coast-Redfern ve Suzuki metotlarını kullanarak hesaplamıştır. Üç farklı ısıtma hızı olan 3, 5 ve 10°C/dk'lık ısıtma hızlarında Coast-Redfern yöntemi kullanılarak 1. bölge için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 79,85, 83,50 ve 84,14 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Diğer bir kinetik parametre olan frekans faktörü değerleri 3,5 ve 10°C/dk'lık ısıtma hızları için sırasıyla 63718,71, 1094132,94 ve 703214,95 dk<sup>-1</sup> olarak

bulunmuştur. Suzuki metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise sırasıyla 3,5 ve 10°C/dk'lık ısıtma hızları için sırasıyla 4,45, 5,18 ve 5,38 kJ/mol olarak bulunurken, frekans faktörü değerleri de sırasıyla  $4,081 \times 10^{-8}$ ,  $1,541 \times 10^{-10}$  ve  $3,354 \times 10^{-9}$  dk<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

Pirinç kabuğu ve eski gazete örneklerinin ısı bozunmalarına ilişkin kinetik parametreler Suzuki metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Pirinç kabuğu ve eski gazete örneklerinin 3°C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilen ısı bozunmalarında 1. reaksiyon bölgesine ait aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 100 ve 79 kJ/mol olup; frekans faktörü değerleri  $7,4 \times 10^8$  ve  $2,4 \times 10^6$  s<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. 2. reaksiyon bölgesine ait aktivasyon enerjisi değerleri pirinç kabuğu örneği için 180 kJ/mol iken, eski gazete örneği için 150 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Frekans faktörü değerleri 2. reaksiyon bölgesi için pirinç kabuğu ve eski gazete örneklerinde sırasıyla  $5,9 \times 10^{14}$  s<sup>-1</sup> ve  $1,2 \times 10^{12}$  s<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Mochidzuki, et al., 2003).

Yorulmaz (2006) tarafından çam örnekleri üzerinde gerçekleştirilen kinetik incelemeler sonucunda 10°C/dk'lık ısıtma hızında ve reaksiyonun 1. merteye olduğu kabulü yapılarak 2., 3. ve 4. bölgeler için aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 10,530, 53,306 ve 27,651 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde ön-üstel faktör değerleri 2., 3. ve 4. bölgeler için sırasıyla 1,26,  $7,91 \times 10^4$  ve 323,31 dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Korkmaz (2007), avgamasya asfaltiti ile 10°C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirdiği çalışmada Arrhenius ve Coast-Redfern kinetik modellerini kullanarak reaksiyonlara ait kinetik parametreleri belirlemiştir. Çalışmalar sonucunda 1., 2. ve 3. bölgeler için aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 119,29, 83,78 ve 105,40 kJ/mol olarak hesaplanırken, Arrhenius sabiti değerleri de sırasıyla  $1,41 \times 10^{11}$ , 182,43 ve 89,10 s<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Asfaltit örneği ile yapılan deneyler sonucunda Coast-Redfern metoduna göre 2. bölge için 42,35 kJ/mol iken, 3. bölge için 44,49 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Özşen (2003), Ermenek kömürü üzerinde yapmış olduğu çalışmalar sonucunda reaksiyonlara ait kinetik parametreleri Coast-Redfern metodu ile belirlemiştir. 2. reaksiyon bölgesinde, reaksiyon mertebesinin 1 olduğu durum için -212+106, -106+53

ve -53  $\mu$  boyutundaki örneklerin aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 53,06, 56,11 ve 41,19 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çılgı (2004) tarafından ticari kalsiyum karbonatın platin krozede 10°C/dk'lık ısıtma hızında termal bozunma tepkimesi termogramlarının Coast-Redfern yöntemine göre değerlendirilmesi sonucunda aktivasyon enerjisi değeri 232,96 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada gürgen ağacı (*Carpinus betulus* L.) kabuğunun pirolizi gerçekleştirilerek elde edilen sıvı ürünün biyoyakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

İlk olarak hammaddenin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz, hemiselüloz, ekstraktif madde, lignin miktarı ve yağın yoğunluğu tayinleri yapılmış, elementel analizi ve ısı değeri belirlenmiştir.

İkinci aşamada hammaddenin statik “Heinze” retordunda farklı piroliz sıcaklıkları, ısıtma hızları ve sürükleyici gaz ( $N_2$ ) akış hızlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piroliz ürün verimleri hesaplanmış ve katran veriminin en yüksek olduğu piroliz koşulları araştırılmıştır.

Deneyler sonucunda optimum koşullarda elde edilen katranın elementel analizi yapılmış, ısı değeri belirlenmiş, GC-MS kromatogramı, FTIR ve  $^1H$ -NMR spektrumları alınmış ayrıca yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra katran sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılmış, bu fraksiyonların verimleri hesaplanmış ve elde edilen fraksiyonların FTIR spektrumları alınmıştır.

### 8.1 Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Mobilya endüstrisinde hammadde kaynağı olan gürgen ağacının kullanımı sonucu atık olarak değerlendirilen kabukları alınarak laboratuvarında gölgeye bırakılmış ve daha sonra öğütülerek depolanmıştır.

#### 8.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde Retsch marka değirmende öğütülerek ISO 3310-1 elek setinde parçacık boyutu  $0,50 \text{ mm} < D_p < 1,00 \text{ mm}$  olacak şekilde elenmiştir.



### 8.1.2 Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için elenmiş örnek hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan koyulmuş, örnek ve kutu tartılarak, yığın yoğunluğu aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM E 873-82).

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

Burada;

$g_1$  = Boş kutunun kütlesi, (g)

$g_2$  = örnek ve kutunun toplam kütlesi, (g)

$V$  = kutunun hacmi, (cm<sup>3</sup>)

### 8.1.3 Nem tayini

Analiz için hazırlanan örnek sabit tartıma getirilmiş saat camına alınmıştır. Daha sonra 103±2°C sıcaklığa getirilmiş etüvde, 3 saat arayla tartım alınmıştır. Bu işleme ağırlık kaybı, kütle miktarına bağlı olarak seçilen denge hassasiyetinin iki katına eşit veya daha az olana kadar devam edilmiştir (ASTM D 4442 – 92).

$$\text{Nem (\%)} = \left[ \frac{A - B}{A} \right] \times 100 \quad (8.2)$$

Burada;

A: Kurutma işleminden önce örneğin kütlesi, (g)

B: Kurutma işleminden sonra örneğin kütlesi, (g)

### 8.1.4 Kül miktarı tayini

Delik büyüklüğü 0,425 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen örnekten yaklaşık 2 g tartılmış ve daha önce 600°C sıcaklığındaki fırında 0,1 mg hassasiyetle sabit tartıma getirilmiş olan krozeye koyulmuştur. Kroze ile birlikte tartımı alınan

örnek  $100\pm 5^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki etüve koyulmuştur. 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınmış ve tartılmıştır. İki işlem arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra içindeki karbon uzaklaşmaya kadar kroze kapağı açık olacak şekilde fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı  $580\text{-}600^{\circ}\text{C}$  arasında olmalı ve örneğin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş yapılmalıdır. Kroze, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş, 30 dakika aralıklarla iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Kül miktarı kütlece yüzde olarak aşağıdaki formülden hesaplanmıştır (ASTM D 1102 – 84).

$$\text{Kül (\%)} = \left( \frac{A}{B} \right) \times 100 \quad (8.3)$$

A: Kül kütlesi, (g)

B: Fırındaki kuru örneğin kütlesi, (g)

### 8.1.5 Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlıkta yaklaşık 1 g tartılmıştır. Kroze, kapağı ile örtülerek  $950\pm 20^{\circ}\text{C}$ 'deki fırına koyulmuştur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılmış ve desikatörde soğutulmuş tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[ \frac{(A - B)}{A} \right] \times 100 - C \quad (8.4)$$

A: Örneğin kütlesi, (g)

B: Örneğin ısıtmadan sonraki kütlesi, (g)

C: Örneğin nemi, (%)

### 8.1.6 Sabit karbon tayini

Uçucu madde, kül ve nem miktarları toplamı 100 kabul edilerek sabit karbon miktarı farktan bulunmuştur.

### 8.1.7 Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş örneklerden 0,001 g duyarlıkta 3 g tartılarak, 200 ml 0,255 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile kaynatılmış ve daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 0,255 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkanarak etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınarak 103±2°C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra, 550°C'de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak 8.5 eşitliğinden hesaplanmıştır (TS 324).

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = \left[ \frac{g_1 - g_2}{g_0} \right] \times 100 \quad (8.5)$$

Eşitlikte;

$g_0$ =Örneğin kütlesi, (g)

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

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

### 8.1.8 Ekstraktif miktarı tayini

Öğütülmüş örneklerden 1 g tartılarak Soxhlet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Alkol-benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 4 saat süre ile özütlenmiştir. Etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmış ve %95 etil alkol ile 4 saat tekrar özütlenmiştir. Örnek 1 litrelik kaba aktarılarak yaklaşık 100°C'deki su banyosunda, 1 saat süre ile birer litrelik distile su kullanılarak üç kez arka arkaya

özütlenmiştir. Üçüncü özütlemeden sonra örnek bir huniye alınarak süzölmüş ve 500 ml sıcak su ile yıkanmıştır. Örnek havada kurumaya bırakılmış ve ekstraktif miktarı, ağırlıkça yüzde olarak (8.6) eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1105-56).

$$\text{Ekstraktif madde miktarı (\%)} = \left[ \frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (8.6)$$

Burada;

$g_1$ =Kuru örnek miktarı, (g)

$g_2$ =Özütleme işleminden sonra kalan madde miktarı, (g)

### 8.1.9 Lignin miktarı tayini

Nem miktarı belirlenmiş olan örnekten 1 g tartılarak Soxhelet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Önce %95'lik etil alkol ile 4 saat, daha sonra etil alkol-benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 6-8 saat özütlenmiştir. 50 ml etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmıştır. Örnek 400 ml sıcak su bulunan kaba aktarılarak 3 saat süre ile yaklaşık 100°C'deki su banyosu içinde bozundurulmuş, süzölmüş, önce 100 ml sıcak su daha sonra 50 ml etil alkol ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır.

Kuruyan örnek kapaklı bir kaba alınmış, 15 ml %72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilerek, 2 saat süre ile 18-20°C sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra yaklaşık 560 ml distile su ilave edilerek asit derişimi %3'e düşürölmüş ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 105°C'de kurutulup tartılmış olan filtre kağıdından süzölerek, 500 ml sıcak su ile yıkanmış ve örnekteki asit giderilmiştir. 100-105°C'deki etüvde 2 saat kurutularak tartılmıştır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak (8.7) eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1106-56).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \left[ \frac{g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (8.7)$$

Eşitlikte;

$g_1$ =Kuru örneğin kütlesi, (g)

$g_2$ =İşlemler sonucunda kalan madde miktarı, (g)

#### **8.1.10 Hemiselüloz miktarı tayini**

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarı toplamı 100 kabul edilerek hemiselüloz miktarı farktan bulunmuştur.

#### **8.1.11 Hammaddenin elementel analizi**

Hammaddenin elementel analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında LECO, CHNS-932 tipi elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

#### **8.1.12 Isıl değerlerin belirlenmesi**

Hammaddenin, piroliz katranının ve katı ürünün ısıl değerleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında Gallenkamp Auto Adiabatic Bomb Calorimeter cihazında yapılmıştır.

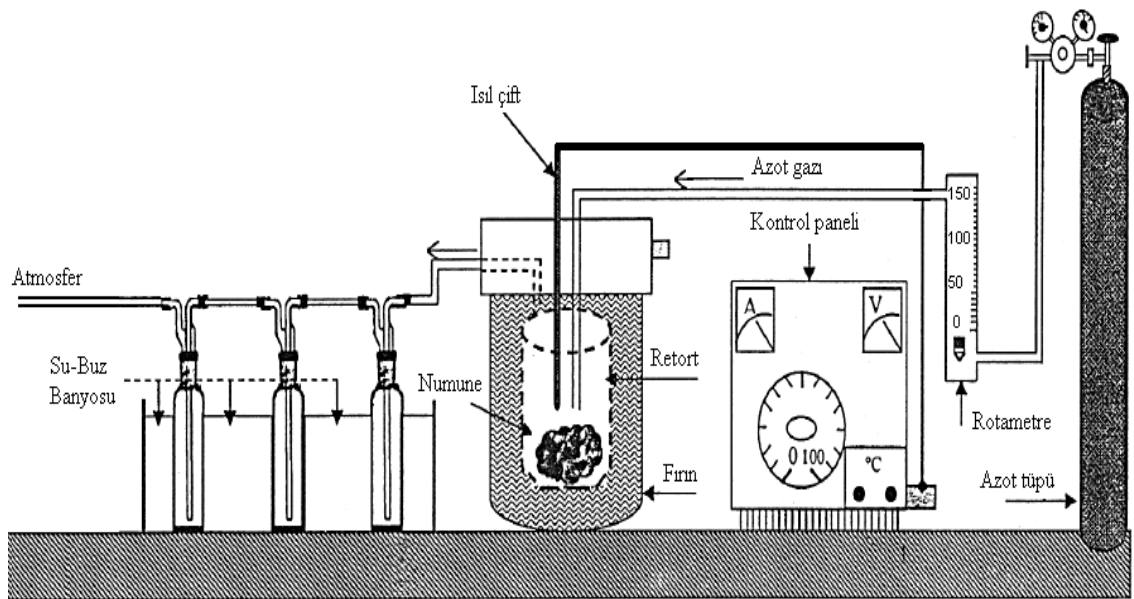
#### **8.1.13 Hammaddenin TGA-DTA analizi**

Hammaddenin TGA-DTA analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarında Perkin-Elmer TGA cihazında yapılmıştır.

## 8.2 Hammaddenin Pirolizi

Hammadde olarak seçilen gürgen ağacı kabuğunun piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm<sup>3</sup> hacmindeki retort ve bu retortu çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Konik ağızlı retort çıkış borusu, sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 W'lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiştir. Konik ağza teflon bant sarılarak katranın toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 8.1'de şematik olarak verilmiştir.

0,50-1,00 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekten 15 g tartılarak statik retorda koyulmuştur. Retort fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle bağlantıları yapıldıktan sonra çalışmak istenilen ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra piroliz sürecinin tamamlanabilmesi için 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş ve gaz çıkışı kontrol edilerek deneye son verilmiştir.



