

**HAŞHAŞ (*papaver somniferum* L.) YAĞ ENDÜSTRİSİ
YAN ÜRÜNÜNDEN SIVI YAKIT
ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet KEÇECİ
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
2006

**INVESTIGATION OF LIQUID FUEL
PRODUCTION USING
BY-PRODUCT OF OPIUM POPPY (*papaver somniferum* L.) OIL INDUSTRY**

Ahmet KEÇECİ
Master of Science Thesis
Chemical Engineering Department
2006

**HAŞHAŞ (*papaver somniferum* L.) YAĞ ENDÜSTRİSİ
YAN ÜRÜNÜNDEN SIVI YAKIT
ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet KEÇECİ

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

Danışman: Doç. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

Ahmet KEÇECİ' nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Haşhaş (*papaver somniferum* L.) Yağ Endüstrisi Yan Ürünüden Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

Üye : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye : Prof. Dr. Sermet KABASAKAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sezan ORAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. H. Ferdi GERÇEL

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Dünya nüfusunun artmasına ve endüstrileşmeye bağlı olarak enerji ihtiyacı artmaktadır ve buna bağlı olarak birincil enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, araştırmacıları yeni enerji kaynakları bulmaya yöneltmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı hızla artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkelerde uygulama alanı en fazla olan biyokütledir.

Yapılan bu çalışmada, alternatif enerji kaynağı olarak haşhaş (*papaver somniferum* L.) küspesi seçilmiştir. Sıvı yakıt üretimi amacıyla haşhaş küspesinin sabit yataklı Heinze retortunda çeşitli piroliz koşullarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemlerinin ilk aşaması, statik piroliz ortamında gerçekleştirilmiş ve piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. Piroliz çalışmalarının ikinci aşaması azot ortamında gerçekleştirilerek sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelenmiştir. Son aşamada ise yine azot ortamında, aktive edilmiş K_2CO_3 , $ZnCl_2$ ve Na_2CO_3 katalizörleri eşliğinde katalizör miktarının etkisi incelenmiştir.

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünler spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile incelenerek, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, petrol ve petrol türevi yakıtların özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER : Enerji, Biyokütle, Haşhaş Küspesi, Piroliz, Sentetik yakıt

SUMMARY

The needs for energy have been increasing due to increasing world population and industrialization. The consumption of primary energy sources has lead researches to find new energy sources.

Use of renewable energy sources has been rapidly increasing. Among the renewable energy sources biomass is used widely in developing countries.

In this study, opium poppy (*papaver somniferum* L.) cake was chosen as a renewable energy source. Opium poppy cake was pyrolysed under various conditions in static retort to produce liquid fuel. The first stage of the pyrolysis studies were carried out in static pyrolysis medium and the effect of pyrolysis temperature on pyrolysis product yields was investigated. The second stage of the pyrolysis studies were performed under nitrogen atmosphere and the effect of gas flow rate was investigated. In the last stage, materials were pyrolysed under nitrogen atmosphere by using activated K_2CO_3 , $ZnCl_2$ ve Na_2CO_3 as catalysts and the effect of catalyst amount was investigated.

The tars obtained from the pyrolysis experiments were examined by spectroscopic and chromatographic methods in order to determine their physical and chemical properties. These results were compared with the properties of the fuels based on petroleum and its derivatives.

KEY WORDS: Energy, Biomass, Opium Poppy Cake, Pyrolysis, Synthetic fuels

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamını sağlayan, anlayış ve yardımını esirgemeyen, desteğini her an yanında hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Sevgi ŞENSÖZ' e,

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımını gördüğüm, deneysel çalışmalarım da büyük emeği olan Araş. Gör. Dr. İlknur DEMİRAL' a,

Her türlü ilgi ve yardımını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine ve Yardımcılarına teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olan sevgili eşim Av. Şule KEÇECİ'ye,

Ayrıca bugünlere gelmemde büyük katkıları bulunan, bana maddi, manevi her yönden destek veren AİLEME, en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. ENERJİ.....	3
2.1. Enerji Kaynakları.....	3
2.2. Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü.....	4
2.2.1. Dünya enerji kaynaklarının genel görünümü.....	4
2.2.2. Ülkemizde enerji kaynaklarının genel görünümü.....	6
2.3. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	8
3. BİYOKÜTLE.....	13
3.1. Biyokütle Potansiyeli.....	14
3.2. Biyokütle Kaynakları.....	15
3.2.1. Tarımsal kalıntılar.....	16
3.2.2. Orman biyokütlesi.....	17

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa No</u>
3.2.3. Hayvansal atıklar.....	18
3.2.4. Kentsel ve endüstriyel atıklar.....	19
3.2.5. Enerji bitkileri.....	20
3.2.6. Su bitkileri ve algler.....	20
3.3. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri.....	21
3.3.1. Fiziksel süreçler.....	22
3.3.1.1. <u>Kurutma</u>	22
3.3.1.2. <u>Parçacık boyutunun küçültülmesi</u>	22
3.3.1.3. <u>Özütleme-ayırma</u>	22
3.3.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler.....	23
3.3.2.1. <u>Biyolojik süreçler</u>	23
3.3.2.2. <u>Fermantasyonla alkol eldesi</u>	23
3.3.2.3. <u>Biyofotoliz</u>	24
3.3.3. Termokimyasal süreçler.....	24
3.3.3.1. <u>Yanma</u>	25
3.3.3.2. <u>Gazlaştırma</u>	25
3.3.3.3. <u>Sıvılaştırma</u>	26
3.3.3.4. <u>Piroliz</u>	27
3.4. Biyodizel.....	27
4. PİROLİZ.....	28
4.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....	29
4.1.1. Birincil ürünler.....	29
4.1.2. İkincil ürünler.....	31
4.2. Pirolizi Etkileyen Parametreler.....	31

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa No</u>
4.3. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Kullanım Alanları ve Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması.....	33
4.4. Biyokütle Pirolizi ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	34
5. HAŞHAŞ (<i>Papaver somniferum</i> L.)	39
5.1. Haşhaşın Özellikleri.....	40
5.1.1. Haşhaşın oluşum süreci.....	40
5.1.2. Haşhaşın botanik özellikleri.....	41
5.2. Haşhaş Tarımı.....	41
5.3. Haşhaşın Türkiye’deki ve Dünyadaki Yayılışı.....	44
5.4. Dünyada ve Türkiye’de Haşhaş Tohum İhracatı.....	46
5.5. Haşhaşın Kullanım Alanları.....	48
5.5.1. Haşhaş kapsül kabuklarının kullanım alanları.....	48
5.5.2. Haşhaş tohum ve tohum yağının kullanım alanları.....	49
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	55
6.1.1. Nem miktarı tayini.....	56
6.1.2. Kül miktarı tayini.....	56
6.1.3. Uçucu madde miktarı tayini.....	57
6.1.4. Ham selüloz miktarı tayini.....	58
6.1.5 Ekstraktif miktarı tayini.....	59
6.1.6. Lignin miktarı tayini.....	59
6.1.7. Hemiselüloz miktarı tayini.....	60
6.1.8. Ham protein miktar tayini	60

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa No</u>
6.1.9.Yağ miktarı tayini.....	60
6.2. Hammaddenin Pirolizi.....	61
6.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin (Katran) Karakterizasyonu.....	64
6.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR (Fourier Transform İnfrared) spektrumları.....	64
6.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	64
6.3.3. Hammaddenin ve piroliz sıvı ürünün elementel analizi	64
6.4. Isıl Değerlerin Belirlenmesi	65
6.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Sütun Kromatografisinde Fraksiyonlarına Ayrılması.....	65
6.5.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları....	65
6.5.2. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi.....	66
6.6. Alevlenme Noktası Tayini.....	66
6.7. Yoğunluk Tayini.....	66
6.8. Kinematik Vizkozite Tayini.....	66
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	67
7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	67
7.2. Piroliz Sonuçları.....	68
7.2.1. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	68
7.2.2. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	70
7.2.3. Farklı katalizör ve oranlarının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	73
7.3. Piroliz Sıvı Ürününün Tanımlanması.....	78
7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR (Fourier Transform İnfrared) spektrumları.....	78

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa No</u>
7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	83
7.3.3. Piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonuçları	85
7.3.4. Isıl değer ölçüm sonuçları.....	86
7.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılması.....	86
7.3.5.1. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR</u> <u>spektrumları</u>	88
7.3.5.2. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının gaz</u> <u>kromatogramı</u>	92
7.3.6. Piroliz katranının fiziksel özellikleri.....	95
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	97
9. KAYNAKLAR.....	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1	Fosil yakıtların tüketimi.....	6
3.1	Hareketli yatak gazlaştırıcısı.....	26
4.1	Piroliz sıvılarından yakıt ve elektrik üretimi.....	31
5.1	Haşhaş bitkisinin genel görünümü.....	39
5.2	Mekanik ekstraksiyonda kullanılan pres.....	50
5.3	Sarı renkli haşhaş tohumu.....	51
5.4	Beyaz renkli haşhaş tohumu.....	52
5.5	Gri-mavi renkli haşhaş tohumu.....	52
5.6	Pembe renkli haşhaş tohumu.....	52
6.1	Haşhaş küspesi.....	56
6.2	Piroliz deney düzeneği.....	61
7.1	Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz dönüşümleri...	69
7.2.	Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün dağılımları.....	69
7.3	Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz sonuçları.....	71
7.4	Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen katran verimleri.....	72
7.5	K ₂ CO ₃ katalizörünün farklı oranlarında elde edilen ürün dağılımları.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
7.6	ZnCl ₂ katalizörünün farklı oranlarında elde edilen ürün dağılımları.....	75
7.7	Na ₂ CO ₃ katalizörünün farklı oranlarında elde edilen ürün dağılımları.	76
7.8	Farklı katalizör ve oranlarında elde edilen katran verimi.....	77
7.9	Haşhaş küspesi katranının optimum koşullardaki FTIR spektrumu.	79
7.10	Haşhaş küspesinin K ₂ CO ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen piroliz katranının FTIR spektrumu.....	80
7.11	Haşhaş küspesinin ZnCl ₂ katalizörü kullanılarak elde edilen piroliz katranının FTIR spektrumu.....	81
7.12	Haşhaş küspesinin NaCO ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen piroliz katranının FTIR spektrumu.....	82
7.13	Haşhaş küspesi piroliz katranının ¹ H-NMR spektrumu.....	84
7.14	Haşhaş küspesi n-pentan fraksiyonunun FTIR spektrumu.....	89
7.15	Haşhaş küspesi toluen fraksiyonunun FTIR spektrumu.....	90
7.16	Haşhaş küspesi metanol fraksiyonunun FTIR spektrumu.....	91
7.17.	Haşhaş küspesinin statik ortamda elde edilen piroliz katranı n-pentan eluatının gaz kromatogramı.....	93
7.18.	Haşhaş küspesinin K ₂ CO ₃ katalizörü kullanarak elde edilen piroliz katranı n-pentan eluatının gaz kromatogramı.....	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge No</u>	<u>Acıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1	Dünya fosil yakıt rezervleri ve kullanma süreleri.....	5
2.2	Ülkemizin enerji kaynakları potansiyeli.....	7
2.3	Enerji üretim, talep ve ithalatı.....	7
2.4	Türkiye yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı.....	9
3.1	Dünyada biyokütle potansiyelinin kaynaklara göre dağılımı.....	14
3.2	Yanabilir biyokütle cinsi yakıtlar.....	16
3.3	Koru ve bataklık ormanların ürün kapasitesi.....	18
3.4	Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması.....	19
3.5	Algler ve ısı değerleri.....	21
3.6	Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünler ve kullanım alanları	24
4.1	Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları.....	33
5.1	Türkiye’de haşhaş ekimi ve kapsül üretimi.....	45
5.2	2002 yılı tarım dönemi ölçüm sonuçlarına göre haşhaş ekim durumu.....	45
5.3	Türkiye’de yağlı tohum üretimi.....	46
5.4	Haşhaş tohumu ihraç eden ülkeler.....	47
5.5	Haşhaş tohumu ithal eden ülkeler.....	47
5.6	Çeşitli menşeli hayvan küspelerinin analiz sonuçları.....	53
5.7	Morisoson’a göre haşhaş küspesinin kimyasal yapısı.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge No</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa No</u>
7.1	Haşhaş küspesi analiz sonuçları.....	67
7.2	Haşhaş küspesi elementel analiz sonuçları.....	68
7.3	40 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri.....	68
7.4	Farklı sürükleyici gaz akış hızında piroliz ürün verimleri	71
7.5	Haşhaş küspesinin K ₂ CO ₃ kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları.....	73
7.6	Haşhaş küspesinin ZnCl ₂ kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları.....	74
7.7	Haşhaş küspesinin Na ₂ CO ₃ kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları.....	75
7.8	Haşhaş küspesinden elde edilen katranın ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.....	85
7.9	Katranın elementel analizi.....	85
7.10	Haşhaş küspesi, piroliz katranı ve katı ürünün ısı değerleri.....	86
7.11	Statik ortamda elde edilen katranın sütün kromatografisi sonuçları..	86
7.12	Katalizör (K ₂ CO ₃) kullanılarak elde edilen katranın sütün kromatografisi sonuçları.....	87
7.13	Katalizör (Na ₂ CO ₃) kullanılarak elde edilen katranın sütün kromatografisi sonuçları.....	87
7.14	Piroliz katranının fiziksel özellikleri.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ASTM	American Society for Testing Materials
FTIR	Fourier transform infrared
Btep	Bin ton eşdeğer petrol
GC	Gaz kromatografisi
Cp	Santi poise
EJ	Ekza joule
GJ	Giga joule
¹ H-NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
kWh	Kilo watt saat
MJ	Mega Joule
Mtep	Milyon ton eşdeğer petrol
MW	Mega watt
J	Joule
TMO	Toprak Mahsulleri Ofisi
DA	Dekar

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sürekli artan dünya nüfusu, artan sanayileşme, endüstri devrimi ve insanoğlunun konfor isteği, enerjiye olan gereksinimi giderek arttırmaktadır. Buna karşılık, enerji gereksinimini %90 oranında karşılayan, petrol, kömür, linyit gibi fosil yakıtların kaynakları çok hızlı bir şekilde azalmaktadır. Gelişmiş ülkeler, enerji yönünden başka ülkelere bağımlı kalmamak veya bağımlılıklarını en aza indirmek, çevre sorunlarının çözümü için yapılan uluslararası antlaşmalara uymak gibi nedenlerle enerji tutumluluğuna büyük önem vermektedir. Bunların sonucu olarak, çevre sorunlarının çok büyük boyutlara ulaştığı günümüzde, fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi beklenilmeden, çevre dostu yeni enerji kaynaklarının devreye girmesine ve varolan kaynakların daha verimli kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır.