Şekil 8.1 Piroliz deney düzeneği

Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün (katran+sulu faz karışımı) diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, sulu faz dekantasyon yöntemi ile katrandan ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Katran, içerisindeki suyu tamamen uzaklaştırmak amacıyla  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'den süzöldükten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden ayrılarak miktarı belirlenmiş ve kütlece verimi hesaplanmıştır. Retortta kalan katı ürün (char) tartılarak, verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden bulunmuştur.

### **8.3 Piroliz Sıvı Ürününün İncelenmesi**

Optimum koşullarda elde edilen katranın yapısını aydınlatmak ve alternatif yakıt olarak kullanılabilme potansiyelinin belirlenebilmesi amacıyla kromatografik, spektroskopik ve analitik analiz yöntemleri uygulanmıştır.

#### **8.3.1 Piroliz katranının elementel analizi**

Piroliz katranının elementel analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında LECO, CHNS-932 tipi elementel analiz cihazında yaptırılmıştır.

#### **8.3.2 Piroliz katranının FTIR spektrumu**

Katranın yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında Perkin Elmer marka Spektrum 100 Model Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometre cihazında alınmıştır.

### 8.3.3 Piroliz katranının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Piroliz katranının yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla kullanılan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında Bruker AVANCE 300 MHz'lik sıvı spektrometre cihazında yaptırılmıştır.

### 8.3.4 Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılması

Piroliz deneyleri sonucunda en yüksek sıvı verimine ulaşılan koşullarda elde edilen katranın içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 70-230 mesh boyutundaki silika jel 600°C'de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edilmiştir. Piroliz katranından yaklaşık 1 gram tartılmış ve 50 ml n-pentanda çözündürülmüştür. Pentanda çözünmeyen kısım (asfaltanlar) ayrılarak tartımı alınmış ve verimi hesaplanmıştır. Pentanda çözünen kısım ise silika jel ile karıştırılarak bu karıştırma sırasında çözücüsü uzaklaştırılmış ve çözünen kısım silika jel üzerine alınmıştır. Bu karışım önceden hazırlanan sütunun üst kısmına koyulmuştur. Sütunun üst kısmından, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiştir. Bu amaçla 200'er mL n-pentan, toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan sırasıyla alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar, eterler, esterler, halkalı heterosiklik aromatikler ve en son polar bileşikler alınmıştır.

#### 8.3.4.1 Sütun Kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizi

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında LECO, CHNS-932 marka elementel analiz cihazında yaptırılmıştır.



#### **8.3.4.2 Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları**

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında Perkin Elmer marka Spektrum 100 Model Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometre cihazında alınmıştır.

#### **8.3.4.3 Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı**

Piroliz katranının sütun kromatografisi ile fraksiyonlarına ayrılması ile elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında Agilent marka GC-MS cihazında HP-5 MS (0,25µmx30mx0,25mm) kapiler kolon kullanılarak alınmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 50°C olarak seçilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika beklenmiştir. Sıcaklık 50°C'den 150°C'ye kadar 5°C/dk'lık ısıtma hızı ile yükseltilmiş ve 150°C'de 1 dakika bu sıcaklıkta beklenmiştir. Daha sonra sıcaklık 150°C'den 250°C'ye kadar 8°C/dk'lık ısıtma hızıyla yükseltilmiş ve 25 dakika bu sıcaklıkta beklenmiştir.

#### **8.3.5 Piroliz katranının viskozitesi**

Piroliz katranının viskozite değeri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında Koehler marka K23378 Model cihazda belirlenmiştir.

#### **8.3.6 Piroliz katranın katı madde içeriği**

Piroliz katranından 1 g alınarak 20 g metanol içerisinde karıştırılarak çözünmesi sağlanır ve filtre kağıdı ile süzülür. Filtre kağıdı 50°C sıcaklıkta 24 saat kurutulur ve katı madde miktarı başlangıçtaki katranın ağırlık yüzdesi olarak belirlenir (Pollard et al., 2012).

## 9. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular verilmiştir. Öncelikle deneylerde kullanılan biyokütle örneği olan gürgen ağacı kabuğunun kaba analiz, ısı değeri ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Daha sonra piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar, çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkileri grafikler ile gösterilerek tartışılmıştır. Ayrıca hammaddenin TGA-DTA analiz sonuçları verilerek ısı bozunma reaksiyonuna ait kinetik parametreler bulunmuştur. Hammaddenin ve piroliz deneylerinden elde edilen katranın karakterizasyonu, spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenerek, petrol türevi yakıtlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

### 9.1 Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Öğütülmüş gürgen ağacı kabuğu örnekleri üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, kül, sabit karbon, ham selüloz, lignin, ekstraktif madde, hemiselüloz, ham protein, yağ miktarı ve yığın yoğunluğu sonuçları Çizelge 9.1’de, kullanılan hammaddenin elementel analiz sonuçları ve ısı değeri tayini sonuçları da Çizelge 9.2’de verilmiştir.

Çizelge 9.1 Gürgen ağacı kabuğu kaba ve kimyasal analiz sonuçları

Analiz	Yöntem	Gürgen ağacı kabuğu (% Ağırlık)
Nem	ASTM D 4442-92	2,28
Kül	ASTM D 1102-84 R01	9,52
Uçucu Madde	ASTM E 897-8	78,83
Sabit Karbon	Hesaplama*	9,37
Ham Selüloz	TS 324	43,00
Lignin	ASTM D 1106-56	28,00
Ekstraktif Madde	ASTM D 1105-56	12,00
Hemiselüloz	Hesaplama**	17,00
Yığın Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM E 873-82	0,25

\* Sabit Karbon = 100 - (Nem + Kül + Uçucu madde)

\*\* Hemiselüloz = 100 - (Ham Selüloz + Lignin + Ekstraktif Madde)

Çizelge 9.2 Gürgen ağacı kabuğu elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Gürgen ağacı kabuğu (% Ağırlık, alındığı gibi)
C	41,78
H	5,36
N	0,60
O (farktan)	52,26
H/C mol oranı	1,53
Molar gösterim	CH <sub>1,53</sub> O <sub>0,94</sub> N <sub>0,01</sub>
Isıl değer (MJ/kg)	19,6

## 9.2 Piroliz Sonuçları

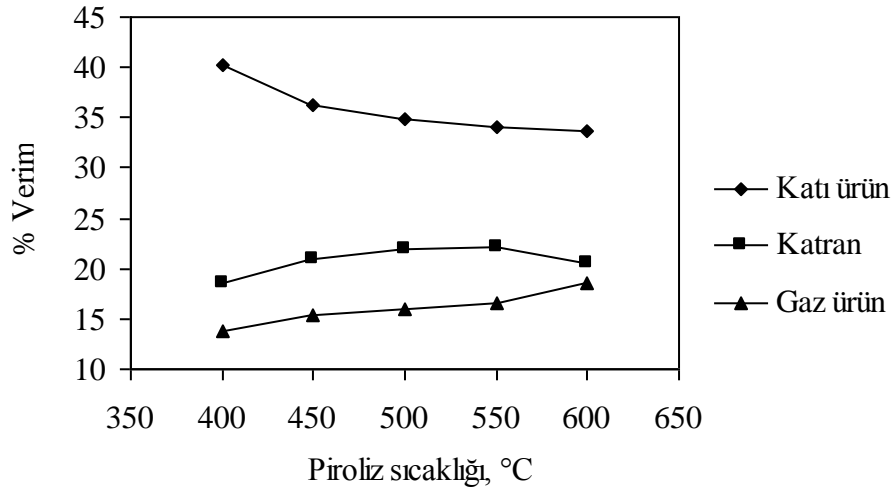
Bu bölümde piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

### 9.2.1 Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi

Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gürgen ağacı kabuğu örneğine 7°C/dk yavaş ısıtma hızında statik ortamda 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Tüm piroliz deneylerinde parçacık boyutu  $0,50 < D_p < 1,00$  mm seçilmiş ve verim hesaplamaları kuru külsüz temel üzerinden yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Çizelge 9.3’de ve bunların grafiksel gösterimi Şekil 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.3 Gürgen ağacı kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarındaki deney sonuçları (statik ortamda ve 7°C/dk’lık ısıtma hızında)

Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
400	59,70	18,52	27,33	45,85	40,30	13,85
450	63,74	20,94	27,33	48,27	36,27	15,46
500	65,23	21,87	27,33	49,20	34,77	16,04
550	65,97	22,04	27,33	49,37	34,04	16,60
600	66,43	20,50	27,33	47,83	33,57	18,60



Şekil 9.1 Gürgeň ağacı kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen ürün dağılımları (7°C/dk ısıtma hızında)

Gürgeň ağacı kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarında, 7°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz deney verileri katran verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 9.1’de görüldüğü gibi 400°C’de %18,52 olup, 550°C’de %22,04 maksimum değerine ulaşmış ve 600°C’de %20,50 değerine düşmüştür. Katı ürün verimi 400°C’de %40,30 iken 550°C’de %34,04 değerine düşmüş ve sıcaklığın 600°C’ye artmasıyla birlikte %33,57 değerini almıştır. Gaz ürün verimi ise 400°C’de %13,85 iken sıcaklığın artmasıyla birlikte bir artış göstermiş ve 600°C’de %18,60 değerine ulaşmıştır. Deneyler sonucunda piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte piroliz dönüşümünde bir artış elde edilirken sulu faz değerlerinde bir değişiklik gözlenmemiştir.

Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi incelendiğinde sıcaklıktaki artışla katı ürün veriminde bir azalma gözlenirken gaz ürün veriminde artış saptanmıştır. Bunun nedeni olarak artan piroliz sıcaklığı ile hammaddenin birincil bozunmaya uğraması, katı ürünün ikincil bozunmaya uğraması ve yoğunlaşmayan gaz ürünlerin artması gösterilebilir. Katran verimi açısından piroliz sıcaklığının etkisini incelediğimizde ise belli bir sıcaklığına kadar sıcaklıkta meydana gelen artış katran verimini arttırmış ve daha sonra bir azalma gözlenmiştir. Piroliz buharlarının ikincil parçalanma reaksiyonlarının katran verimindeki azalmanın nedeni olduğu söylenebilir.

Literatürde statik ortamda gerçekleştirilmiş bir çok çalışmada patates kabukları ile %24,77 (Önal, 2007), buğday samanı ile %19,06 (Işıkdag, 2007), ayçiçeği pres küspesi ile %21,5 (Yorgun ve diğerleri, 2001) ve kolza tohumu ile %46,7 (Onay ve Koçkar, 2004) değerleriyle en yüksek katran verimine 550°C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Hangi maddeler?

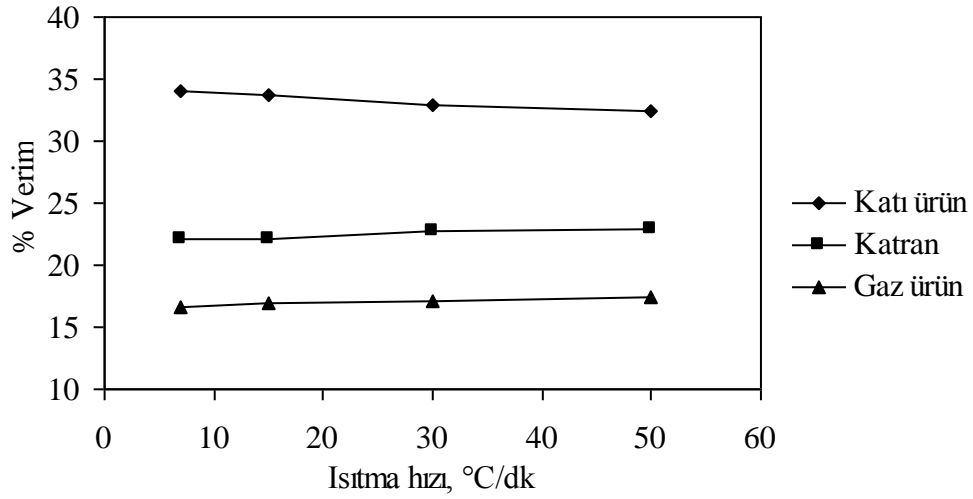
Gürgen ağacı kabuğu örneğiyle 7°C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda en yüksek katran verimi 550°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda ısıtma hızının ve sürükleyici gaz akış hızının etkilerini belirlemek amacıyla piroliz deneyleri 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

### 9.2.2 Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Gürgen ağacı kabuğu örneğinin optimum piroliz sıcaklığı olarak belirlenen 550°C piroliz sıcaklığında ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla 7, 15, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları Çizelge 9.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.4 550°C piroliz sıcaklığı ve farklı ısıtma hızlarındaki piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
7	65,96	22,04	27,33	49,37	34,04	16,59
15	66,36	22,13	27,33	49,47	33,64	16,89
30	67,07	22,67	27,33	50,00	32,93	17,07
50	67,57	22,90	27,33	50,23	32,43	17,34



Şekil 9.2 Gürgeu ağacı kabuğunun 550°C piroliz sıcaklığı ve farklı ısıtma hızlarında elde edilen ürün dağılımları

Seçtiğimiz biyokütle örneği ile 550°C’de farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deneylerde katran verimi Şekil 9.2’den görüldüğü gibi 7°C/dk’lık ısıtma hızı için %22,04 olup, 30°C/dk ısıtma hızında %22,13 değerine ulaşmış ve en yüksek katran verimine %22,90 ile 50°C/dk’lık ısıtma hızında ulaşılmıştır. Katı ürün verimi 7°C/dk ısıtma hızında %34,04 iken artan ısıtma hızıyla birlikte katı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş olup 30°C/dk’lık ısıtma hızında %32,93 değerine düşmüş ve en düşük değerini 50°C/dk’lık ısıtma hızında %32,43 olarak almıştır. Gaz ürün verimi ise 7°C/dk ısıtma hızında %16,59 iken ısıtma hızının artmasıyla birlikte gaz ürün verimlerinde artış gözlenmiş ve 50°C/dk ısıtma hızında gaz ürün verimi %17,34’e ulaşmıştır. Deneyler sonucunda ısıtma hızının artmasıyla birlikte piroliz dönüşümünde bir artış elde edilmiş olup sulu faz değerlerinde ise bir değişiklik gözlenmemiştir.

Katran verimi açısından ısıtma hızının etkisini incelediğimizde artan ısıtma hızıyla birlikte elde edilen katran verimleri arasındaki farkın çok az olduğu görülmüş ve bu farkın deneysel hata sınırları içerisinde değerlendirilebileceği düşünülmüştür.

Gürgeu ağacı kabuğuyla farklı ısıtma hızlarından gerçekleştirilen deneyler sonucunda belirlenen optimum ısıtma hızının, Şimşek (2006) tarafından enginar bitki sapları ile %23,84, Demiral ve Ayan (2011) tarafından üzüm küspesi ile %25,43,

Şensöz ve Angın (2008) tarafından aspir tohumu pres küspesiyle %33,8 ile elde edilen maksimum katran verimlerinin elde edildiği ısıtma hızları ile uyum içerisinde olduğu söylenebilir.

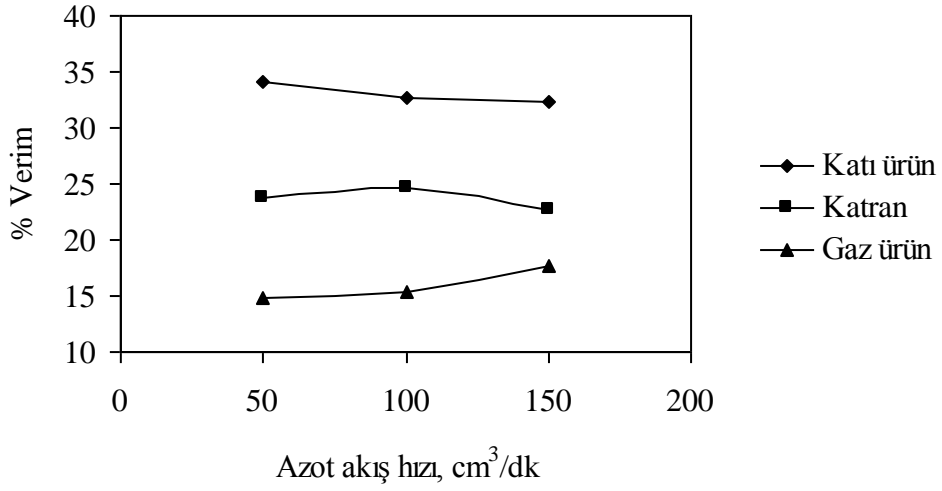
### 9.2.3 Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Bu bölümde sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) ortamında yapılan deney sonuçları verilmiştir. Piroliz deneyleri optimum koşul olarak belirlenen 550°C piroliz sıcaklığı, 50°C/dk'lık ısıtma hızında, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla üç farklı sürükleyici gaz akış hızında (50, 100 ve 150 cm<sup>3</sup>/dk) gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 9.5'de gösterilmiştir.

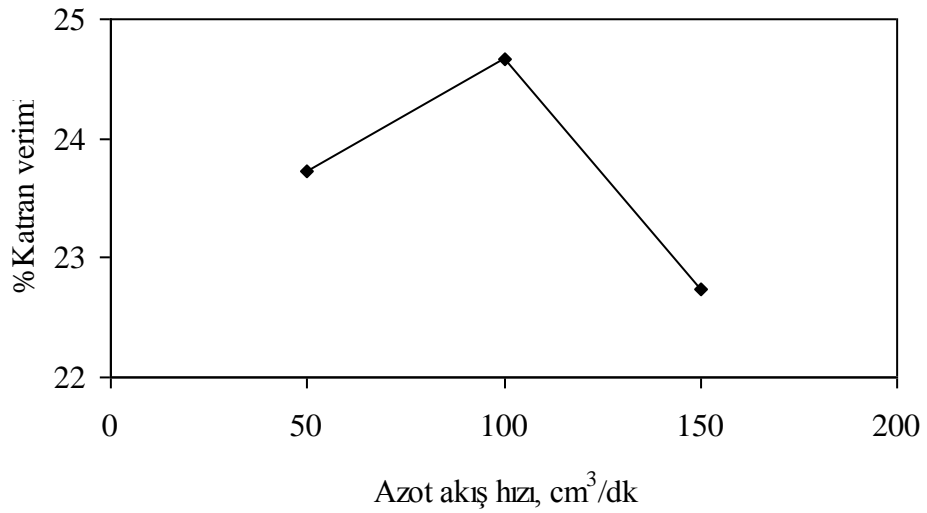
Çizelge 9.5 Gürge ağacı kabuğunun farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları

Azot Akış Hızı (cm <sup>3</sup> /dk)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
50	65,89	23,73	27,33	51,07	34,11	14,82
100	67,39	24,67	27,33	52,00	32,61	15,39
150	67,73	22,73	27,33	50,07	32,27	17,66





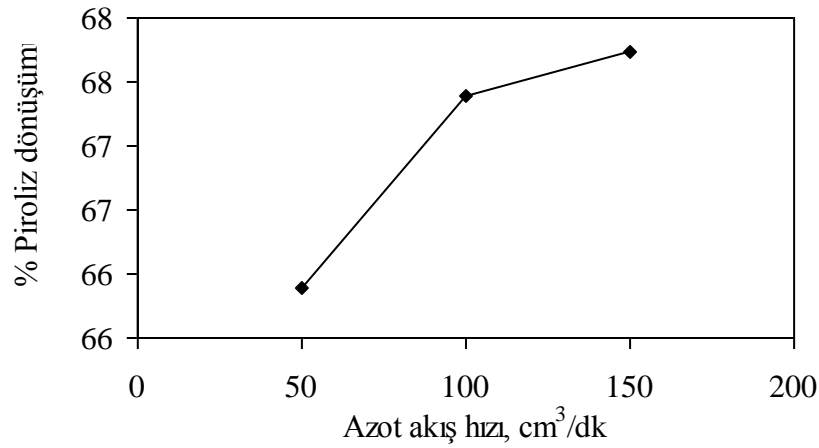
Şekil 9.3 Gürgen ağacı kabuğunun 50°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığında ve farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen ürün dağılımları



Şekil 9.4 Gürgen ağacı kabuğunun 50°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığında ve farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen katran veriminin değişimi

Şekil 9.4'den görüldüğü gibi katran verimi 50 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında %23,73 iken 100 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında %24,67'ye ulaşmış olup 150 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında %22,73 değerine düşmüştür. Katı ürün verimi 50, 100 ve 150 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızları için sırasıyla %34,11, %32,61 ve

%32,27 olup artan sürükleyici gaz akış hızıyla birlikte katı ürün veriminde bir azalma olduğu görülmektedir (Şekil 9.3). Gaz ürün verimleri ise artan azot akış hızıyla birlikte artış göstermiş olup en yüksek gaz ürün verimine 150 cm<sup>3</sup>/dk'lık sürükleyici gaz akış hızında ulaşılmıştır. Piroliz dönüşümünün 50 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında %65,89 değerinden 150 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında elde edilen %67,73 değerine ulaştığı Şekil 9.5'de görülmektedir.



Şekil 9.5 Farklı sürükleyici gaz akış hızlarına elde edilen piroliz dönüşümleri

Sürükleyici gaz akış hızının katran verimi üzerindeki etkisini araştırdığımızda, sürükleyici gaz akış hızındaki artış ile katran veriminde çok az bir artış meydana geldiği ve sürükleyici gaz akış hızının belli bir değerinden sonra katran veriminde azalma olduğu görülmüştür. Sürükleyici gaz akış hızının katran verimini belli bir değere kadar arttırmasının nedeni olarak piroliz sırasında oluşan organik madde buharlarını sıcak reaksiyon bölgesinden uzaklaştırarak düşük sıvı ürün verimine neden olan ve katı ürün oluşumuyla sonuçlanan ikincil reaksiyonları azaltması gösterilebilir.

Çeşitli biyokütle kaynakları ile benzer koşullarda daha önce Yorgun ve arkadaşları (2001) tarafından ayçiçeği pres küspesi ile, Onay ve arkadaşlarının (2004) kolza tohumu ile, Angın ve Şensöz (2006) tarafından aspir tohumu pres küspesi ile gerçekleştirilen çalışma ile belirlenen optimum sürükleyici gaz akış hızının, gürgen

ağacı kabuğu ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen optimum sürükleyici gaz akış hızı değeri ( $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ) ile uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak gürgen ağacı kabuğunun pirolizinde katran ürün verimleri göz önüne alındığında optimum piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızı değerlerinin sırasıyla  $550^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}/\text{dk}$  ve  $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$  olduğu belirlenmiştir.

### 9.3 Piroliz Katranının İncelenmesi

Bu bölümde optimum piroliz şartlarında elde edilen katranın bazı fiziksel özellikleri belirlenerek, elementel analizi yapılmış, spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

#### 9.3.1 Piroliz katranının fiziksel özellikleri

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın fiziksel özellikleri Çizelge 9.6'da verilmiştir.

Çizelge 9.6 Piroliz katranı fiziksel özellikleri

Özellik	Katran
Yoğunluk, $15^\circ\text{C}$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1056
Viskozite, $40^\circ\text{C}$ (cSt)	1,4
Üst ısıl değer (MJ/kg)	30
Katı madde içeriği (%)	3,4

Piroliz katranının 15°C'deki yoğunluk değeri 1056 kg/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. Literatürde odunsu hammaddelerin pirolizi sonucu elde edilen katranların spesifik ağırlıkları 1200 kg/m<sup>3</sup> olarak verilmiş ve ağır fuel-oilin spesifik gravite değeri ise 940 kg/m<sup>3</sup> olarak belirtilmiştir (Mohan et al., 2006). Elde edilen katranın yoğunluk değeri, literatürde belirtilen odunsu hammaddelerden elde edilen katranın yoğunluk değeri ile ağır fuel-oilin yoğunluk değeri arasındadır.

Piroliz katranının kinematik viskozite değeri 40°C sıcaklıkta 1,4 cSt olarak belirlenmiştir. Literatürde piroliz çalışmaları sonucunda elde edilen katranlara ait 40°C sıcaklıktaki viskozite değerlerini incelediğimizde 35-53 cSt aralığında değişiklikleri görülmektedir (Mohan et al., 2006). Katranın viskozitesinin diğer katranların viskozitelerine göre daha düşük olmasının; yakıt besleme, püskürtme ve yanma sistemleri için bir avantaj olacağı açıktır.

Çizelge 9.6'daki sonuçlar incelendiğinde piroliz katranının üst ısıl değerinin 30 MJ/kg olduğu görülmektedir. Bu sonucun benzin (47 MJ/kg), dizel yakıt (43 MJ/kg) ve petrol (42 MJ/kg) gibi değerli ürünlerin üst ısıl değerleri ile karşılaştırıldığında daha düşük değere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca hesaplanmış olan üst ısıl değer sonucu literatürde benzer piroliz sistemlerinde elde edilen katranların üst ısıl değeri; zeytin küspesiyle elde edilen katran için 31,80 MJ/kg, fındık küspesi kullanılarak elde edilen katran için 34,57 MJ/kg (Demiral, 2004), çörek otu pirolizi sonucu elde edilen katran için 38,22 MJ/kg (Kar, 2008), enginar bitki saplarıyla elde edilmiş katran için 29-34 MJ/kg arasında (Şimşek, 2006), tütün tarla atıklarından elde edilen katranın 31,34 MJ/kg (Önal, 2009), ayçiçeği pres küspesi piroliziyle elde edilen katran için 34,80 MJ/kg (Yorgun, 2001), kiraz tohumu kabuklarından elde edilen katran için 30,04 MJ/kg (Duman, 2011) ile karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Katranın katı madde içeriği %3,4 olarak belirlenmiştir. Pollard ve diğerleri (2012) tarafından elde edilen piroliz katranı beş kademeye ayrılmış ve katı madde içeriği değerleri 2,8, 3,7, 0,58, 1,4 ve 0,34 olarak bulunmuştur. Katı maddeler, katı ayırma sisteminden sıyrılarak katranın içerisinde bulunabilecek olan char parçacıkları olup, katranın depolanması sırasında mekanizması henüz bilinmeyen reaksiyonları katalizlemek, korozyona neden olmak, taşıma ekipmanlarının tıkanması, daha yavaş

yanma hızı ve püskürtme ekipmanlarının tıkanması gibi olumsuz etkilere yol açmaktadır (Pollard et al., 2012).

### 9.3.2 Piroliz katranının elementel analiz sonucu

Katranın elementel analiz sonucu Çizelge 9.7’de verilmiştir.

Çizelge 9.7 Piroliz katranı elementel analiz sonucu

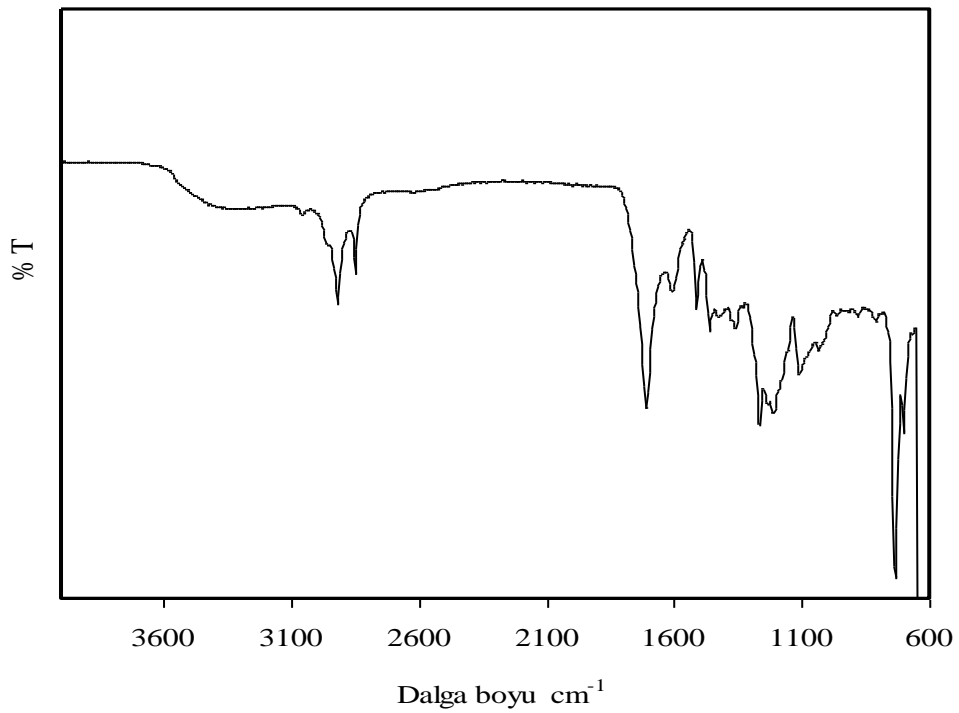
Bileşen	Katran (Ağırlıkça %)
C	66,42
H	6,93
N	1,54
O (farktan)	25,11
H/C mol oranı	1,24
O/C mol oranı	0,28
Molar gösterim	CH <sub>1,24</sub> O <sub>0,28</sub> N <sub>0,02</sub>

Katranın elementel analiz sonucuna göre hesaplanan H/C mol oranı 1,24 olup, literatürde verilen petrol türevli ürünlerin H/C mol oranından (1,5-1,9) bir miktar daha düşük olduğu görülmüştür (Angın ve Şensöz, 2006). Bununla birlikte literatür verileri incelendiğinde çeşitli biyokütle kaynakları kullanılarak elde edilen katranların H/C oranları; fındık küspesinden elde edilen katran için 1,45, zeytin küspesi için 1,65 (Demiral, 2004), çörek otu piroliz katranı için 1,65 (Kar, 2008), enginar saplarının pirolizinden elde edilen katran için 1,027 (Şimşek, 2006), patates kabukları sıvı ürünü için 1,74, badem kabukları sıvı ürünü için 1,62 (Önal, 2007), buğday samanı, arpa samanı, yulaf samanı ve mısır koçanından elde edilmiş katranlar için sırasıyla 1,47, 1,43, 1,27 ve 1,35 (Işıklıdağ, 2007), aspir tohumu pres küspesi için 1,13 (Angın ve Şensöz, 2006), tütün tarla atığı katranı için 1,47 (Önal ve Pütün, 2009), ayçiçeği pres küspesi için 1,515 (Yorgun et al, 2001), kolza tohumu için 1,92 (Onay ve Koçkar, 2004), deve dikenini (*Onopordum acanthium* L.) ile yapılan piroliz sonucu elde edilen

katran için 1,55 (Gerçel, 2011) değerleri elde edilmiştir. Hammaddeye ait hidrojen içeriği %5,36 iken bu değer piroliz katranı için %6,93 olarak bulunmuştur. Hammaddenin karbon içeriği %41,78 iken piroliz katranı için karbon miktarı %66,42 değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlardan elde edilen katranın karbonlu bileşikler açısından zengin bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

### 9.3.3 Piroliz katranının FTIR spektrumu

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın FTIR spektrumu Şekil 9.6'da verilmiştir.