Ülkemiz bir yandan artan enerji gereksinimine diğer yandan fosil yakıtlarla üretilen enerjinin çevre kirliliğine neden olması açmazına doğru gitmektedir. Problemin çözümü, fosil kaynakların iyileştirilerek kullanılmasının yanında daha önemlisi, yenilenebilir enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanılması ile mümkün görülmektedir.

Bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları açısından oldukça zengin bir potansiyele sahip olan ülkemizde, bu kaynaklardan en uygun koşullarda enerji üretebilmek için proseslerin geliştirilerek uygulamaya konulması gereklidir. Biyokütlenin cinsine ve yapısına bağlı olmaksızın, termal dönüşüm yöntemleri ile, özellikle hammaddenin oksijensiz ortamda ısıtılarak, gaz, katı ve sıvı ürünlere ayrılması işlemi olan piroliz yöntemi ile elde edilen yüksek verimdeki sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonunda ısı değeri yüksek, kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir özellikleri ile, petrol türevleri sıvı yakıtlar ve petrokimya endüstrisi girdisi olarak bir seçenek oluşturmaktadır.

Bu çalışmada ülkemizde çok eski yıllardan beri tarımı yapılan ve bir kültür bitkisi olan haşhaş tohumunun yağı alındıktan sonra geriye kalan küspesi biyokütle enerji kaynağı olarak seçilmiştir. Bu çalışmada haşhaş küspesinin pirolizi üzerine,

piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve farklı katalizörlerin ve miktarlarının piroliz sıvı ürün (katran) verimine etkileri incelenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. ENERJİ

Dünya nüfusunun artması çeşitli sorunlarla birlikte enerji ihtiyacının karşılanması problemini de ortaya çıkarmıştır. Enerji, kullanım, endüstrileşme ve ekonomik gelişme ile yakından ilgili olup, enerji tüketimi, refah seviyesinin yükselmesiyle hızla artmaktadır (Çubuk, 1999).

Bilim adamlarına göre dünyanın geleceğinin belirlenmesinde enerjinin büyük bir rolü olacaktır. Dolayısı ile yeni çağa damgasını vuracak güç, enerji olacaktır (http1).

2. 1. Enerji Kaynakları

Sanayileşme, sosyal ve ekonomik gelişmenin en önemli temel girdisi olan enerji kaynaklarını, oluşum amaçlarına uygun olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür:

Kendini yenilemeyen enerji kaynakları; uranyum ve toryum gibi çekirdeksel kaynaklar olup, dünyanın oluşumuyla birlikte oluşmuşlardır. Bu kaynakların yeryüzündeki miktarları bellidir ve kullanılmalarıyla belirli bir süre sonunda tükenenlerdir. Bu çeşit enerji kaynaklarına diğer bir örnek ise jeotermal enerjidir (İnan, 2000).

Kendini uzun sürede yenileyebilen enerji kaynakları; bu kaynaklar kendini yenilemekte, ancak bu işlem çok uzun sürede gerçekleşmektedir. Bu kaynaklara en iyi örnek fosil yakıtlardır.

Kendini çok uzun olmayan sürede yenileyebilen enerji kaynakları; bu kaynaklara örnek olarak biyokütle ve su gücü verilebilir. Güneş enerjisini depolayan biyokütle kendini yenileyen bir enerji kaynağıdır ve eğer üretildiği oranda tüketilirse, tükenmez enerji kaynağı olarak da değerlendirilebilir. Su gücünden yararlanmada en önemli uygulama akarsulardan yararlanmaktır.

Kendini kısa sürede yenileyebilen (günlük) enerji kaynakları; güneş, rüzgar, dalga ve gel-git enerjisi günlük enerji kaynaklarıdır. Bu enerji kaynaklarının kendini yenilemesi için geçen süre gün mertebesinde (İnan, 2000).

2. 2. Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü

Bu bölümde, dünyada ve ülkemizdeki enerji kaynaklarına yönelik genel açıklamalar verilmiştir.

2. 2. 1. Dünya enerji kaynaklarının genel görünümü

Dünyada halen geniş oranda kullanılan enerji kaynaklarının başlıcaları, birincil enerji kaynakları olarak adlandırılan kömür, petrol ve doğal gazdır. Dünya genelinde enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan birincil enerji kaynakları halen dünya enerji ihtiyacının %77'sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında %74 olacağını öngörmektedir (Kuleli ve Yener, 1990).

Dünya fosil yakıt rezervleri ve herhangi bir yılın sonunda rezerv olarak geride kalan fosil yakıt miktarının, o yıl içinde yapılan üretim miktarına bölünmesi ile elde edilen rezervlerin kullanabilme süreleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Enerji Raporu, 1998).

Dünya konvansiyonel enerji varlığının en büyük bölümünü taşkömürü oluşturmakta, bunu linyit, petrol ve doğal gaz takip etmektedir (Enerji Raporu, 1998).

Dünya kömür rezervlerinin %30'u Asya ve Avustralya kıtasındadır. Bu bölgeleri sırasıyla Çin, Avustralya ve Hindistan izlemektedir.

Çizelge 2.1. Dünya fosil yakıt rezervleri ve kullanma süreleri (Enerji raporu, 1998).

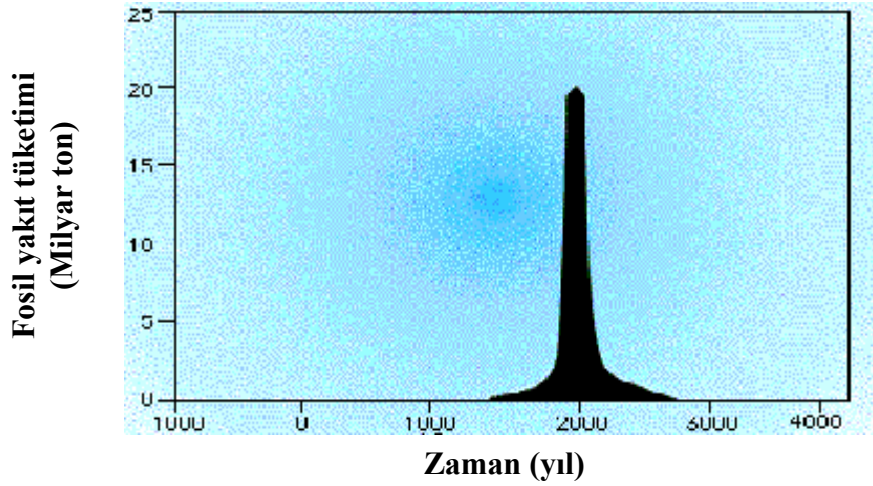
Bölge	Petrol		Doğal Gaz		Kömür		
	(Milyar ton)	Yıl	(Trilyon m ³)	Yıl	Taşkömürü (milyar ton)	Linyit (milyar ton)	Yıl
Kuzey Amerika	11,5	18	8,4	12	116,7	139,8	235
Orta ve Güney Amerika	13,0	37	6,2	72	7,8	13,7	>500
Avrupa	2,7	8	5,2	18	41,7	80,4	158
Eski SSCB ülkeleri	9,1	25	56,7	83	97,5	132,7	>500
Ortadoğu	91,2	83	49,5	>100	0,2	-	186
Afrika	10,1	28	10,2	>100	61,2	0,2	266
Asya ve Okyanusya	5,8	16	10,2	41	184,4	107,9	146
Toplam Dünya	143,4	41	146,4	63	509,5	474,7	218

Dünya Petrol rezervlerinin ise yaklaşık %65'i Ortadoğu bölgesindedir. Bu bölgedeki en büyük rezerv sahibi ülke Suudi Arabistan'dır. Suudi Arabistan'ın Dünya Petrol rezervi içindeki payı %25,7'dir. Bu ülkeyi, Irak %9,8, Birleşik Arap Emirlikleri %9,6, Kuveyt %9,5 ve İran %8,7 olarak izlemektedir.

Doğal gaz rezervlerinde ise Bağımsız Devlet Topluluğu ülkeleri dünya rezervlerinin %40,1'ine sahipken, Ortadoğu ülkelerinin payı %32,4'dür. Ülkemizle coğrafi yakınlık içerisinde bulunan bu iki bölge dünya doğal gaz rezervinin %72,5'ine sahiptir.

Yapılan hesaplamalara göre, dünya fosil enerji kaynaklarından petrolün 2050, doğal gazın 2070, kömür rezervlerinin de 2150 yılında tükeneceği tahminleri yapılmaktadır. Dünya enerji tüketiminin yaklaşık %75'ini oluşturan bu kaynakların kısa sürede bitme olasılığı bu enerji kaynakları yerine alternatif olabilecek yeni kaynaklar bulunmasını zorunlu kılmaktadır.

Fosil yakıtların tüketiminin insanlık tarihi içerisindeki gelişimi Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Fosil yakıtların tüketimi (http2).

Sanayi devriminin başlangıcından beri giderek artan ve aşırı boyutlara ulaşan, artışı tükenme pahasına sürdürülen fosil yakıt kullanımı, enerji-çevre sorunlarının oluşmasının temel nedenidir (Ültanır, 1998).

2. 2. 2. Ülkemizde enerji kaynaklarının genel görünümü

Enerji rezervlerimiz dikkate alınarak ülkemizin kısa, orta ve uzun dönem enerji ihtiyacının belirlenmesi gerekmektedir. Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi, linyit en önemli yakıt rezervlerimizdendir. Ancak bunun kalitesi çok düşüktür ve çevre kirliliği yaratmaktadır. İkinci olarak hidrolik kaynaklarımız, bunların dışında da jeotermal, güneş, rüzgar, biyokütle enerji kaynakları da ülkemiz için önemli enerji kaynaklarıdır. Taş kömürü, petrol ve doğal gaz kaynakları ise son derece azdır (Şen vd., 2000).

Çizelge 2.2. Ülkemizin enerji kaynakları potansiyeli (Şen vd., 2000).

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taş kömürü (milyon ton)	428	449	-	1126
Linyit (milyon ton)	7339	626	110	8075
Asfaltit (milyon ton)	45	29	8	82
Bitümlü şist	555	1086		1641
Petrol (milyon ton)	47			47
Doğal gaz (milyar m ³)	9,5			9,5
Nükleer En.Kaynakları(ton)				
Uranyum (U ₃ O ₈)	9129			9129
Toryum (ThO ₂)	380000			380000
Hidrolik (MW)	35000			35000
Jeotermal (MW)				
Elektrik	200			200
Isı	2843			2843
Rüzgar (MW)				10000
Güneş (MTEP)				
Elektrik				8,8
Isı				26,4

2000-2020 yılları arasında Türkiye'nin toplam enerji talebi ve üretim durumu Çizelge 2.3'de verilmiştir. Ülkemizdeki toplam enerji üretimi talebi karşılamaktan çok uzak olup aradaki fark gittikçe açılmakta ve bu artan enerji açığı ithalatla kapatılmaya çalışılmaktadır. Konuyu enerji kaynakları bazında ele alırsak, linyit ve hidroelektrik kaynaklarının talebi karşılamakta olduğu, ancak taş kömürü, petrol ve doğal gaz da enerji açığının giderek arttığını görmekteyiz (Çokan, 2004).

Çizelge 2.3.Enerji üretim, talep ve ithalatı (Şen vd., 2000).