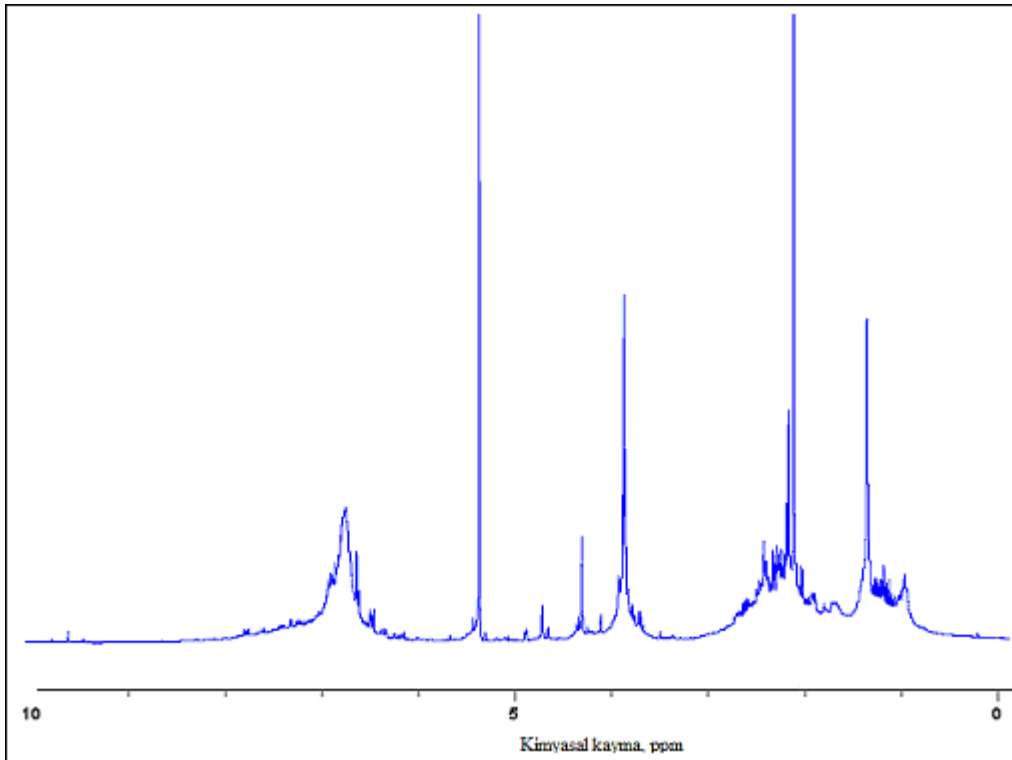
Şekil 9.6 Piroliz katranının FTIR spektrumu

Katranın FTIR spektrumu incelendiğinde;  $2850\text{ cm}^{-1}$  ve  $2920\text{ cm}^{-1}$  civarlarında alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H gerilim titreşim bantları ile  $1465\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  arasında görülen C-H deformasyon titreşim bandı alkanların varlığına işaret etmektedir.  $1720\text{-}$

1650  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ve 1710  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C=O gerilme titreşim bandı aldehit, keton ve karboksilik asit gibi oksijenli bileşiklerin varlığını göstermektedir. 1300 ve 950  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülen ve 1265  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C-O gerilme ve O-H eğilme titreşim bantları alkol ve fenollerin varlığını göstermektedir. 735  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik bunun alkil gruplarını içeren aromatik bir bileşik olduğunu kanıtlamaktadır.

### 9.3.4 Piroliz katranının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Piroliz katranının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 9.7'de ve spektrumdaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.8'de verilmiştir.



Şekil 9.7 Piroliz katranının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Çizelge 9.8 Piroliz katranının <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Miktar (%)
Aromatikler	6,5-9,0	27,53
Fenoller ya da konjuge olmayan olefinler	5,0-6,5	3,98
Halka birleştiren metilen (Ar-CH <sub>2</sub> -Ar)	3,3-4,5	10,69
Toplam alifatikler	0,5-3,3	57,80
Aromatik halkaya göre α konumunda bağlı alkil grupları (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ve CH)	2,0-3,3	38,26
Aromatik halkaya (naftenik) bağlı CH ve CH <sub>2</sub>	1,6-2,0	5,24
Aromatik halkaya β konumunda bağlı alkil grupları (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ve CH)	1,0-1,6	10,85
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumunda bağlı olan CH <sub>3</sub> ya da parafinik CH <sub>2</sub>	0,5-1,0	3,45

Piroliz katranının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde 1,0-1,6 ppm, 2,0-3,3 ppm ve 3,3-4,5 ppm aralıklarındaki piklerin yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir. Piroliz katranının %27,53 aromatik ve büyük oranda %57,80 alifatik hidrojen içerdiği belirlenmiştir. Alifatik hidrojen içeriğinin %66,20'sini aromatik halkaya göre α konumunda bağlı alkil gruplarının oluşturduğu tespit edilmiştir. Diğer biyokütle kaynaklarından elde edilen katranların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile karşılaştırıldığında gürgen ağacı kabuğu piroliz katranında 2,0-3,3 ppm arasında %38,26 oranında olan aromatik halkaya göre α konumunda bağlı alkil gruplarının; badem kabuklarından elde edilen sıvı ürününde %44,44 (Önal, 2007), enginar saplarından elde edilen sıvı üründe %22,93 (Şimşek, 2006), buğday samanından katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen sıvı ürününde sırasıyla %26,28 ve %35,61, arpa samanından katalizörlü ortamda elde edilen sıvı ürününde %39,10, mısır koçanından katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen sıvı üründe sırasıyla %30,84 ve %36,77 (Işıkdağ, 2007), ayçiçeği pres küspesinden elde edilen katranda %38,34 (Yorgun et al., 2001) ile elde edilen değerlerle



uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca zeytin küspesi (%10,40), fındık küspesi (%16,34) (Demiral, 2004), buğday samanı (%11,17), arpa samanı (%8,43), yulaf samanı (%14,27), mısır koçanı (%14,86) (Işıklıdağ, 2007) gibi biyokütle kaynaklarından elde edilen katranların aromatik içeriklerinin, gürgen ağacı kabuğu katranının aromatik içeriğinden (%27,53) çok daha düşük oldukları görülmektedir.

### 9.3.5 Piroliz katranının sütun kromatografisinde alt fraksiyonlarına ayrılması

Piroliz deneyleri sonucunda optimum koşullarda elde edilen katranın n-pentanda çözünen ve çözünmeyen (asfaltenler) fraksiyonlarının miktarları ile n-pentanda çözünen kısmın n-pentan, toluen ve metanol çözücülerinin geçirilmesiyle gerçekleştirilen sütun kromatografisi sonucunda elde edilen alt fraksiyonların verimleri Çizelge 9.9'da verilmiştir.

Çizelge 9.9 Katranın sütun kromatografisi sonuçları

n-pentanda çözünen kısım (%)	Asfaltenler (%)	Verim (Ağırlıkça %)		
		n-pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
69	31	20,29	49,27	30,43

Sütun kromatografisi sonucunda elde edilen alt fraksiyonların verimleri incelendiğinde, alifatik yapıyı temsil eden n-pentan eluatının %20,29, aromatik yapıyı temsil eden toluen eluatının %49,27 ve polar yapıyı temsil eden metanol eluatının %30,43 olduğu görülmektedir. Hidrokarbon ve önemli aromatik yapıdaki kimyasal maddeler için alifatik ve aromatik yapıların verimi önem taşımaktadır. n-pentanda çözünen kısım alifatik ve aromatik yapılar bakımından değerlendirildiğinde bunun %69,56'sını alifatik+aromatik yapının oluşturduğu görülmektedir.

### 9.3.5.1 Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri Çizelge 9.10'da gösterilmiştir.

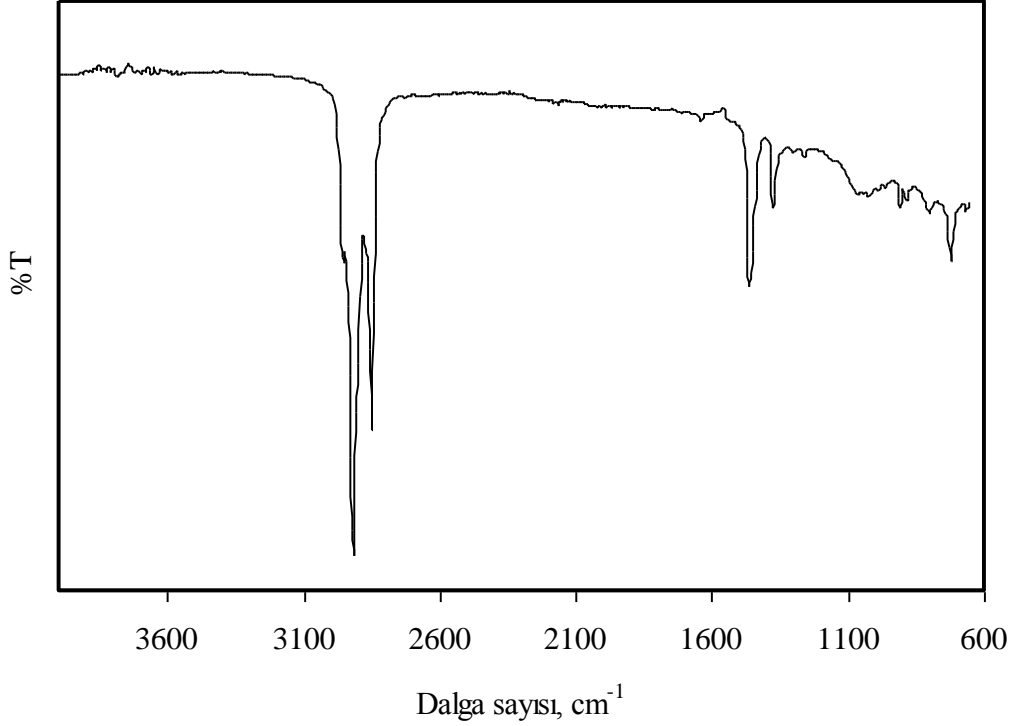
Çizelge 9.10 Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri (Ağırlıkça %)

Bileşen	n-pentan	Toluen	Metanol
C	83,39	76,61	65,15
H	12,04	8,95	8,21
N	-	-	0,58
O	4,57	14,44	26,06
Molar gösterim	CH <sub>1,28</sub> O <sub>0,04</sub>	CH <sub>1,39</sub> O <sub>0,14</sub>	CH <sub>1,50</sub> O <sub>0,30</sub> N <sub>0,01</sub>

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçlarını incelediğimizde H/C mol oranının n-pentan eluatı için 1,28, toluen eluatı için 1,39 ve metanol eluatı için 1,50 olduğu hesaplanmıştır. Bu oranların ham petrol için literatürde verilen H/C mol oranı (1,5-1,9) değerine yakın olduğu söylenebilir. Metanol fraksiyonunun oksijen içeriğinin, diğer eluatların oksijen içeriklerinden daha yüksek olması ise metanol eluatının yapısındaki polar bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca metanol alt fraksiyonunda bulunan azot, yapıda düz zincir ve heterosiklik bileşiklerin olabileceğini göstermektedir (Angın ve Şensöz, 2006).

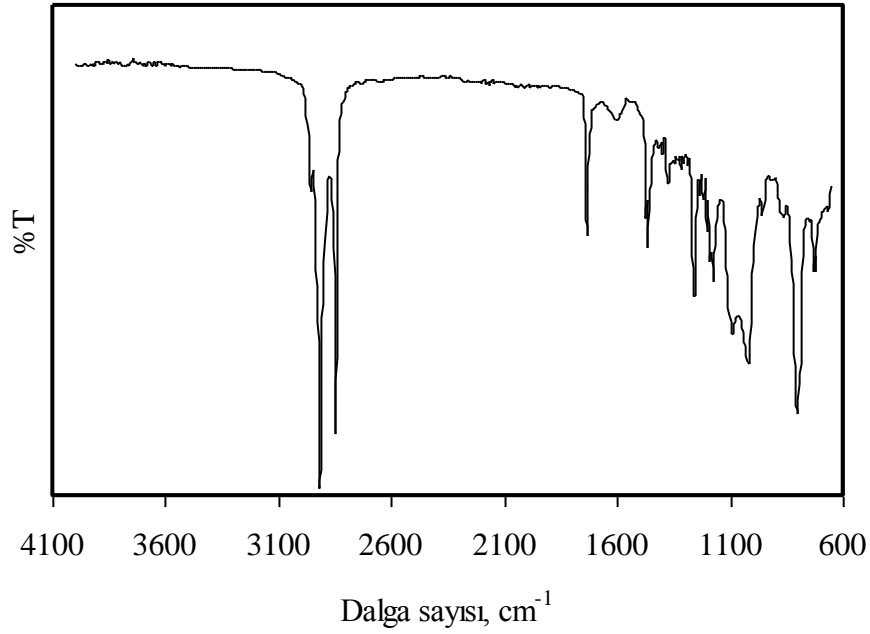
### 9.3.5.2 Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyonlarına ait FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 9.8 , Şekil 9.9 ve Şekil 9.10'de gösterilmiştir.