Yıllar	Talep	Üretim		İthalat	
	(Milyon TEP)	(Milyon TEP)	Talepteki Pay (%)	(Milyon TEP)	Talepteki Pay (%)
2000	91,0	31,2	34	59,9	66
2005	121,0	40,4	33	80,6	67
2015	227,8	62,2	27	165,6	73
2020	307,6	81,0	26	226,6	74

2. 3. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Çevre konusunda ülkemiz düzeyinde kirlilik ve dünya ölçeğinde küresel ısınma riskinin azaltılmasına kadar tüm beklentilerimiz, bugün kullandıklarımızdan daha az kirlüten ve daha az sera gazı yayan enerji kaynakları kullanılmasını gerektirmektedir. Ulusal çıkarlarımız ise petrol ve benzeri ithal yakıtlara olan bağımlılığımızın azaltılması için yerel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasının hızlandırılmasını işaret etmektedir (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001). Yenilenebilir enerji kaynaklarına baktığımızda;

Hidrolik Enerji: Çevreyi kirletmeyen, dışa bağımlı olmayan ve sürekli kullanılabilen güvenilir bir enerji kaynağıdır (Şen vd., 2000).

Türkiye 433 milyar kWh brüt teorik hidroelektrik potansiyeli ile dünyada hidroelektrik potansiyeli içinde %1 paya sahiptir. Bugün için 122 milyar kWh olan ekonomik hidroelektrik potansiyelimizin %32'si (39145 GWh) kullanılmakta, %11'i (13368 GWh) inşa halinde ve %57'si (69809 GWh) ise çeşitli aşamalardan oluşan proje düzeyindedir (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

İşletme masrafları çok düşük olan hidroelektrik santrallerin yatırımları desteklenmeli, ancak özellikle büyük hidroelektrik santrallerin ekolojik ve sosyoekonomik dengede oluşturduğu olumsuz etkilerini azaltacak tedbirler alınmalıdır (Türkiye 1.Enerji Şurası, 1998).

Güneş Enerjisi: Temiz ve çevre kirliliği yaratmayan sürekli ve güvenli kullanılabilen güneş enerjisi, hidrojenle beraber 21. yüzyılın enerjisi olarak düşünülmektedir (Şen vd., 2000).

Türkiye'ye bir yılda gelen güneş enerjisi potansiyeli yaklaşık 10^{15} kWh' dir. Ancak bu değer, Türkiye'nin gerçek potansiyelinden daha az olduğu, daha sonra yapılan çalışmalar ile anlaşılmıştır (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

Türkiye yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı Çizelge 2.4’de verilmiştir. Buna göre Güney Doğu Anadolu Bölgesi ülkemizde en çok güneş enerjisi potansiyeline sahiptir.

Çizelge 2.4. Türkiye yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

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

Güneş enerjisinden sıcak su eldesi, ısı uygulamalar, ısınma, sera ısıtma ve elektrik üretme amaçlarıyla yararlanılmaktadır (Yarman, 1985).

Güneş enerjisinin en büyük dezavantajı sürekli olmamasından kaynaklanmaktadır. Geceleri yok oluşu yanında, güneşlenme süresinde mevsimlere göre iki kata varan değişimler olması, güneş enerjisinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır (Yalçın vd., 1994; Terzi vd., 2000).

Rüzgar Enerjisi: Rüzgar enerjisi, tükenmeyen, yakıt gereksinimi olmayan, çevresel etkileri en az olan, emniyetli bir enerji kaynağıdır. Bu enerji su pompalamada ve küçük yerleşim ünitelerinin elektrik enerjisini elde etmede kullanılır (Türksoy, 1994).

Türkiye’nin rüzgar enerjisi toplam potansiyeli 400 milyar kWh/yıl olup, kullanılan bölümü ise 124 milyar kWh/yıl dır (Altaş vd., 1994). Ülkemizin Marmara,

Ege ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinin rüzgar enerjisi açısından ümit verici olduğu görülmüştür (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

Jeotermal Enerji: Türkiye’de jeotermal enerji elektrik üretiminde, ısınmada, kimyasal ürün, turistik amaçlı, sağlık için kullanım ve endüstride sıcak su elde edilmesinde kullanılır (Mertoğlu vd., 1994).

Toplam jeotermal potansiyeli ile Türkiye dünyanın yedinci ülkesidir (Mertoğlu, 2004). Ülkemiz jeotermal enerji potansiyeli açısından dünyadaki zengin ülkeler arasında yer almaktadır. Bilinen jeotermal alanların %95’i ısıtmaya uygundur (Rummel and Kappelmeyer, 1993).

Jeotermal enerji temiz bir enerji kaynağına olmasına rağmen atık akışkanın yüzey sularına deşarjı bu ortamlarda kirlilik yaratmaktadır. Akarsulara boşaltılan bu sular termal kirliliğe neden olmaktadır (Demirel, 2004).

Hidrojen enerjisi: Hidrojen CO₂ emisyonu sıfır ve NO_x emisyonu da yok denecek kadar az olan bir yakıt olması nedeniyle diğer yakıtlardan daha üstündür. Ancak bugünkü ekonomik koşullar ve teknoloji seviyesinde diğer yakıtlardan daha pahalıdır (Şen vd., 2000; Türe, 2001).

Türkiye’nin hidrojen üretimi açısından bir şansı, uzun bir kıyı şeridi olan Karadeniz’in tabanında kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunmasıdır. Karadeniz suyunun %90’ı anaerobiktir ve hidrojen sülfid (H₂S) içermektedir ([http3](http://3)).

Hidrojenin bir diğer önemli özelliği de ekzotermik kimyasal reaksiyonla, bazı metal veya alaşımlarla kolayca büyük miktarlarda hidrat biçiminde dönüşebilmesidir. Bu özellik hidrojenin, metal veya metal alaşımlarla metal hidrat olarak tanımlanmasını sağlar. Metal hidrat ısıtıldığı zaman hidrojen gazı buradan ayrılır ve metal veya alaşım tekrar depolama için yeniden kullanılabilir. Bu konuda önemli bir teknoloji de yakıt hücreleridir (Türe, 2001).

Yakıt hücreleri verimli, ekonomik, sessiz ve çevreye uyumlu yeni bir enerji üretim teknolojisi olarak, giderek daha geniş uygulama ve kullanım alanı bulmaktadır. Yakıt sağlandığı sürece kesintisiz güç üretimine devam eden bu sistemlerin, elektrik üretiminde olduğu gibi ulaşım sektöründe de kullanımı söz konusudur ([http4](#)).

Okyanus Enerjisi: Yeryüzünün %75'inden fazlasını kaplayan okyanuslar hiçbir çevre kirliliğine yol açmayan ve tükenmeyecek bir kaynaktır. Bugünün araştırmacıları okyanus enerjisini ekonomik hale getirmek için araştırmalar yapmaktadırlar. Avrupa Birliği yetkililerinin hesaplamalarına göre, 2010'da okyanus enerji kaynaklarından 1 milyon evin enerji ihtiyacını karşılayacak kadar elektrik üretilebilecektir.

Okyanus ısısı enerji üretiminde, okyanusların güneşten topladığı ısıdaki enerji elektriğe dönüştürülür. Bu yöntem elektrik elde etmek için yüzeydeki su sıcaklığı ile derindeki su sıcaklığı arasındaki farkın 20 derece olduğu yerler kullanılır. Uzmanlar bu iş için en elverişli bölgelerin Avustralya, Endonezya, Güney Amerika ve Afrika kıyıları olduğunu söylemektedirler ([http5](#)).

Dalga Enerjisi: Dünyamızın 3/4 nün sularla kaplı olması dolayısı ile rezervi en büyük enerji kaynağıdır. Bazı araştırmacılara göre gelecekte tüm dünyanın kullanacağı enerjinin, dalga enerjisi santrallerinden elde edilen elektrik enerjisi olacağı düşünülmektedir (Çokan, 2004).

Üç tarafı denizlerle çevrili Türkiye'mizde deniz dalga konvertörleri ile bu enerjiden yararlanılması düşünülmektedir. Türkiye kıyılarının beşte birinden yararlanılarak sağlanabilecek dalga enerjisi teknik potansiyeli 9000 MW güç ve 18 TWh/yıl enerji düzeyindedir (Türkiye 1. Enerji Şurası, 1998).

Gelgit Enerjisi: Okyanus seviyesinin günlük alçalıp yükselmesi anlamına gelen gelgitler, Güneş ve Ayın çekimiyle ortaya çıkmaktadır. Körfezler, gelgit enerjisi

retmek için en ideal bölgeleri teşkil etmektedirler. Gelgitlerden enerji elde etmek için bir halice veya körfeze boydan boya baraj veya barikat kurarak gelgitleri sıkıtırmaktadırlar. Gelgit barajın diğer tarafında yeterli su seviye farkını ürettiğinde geçitler açılarak, suyun trbinele doğru akması sağlanır ve trbinele elektrik jeneratörleri vasıtasıyla elektrik üretir. Diğer gelgit teknolojisi olarak da gelgit çitleri ve suyun altına yerleştirilecek gelgit trbineleleridir (<http5>).

Biyokütle Enerjisi: Bu alıma kapsamındaki biyokütle enerjisi bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

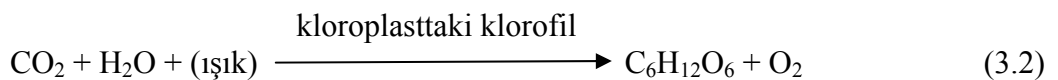
3. BİYOKÜTLE

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır (http6).

Biyokütle, oluşumu sırasında havadaki CO₂'yi tüketmesi bakımından ilginç bir yakıttır. Karbondioksit dengesi geniş anlamda düşünüldüğünde, bu yolla enerji üretimi sırasında atmosfere CO₂ ilave edilmemekte, doğal denge bozulmamaktadır. Ayrıca biyokütle ekilmek suretiyle kısa sürede yeniden üretilebildiği için yenilenebilir bir enerji kaynağı alternatifi sunmaktadır (Çubuk, 1999).

Biyokütleyi klasik ve modern anlamda olmak üzere iki grupta ele almak mümkündür. Birincisi; konvansiyonel ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından (tezek gibi) oluşur. İkincisi enerji ormancılığı ve orman-ağaç endüstrisi atıkları, tarım kesimindeki bitkisel atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sıralanır. Günümüzde enerji tarımı adını verdiğimiz bir tarım türü oluşmuştur. Bu tarım türünde C₄ adı verilen bitkiler (şeker kamışı, mısır, tatlı darı, vb.) yetiştirilmektedir. Bu bitkiler suyu ve karbondioksiti verimli kullanan, kuraklığa dayalı, verimi yüksek bitkilerdir (http7).

Bitkilerin gelişmesi için kullandığı kaynaklar, genelde karbondioksit, su ve güneş ışığıdır. Bunların bitki tarafından birleştirilerek madde ve oksijene dönüşmesi, fotosentez olayı olarak açıklanmaktadır (Türe, 2001). Fotosentez mekanizması şu yollarla gerçekleşir:



Atmosferdeki oksijenin yaklaşık %30'u karadaki bitkiler tarafından üretilirken, geri kalan %70'lik bölüm denizlerde ve okyanuslarda bulunan ve fotosentez yapabilen bitkiler ve tek hücreli canlılar tarafından üretilir. Burada dikkat çekici olan, insanlar doğadaki bitkileri devamlı olarak yok ederken, oksijenin ana kaynağı olan okyanusları aynı hızla yok edememektedirler. Bu sayede fotosentez yapan farklı canlıların yaratılmış olması, bitip tükenmeyen bir enerji kaynağına sahip olmamızı sağlamıştır (Acaroğlu, 2003).

3. 1. Biyokütle Potansiyeli

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle önemli bir potansiyele sahiptir. Dünya üzerinde var olan biyokütlenin yaklaşık %90'ı ormanlardaki ağaç gövdeleri, dallar, yapraklar ve döküntü maddeler ile yaşayan hayvanlar ve mikroorganizmalardan oluşmuştur (Saraçoğlu, 2004).

Dünyada biyokütleden elde edilebilecek yıllık enerji, 1.120.000 MW'ı samandan, 500.000 MW'ı hayvan atıklarından, 1.360.000 MW'ı orman atıklarından, 2.400.000 MW'ı çöplerden ve 17.000.000 MW'ı şeker kamışı, odunsu bitkiler gibi enerji tarlalarından olmak üzere yaklaşık 23.100.000 MW gibi büyük bir potansiyele sahiptir. Dünyadaki biyokütle potansiyeli Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Dünyada biyokütle potansiyelinin kaynaklara göre dağılımı (Acaroğlu,1998).

Alan (%)	Biyokütle (%)	Biyokütle Üretimi (%)
Karasal alan 510 milyon km ² -Biyokütle üretimi 2880 Ej		
Ormanlar	11	44
Koruluklar	5	1
Otlak- çayır	5	9
Tarım Uygun Alanlar	3	5
Çöl	5	0
Göl ve nehirler	1	3
Okyanuslar	70	38

Ülkemizde biyokütle enerjisinin birincil enerjiler içinde tüketimi ise VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı'nda belirtildiği üzere 1989'da %15,2 ve 1994'de %12,4 oranında gerçekleşmiştir. 2000'li yıllarda ise bu değerin %5 olarak gerçekleşmesi beklenmektedir (Acaroğlu, 1998).

3. 2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarını, karalardan denizlere kadar hemen her yerde bulmak olanaklıdır. Bu kaynaklar, odun ve odun atıkları, tarımsal ürünler ve onların atık yan ürünleri, hayvansal atıklar, evsel ve endüstriyel atıklar ile su bitkileri ve algleri içerir. (Türe, 2001).

Biyokütle kaynaklarını, enerji bitkileri ve atık biyokütle türleri olarak ikiye ayırabiliriz. Bu yakıt türleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yanabilir biyokütle cinsi yakıtlar (Çubuk, 1999)

ENERJİ BİTKİLERİ	
<ul style="list-style-type: none"> • C4 tipi bitkiler (Tatlı-Sorgum) • Kısa dönem ormanları (Kavak, ökaliptus) • Yarı kurak alan bitkileri (<i>Cynara</i>) 	
ATIK BİYOKÜTLE TÜRLERİ	
<p>Tarımsal/Ormansal Ürünler</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bitki atıkları,turba • Odun atıkları/ağaç kabuğu • Talaş • Pirinç kabuğu • Hindistan cevizi kabuğu • Pamuk atığı • Hurma yağı atığı <p>Kağıt Hamuru ve Kağıt</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hamur sıvısı • Birincil tasfiye çamuru • Aktive edilmiş atıklar 	<p>Gıda Prosesi Atıkları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Elek atıkları, kaba atıklar • Kahve çay talaşı • Küspe • Aktive sedilmiş atıklar • Bitkisel atıklar <p>Şehirselle ve diğer atıklar</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kanalizasyon • Çöp • Çöpten üretilen yakıtlar (biogaz vb.) • Endüstriyel biyokütle atıklar

3. 2. 1. Tarımsal kalıntılar

Tarımsal kalıntılar, hasat işlemlerinden sonra tarlada kalan bitki parçaları, paketlenme işlemlerinden üretilen kalıntılar, işlem süreçlerinden atılan maddeler olarak tanımlanır. Bu kalıntılar, en çok buğday samanı, mısır koçanları, soya fasulyesi tarla

atıkları, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları, pamuk atıkları gibi atıklardan oluşur (Barrier and Bulls, 1992).

Türkiye dünyanın önde gelen tahıl üreticisi ülkelerinden biridir. Türkiye'nin yıllık bitki sapı üretimi 56 milyon ton olup bunun 36 milyon tonu buğday sapı, 8 milyon tonu arpa sapı, 2,5 milyon tonu mısır sapı, 3 milyon tonu pamuk sapı, 2,5 milyon tonu ayçiçeği sapı, 1,3 milyon tonu asma budama artığı, 200 bin ton pirinç sapı, 240 bin ton çavdar sapı, 300 bin ton tütün sapı, 2 milyon ton kendir-kenevir, 200 bin ton göl kamışdır. Dünyada azalan orman kaynaklarına alternatif olarak yıllık bitki lifleri, özellikle ekin sapları, tarımsal üretim yapan ülkelerin üzerinde durduğu en önemli kaynaktır ([http8](http://8)).

Türkiye'de bugün değerlendirilemeyen bir çok tarım atığı bulunmaktadır. Bunun başlıca nedenleri arasında, dağınık şekilde bulunan bu atıkların taşıma ve işçilik maliyetleri gelmektedir (Türe, 2001).

3. 2. 2. Orman biyokütlesi

Geleneksel üretim yöntemlerinin uygulanmasıyla ağaç biyokütlesinin, kökler, kütük, kabuk, dallar ve yapraklardan oluşan büyük bir bölümü kesim artığı olarak ya kısmen ya da tam olarak ormanda bırakılmaktadır. Ağacın faydalanılan gövde bölümü tüm biyokütlenin %60'ını oluşturmaktadır (Bozkurt ve Göker, 1986).

Orman endüstrisinde kullanılacak oduna alternatif biyokütle kaynakları, orman üretim atıkları, ağaç işleyen fabrika atıkları, levha ürünleri üretim atıkları, pamuk bitkisi ve sapları ile atıkları, asma budama atıkları, tütün, mısır, ayçiçeği, pirinç sapları, ot, çalı, diken, şeker ve göl kamışı saplarıdır (Yalınkılıç ve Türker, 1992).

Ülke yüzölçümünün %25.9'unu kaplayan 20,7 milyon hektar ormanlık alanımızın %44'ü orman vasfında olup, yakacak odun üretimi büyük oranda bozuk ve

normal koru bataklıklardan, ayrıca enkaz ve ağaçlandırma yapmak üzere temizlenen sahalardan sağlanacak odun üretiminden elde edilmektedir (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

Türkiye’de koru ve bataklık ormanların orman ürün kapasitesi Çizelge 3.3’de verilmiştir (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

Çizelge 3.3. Koru ve bataklık ormanların ürün kapasitesi
(Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

İşletme Şekli	Potansiyel Servet (bin m ³)	Yıllık Ortalama Artma Miktarı (bin m ³)
Normal – koru	1,032,741	26,661
Bozuk-koru	63,666	1,578
Toplam (İbrelî-yapraklı)	1,096,407	28,239
Normal baltalık	80,872	4,644
Bozuk baltalık	23,513	1,386
Toplam	104,385	6,030
Genel toplam	935,511	34,269

Türkiye’de 1997 yılı sonuna kadar 517.000 hektar bozuk baltalık orman alanında Enerji Orman Tesisi çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

3. 2. 3. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıkların enerji amaçlı kullanımında en uygun yöntem, atıktan biyogaz üretimidir. Biyogaz, biyokütlenin, optimal olarak 35 °C mezofolik ve 60 °C’de termofolik sıcaklıkta, 6,7-7,6 pH ortamında enzimatik hidroliz, bakterilerle organik aside dönüşme ve metan jenerasyonu işlemlerinden oluşan fermentasyon sonucunda elde edilmektedir. Biyogaz üretim sonucunda kalan katı ve sıvı organik artık ise bitki besin değeri yüksek gübredir (http3). Isıl değeri yüksek olan bir enerji kaynağı olan biyogaz

tesisinin en çok olduğu ülke, yaklaşık 4,5 milyon dolayındaki tesisle Çin'dir (Terzi vd., 2000).

Biyogazın ısı değeri bileşimindeki metan oranına göre değişmekte olup, Çizelge 3.4'de bazı enerji kaynakları biyogaz ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.4. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması
(Kanat, 2000).

Yakıt Türü	Birim Enerji Değeri (MJ)	Yanma Verimi (%)	Kullanılabilir Enerji (MJ)	Biyogaz Enerji Eşdeğeri
Biyogaz (m ³)	20	60	11,8	1
Elektrik (kwh)	3,6	70	2,5	4,7
Gazyağı (L)	38	50	19	0,62
Bütan (kg)	46	60	27,3	0,43

3. 2. 4. Kentsel ve endüstriyel atıklar

Endüstriyel atıklar; işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucu oluşan atıklardır (Açıkgöz, 2001).

Çöplüklere terk edilmiş malzemelerin, mikrop ve bakteriler tarafından işlenmesi sonucu elde edilen metan gazı, toplanıp yararlı hale dönüştürülebilir. İngiltere'de çöplüklerin 51 tanesinde normal olarak atmosfere giden metan gazının %8'ini elde edebilen tesisler bulunmaktadır. Almanya'daki çöplüklerin dörtte birinde, çıkan gazı elektrik ve ısı haline dönüştüren tesisler halen etkinlik göstermektedir (Ramage and Scurlock, 1996).

3. 2. 5. Enerji bitkileri

Son yıllarda, yüksek büyüme hızlarına sahip ve oldukça verimsiz topraklarda bile yetişebilen enerji bitkileri üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu bitkilerle, günümüzde enerji tarımı olarak da tanımlanabilen yeni bir tarım türü geliştirilmiştir. Bu bitkiler arasında şeker kamışı, mısır, şeker pancarı gibi iyi bilinen ürünler yanında, ülkemizde fazla tanınmayan *Miscanthus*, sorgum gibi bazı ürünler de bulunmaktadır. Bu bitkilerin özellikleri C₄ tipi bitki grubu olarak adlandırılmaktadır (http6).

C₄ bitkilerinin en önemli özelliklerinden biri atmosferdeki her karbondioksit molekülünü soğurabilmesidir. Bunun anlamı, kuramsal olarak dünyanın her yanında çok büyük alanlarda C₄ bitkisi yetiştirildiğinde atmosferdeki karbondioksit oranının düşmesi nedeniyle sera etkisi azalacağından, dünyanın soğurma tehlikesi ile karşılaşma olasılığıdır (Türe, 2001).

Enerji bitkileri tarımının asıl amaçlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

- Şeker ve nişasta içeren bitkilerin tarımıyla (yetiştirilmesiyle) etanol üretimi,
- Bitkisel yağlardan katı yakıt ve akaryakıt olarak faydalanma,
- Biogaz, katı yakacak ve biodizel eldesi amacıyla biyokütle üretimi (Aksoy ve Acaroğlu, 1995).

3. 2. 6. Su bitkileri ve algler

Su bitkilerinden biyokütle enerjisi eldesinde tek ve çok hücreli su yosunları kullanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarından olan *Chlorella* ve *Scenedesmus*, fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilebilir. Ancak tek hücreli yosunların fazla su içeriği enerji üretiminde kullanımını zorlaştırmaktadır (Kirk-Othmer, 1980).

Çok hücreli su yosunları içerisinde en önemlileri *Mazrocystis pyrifera*, *Rhodophyta* (kırmızı su yosunu) ve *Sargassum* olup, bunlardan sentetik yakıt ve kimyasal maddelerin üretiminde faydalanılmaktadır (Klass, 1980).

Algler, denizden tatlı suya, çöl kumlarından kaynar yer altı kaynaklarına, hatta kar ve buz altına kadar her ortamda bulunan, fotosentez yapabilen organizmalardır. Doğal koşullarda alglerin yıllık verimi hektar başına 2 tondur. Bazı alglerin ısı değerleri Çizelge 3.5’de verilmiştir (Acaroğlu, 2003).

Çizelge 3.5. Algler ve ısı değerleri (Acaroğlu, 2003).

Alg	Isıl Değer (MJ/kg)
Plankton algleri	19,23-20,48
Deniz yosunu	18,39-18,81
Kara yosunu	15,88-17,56

Azot, fosfor gibi bitki için besleyici olan maddelerin bol bulunduğu lağım arıtma tesislerinin havuzlarında, bazı alg çeşitleri son derece hızlı büyümektedir. Havuzlarda yetiştirilen bu algler toplanarak metan gazı üretiminde kullanılmaktadır (Türe, 2001).

3. 3. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyo-etanol, biyogaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra, yine biyokütleden elde edilen gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi daha bir çok yakıt türü saymak olanaklıdır. Bu yakıtların elde edilmesinde termokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflandırılan yeni teknikler geliştirilmiş ve yıllar içinde verimlilikleri artırılmıştır (Türe, 2001).

Biyokütleyle uygulanabilecek dönüşüm prosesleri, fiziksel, biyolojik-biyokimyasal termokimyasal süreçler ve biyodizel olmak üzere dört grup altında toplanabilir.

3. 3. 1. Fiziksel süreçler

Genel olarak bir bitkinin işlenmesinde gerekli temel işlemler kurutma, boyut küçültme, özütleme, süzme, yoğunlaştırma (deriştirme) ve fraksiyonlamadır (Koçkar, 1989).

3. 3. 1. 1. Kurutma

Endüstride bir çok alanda kullanılan kurutma işlemi suyun uzaklaştırılması olarak tanımlanır. Biyokütlenin ise en ucuz kurutma işlemi açık havada yapılanıdır (Hoffman, 1983).

3. 3. 1. 2. Parçacık boyutunun küçültülmesi

Parçacık boyutunun küçültülmesi biyokütlenin, doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak briketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir. Biyokütlenin son parçacık boyutu, ona uygulanacak dönüşüm sürecine bağlıdır.

3. 3. 1. 3 Özütleme-Ayırma

Biyokütle ayırma süreçlerine, özütleme, damıtma ve kristalizasyon işlemleri örnek olarak verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücüler ile, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücülerle fenolik maddeler kazanılabilir (Angın, 1999).

3.3.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler

Bitkilere uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler fermantasyon ve biyofotolizdir.

3.3.2.1. Biyolojik süreçler

Biyolojik süreçler aerobik ve anaerobik parçalanma olarak iki grupta incelenebilir. Aerobik bozunma geleneksel olarak gübre üretimi ve kirliliği azaltmada, hayvansal atıklarla, orman atıkları gibi maddelerin işleme süreçlerinde kullanılabilir. Aerobik bozunma ile biyokütle hammaddesi olarak kullanılan bitkisel ve hayvansal atıklar ile metan ve karbondioksit karışımı olan biyogaz üretilmektedir (Matthew, 1989).

Anaerobik bozunma ise organik materyalin doğrudan gaza yani metan ve CO₂'ye dönüşümüdür (McKendry, 2002). Bu bozunma ile biyogaz elde edilmesinde genellikle hayvan gübresi ve tarım atıkları kullanılır (<http6>).

3.3.2.2. Fermantasyonla alkol eldesi

Fermantasyonla alkol ve buna bağlı olarak da yakıt eldesi biyokütlenin en yaygın kullanıldığı alanlardan birisidir. Glikozun fermantasyonu ile, etanol, aseton, bütanol ve ham petrol ürünlerinden elde edilen eşdeğer birçok kimyasal ürün elde edilebilir. Bu kimyasal ürünler, petrolden çıkarılan kimyasal ürünler yerine kullanılabilir (Türe, 2001).