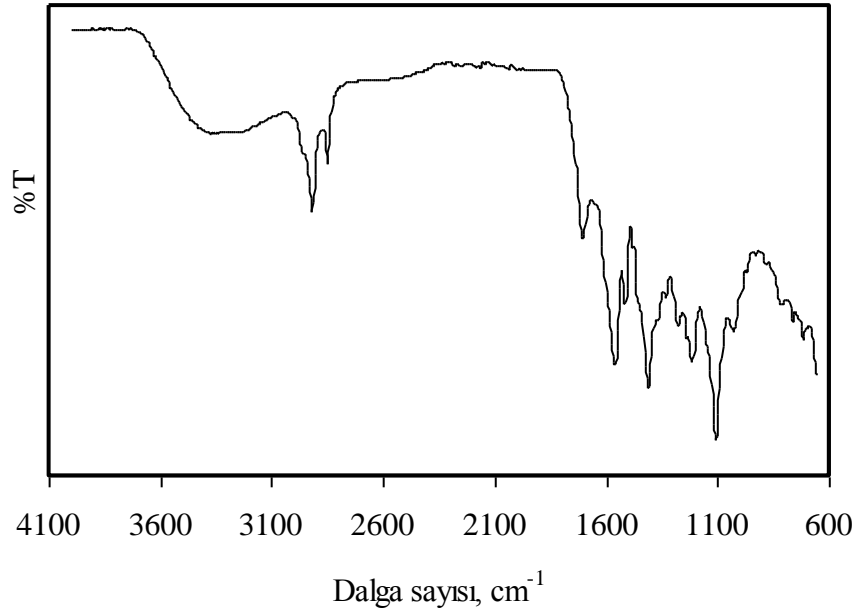
Şekil 9.8 n-pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumu

Sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan alt fraksiyonuna ait FTIR spektrumu incelendiğinde  $2920\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetric C-H titreşim bandı görülmektedir.  $2850\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının simetric C-H titreşim bandı gözlenmiştir.  $1465\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant alifatik  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetric,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant ise alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının simetric C-H bükülme titreşimlerini göstermektedir.  $720\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  arasındaki bantlar ise aromatik halkada birçok süstitüent olduğunu göstermektedir.



Şekil 9.9 Toluen alt fraksiyonunun FTIR spektrumu

Katrana ait toluen alt fraksiyonunun FTIR spektrumu incelendiğinde 2920-2950  $\text{cm}^{-1}$  arasında, alifatik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiştir. 2850-2870  $\text{cm}^{-1}$  arasında alifatik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının simetrik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiştir. 1735  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise yapıda ester karbonilinin varlığını kanıtlamaktadır. 1465  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H bükülme titreşim bandı görülmektedir. 1260-1180  $\text{cm}^{-1}$  arasında eter gerilim titreşim bantları gözlenmiştir. 900-720  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler aromatik halkaya birçok sübstitüentin bağlı olduğunu göstermektedir.

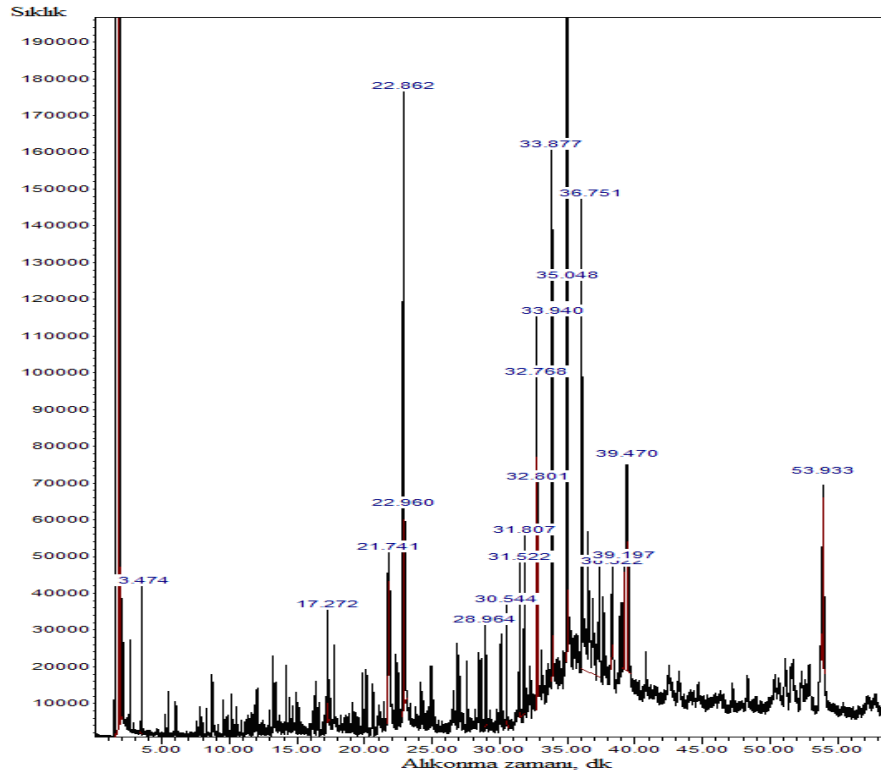


Şekil 9.10 Metanol alt fraksiyonunun FTIR spektrumu

Metanol eluatına ait FTIR spektrumu incelendiğinde 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen yayvan pikler O-H veya N-H gruplarıyla ilgilidir. 2920  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetric C-H titreşim bandı görülmektedir. 2850  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının simetric C-H titreşim bandı gözlenmiştir. 1710  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O gerilim titreşim bandı gözlenmiştir. 1420  $\text{cm}^{-1}$ 'de asimetric  $\text{CH}_3$  ve O- $\text{CH}_3$  gruplarının asimetric C-H deformasyon bandı görülmektedir. 1210  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H gerilimi ile lignin guacyl halkasında C-H gerilim titreşim bandı görülmektedir. 1105  $\text{cm}^{-1}$ 'de selülozda bulunan C-O gerilimi görülmektedir. 705-735  $\text{cm}^{-1}$  arındaki bantlar da aromatik halkada birçok süstitüent bulunduğunu göstermektedir.

### 9.3.5.3 Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı

Sütun kromatografisi sonucu elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Şekil 9.11'de gösterilmiştir.



Şekil 9.11 Piroliz katranı n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

Piroliz katranının n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı incelendiğinde karbon dağılımının  $C_9$ - $C_{25}$  arasında olduğu gözlenmiştir. Karbon dağılımının  $C_{14}$ - $C_{17}$  ve  $C_{21}$ - $C_{25}$  arasında yoğun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kromatogramda bazı piklerin çift olması da bize birinci piklerin n-alkanların varlığını ve ikinci piklerin de n-alkanların varlığını göstermektedir.

Benzer koşullarda elde edilen katranlara ait n-pentan alt fraksiyonlarının karbon dağılımları incelendiğinde zeytin küspesi için  $C_{13}$ - $C_{17}$ , fındık küspesi için  $C_{11}$ - $C_{17}$  (Demiral, 2004), çörek otu için  $C_7$ - $C_{26}$  (Kar, 2008), buğday ve arpa samanı için  $C_{14}$ - $C_{31}$ , yulaf samanı için  $C_{14}$ - $C_{32}$ , mısır koçanı için  $C_{12}$ - $C_{31}$  (Işıkdağ, 2007), ayçiçeği pres küspesi için  $C_8$ - $C_{31}$  (Yorgun et al., 2001), üzüm çekirdeği için  $C_9$ - $C_{30}$  (Onay and Koçkar, 2004) aralığında oldukları görülmüştür.

## 9.4 Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi

Burada, 550°C piroliz sıcaklığı, 50°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında gerçekleştirilen piroliz sonucu elde edilen katı ürünün elementel analiz sonuçları verilmiştir.

### 9.4.1 Elementel analiz sonucu

Katı ürüne ait elementel analiz sonucu Çizelge 9.12’de verilmiştir.

Çizelge 9.11 Piroliz sonucunda elde edilen katı ürünün elementel analiz sonuçları

Bileşen	Miktar (Ağırlıkça %)
C	59,50
H	2,35
N	0,61
O	37,54
Molar gösterim	CH <sub>0,47</sub> O <sub>0,47</sub> N <sub>0,01</sub>

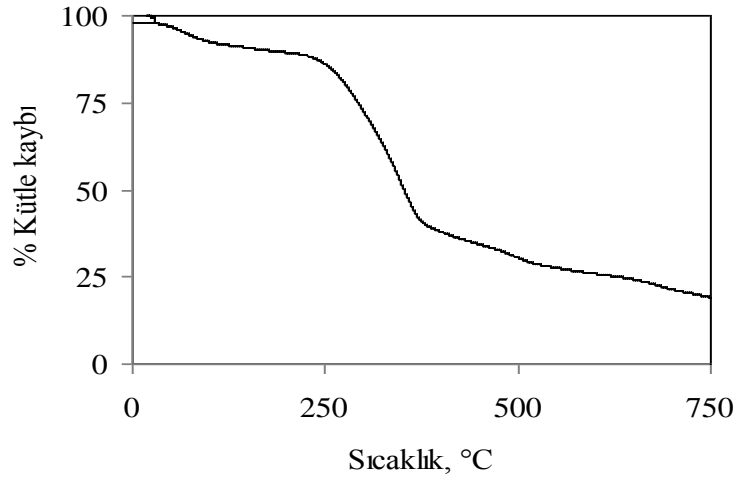
Katı ürüne ait C, H, O ve N içeriklerini; literatürde zeytin küspesi (Demiral, 2004); fındık küspesi (Şimşek, 2006); enginar sapları (Şimşek, 2006); mısır koçanı (Yanık et al., 2007); kekik (Yanık et al., 2007) ve saman (Yanık et al., 2007) ile elde edilen sonuçlar ile kıyasladığımızda C yüzdesinin diğer numunelere göre bir miktar düşük, N yüzdesinin oldukça düşük ve O yüzdesinin ise bir miktar daha yüksek olduğu görülmüştür.

## 9.5 Hammaddenin Isıl Analizi Sonuçları

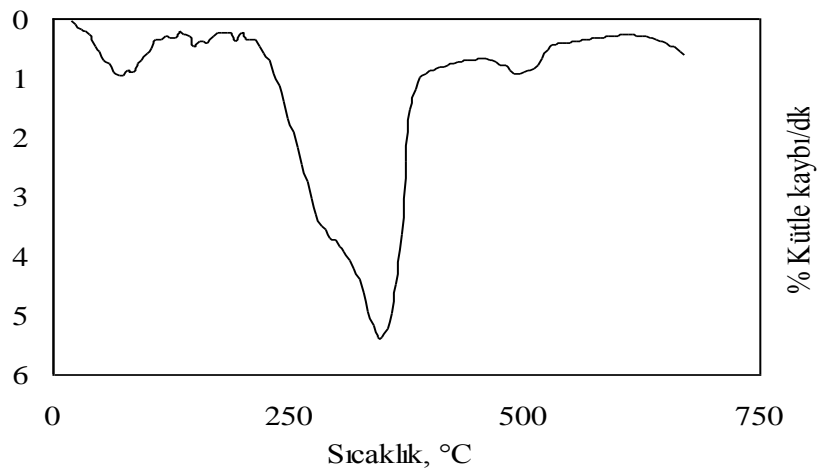
Hammadde örneğinin ısıl davranışını ve ısıl bozunmasına ait kinetik parametreleri belirlemek amacıyla TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir.

### 9.5.1 Hammaddenin TGA-DTA analizi

Hammaddenin TGA-DTA analizi 10°C/dk ısıtma hızında ve 20 ml/dk'lık sürükleyici (N<sub>2</sub>) akış hızında gerçekleştirilmiştir. 8,34 mg hammadde örneği ilk olarak 10 dk boyunca 25°C sıcaklıkta tutulmuş ve daha sonra 25°C'den 1000°C'ye 10°C/dk'lık ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen TGA ve DTA davranışları, sırasıyla Şekil 9.12 ve Şekil 9.13'de verilmiştir.



Şekil 9.12 Hammaddenin TGA eğrisi



Şekil 9.13 Hammaddenin DTA eğrisi



Biyokütle örneğinin TGA eğrisi incelendiğinde 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda yaklaşık %5 oranında bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. Bu kütle kaybının nedeni olarak biyokütle örneğinin yapısında bulunan su gösterilebilir. 200°C sıcaklığa kadar dereceli olarak bir kütle kaybı görülmekteyken 200-400°C sıcaklık aralığında dikkate değer bir kütle kaybı yaşanmaktadır. 400°C sıcaklıkta örneğin kütle kaybı %63'e ulaşmıştır. 400°C sıcaklığa kadar olan bölgede iki pik görülmektedir. 250-300°C sıcaklık aralığında da bir omuz görülmektedir ve bunun nedeni olarak biyokütle örneğinin yapısındaki hemiselülozun bozunması ve ligninin yavaş bozunması gösterilebilir. Yaklaşık 350°C sıcaklığında gerçekleşen ağırlık kaybı örneğin yapısındaki selülozun bozunmasından dolayıdır. 250-500°C sıcaklık aralığındaki kütle kaybının hammaddenin yapısında bulunan lignin bozunması sonucu meydana geldiği söylenebilir (Poletto et al., 2010). 400°C'den 650°C'ye kadar olan bölgede de yaklaşık %7'lik bir kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir.