Fermantasyonda kullanılan bitkilerden başlıcaları şeker kamışı, şeker pancarı ve tatlı sorghumdur (Küçük and Demirbaş, 1997).

3.3.2.3. Biyofotoliz

Biyofotoliz, bazı mikroskobik alglerden güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde edilme işlemidir. Deniz suyu içinde bu algler bir tür güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır (http6).

3.3.3. Termokimyasal süreçler

Termokimyasal dönüşüm süreçleri, biyokütleden enerji içeriği yüksek katı (char), sıvı ve gaz yakıtlar ile önemli kimyasalların üretiminde kullanılan süreçlerdir. Bu tip süreçlerle elde edilen yakıtların taşınma ve depolanmasının kolay olması, yüksek verimlilikle külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanması bu süreçlerin önemli üstünlüklerini oluşturmaktadır (Raveendran et al., 1995; Bridgwater and Bridge, 1991c). Dönüşüm yöntemine bağlı olarak elde edilen ürünler ve bunların kullanım alanları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünler ve kullanım alanları (Bridgwater, 1994).

Teknoloji	Birincil ürün	Kullanım alanları
Piroliz	Gaz	Yakıt gazı
	Sıvı	Petrol ya da sıvı petrol ürünleri
	Katı	Katı yakıt ya da bulamaç yakıt
Yavaş (geleneksel) piroliz	Katı	Katı yakıt ya da bulamaç yakıt
Flash (hızlı) piroliz	Sıvı	Petrol ya da sıvı petrol ürünleri
Sıvılaştırma	Sıvı	Petrol ya da sıvı petrol ürünleri
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Yanma	Isı	Isıtma
Karbonizasyon	Aktif kömür	Adsorpsiyon
Biyolojik süreçler		
Anaerobik bozunma	Biyogaz	Yakıt gazı
Hidroliz	Etanol ve metanol	Kimyasal madde

Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçlerini dört ana grupta toplamak mümkündür. Bu süreçler yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir.

3. 3. 3. 1. Yanma

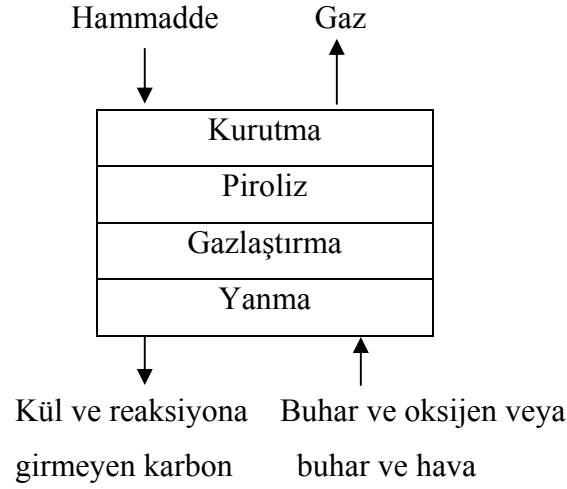
Biyokütlenin kendisinin, yakıt olarak kullanıldığı doğrudan yanma ile elde edilen enerji, enerjinin geleneksel şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlasına enerji sağlar. Doğrudan yanmada ucuz hammadde kullanılmalıdır ve kullanılan biyokütlenin kuru olması gerekir. Nemli hammadde de yanabilir, ancak üretilen enerjinin bir kısmı hammaddenin nemini buharlaştırmada kullanılacağı için yanma verimi düşer (Hall et al.,1982).

Biyokütleyi enerji veya yakıtlara dönüştüren tüm prosesler içinde yakmanın hala en başta olan teknoloji olduğunu belirtebiliriz. Kullanılan biyokütle enerjisinin %95'ten fazlası doğrudan yakma ile elde edilmektedir (Klass, 1998)

3. 3. 3. 2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Bu işlem sırasında denetimli bir şekilde yakıt hücrelerine verilen hava ile biyokütle yakılır ve çıkan ürünler arasında hidrojen, metan gibi yanabilir gazların yanı sıra karbon monoksit, karbondioksit ve azot gibi gazlar da bulunur (Türe, 2001).

Gazlaştırıcılar yaygın olarak 800-1500 K'de işletilir. Şekil 3.1'de hareketli yatak gazlaştırıcısında görüldüğü gibi, gazlaştırıcıya giren hammadde ilk önce yükselen sıcak gaz ile ısıtılır ve kurutulur. Daha fazla ısıtma piroliz reaksiyonlarına neden olur. Katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Daha sonra katı üründen, hava veya oksijen gazlaştırıcısı ile ısı elde edilir. Sıvı ürün ve metan ise, ikincil tepkimelerle, düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüşürler. Gazlaştırıcıya beslenen madde direkt olarak reaksiyona girmez. Gazlaştırma reaksiyonuna giren, piroliz ürünü char'dır. (Probstein and Hicks, 1982; Blackadder and Rensfelt, 1984).



Şekil 3.1. Hareketli yatak gazlaştırıcısı (Probstein and Hicks, 1982)

Biyokütle gazlaştırmasının çevreye ciddi bir zararı yoktur. Biyokütle içindeki kükürt miktarı gözardı edilebilecek kadar azdır (Türe, 2001).

3.3.3.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık, yüksek basınç ve katalizör varlığında gerçekleştirilen bir ısıl süreç olup maksimum miktarda sıvı ürün verir (Matthew, 1989). Hammaddelerin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmadan elde edilen sıvı ürün, %15 oksijen içeriği ve 35-40 MJ/kg ısıl değeri ile yaklaşık %35 oksijen içeriğine ve 20-25 MJ/kg ısıl değere sahip olan piroliz sıvı ürününden daha kararludur ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur (Bridgwater, 1994). Yöntemin olumlu yönü, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu artırıcı rol oynaması, olumsuz yönü ise kullanılan çözücü ve katı ürünün sıvı üründen ayrılmasının zorluğudur (Meiter and Rupp, 1991).

3. 3. 3. 4. Piroliz

Piroliz bir yakıttan daha iyi bir yakıt üretme işlemlerinin en basit ve en eski olanıdır (McKendry, 2002). Piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda ısı bozundurulmasıdır. Piroliz sırasında düşük proses sıcaklığı ve uzun alıkonma süresinde yüksek katı ürün verimi; yüksek sıcaklık ve kısa alıkonma sürelerinde yüksek gaz ürün verimi; kısa alıkonma süresi ile orta sıcaklıkta optimum sıvı ürün verimi elde edilir (Bridgwater, 2003). Piroliz süreci ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 4’de verilmiştir.

3. 4. Biyodizel

Bir alkol olan etanolden farklı olarak, biyodizel sirkeye benzer ester olup, soya bitkisi, ayçiçeği, kolza tohumu gibi çeşitli bitkisel yağların yanı sıra hayvansal yağlardan da elde edilebilir. Biyodizel transesterifikasyon işlemi olarak tanımlanan bir reaksiyon sonucu elde edilmektedir. Bu reaksiyon sırasında bitkisel yağlar, monohidrik bir alkole (etanol, metanol) asidik veya bazik bir katalizör yardımıyla yağ asidi esterleri (etil veya metil ester) ve gliserin olarak esterleşir (Türe, 2001).

4. PİROLİZ

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürün vermek üzere bozundurulması işlemidir. Bu bozundurma işlemi, katı açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır (Soltes and Elder, 1981; Tuck and Deneen, 1981; Knight, 1979; Lewis, 1983; Gerçel, 1997).

Piroliz işleminde, teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddelerin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır (Soltes and Elder, 1981, Deglise and Magne, 1987).

Piroliz diğer ısıl dönüşüm süreçlerine göre tercih edilen bir yöntemdir. Bunun başlıca nedeni elde edilen sıvı ürünün, üretimi ve pazarlanması sırasında taşıma ve depolama maliyetlerinin düşük ayrıca yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır. Sıvı ürünün elementel bileşimi biyokütleyle benzer ve oksijenlenmiş hidrokarbonların karmaşık şekillerini içerir (Bridwater and Bridge, 1991a)

Piroliz sonucu elde edilen katı, sıvı, gaz ürün verimleri işlem şartlarına göre değişmektedir. Bu şartlara göre piroliz prosesleri, geleneksel, yavaş, hızlı ve flash piroliz olmak üzere 4 kısma ayrılabilir (Bridgwater, 1994).

Geleneksek piroliz, 600 °C'den daha düşük sıcaklıklarda ve uygun ısıtma hızlarında yapılmakta ve yaklaşık olarak eşit miktarlarda gaz, sıvı ve katı ürünler oluşmaktadır (Bridgwater and Cottam, 1992).

Yavaş (geleneksel) piroliz yüksek katı ürün verimi için uygulanır (düşük ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun alıkonma süresi) (Encinar et al., 2000). Bu pirolizde elde edilen sıvı ürün ağırlıkça %20'ye kadar sulu ve gaz yağından ağır petrole kadar değişen vizkozitede koyu siyah katranımsı bir sıvıdır (Bridgwater and Peacocke, 2000).

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün verimi için günümüzde tercih edilen teknolojidir. Biyokütlenin ortalama bir sıcaklıkta, hızlı bir şekilde ısıtılmasını (1000 °C/s'den daha yüksek) gerektirmektedir (Bridgwater et al., 2002). Flash piroliz genellikle 500 °C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde gerçekleşir. Bu işlemlerden elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre oksijenlenmiş hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır (Bridgwater, 1994).

Karbonizasyon, maksimum aktif karbon (katı ürün, aktif kömür, char) üretimi için düşük reaksiyon hızlarında yapılan piroliz işlemidir. Burada aktif kömürün yanında oluşan gaz ve sıvı ürünler enerji üretim süreçleri için kullanılabilen yan ürünlerdir (Bridgwater and Cottam, 1992).

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün oluşumu 300 °C dolayında başlamakta ve 550-600 °C'ye kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise 900-1000 °C'ye kadar devam eder (Deglise and Magne, 1987).

4. 1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Biyokütleyle uygulanan piroliz işlemlerinden elde edilen ürünler, birincil ve ikincil ürünler olmak üzere iki başlık altında incelenecektir.

4. 1. 1. Birincil Ürünler

Termokimyasal dönüşümle elde edilen birincil ürünler, uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak gaz, sıvı ve katı ürün şeklinde olabilir. Birincil ürünler doğrudan kullanılabilceği gibi ileri bir kimyasal işlemle daha yüksek değerli ve kalitede yakıtı veya kimyasal ürünlere dönüştürülebilir (Grassi, 1989).

Sıvı Ürün: Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünenen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, katran olarak adlandırılan suda çözünmeyen

yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürün çoğunlukla, katran, piroliz sıvısı, biyoyakıt veya tar olarak adlandırılmaktadır (Desbene et al., 1991; Bridgwater and Beenackers, 1985; Bridgwater and Cottam, 1992; Bridgwater and Bridge, 1991b ; Gerçel, 1997).

Piroliz sıvılarının yol açması muhtemel sağlık sorunları çok az bilinmektedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan piroliz sonucunda elde edilen piroliz sıvılarının çok fazla miktarda aromatik hidrokarbonlar içerdiği belirlendiğinden, piroliz sıvılarının kansorejenliği pirolizin yapıldığı reaksiyon koşullarına bağlıdır (Bridgwater, 1991c; Esnouf et al., 1990).

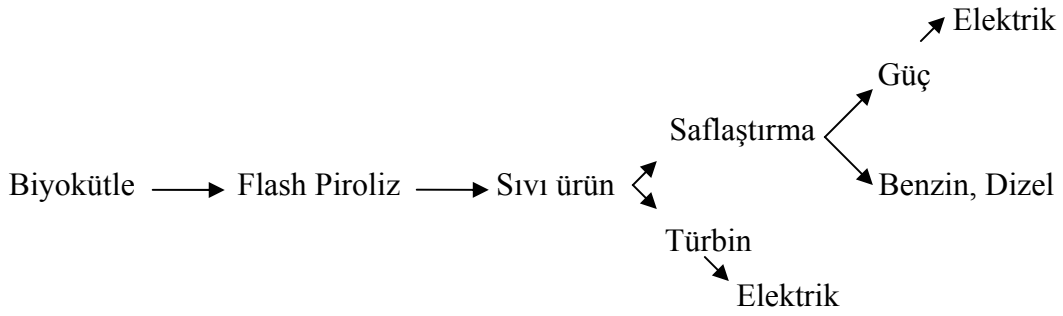
Katı Ürün: Termokimyasal süreçlerle elde edilen char (biochar) olarak da adlandırılan katı ürün, çok kararlıdır ve yapısal olarak bozunmaz. Katı ürün karbonca zengin uçucu olmayan katı artıktır (Balcı vd., 1993).

Piroliz, katı ürün üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlanabilir. Sıcaklığın artması ile katı ürün veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Çok düşük miktarlarda kükürt içermesi katı yakıt olarak piroliz katısının kullanılmasında SO₂ emisyonunu minimuma indirmektedir (Gerçel, 1997).

Gaz Ürün: Pirolizden elde edilen gaz ürün bileşiminde H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O ile doymuş ve doymamış hidrokarbon bileşiklerinin buharları bulunmaktadır. Gaz ürün, orta ısıl değerli bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir ya da metanol ve benzin gibi daha yüksek değerli ürünlere fiziksel ve kimyasal olarak yükseltgenebilir (Bridgwater, 1990).

4. 1. 2. İkincil ürünler

Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, amonyak ve hidrojen gibi değerli kimyasal maddelerdir. (Bridgwater and Bridge, 1991b). İkincil ürünlerden yakıt ve enerji üretimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Piroiliz sıvılarından yakıt ve elektrik üretimi (Bridgwater and Bridge,1991a).

Saflaştırma teknolojisi, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojisi ve doğrudan aromatik veya yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları üretmek için zeolit teknolojilerinden oluşmaktadır. Buradan elde edilecek benzin düşük kalitede benzin olup, bu benzin daha değerli ürünlerle karıştırılarak kullanılabilir (Bridgwater, 1994).

4. 2. Piroilizi Etkileyen Parametreler

Piroilizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı (sürükleyici gaz, su buharı, hidrojen), basınç, katalizör ve alıkonma süresidir.

Piroiliz sıcaklığı, piroliz ürün verimlerini etkileyen en önemli parametredir. Yüksek sıcaklık, gaz fazdaki hidrokarbonların ve katranların parçalanmasına sebep olur ve böylece hidrojen oranı ve gazın toplam üründeki değeri artar (Zanzi et al.,1996).

Isıtma hızı, biyokütleden katı ürün oluşumunda güçlü bir etkiye sahiptir (Zanzi et al.,1996). Hızlı pirolizde sıvı ürün verimi %75'e kadar varabilir (Bridgwater and Peacocke, 2000).

Parçacık boyutu, ısıtma hızıyla ilgilidir. Küçük parçacık boyutundaki biyokütle örneklerinin pirolizinde sıvı ürün oluşumu, büyük parçacık boyutundaki örneklerin pirolizinde ise katı ürün oluşumu maksimum olmaktadır.

Piroliz ortamı, biyokütlenin pirolizi, normal (statik), sürükleyici gaz (N₂, He, Ar gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir (Minkova et al., 1990). Sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün veriminin, statik piroliz ortamına göre arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır (Kural, 1991).

Basınç, uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır (Deglise and Magne, 1987).

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

Alıkonma süresi, uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlemlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağlantı vardır (Bridgwater, 1991a).

4. 3. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Kullanım Alanları ve Diğer Yakıtlarla

Karşılaştırılması

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen, biyolojik ham petrol olarak adlandırılan piroliz sıvı ürününün, yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, öncelikle bunların H/C oranlarının ticari yakıtlarla karşılaştırılması, sonra da ısı değeri incelenmesi gerekmektedir. Katı yakıtlarda, H/C oranı arttıkça yakıt, sıvı yakıt özelliğine yaklaşmaktadır. Piroliz işleminde karbon içeren hammadde ısıtılarak bozundurulur ve katı ve gaz ürün ile orijinal maddeden daha fazla hidrojen içeren sıvı ürün elde edilir. H/C oranı arttıkça sıvı ürün verimi de artmaktadır. Farklı yakıt kaynaklarının elementel analizi sonucu elde edilen H/C oranları ve molar gösterimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları
(Probstein and Hicks, 1982)

Yakıt Kaynağı	H/C	Molar Gösterim
Kömür	0,80	CH _{0,8}
Benzen	1,00	CH _{1,0}
Ham petrol	1,33	CH _{1,33}
Benzin	2,00	CH ₂
Metan	4,00	CH ₄
Biyokütle	1,5-2,0	CH _{1,5} - CH _{2,0}

Biyokütlenin düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonları doğrudan sıvı yakıt olarak kullanılabilirken, çoğunlukla trigliseritlerden oluşan yağlar ise dizel yakıtı olarak kullanılabilir. Biyokütle piroliz sıvı ürününe ayırmsal damıtma ile yapılacak ayırmada, elde edilecek ürün, yakıt ya da kimyasal hammadde olarak değerlendirilebilirliği incelenebilir (Haag et al., 1980).

4. 4. Biyokütle Pirolyzi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde çeşitli biyokütle kaynakları ile yapılan bazı çalışmalara yer verilecektir.

Zhang ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan çalışmada, odun talaşının akışkan yataklı bir rektörde pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün iyileştirme olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla partikül boyutu 0,1-0,2 mm arasında talaş numunesi, 5 kg/st besleme hızı ile reaktöre verilerek maksimum sıvı ürün verimi 470 °C sıcaklıkta %70 olarak bulunmuştur. Gaz ürün verimi 440 °C'de minimum düzeyde iken katı ürün verimi ise bu sıcaklıkta %25 değeriyle maksimum seviyededir. Elde edilen sıvı ürün ise katran ve su fazına ayrılmıştır. Su fazında asetik asit, hidroksiaseton, propiyonik asit, metilfenol gibi kimyasallardan oluşmaktadır. Katran fazında ise, hidrojen gazı eşliğinde, çözücü olarak tetralin ve katalizör olarak Co-Mo-P kullanılarak iyileştirme işlemi uygulanmıştır. İyileştirme işlemleri sırasında, reaksiyon zamanı, sıcaklık, hidrojen basıncı ve çözücünün reaksiyon koşullarına etkileri incelenmiş ve 360°C sıcaklık, 30 dk reaksiyon zamanı, 2 MPa H₂ basıncı optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu sayede ham katranın ısıl değeri 21,3 MJ/kg'den %41,4 MJ/kg değerine bir artış göstermiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada ise aspir (*charthamus tinctorius*) tohumu pres küspesi alternatif enerji kaynağı olarak düşünülmüştür. Bu amaçla yapılan çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, piroliz yöntemi ile deneyler yapılarak piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızı gibi parametrelerin piroliz ürün verimi üzerine etkisi araştırılmış, aspir tohumu pres küspesi için en uygun piroliz koşulları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünler spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile incelenerek fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Aspir tohumu pres küspesinden piroliz yöntemi ile sıvı ve katı yakıt üretiminin uygun olduğu görülmüştür (Angın, 2005).

Bitim yağlı tohumunun yavaş piroliz koşullarında sabit yataklı reaktörde yapılan çalışmada piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve azot akış hızının piroliz ürün verimine

etkisi incelenmiştir. 0,2-1,8 mm parçacık boyutundaki örnekte, 5 ve 40 °C /dk iki farklı ısıtma hızı 400-700 °C arasında değişen piroliz sıcaklığı ile yapılan çalışmada; 40 °C/dk ısıtma hızında piroliz sıcaklığının 400 °C'den 600 °C'ye yükseltilmesiyle sıvı ürün verimi %36,55'den %40,81 değerine bir artış göstermiş ve piroliz sıcaklığının 700°C'ye yükselmesiyle sıvı ürün verimi %37,74 düzeyine düşmüştür. Isıtma hızlarının etkisi karşılaştırıldığında 5 °C /dk ısıtma hızında %27,76 olan sıvı ürün verimi 40 °C /dk ısıtma hızında %40,81 değerine ulaşmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine ise %42,21 ile 40 °C/dk ısıtma hızında 600 °C'de, 200 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızında ulaşılmıştır (Arıöz, 2004).

Endüstriyel atık olan fındık küspesinin akışkan yataklı reaktörde yapılan piroliz çalışmasında, piroliz değişkeni olarak seçilen sıcaklık ve akışkanlaştırıcı gaz akış hızının piroliz ürün verimine etkileri incelenmiştir. 500 °C' de %11 olarak elde edilen sıvı ürün verimi ile 550 °C 'de 7-25 arasında değişen gaz akış hızı ile elde edilen sıvı ürün veriminde önemli bir değişme gözlenmemiştir. Gaz ürün verimi ise sıvı ürün verimine oranla daha belirgin bir artış göstermiştir (Yılmaz, 2004).

Sabit yataklı Heinze retortunda zeytin ve fındık küspelerinin pirolizi ile yapılan bir diğer çalışmada ise deneyler farklı piroliz koşullarında yapılmıştır. Statik ortamda yapılan deneylerde fındık küspesi için 0,425 < Dp < 0,600 mm boyutundaki örneklerle maksimum sıvı verimi %42,81 (%33,19 katran + %9,62 sulu faz) olarak 500 °C son piroliz sıcaklığında, 10 °C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Aynı parametre koşullarında ancak sürükleyici gaz varlığında, toplam sıvı verimi maksimum %43,97 (%34,41 katran + %9,56 sulu faz) olarak 150 cm³/dk'lık bir sürükleyici gaz (N₂) kullanıldığı durumunda elde edilmiştir (Demiral, 2004).

Euphorbia macroclada bitkisinin statik ve sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilen piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimi %6,19 ile 7 °C/dk ısıtma hızında, 100 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında 350 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Başlangıçta hammaddenin ısıl değeri 15,89 MJ/kg olup, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri, statik ortam pirolizi için 34,47 MJ/kg, sürükleyici gaz ortamı için ise 31,81 Mj/kg olarak hesaplanmıştır. Ayrıca H/C oranı statik ortamda 1,54

sürükleyici gaz ortamında ise bu değer 1,52 olup bu oran ham petrol ile büyük benzerlik göstermektedir (Koruyucu, 2003).

Yufeng ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan çalışmada, hastane ve şehirdeki evlere ait katı atıklardan piroliz yolu ile yeni bir reaktör modeli seçilerek yakıt ve kimyasallar elde edilmeye çalışılmıştır. Örnek, reaktörde önce 800-1000 °C arasındaki sıcaklıkta ısıtılarak, oksijenin olmadığı yüksek sıcaklık ve bu şartlara uygun atmosfer koşullarında piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Kimyasal bağların bozulmasıyla ısıl değeri 8120 kJ/m³ olan CO₂, CH₄, CO, H₂, organik asit, katran yağı ve su buharı içeren gaz karışımı oluşmuştur. Bu reaktör çevreye zararı olmayan, öncesinde atıkların ayırımına gerek duymadan çalışabilmektedir. Gelecekte de bu teknoloji yardımıyla yüksek ısıl değere sahip yakıtların üretilebileceği ve katı atıkların da bu sayede yararlı bir ürüne dönüştürülebileceği bu çalışmada belirtilmiştir.

Lappas ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada, biyokütleden yakıt ve kimyasallar üretmek amacıyla, sirkülasyonlu akışkan yatak reaktörü seçilmiştir. Piroliz deneyleri normal ve katalitik ortamda flash piroliz ile gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak silika, kum ve ZSM-5 kullanılmıştır. Deneyler sonucunda maksimum gaz ürün verimi %14, sıvı ürün verimi ise %70 olarak bulunmuştur. Ayrıca katalizör kullanılarak yapılan piroliz deneylerindeki katı ve gaz piroliz ürün veriminin, oksijen gazı içeren bileşiklere oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Zanzi ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada ise pilot ölçekte serbest düşmeli reaktör kullanılarak yüksek sıcaklıkta (800-1000 °C) zeytin atığı ve saman gibi atıkların pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ürün dağılımı üzerinde ısıtma hızı, sıcaklık ve parçacık boyutu gibi proses koşullarının, etkileri incelenmiştir. Zeytin atıklarındaki daha yüksek lignin içeriğinden dolayı, saman ile karşılaştırıldığında daha yüksek katı ürün verimine neden olduğu görülmüştür.

Gerçel (2002) tarafından yapılan çalışmada ise ayçiçek pres küspesinin piroliz deneyleri sabit yataklı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı ve azot akış hızının, piroliz ürün verimleri ve kimyasal bileşim üzerine etkileri araştırılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimi % 52,10 olup bu değer 5 °C/sn ısıtma hızında, 50 ml/dk

azot akış hızında, 550 °C' de elde edilmiştir. Kimyasal karakterizasyon sonuçları ayçiçek pres küspesinden elde edilen yakıtın yakıt ve kimyasal besleme olarak değerli hammadde olabileceğini göstermiştir.

Keten tohumu ile yapılan bir diğer çalışmada piroliz değişkenlerinden piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürünlerinin verimlerini ve özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Piroliz deneyleri yavaş, hızlı ve flash piroliz koşullarında yapılarak en yüksek sıvı ürün verimi flash piroliz ortamında %68,8 değerinde $D_p > 2,8$ mm partikül boyutunda 550 °C'de ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında elde edilmiştir. Ayrıca H-NMR spektrumları ile farklı hidrojen türlerinin yüzde dağılımları incelenerek hızlı ve ani piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünün daha fazla polar yapıda olduğu, oksijenli bileşikler içerdiği belirlenmiştir (Açıkgöz, 2001).

Kızılçam odun kabuğunun pirolizi değişik piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler $0,425 < D_p < 0,6$ mm parçacık boyutundaki örnekte düşük (7 °C/dk) ve yüksek ısıtma hızlarında (40 °C/dk) 300-500 °C piroliz sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. FTIR sonuçlarına bakıldığında, sıvı ürünün büyük oranda oksijenli aromatik bileşenleri içerdiği görülmüştür. Ayrıca elde edilen sıvı ürünün H/C oranının 1,4, benzen ve etilasetat eluatlarının H/C oranının da 1,4-1,2 arasında olması, H/C oranı 1,5-1,9 arasında olan ham petrolle büyük benzerlik gösterdiğini kanıtlanmıştır. Sütun kromatografisi sonucu sıvının %1'den az alifatik, % 8-17 arasında aromatik, % 59-62 nötral oksijenli aromatik ve % 6-8 polar bileşiklerden oluştuğu saptanmıştır (Şensöz, vd., 2001).