### **9.5.2 TGA/DTA verilerinin kinetik analizi**

Elde edilen TG/DTG verilerinin kinetik analizi, Coats-Redfern kinetik modeli, Arrhenius kinetik modeli ve Suzuki kinetik modeli olmak üzere üç farklı kinetik model kullanılarak gerçekleştirilmiş, bu metotlara ilişkin grafikler ek açıklamalar-A'da verilmiş ve örneğin ısıl bozunma işlemine ait kinetik parametreler ortaya konmuştur. Coast-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen kinetik veriler Çizelge 9.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.12 Coast-Redfern metodu kinetik verileri

Reaksiyon derecesi	E (kJ/mol)	A (dk <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
0,1	24,87	8,73	0,9959
0,2	25,75	10,82	0,9968
0,3	26,64	13,49	0,9975
0,4	27,56	16,90	0,9981
0,5	28,49	21,28	0,9984
0,6	29,45	26,95	0,9986
0,7	30,42	34,30	0,9987
0,8	31,41	43,86	0,9986
0,9	32,43	56,38	0,9984
1	33,46	72,82	0,9981

Coast-Redfern metodu, TGA verilerinden yararlanılarak belirlenen 2. reaksiyon bölgesi için uygulanmış ve regresyon analiziyle elde edilen korelasyon katsayısı değerlerine göre bu reaksiyon bölgesinin 0,7. mertebe kinetik model için uygun olduğu görülmüştür. 2. reaksiyon bölgesi için aktivasyon enerjisi ile frekans faktörü değerleri sırasıyla 30,42 kJ/mol ve 2058 s<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Arrhenius yöntemi ile birinci ve ikinci reaksiyon bölgeleri için hesaplama işlemi yapılırken, Coast-Redfern yöntemi ile en çok ağırlık kaybının görüldüğü ikinci reaksiyon bölgesi incelenmiştir.

Arrhenius, Coast-Redfern ve Suzuki metodlarının TGA verilerine uygulanması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 9.13’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.13 Kinetik model analiz sonuçları

Kinetik Model	Değer	1. bölge	2. bölge
Arrhenius	E (kJ/mol)	43,05	45,65
	A (s <sup>-1</sup> )	47995,40	743,70
Coast-Redfern	E (kJ/mol)	-	30,42
	A (s <sup>-1</sup> )	-	2058
Suzuki	E (kJ/mol)	81,94	
	A (s <sup>-1</sup> )	690492,73	

Arrhenius kinetik modeline göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti değeri 1. reaksiyon bölgesi için sırasıyla 43,05 kJ/mol ve 47995,40 s<sup>-1</sup> olarak hesaplanırken, 2. reaksiyon bölgesi için sırasıyla 45,65 kJ/mol ve 743,70 s<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Suzuki kinetik modelini TGA verilerine uygulamak üzere sıcaklığa karşı dönüşüm kesri eğrisi çizilmiş ve S değeri elde edilmiştir. Hesaplanan S değeri kullanılarak da  $\phi$  değeri bulunmuş ve Suzuki tarafından hazırlanan grafik kullanılarak z değerinin tahmini yapılmıştır.  $\Delta T$  ve  $T_{1/2}$  değerleri çizilen eğri kullanılarak 91,88 K ve 615,98 K olarak elde edilmiştir. Suzuki metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi

değeri 81,94 kJ/mol olarak bulunurken, frekans faktörünün değeri  $690492,73 \text{ s}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

2. reaksiyon bölgesi için Coast-Redfern metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri, Arrhenius kinetik modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinden daha düşük elde edilmiştir.

## 10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada biyokütle hammaddesi olarak gürgen ağacı kabuğu seçilmiş ve sabit yatak reaktörde farklı koşullarda piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz ürün verimlerini etkileyen parametrelerden piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelenerek, en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği katran üzerinde kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır. Ayrıca hammadde üzerinde 10°C/dk ısıtma hızında TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiş ve değişik kinetik modeller elde edilen verilere uygulanarak ısıl bozunmaya ait kinetik parametreler belirlenmiştir.

Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 7°C/dk ısıtma hızında 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklık değerlerinde statik ortamda sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. 550°C piroliz sıcaklığına kadar sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ürün veriminde bir artış, bu sıcaklıktan sonra sıvı ürün veriminde düşüş gözlenmiştir. 400°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimi %18,52 olarak elde edilirken bu değer 550°C'de %22,04 ile maksimum değerine ulaşmıştır. Piroliz sıcaklığının artması sonucunda katı ürün veriminde azalış görülürken gaz ürün verimi giderek artmıştır. 400°C'de katı ürün verimi %40,30 iken 550°C sıcaklıkta %34,04 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçları gaz ürün açısından değerlendirdiğimizde %13,85 gaz ürün verimi 400°C piroliz sıcaklığında elde edilirken, %16,60 gaz ürün verimine 550°C'de ulaşılmıştır.

Isıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisini belirlemek üzere en yüksek katran veriminin elde edildiği 550°C piroliz sıcaklığında 7, 15, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dört farklı ısıtma hızı ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimi 50°C/dk'lık ısıtma hızında %22,90 olarak elde edilirken ısıtma hızının artışıyla birlikte katı ürün veriminde bir azalma görülmüş ve gaz ürün veriminin arttığı belirlenmiştir.

Maksimum katran veriminin elde edildiği 550°C piroliz sıcaklığı ve 50°C/dk'lık ısıtma hızında sürükleyici gaz akış hızının etkisini belirlemek amacıyla 50, 100 ve 150

$\text{cm}^3/\text{dk}$ 'lık azot akış hızlarında sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek katran verimi  $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'lık azot akış hızında elde edilirken belli bir azot akış hızından ( $150 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ) sonra katran veriminde bir düşüş gözlenmiştir. Bu sonuç piroliz işlemi sırasında büyük miktarda uçucu bileşenlerin oluştuğunu ve yüksek sürükleyici gaz akış hızında mevcut piroliz düzeneğindeki soğutma sisteminin çok da yeterli olamadığı varsayımıyla oluşan uçucu bileşenlerin bir kısmının yoğuşturulamadan piroliz sistemini terk ettiğini göstermektedir. Sürükleyici gaz akış hızının artması sonucu katı ürün veriminde bir azalma meydana geldiği, gaz ürün veriminde ise bir artış olduğu gözlenmiştir.

Piroliz deneyleri sonucunda optimum koşullarda elde edilen katranın yapısını aydınlatmak amacıyla spektroskopik ve kromatografik yöntemler uygulanmıştır. Ayrıca katranın FTIR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları alınarak, elementel analizi gerçekleştirilmiştir.

En yüksek sıvı ürün verimiyle elde edilen katranın FTIR spektrumu incelendiğinde  $2850 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2920 \text{ cm}^{-1}$  civarlarında alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H gerilim titreşim bantları ile  $1465\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$  arasında C-H deformasyon titreşim bandı görülmüştür.  $1720\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ve  $1710 \text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenen C=O gerilme titreşim bandı ile aldehit, keton ve karboksilik asit gibi oksijenli bileşiklerin varlığını belirlenmiştir.  $1300$  ve  $950 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen ve  $1265 \text{ cm}^{-1}$ 'deki C-O gerilme ve O-H eğilme titreşim bantlarının alkol ve fenollerin varlığını gösterdiği bulunmuştur.  $735 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikin alkil gruplarını içeren aromatik bir bileşik olduğu kanıtlanmıştır.

Piroliz katranının yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla elde edilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde en yüksek yüzdeye sahip olan değer aromatik halkaya göre  $\alpha$  konumunda bağlı alkil gruplarının ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$ ) olduğu görülmektedir.

Gürgen ağacı kabuğundan elde edilen piroliz katranının elementel analiz sonucu H/C oranı 1,24 olarak hesaplanmış olup, bu değer ham petrolün H/C oranına (1,5-1,9) yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca yakıtın ısıl değerini olumsuz yönde etkileyen oksijen

içeriğinin, katran için hammaddenin oksijen içeriğine göre büyük oranda azaldığı görülmüştür.

Piroliz katranının yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özellikleri incelendiğinde 15°C sıcaklıktaki yoğunluk değerinin 1056 kg/m<sup>3</sup> ve 40°C'deki viskozite değerinin 1,4 cSt olduğu belirlenmiş olup bu değerlerin literatürde odunsu biyokütleden elde edilen katranın fiziksel özellikleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Piroliz katranının üst ısıl değeri 30 MJ/kg olarak belirlenmiş, bu değer literatürde benzer sistemlerle ve benzer koşullarda elde edilmiş katranların üst ısıl değerleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Ayrıca katrana ait ısıl değerin literatürde kömür için belirtilmiş olan ısıl değer sonuçlarına yakın olduğu belirlenmiştir.

Katı madde içeriği %3,4 olarak belirlenmiş olup katı madde içeriğinin azaltılması için elde edilen katranın piroliz sisteminden ayrılması konusunda farklı yöntemler denenebileceği düşünülmüştür.

Sütun kromatografisi sonuçlarını incelediğimizde n-pentanda çözünen kısmın ağırlıkça %69, alifatik yapının %20,29, aromatik yapının %49,27 ve polar yapının %30,43 olduğu belirlenmiştir.

Piroliz katranı n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C<sub>9</sub>-C<sub>25</sub> arasında olup, C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub> ve C<sub>21</sub>-C<sub>25</sub> arasında alkan, alken ve dallanmış hidrokarbonların yoğunlaştığı belirlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisinde olan n-pentan alt fraksiyonu karbon dağılımının, dizel yakıtının karbon dağılımı ile benzerlik gösterdiği gözlenmiştir.

Hammaddenin ısıl bozunmasına ait kinetik parametreleri belirlemek üzere termogravimetrik analiz sonuçlarına Arrhenius, Coast-Redfern ve Suzuki metotları uygulanmış ve Coast-Redfern yönteminin hem farklı reaksiyon bölgelerine uygulanabilir olması hem de farklı reaksiyon mertebeleri için denenebilir olması nedeniyle diğer yöntemlere göre daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda parçacık boyutu, reaksiyon süresi, katalizör etkisi ve reaktör tipi gibi ürün verimi ve bileşimini etkileyen çeşitli parametreler denenerek

maksimum katran veriminin elde edildiği optimum koşullar belirlenebilir. Elde edilen katranın yapısı aydınlatılarak zenginleştirme işlemine tabi tutulabilir ve laboratuvar ölçeğinden pilot ölçeğe geçilerek her iki ölçekte elde edilen sonuçların karşılaştırması yapılabilir.

Elde edilen tüm bu veriler sonucunda gürgen ağacı kabuğunun mobilya endüstrisi atıklarının yakacak olarak değerlendirilmesinin ötesinde tüm dünya ülkeleri açısından büyük öneme sahip enerji ve küresel ısınma konusundaki problemlerin çözümlü olabilecek yeni ve yenilebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılabilereği, ısı işlemler kategorisinde yer alan piroliz yönteminin uygulanması ile yakıt eşdeğeri ya da kimyasal hammadde girdisi olarak değerlendirilebileceği düşünölmektedir.

Diğer yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla birlikte biyokütle enerjisini, ölkemiz ve dünya ülkeleri açısından değerlendirdiğimizde alternatif bir enerji kaynağı olabileceği düşünölerek ekonomik ve sosyal yönleriyle değerlendirilmesi ve bu konu üzerindeki bilimsel çalışmaların daha büyük bir önemle gerçekteştirilmesi gerektiği düşünölmektedir.



## 11. KAYNAKLAR

- 2010 Survey of Energy Sources, 2010, World Energy Council, 608 p.
- Acaroğlu, M., 2008, Türkiye’de biyoktle–biyoetanol ve biyomotorin kaynakları ve biyoyakıt enerjisinin geleceği, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 351-362.
- Aıklın, K., Karaca, F., Bolat, E., 2012, Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products, Fuel, 95, 169-177.
- Adaşoğlu Akgün, N., Demirel, F., Grel, ., 2004, Prınadan piroliz yöntemi ile sentetik yakıt eldesi, TÜBİTAK, 49 s.
- Akpınar, N., 2006, Kentsel katı atıklardan enerji retimi, Yüksek lisans tezi, İstanbül Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, 112 s. (yayımlanmamış).
- Aksoğan Korkmaz, A., 2007, şırnak asfaltinin piroliz özelliklerinin termal analiz yöntemiyle belirlenmesi, Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 87 s. (yayımlanmamış).
- Angın, D., şensöz, S., 2006, Aspir tohumu pres küspesinin pirolizinde sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) akış hızının etkisi ve sıvı ürün karakterizasyonu, Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi, 18, 4, 535-542.
- ASTM, 1983, Standart Test Method for Moisture Content of Wood, in ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, MD, USA, D 4442 – 92.
- ASTM, 1983, Standart Test Method for Ash Content of Wood, in ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, MD, USA, D1102-84.
- ASTM, 1983, Standart Test Method for Volatile Matter of Wood, in ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, MD, USA, E 897-82.

## KAYNAKLAR (Devam)

- ASTM, 1983, Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels, in ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E 873-82.
- ASTM, 2001, Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- ASTM, 2001, Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood, ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- Aydemir, D., 2007, Gökna ( *Abies bornmülleriana* Mattf.) ve gürgen ( *Carpinus betulus* L.) odunlarının bazı fiziksel, mekani ve teknolojik özellikleri üzerine ısı işleminin etkisi, Yüksek lisans tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 175 s. (yayımlanmamış).
- Bennadji, H., Fisher, E. M., Shabangu, S. V., Smith, K., 2011, Analysis of chemical and physical processes during pyrolysis of a single cylinder of poplar wood in flow reactor, Fall Technical Meeting of the Eastern States Section of the Combustion Institute, 4 p.
- Bridgwater, A. V., 2011, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, Biomass and Bioenergy, 1-27.
- Cısdık, İ., 2008, Türkiye’de enerji tarımı enerji ormancılığı ve agroforestrisi uygulamalarının yaygınlaştırılması, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, 358 s. (yayımlanmamış).
- Cordella, M., Torri, C., Adamiano, A., Fabbri, D., Barontini, F., 2012, Bio-oils from biomass slow pyrolysis: A chemical and toxicological screening, Journal of Hazardous Materials, 231-232, 26-35.