Cynara Cardunculus L. bitkisinin sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz çalışmasında deneyler 0,4-2 mm partikül boyutunda, 300-800 °C sıcaklık aralığında, 2,5-10 g örnek ağırlığında ve 100-300 cm³/dk azot akış hızında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada partikül boyutu, azot akış hızı ve örnek ağırlığının pirolizde önemli bir etki yaratmadığı, sıcaklığın ise belirgin bir etkisi olduğu görülmüştür. Piroliz sıcaklığı arttıkça sabit karbon içeriği ve üretilen gaz miktarında bir artış, uçucu madde miktarı ve katı ürün veriminde de azalma gözlenmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen gaz karışımının H₂, CH₄, CO ve CO₂' den oluştuğu görülmüştür. Maksimum sıvı ürün

verimi 0,63-1 mm partikül boyutunda, 200 cm³/dk azot akış hızında, örnek ağırlığı 5 g ve 400 °C'de %56,23 değeri ile gerçekleşmiştir (Encinar et al., 2000).

5. HAŞHAŞ (*Papaver somniferum L.*)

Haşhaş bitkisi ile ilgili yapılan bir çok araştırmada haşhaşın anavatanı konusunda tam bir fikir birliğine varılamamıştır. Bir çok araştırmacı, insanların göçebe döneminden ilk yerleşik yaşam dönemine geçtiği kabul edilen M.Ö. 4000 yıllarında, Avrupa'nın Göller Bölgesinde bulunan yabani *P. Setigerum* türünü, haşhaşın yabanisi olarak kabul ederek anavatanının da bu bölge olduğunu ileri sürmüşlerdir. Haşhaş ilk kez Ön Asya'da kültüre alınmıştır. Mezopotamya'da Sümer ve Asur medeniyetlerinde haşhaş ilk kez bir kültür bitkisi olarak görülmüştür. (Turan ve Göksoy, 1998).

Haşhaş, ülkemizde çok eski yıllardan beri tarımı yapılan bir kültür bitkisidir. Tarımı yapılan kültür bitkilerinin çoğundan tek yönlü olarak yararlanılırken, haşhaş bitkisinin hem tohumlarından hem de kapsüllerinden yararlanılmaktadır (İlisulu, 1973).



Şekil 5.1. Haşhaş bitkisinin genel görünümü

5. 1. Haşhaşın Özellikleri

Akdeniz kıyı kesiminde üretilen haşhaş, botanikte *papaver somniferum* L. olarak adlandırılır. Bu tür, ilk olarak Linnaeus tarafından Genera plantarum olarak sınıflandırılmıştır. Çeşitli şekilde faydalanılan kültür haşhaşının diğer bitkiler arasındaki guruplandırılması aşağıdaki gibidir (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Booth, 2000; Trease and Evans,1972).

Takım : Rhoedales
 Familya : Papaveracease
 Cinsi : *Papaver*
 Tür : *Papaver somniferum* L.

5. 1. 1. Haşhaşın oluşum süreci

Kültür haşhaşı tek yıllık bir bitkidir. Tohumlar yeterli bir rutubet ve sıcaklıkta 7-12 günde çimlenip, filizlenir. Haşhaş ilk çift yaprağını 10-14 günde, ikinci çift yaprağını 6-10 günde, üçüncü çift yaprağını 5-8 günde, dördüncü çift yaprağını ise 4-6 günde meydana getirir. Haşhaşın ekimi kışlık (sonbaharda) ve yazlık (ilkbaharda) olarak yapılabilir. Fakat kışlıklarda tomurcuklanma 190-200 günde başlarken, yazlıklarda bu süre 50-60 gün olmaktadır. Tomurcukların görülmesinden 9-13 gün sonra haşhaş, çiçek açmaya başlar. Tohumların ekilmesinden kapsüllerin kurummasına kadar geçen süre; kışlık haşhaşta 270-280 gün, yazlıklarda ise 110-120 gün olmaktadır. Ekim ortasında ekilen kışlık haşhaşla, mart ortasında ekilen yazlık haşhaş arasında ekim zamanı bakımından 150 günlük bir fark olmakla birlikte, bu süre kapsül oluşmasında 7-15 güne düşer. Yani kışlık haşhaşlar yazlık haşhaşlardan bir iki hafta daha erken olgunlaşır (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

5. 1. 2. Haşhaşın botanik özellikleri

Haşhaş bitkisinin boyu iklim ve yetiştirme şartlarına bağlı olarak 30-165 cm arasında değişmektedir. Ana kapsülün yerden yüksekliği dikkate alındığında, normal

şartlarda yetiştirilen bitkilerin boyu ortalama 1 m civarındadır. Haşhaş bitkisi, pürüzsüz, az veya çok sıvama mum tabakasıyla kaplı, grimsi yeşil, olgunlaşma döneminde kahverengimsi sarı renkte sap ve dallara sahiptir. Bazı bitkilerde özellikle sap ve dalların kapsüle yakın kısımlarında dikenimsi tüylere rastlanır.

Yapraklar gerek şekil gerekse büyüklük itibarıyla bitkinin alt, orta ve üst kısımlarında farklılık göstermektedir. Alt kısımlardaki yapraklar ince-uzun, ortadaki yapraklar geniş-uzun, üst yapraklar ve özellikle de çiçek koruma yaprakları kalp şeklinde ve küçüktür. Yaprak kenarları az çok dişli ve mum tabakası ile kaplıdır.

Haşhaş bitkisinde ana sap ve her dalın ucunda bir tomurcuk oluşur. Tomurcuklar, dışı yaprak renginde içi ise beyaz ve pamuksu görünümde iki adet çanak yaprağı ile sarılmıştır. İçte beyaz veya mor renkli dört adet taç yaprağı bulunmaktadır.

Tomurcuğun ortasında kapsül bulunur. Haşhaş sabahları tan yerinin ağarmasıyla çiçek açmaya başlar. Güneşin biraz yükselmesi ile çiçek açma son bulur. Açan çiçeklerde dıştaki iki adet çanak yaprağı hemen düşer. Taç yapraklar ise ortalama 24 saat üzerinde kalmaktadır. Haşhaşın taç yapraklarının (çiçek) rengi farklıdır. Sarı ve beyaz tohumlu haşhaş çeşitleri beyaz çiçek açar. Gri-mavi, çiğ-kahve, pembe tohum renkli çeşitler ise, mor nadiren kırmızı çiçek açmaktadır (Booth, 1998; Bernath, 1998).

Haşhaşın en önemli alkaloidi morfindir. Ülkemizde, haşhaş materyalı üzerinde yapılan bir araştırmada, kapsülde bulunan morfin oranının %0,1 ile %0,8 arasında değiştiği ve çok az sayıda genetik materyalde bunun üzerine çıktığı saptanmıştır (Turan ve Göksoy, 1998).

5. 2. Haşhaş Tarımı

Haşhaş tarımı aşağıdaki sıraya göre yapılır:

İklim istekleri, haşhaş tarımı, ılıman deniz ikliminden soğuk karasal iklime kadar olan geniş bir iklim alanında yapılabilir. İlk gelişme dönemlerinde haşhaş düşük sıcaklıklara dayanıklıdır. Haşhaşın çimlenmesi için minimum sıcaklığın 3-4 °C olması gerekir. Çimlenme sırasında düşük sıcaklıklara karşı oldukça hassastır. Sıcaklık açısından -5 °C ve daha düşük sıcaklıklara dayanmaz. Fakat bitki rozet halini aldıktan sonra (6-7 yaprak) soğuğa daha iyi dayanır. Ülkemizde tarımı yapılan haşhaş varyeteleri genellikle kışa dayanıklıdır (Can, 1997).

Haşhaş vejetasyonu sırasında 300-400 mm yağış ister. Bu nedenle kurak bölgelerde haşhaş çiçeklenme dönemine kadar 1-3 kez sulanır. Çiçekten sonra verilen su morfin oranını düşürmektedir. Tohum olgunlaşma döneminde ise gerekirse 1 kez su verilebilir (Turan ve Göksoy, 1998).

Toprak istekleri, haşhaş orta dereceli ağır topraklarda iyi yetişir. Hafif topraklar zayıf köklü bitkilerin devrilmesine neden olur (Can, 1997). Yeterince kireç içeren alüvyal topraklar haşhaş tarımı için uygundur. Haşhaş toprağı bahçe toprağı olmak zorundadır (Turan ve Göksoy, 1998).

Ekim Nöbeti, haşhaşın iyi yetişmesi için toprağın temiz ve kuvvetli olması gerekir. Bu nedenle nadas üzerine ekim iyi sonuç vermektedir. Tarlayı yormaması ve yarı nadas yerine geçmesine rağmen üst üste ekilmesi tavsiye edilmez. Arpa + Nadas + Haşhaş, Patates + Arpa + Haşhaş, Haşhaş + Buğday + Pancar gibi sistemler uygulandığında iyi sonuçlar almak mümkündür.

Toprak hazırlığı, haşhaş tohumu çok küçük olduğundan tohum yatağının çok iyi hazırlanması gerekir. Kendinden önceki ürün hasat edilir edilmez anız bozulmalıdır. Toprak ne kadar işlenilirse o kadar iyidir. Fazla yağış nedeniyle işlenemeyen tarlalar ilkbaharda işlenerek yazlık ekim yapılır.

Gübreleme, azot ve fosfor verimi arttırmaktadır. Toprak ve iklim şartlarına göre tarlaya hektar başına verilecek gübrenin miktarı değişmektedir. Suni gübreler bir defada

ekimle birlikte ya da ekim öncesi toprağa karıştırılarak verilebileceği gibi azotlu gübrenin yarısı ilkbaharda da verilebilir (Can, 1997).

Haşhaşın çiftlik gübresine verdiği yanıt yüksektir. Bu nedenle sonbaharda tarlaya gübre verilmesi verimi artırır. Ülkemizde yapılan araştırmalarda, çiftlik gübresine ilave olarak 3-6 kg azot/da ve 6-8 kg/da fosforlu gübre verilmesinin uygun olduğu saptanmıştır. Bulgaristan'da yapılan araştırmalarda, haşhaşa 1500 kg/da çiftlik gübresi yanında dekara 10 kg amonyum nitrat ve 20-30 kg süperfosfat verilmesinin yeterli olduğu görülmüştür. Ancak sulu koşullarda gübre normları % 50-75 oranında artırılmalıdır (Turan ve Göksoy, 1998).

Ekim, haşhaş kışa dayanması bakımından bölgenin iklim şartları ve tarlanın durumu göz önüne alınarak güzlük, kışlık (Aralık-Ocak) ve yazlık (Şubat-Mart) ekimleri vardır (Can, 1997).

Bakım, toprak normal tavında ise tohumlar 7-10 gün sonra çıkış gösterir. Güzlük ve kışlık ekimde bitkiler rozet halinde kışı geçirir. İlkbaharda seyreltme işlemi sırasında yabancı ot mücadelesi yapılır.

Sulama, güzlük ekimlerde genellikle sulamaya ihtiyaç duyulmaz ise de tohumlanma döneminde bir defa su verilebilir. Geciken ekimlerde (kışlık) ve yazlık ekimde ise tomurcuklanma ve çiçeklenme döneminde olmak üzere iki defa sulama en iyi sonucu verir. Sulamanın sayısını toprağın durumu ve iklim koşulları belirler.

Hasat, kapsül ve bitki tamamen kuruduktan sonra hasat yapılmalıdır .Hasat kapsüller elle boğumdan kırılarak yapılır. Daha sonra hasat kapsülden ayrılır. Yetiştirme şartlarına göre dekar başına tohum verimi 30-150 kg arasında değişir. İyi şartlarda dekardan 100 kg kapsül (tohumsuz) alınabilir. Sap verimi dekara 300-500 kg civarındadır. Tohumların güvenli bir şekilde depolanabilmesi için rutubetin % 8-9'dan az olması gerekir. %12' nin üzerindeki dane rutubetindeki bozulma çok çabuk olur (Can, 1997).

Kapsüllerin kuruyarak saman sarısı rengini alması, sertleşmesi ve tohumların kapsül içine dökülmesi tohum için hasat zamanının geldiğini gösterir.

Teknik olgunluğa gelmiş kapsül bıçakla çizilir ve kapsülün daha fazla yaralanmaması için uçlar birleştirilmez. Bunun için tohumun olgunlaşmasını beklemek gerekir. Çizim işi sabah veya akşam yapılır. En yüksek verim dişli bıçaklarla yapılan akşam çizimlerindedir. Çizilen erlerden çıkan afyon süt kıvamındadır. Bu süt daha sonra güneşin etkisiyle yoğunlaşır. Afyon sakızının alınması için ise çeşitli algı bıçakları kullanılır.