## KAYNAKLAR (Devam)

- Çağlar, A., 2004, Çay atığının katalitik pirolizi: sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi, Kastamonu Eğitim Dergisi, 12, 2, 385-392.
- Çağlar, A., 2007, Biyokütlenin katalitik pirolizi: biyokütlenin yapısal bileşiminin sıvı ürün verimine etkisi, Kastamonu Eğitim Dergisi, 15, 2, 651-660.
- Çanka Kılıç, F., 2011, Biyogaz, önemi, genel durumu ve Türkiye'deki yeri, Mühendis ve Makine, 52, 617, 94-106.
- Demiral, İ., 2004, Gıda sanayi atıklarından biyoyakıt eldesi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 160 s. (yayımlanmamış).
- Demiral, İ., Ayan, E. A., 2011, Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product, Bioresource Technology, 102, 3946-3951.
- Demircioğlu, G., 1998, Lignoselülozik materyallerin termal parçalanma mekanizmaları, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 53 s. (yayımlanmamış).
- Doğan, F., 2006, Development of a computer programme related to the methods of kinetic analysis of termogravimetric data and its application to the kinetics of thermal decomposition and degradation of polymers, Ph. D. thesis, 214 p. (unpublished).
- Duman, G., Okutucu, C., Ucar, S., Stahl, R., Yanik, J., 2011, The slow and fast pyrolysis of cherry seed, 102, 1869-1878.
- Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı, 2011, Enerji ve tabii kaynaklar bakanlığı ile bağlı ve ilgili kuruluşlarının amaç ve faaliyetleri, Bağlı ve İlgili Kuruluşlar Dairesi Başkanlığı, 237 s.
- Ertaş, M., Alma, M. H., Fidan, M. S., 2008, Defne atıklarından piroliz metodu ile sentetik sıvı yakıt üretimi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 249-258.

## KAYNAKLAR (Devam)

- Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Donnison, I., Yates, N., Jones, J.M., 2008, The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability, *Fuel*, 87, 1230-1240.
- Garnier, J. Y., 2004, Enerji istatistikleri el kitabı, Avrupa Birliği İstatistik Ofisi, 196 s.
- Gerçel, H. F., 2011, Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. by slow pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 233-238.
- Global Wind Energy Council, 2012, Global wind statistics 2011, Global Wind Energy Council, 4p.
- Gülay, A. N., 2008, Yenilenebilir enerji kaynakları açısından Türkiye'nin geleceği ve Avrupa Birliği ile karşılaştırılması, Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, 353 s. (yayımlanmamış).
- Gürboy, B., Bayramoğlu, M., Koçer S., 2008, Türkiye'de lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak kavağın biyoetanol potansiyelinin belirlenmesi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 181-186.
- Hoffmann, J. J., 1983, Arid land plant as feedstocksfor fuels and chemicals, *CRC Crit. Rev. Plant Sci.*, 1, 95-116.
- Hu, Z., Ma, X., Chen, C., 2012, A study on experimental characteristic of microwave-assisted pyrolysis of microalgae, *Bioresource Technology*, 107, 487-493.
- Imam, T., Capareda, S., 2012, Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 170-177.
- Işıkdag, M. A., 2007, Değişik biyokütle kaynaklarından piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi ve elde edilen ürünlerin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 131 s. (yayımlanmamış).

## KAYNAKLAR (Devam)

- İklim Değişikliği Ulusal Eylem Planı 2011-2023, 2011, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 176 s.
- Kar, Y., 2008, Çörekotu (*Nigella sativa* L.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 210 s. (yayımlanmamış).
- Koçaslan, G., 2006, Türkiye'nin enerji kaynakları ve alternatif bir kaynak olarak rüzgar enerjisinin değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, 133 s. (yayımlanmamış).
- Koçkar, Ö. M., 1989, At kestanesi ekstraksiyonu ve esin izolasyonu, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102 s. (yayımlanmamış).
- Koyundereli Çılgı, G., 2004, Bazı mermerlerin termal bozunma kinetiği, Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 s. (yayımlanmamış).
- Liaw, S., Wang, Z., Ndegwa, P., Frear, C., Ha, S., Li, C., 2012, Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 52-62.
- Lin, T., Kuo, C., 2012, Study of products yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 203-209.
- Mante, O. D., Agblevor, F. A., Parametric study on the pyrolysis of manure and wood shavings, 2011, *Biomass and Bioenergy*, 35, 4417-4425.
- Mata, T. M., Martins, A. A., Caetano, N. S., 2010, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 217-232.
- Miao, X., Wu, Q., Yang, C., 2004, Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 855-863.

## KAYNAKLAR (Devam)

- Mochidzuki, K., Sakoda, A., Suzuki, M., 2003, Liquid-phase thermogravimetric measurement of reaction kinetics of the conversion of biomass wastes in pressurized hot water: a kinetic study, *Advances in Environmental Research*, 7, 421-428.
- Mohan, D., Pittman, C. U., Jr., Steele P. H., 2006, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy & Fuels*, 20, 848-889.
- Natarjan, E., Ganapathy S. E., 2009, Pyrolysis of rice husk in a fixed bed reactor, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 56, 504-508.
- Olgun, A., 2005, Bazı biyokütlelerin pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 129 s. (yayımlanmamış).
- Onay, O., Koçkar, O. M., 2004, Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.), *Biomass and Bioenergy*, 26, 289-299.
- Orman Genel Müdürlüğü, 2009, Türkiye’de odunsu biyokütleden temiz enerji üretimi, *Biyoenjerji Çalışma Grubu*, 82 s.
- Orman Varlığımız, 2006, T. C. Çevre ve Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü, 57 s.
- Önal, E., 2007, Farklı biyokütlelerin ve bunların sentetik polimerlerle birlikte pirolizi, elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 153 s. (yayımlanmamış).
- Önal, E., Pütün, A. E., 2009, Tütün tarla atıklarının hızlı pirolizi, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10, 2, 557-564.
- Özçimen, D., 2007, Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 225 s. (yayımlanmamış).

## KAYNAKLAR (Devam)

- Özkazanç, N. K., 1998, Bartın yöresi ormanlarında meşe, kayın ve gürgen ağaçlarında zarar yapan böcekler, Yüksek lisans tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 s. (yayımlanmamış).
- Özşen, H., 2003, Bazı Türk kömürlerinin termogravimetrik özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 269 s. (yayımlanmamış).
- Özyurt, İ., 2006, Biyokütle atık madde kaynağı olarak ayçiçeği çekirdeği kabuklarının sınıvlaştırılması ve elde edilen ürünlerin analizi, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 75 s. (yayımlanmamış).
- Park, D. K., Kim, S. D., Lee, S. H., Lee, J. G., 2010, Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor, *Bioresource Technology*, 101, 6151–6156.
- Poletto, M., Dettenborn, J., Pistor, V., Zeni, M., Zattera, A. J., 2010, Materials Produced from Plant Biomass, *Materials Research*, 13, 3, 375-379.
- Pollard, A.S., Rover, M. R., Brown, R. C., 2012, Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 129-138.
- Polsongkram, M., Kuznetsov, G. V., 2010, Product distribution from woody biomass by fixed-bed pyrolysis process, *Modern Technique And Technologies*, 198-200.
- Say, A. N., Keriş, Ü. D., Şen, Ü., Gürol, M. D., 2010, Mikroalglerden biyokütle enerjisi üretimi ve Türkiye, VIII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 263-271.
- Sayın, S., 2006, Yenilenebilir enerjinin ülkemiz yapı sektöründe kullanımının önemi ve yapılarda güneş enerjisinden yararlanma olanakları, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 131 s. (yayımlanmamış).

## KAYNAKLAR (Devam)

- Seo, D. K., Park, S. S., Hwang, J., Yu, T., 2010, Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 66–73.
- Şenol, H., 2006, Tinkali'in termal gravimetrik analizinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 53 s. (yayımlanmamış).
- Şensöz, S., Angın, D., 2008, Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields, *Bioresource Technology*, 99, 5492-5497.
- Şensöz, S., Demiral, İ., Gerçel, H. F., 2006, Olive bagasse (*Olea europa* L.) pyrolysis, *Bioresource Technology*, 97, 429-436.
- Sevim, F., Demir, F., Bilen, M., Okur, H., 2006, Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from termogravimetric data, *Korean J. Chem. Eng.*, 23, 5, 736-740.
- Şimşek, Y. E., 2006, C3 enerji bitkisi olan enginar (*Cynara Cardunculus* L.) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 163 s. (yayımlanmamış).
- Tiftik, B. E., 2006, Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 123 s. (yayımlanmamış).
- Tolay, M., Yamankaradeniz, H., Yardımcı, S., Reiter, R., 2008, Hayvansal atıklardan biyogaz üretimi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 259-264.
- TS., 1981, Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı tohum küspelerinin analiz metodları, TS 324, 1. Baskı.



## KAYNAKLAR (Devam)

- Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Genel Müdürlüğü, 2012, 2011 yılı ham petrol ve doğal gaz sektör raporu, 23 s.
- Türkiye Rüzgar Enerjisi Birliği, 2012, Türkiye rüzgar enerjisi istatistik raporu, Türkiye Rüzgar Enerjisi Birliği, 30 s.
- Türkiye Taşkömürü Kurumu Genel Müdürlüğü, 2012, Taşkömürü sektör raporu, 40 s.
- U.S. Energy Information Administration, 2010, Annual energy review 2010, U.S. Department of Energy, 335-384.
- U.S. Energy Information Administration, 2011 a, Annual energy review 2010, U.S. Department of Energy, 384 p.
- U.S. Energy Information Administration, 2011 b, International energy outlook 2011, U.S. Department of Energy, 292 p.
- U.S. Energy Information Administration, 2011 c, Trends in renewable energy consumption and electricity 2009, U.S. Department of Energy, 42 p.
- U.S. Energy Information Administration, 2012, Monthly energy review february 2012, U.S. Department of Energy, 139. p.
- Üçgül, İ., Akgül, G., 2010, Biyokütle teknolojisi, Yekarum Dergi, 1, 1, 3-11.
- Wen, Z., 2009, Microalgae as a feedstock for biofuel production, Virginia Cooperative Extension, 6 p.
- Yamak, T., 2006, Türkiye'nin alternatif enerji kaynakları potansiyeli ve ekonomik analizleri, Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, 180 s. (yayımlanmamış).
- Yanik, J., Kornmayer, C., Sağlam, M., Yüksel, M., 2007, Fast pyrolysis of agricultural wastes: characterization of pyrolysis products, Fuel Processing Technology, 88, 942-947.

## **KAYNAKLAR (Devam)**

- Yaylalı, B., 2008, Yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı ile bölgesel ölçekte sera gazı emisyonu azaltımı için örnek bir çalışma, Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s. (yayımlanmamış).
- Yılmaz, Y., 2007, Eskişehir yöresi sepiyoliti'nin termal özelliklerinin incelenmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 59 s. (yayımlanmamış).
- Yorgun, S., Şensöz, S., Koçkar, Ö. M., 2001, Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse, Biomass and Bioenergy, 20, 141-148.
- Yorulmaz, S., 2006, Investigation of emissions and combustion kinetics of waste wood samples with thermal and spectral methods, M. S. thesis, O.D.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 173 p. (unpublished).
- http 1, <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=gunes> 14.06.2012
- http 2, <http://www.mgm.gov.tr/arastirma/yenilenebilir-enerji.aspx?s=ruzgar> 14.06.12
- http 3, <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=ruzgar> 14.06.12
- http 4, <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=jeotermal> 14.06.12
- http 5, <http://www.mta.gov.tr/v2.0/daire-baskanliklari/enerji/index.php?id> 14.06.12
- http 6, [http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/hidrojen/hidrojen\\_enerjisi.html](http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/hidrojen/hidrojen_enerjisi.html) 14.06.12
- http 7, <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=hidrolik> 14.06.12
- http 8, <http://www.iea.org/topics/bioenergy/> 15.06.12
- http 9, <http://www.ogm.gov.tr/agaclarimiz/agac13.html> 29.06.2012
- http 10, [http://www.turkherb.ibu.edu.tr/index.php?sayfa=18tax\\_id=8467](http://www.turkherb.ibu.edu.tr/index.php?sayfa=18tax_id=8467) 29.06.2012
- http 11, [http://www.orman.istanbul.edu.tr/abis/liste/Carpinus\\_betulus.html](http://www.orman.istanbul.edu.tr/abis/liste/Carpinus_betulus.html) 29.06.2012

**KAYNAKLAR (Devam)**

http 12, <http://eol.org/pages/1148643/entries/34518295/maps> 29.06.2012

http 13, <http://www.dogabotanik.com/sayfa.php?ID=48> 29.06.2012

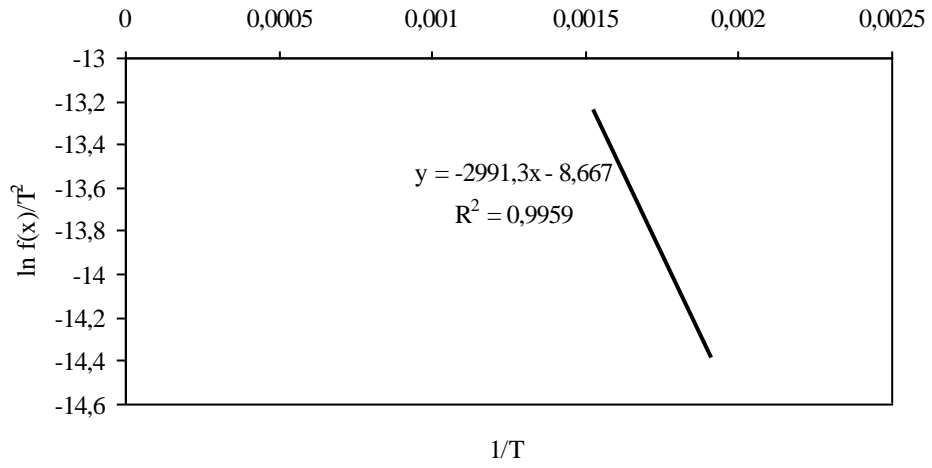
## 12. ÖZGEÇMİŞ

Ocak 1987 tarihinde doğdu. Lise eğitimini Yabancı Dil Ağırlıklı Lüleburgaz Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2009 yılında lisans eğitimini tamamlayıp aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılından sonra yüksek lisans eğitimine Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nda devam etti.

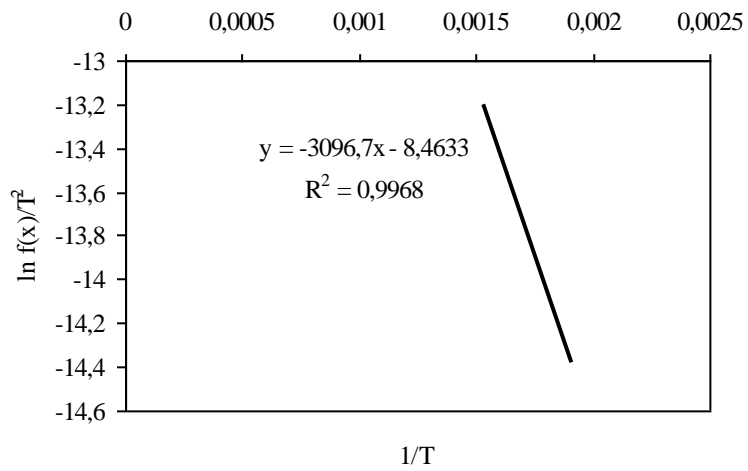
## EK AÇIKLAMALAR-A

### TGA/DTA VERİLERİNİN KİNETİK ANALİZİ

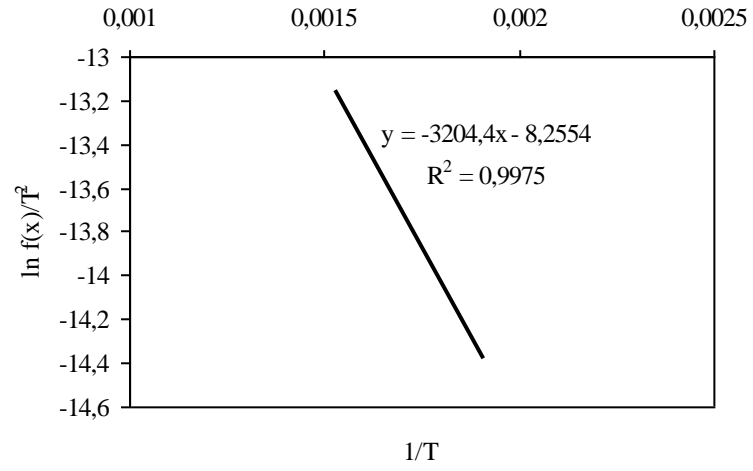
İkinci reaksiyon bölgesine Coast-Redfern Kinetik Modelinin uygulanması



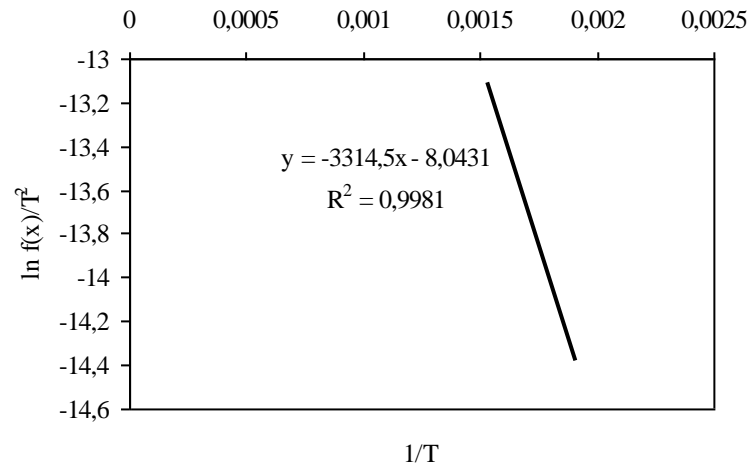
Şekil A.1  $n=0,1$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi



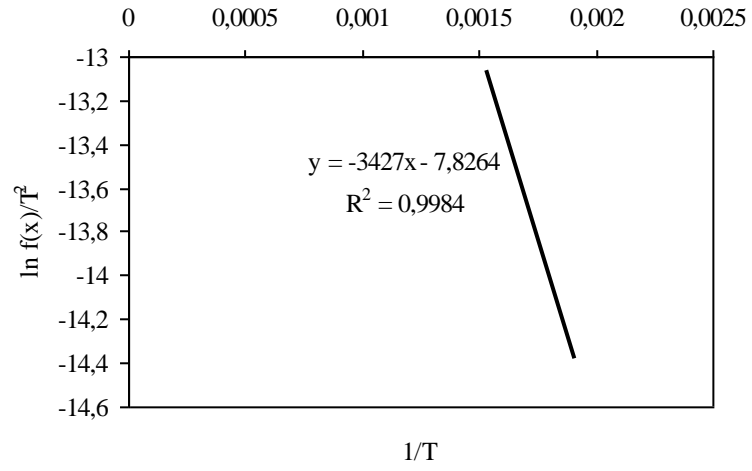
Şekil A.2  $n=0,2$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi



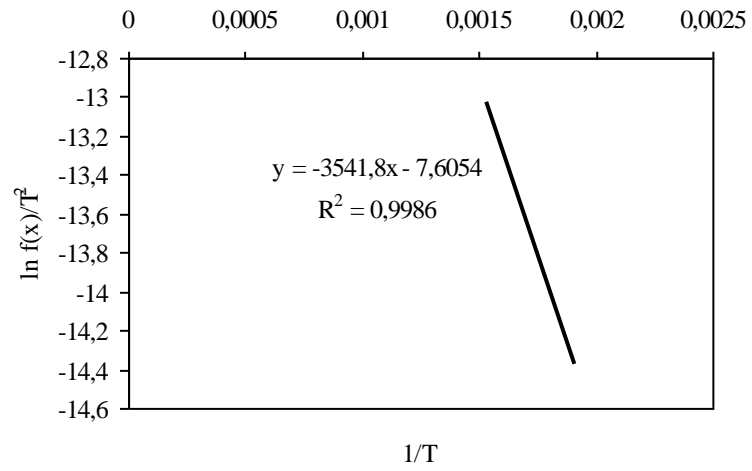
Şekil A.3  $n=0,3$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi



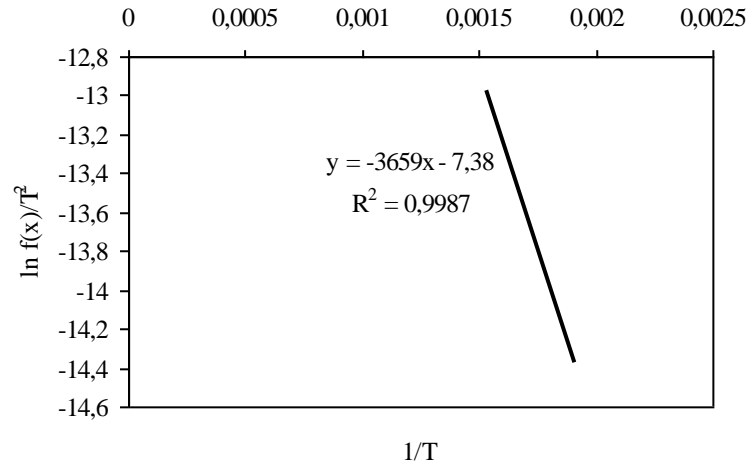
Şekil A.4  $n=0,4$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi



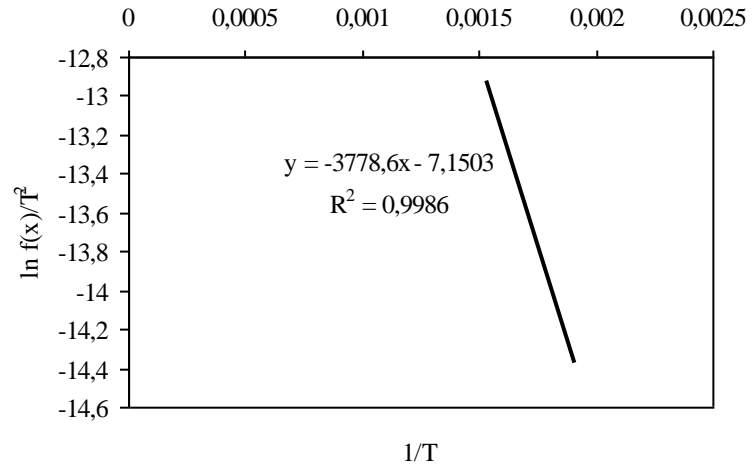
Şekil A.5  $n=0,5$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi



Şekil A.6  $n=0,6$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi

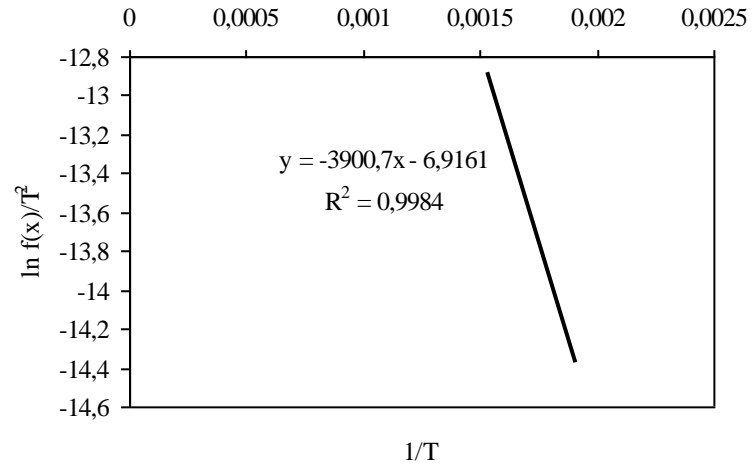


Şekil A.7  $n=0,7$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi

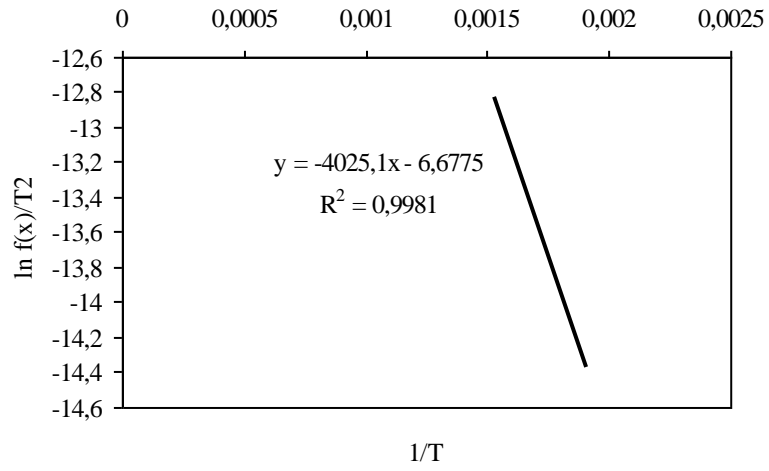


Şekil A.8  $n=0,8$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi



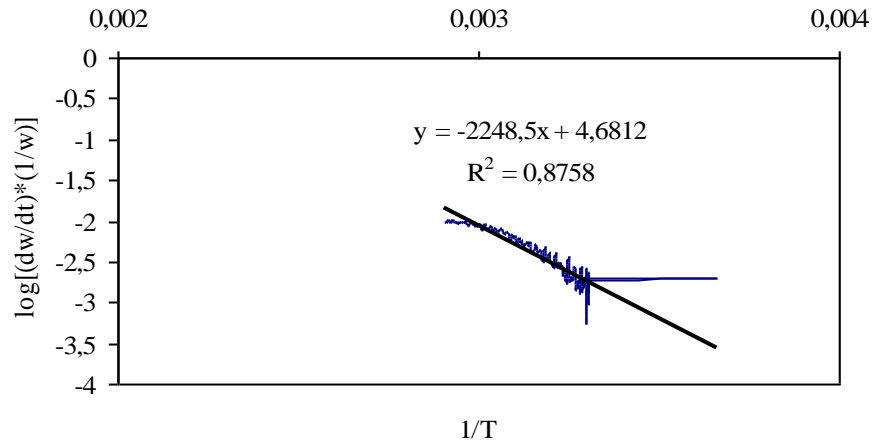


Şekil A.9  $n=0,9$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi

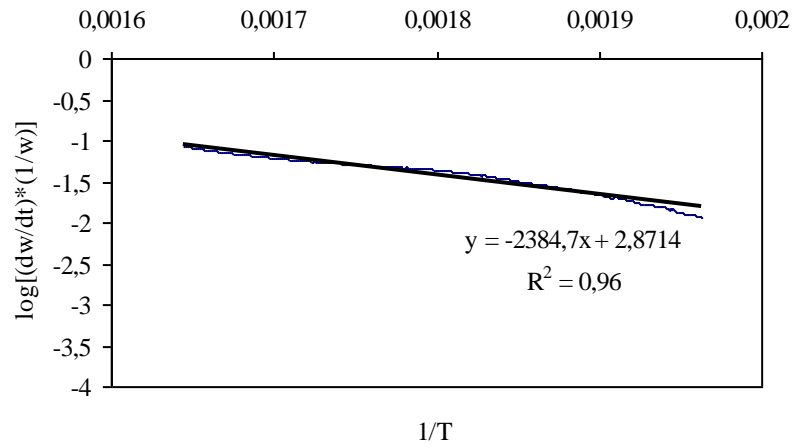


Şekil A.10  $n=1,0$  olduğu durumdaki Coast-Redfern eğrisi

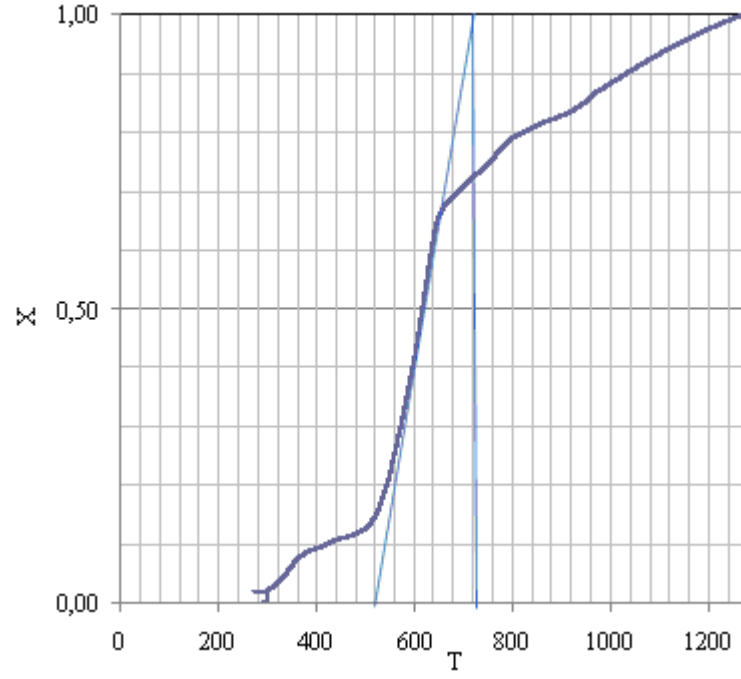
**Birinci ve ikinci reaksiyon bölgelerine Arrhenius Kinetik Modelinin uygulanması**



Şekil A.11 Birinci reaksiyon bölgesi için Arrhenius eğrisi



Şekil A.12 İkinci reaksiyon bölgesi için Arrhenius eğrisi

**Suzuki Kinetik Modelinin uygulanması**

Şekil A.13 Suzuki metodu için sıcaklık-dönüşüm eğrisi