5. 3. Haşhaşın Türkiye'deki ve Dünyadaki Yayılışı

Haşhaş tarımı ve ürünlerinin değerlendirilmesi, ülkemiz açısından olduğu kadar diğer ülkeler açısından da narkotik karakteri olması nedeniyle büyük öneme sahiptir. Haşhaş kapsüller teknik olgunlukla çizildiğinde bitki usuresi dışarı sızmaktadır. Bu lateks ülkemizde Afyon olarak bilinmektedir. Afyon'un ihtiva ettiği morfin, kodein gibi alkaloidlerden tıpta faydalanılmakla birlikte, bağımlılık yapan ve yasa dışı pazarlanan uyuşturucuların imalinde de kullanılmaktadır.

Günümüzde Afyon, Amasya, Burdur, Çorum, Denizli, Isparta, Konya, Kütahya, Tokat ve Uşak olmak üzere 10 ilimizde haşhaş ekimine izin verilmektedir. Türkiye'de yıllara göre haşhaş ekim ve kapsül üretimi Çizelge 5.1'de, haşhaşın 2002 yılında illere göre ekim alanları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Türkiye’de haşhaş ekimi ve kapsül üretimi (TMO, 2002).

Yıllar	Üretici Adedi	Ekim Alanı		Kapsül Üretimi (ton)
		İzin Belgesine Göre (da)	Ölçüm Sonucuna Göre (da)	
1993	63,177	278,968	69,306	2,685
1994	75,398	373,079	253,205	12,450
1995	148,448	936,660	600,516	25,051
1996	74,729	333,406	119,424	4,741
1997	87,011	429,639	296,814	10,948
1998	115,512	696,238	492,070	27,963
1999	165,345	1,266,981	871,936	31,332
2000	148,741	1,100,199	275,549	11,564
2001	120,793	807,874	458,364	21,435
2002	153,398	1,176,506	507,411	17,482
2003	163,979	1,497,875	1,035,000	30-35,000

Çizelge 5.2. 2002 yılı tarım dönemi ölçüm sonuçlarına göre haşhaş ekim durumu (TMO, 2002).

Bölge Adı	Şube Adı	Ekim Alanı (DA)
Afyon	Afyon, Sandıklı, Burdur, Çifteler, Eskişehir, Uşak, Kütahya	179180
İzmir	Denizli, İzmir	147045
Konya	Konya, Akşehir, Sarayönü, Karaman	53818
Ankara	Çorum	13872
Samsun	Havza	93788
Bandırma	Bandırma	19709
GENEL TOPLAM		507412

Haşhaşın 2004 yılı itibarıyla üretimi 48.000 ton olup bu değer ülkemiz ihtiyacını karşılayacak düzeydedir. Bu üretim değeri aspir, kolza, keten, susam ve kenevir tohum üretiminden fazla, pamuk, ayçiçeği, yer fıstığı ve soya üretiminden ise daha azdır. Çizelge 5.3’de Türkiye’de yağlı tohum üretiminin yıllara göre değerlendirilmesi verilmektedir.

Çizelge 5.3. Türkiye’de yağlı tohum üretimi (Ton) (FAO, 2004).

Yağlı Tohum	Yıllar			
	2001	2002	2003	2004
Pamuk	1349110	1277000	1300000	1425000
Ayçiçeği	650000	850000	800000	650000
Yer fıstığı	72000	90000	85000	85000
Soya	50000	75000	65000	50000
Susam	23000	22000	22000	22000
Haşhaş	21436	18000	48000	48000
Kolza	650	1500	1000	1000
Keten	155	130	110	110
Kenevir	160	150	150	150
Aspir	25	25	170	170

5. 4. Dünyada ve Türkiye’de Haşhaş Tohum İhracatı

Gıda ve Ziraat Organizasyonunun (FAO) 1996 yılları verilerine göre dünya haşhaş tohum ihraç ve ithalatı yapan ülkelerin beş yıllık değerleri Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5’deki gibidir.

Çizelge 5.4. Haşhaş tohumu ihraç eden ülkeler (ton) (Booth, 1998; Bernath, 1998).

Ülkeler	Yıllar				
	1990	1991	1992	1993	1994
Avusturalya	3013	3153	4688	5654	6904
Çek Cumhuriyeti	0	0	0	5386	20288
Danimarka	740	559	506	661	605
Fransa	391	809	2224	3220	1998
Almanya	666	2607	332	711	428
Macaristan	0	2988	1151	650	829
Hollanda	3423	3850	4931	10285	12161
Pakistan	6406	4419	1391	3596	9038
Slovakya	0	0	0	243	569
İspanya	1259	272	1671	1612	710
İsveç	25	59	8	122	137
Türkiye	3971	5066	6866	4995	6039
A.B.D.	278	97	80	118	388

Çizelge 5.5. Haşhaş tohumu ithal eden ülkeler (ton) (Booth, 1998; Bernath, 1998).

Ülkeler	Yıllar				
	1990	1991	1992	1993	1994
Avusturya	1695	1514	1398	1640	1662
Kanada	447	685	722	711	1548
Danimarka	1625	2095	1593	1786	1755
Fransa	297	273	755	1505	1232
Almanya	5921	6022	7297	7560	6710
Macaristan	0	210	398	477	577
Hollanda	3821	4671	3897	3929	5283
Pakistan	922	37	322	392	311
Japonya	367	372	221	301	332
A.B.D.	3355	4989	4882	5162	5619

Çizelge 5.5’de 1994 yılları verilerine göre Almanya, Hollanda ve A.B.D. en fazla haşhaş tohum ithalatı yapan ülkelerdir. Türkiye’nin haşhaş tohum ithalatı bulunmamaktadır. Haşhaş üretim potansiyeli yüksek olan ülkemizde haşhaş tohumu, tohumluk ve tohumluk olmayan şeklinde iki tür olarak ihraç edilmektedir. Danimarka,

Fransa, Almanya, Macaristan, Hollanda ve Pakistan gibi ülkeler de hem ihracat hem de ithalat yapan ülkeler arasındadır.

Ülkemizde haşhaş tohumu ihracatı yıllara göre artış göstermiş olmasına rağmen 2000 yılında 1999 yılına göre belirgin bir düşüş gözlenmektedir. 2000 yılında iklim koşullarının olumsuz geçmesi nedeni ile önemli oranda üretim kaybı meydana gelmiştir. Bu verilere göre Türkiye 12 milyon dolar karşılığında yaklaşık 13 bin ton haşhaş tohumu ihraç etmiştir. Buna göre haşhaş tohumunun birim ihraç değeri kg başına 0,924 dolardır (D. İ. E., 2001).

5. 5. Haşhaşın Kullanım Alanları

Haşhaşın çok önemli iki ürünü vardır. Bunlar tohumu ve kapsül kabuğudur. Bunların dışında henüz genç devresindeki bitkiler yeşil salata, bitki artığı sapları ise yakacak olarak ekildiği yörelerde değerlendirilmektedir. Haşhaş, bitkilerinden faydalanma yönlerine göre yapılan sınıflandırmada endüstri bitkileri ana grubunda, bu ana grubun da hem yağ bitkileri hem de ilaç baharat bitkileri alt grubunda yer almaktadırlar (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

5.5.1. Haşhaş kapsül kabuklarının kullanım alanları

Türkiye’de 1972 yılına kadar, haşhaş kapsüllerinden uygun bıçaklarla çizilerek çıkarılan usarelerin toplanması şeklinde afyon elde edilmiştir. 1974 yılından itibaren kapsül çizimi yasaklanmış olup, günümüzde çizilmemiş haşhaş kapsüllerinin tohumları alındıktan sonra geriye kalan kabuklar morfin üretimi için Bolvadin’de kurulmuş olan 20000 ton/yıl kapasiteli Afyon Alkaloidleri Fabrikasında kullanılmaktadır. Haşhaş kapsül kabuklarından üretilen morfin, diğer alkaloid türevlerine de işlenerek tıbbın hizmetine sunulmaktadır. Afyon Alkaloidleri Fabrikası normal kapasitesi ile üretim yaptığı ürünlerin %90’ından fazlasını ihraç etmektedir.

Kapsül kabuklarının morfini alındıktan sonra geriye kalan küspe tam olarak değerlendirilmemesine rağmen %8,5 oranında organik madde içerdiğinden organik maddece zayıf toprakların geliştirilmesinde kullanılması çalışmaları denenmektedir. Bu çalışmalardan alınan ilk sonuçlar oldukça olumludur (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

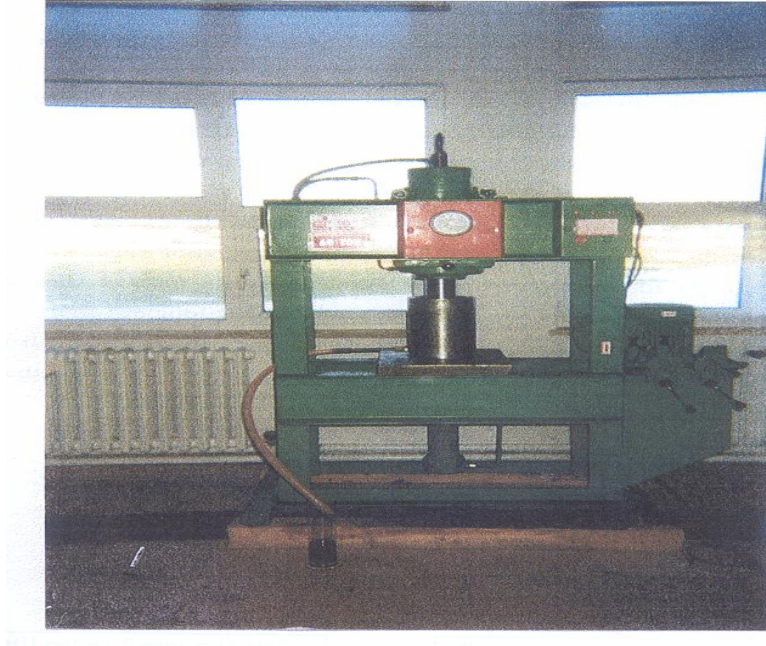
5.5.2. Haşhaş tohum ve tohum yağının kullanım alanları

Haşhaş tohumları sarı, beyaz, gri-mavi, çiğ kahve ve pembe renklerdedir. Haşhaş tohumları narkotik özellikler içermemektedir. Çünkü haşhaşı oluşturan tomurcuğun içindeki sıvı, tohumlar tam olarak oluşmadan önce meydana gelmektedir (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Booth, 1998; Tyler et al.,1976).

Tohumlar ortalama %42-58 sınırları içerisinde yağ içermektedir. Haşhaş tohumunun büyük bir kısmını (%50) sabit yağ oluşturmaktadır. Ayrıca %20,3'ünü ham protein, %0,687'sini ağır metaller ve besi elementleri, %6'sını nem, %5,7'sini kül ve %15,813'ünü diğer bileşikler oluşturmaktadır (Azcan, 2003).

Tohumların yağ oranları renklerine göre farklılık göstermektedir. Haşhaş yağı ülkemizde halen, tohumların preslenmesi şeklinde üretilmektedir. Yüksek kalitede haşhaş yağı elde etmek için tohumların çok iyi temizlenmesi, acı tada sebep olan kapsül parçacıkları ve diğer yabancı maddelerden arındırılması gerekir (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

Haşhaştan yağ eldesi presle veya özütleme ile yapılmaktadır. Haşhaştan mekanik ekstraksiyonla yağ üretimi yapan pres Şekil 5.2'de verilmiştir. Haşhaş yağı iyi rafine edildiği takdirde sarı veya açık sarı renktedir. Yağ 18 °C' de kalın, sert ve beyaz bir madde halinde donar. 20 °C'de özgül ağırlığı 0,921'dir. Haşhaş yağında en çok bulunan yağ asitleri %71,3 linoleik asit, %15 oleik, %11 palmetik, %1,9 stearik, %0,6 linoleik ve %0,4 palmitoleik asitlerdir (İlisulu, 1973).



Şekil 5.2. Mekanik ekstraksiyonda kullanılan pres

Bitkinin kullanılan kısımları, ham meyvelerinin çizilmesi ile elde edilen afyon, kurutulmuş ham meyveler, yapraklar, tohumları ve tohumlarından elde edilen yağdır. Haşhaş yaprağı elde edildiği alt türe ve gövdedeki yerine göre şekli az çok değişir. Bilhassa kullanılan bazı merhemlerin bileşimine girer ve ağrı dindiricidir. Haşhaş başı, haşhaşın olgunlaşmasından sütlükten toplanan ve kurutulan, tohumları çıkarılan kapsül meyveleridir. Bileşiminde toplanma zamanına göre değişen afyon alkoloitleri vardır. Harici ağrı dindirici olarak, özellikle diş hekimliğinde kullanılır. Tohumlarının yağı ise, tohumların soğukta tazyik edilmesi sùretiyle elde edilen yağdır. Soğukta elde edilen yağın bileşiminde asitler az, sıcakta elde edilen yağın ise asitleri fazladır. Soğukta elde edilen yağ, bazı merhemlerin bileşimine girer. Sıcakta elde edilen yağ, yemek yağı ve sanayide sabun yapımında kullanılır. İçerdiği zehirli maddeler dolayısıyla, hekim kontrolü ve tavsiyesi olmadan kesinlikle kullanılmamalıdır (<http9>).

Haşhaş tohumları olduğu gibi kullanılabilir. Sarı ve gri-mavi tohumlar kek ve ekmeklerin süslenmesinde kullanılırken, Hindistan'da beyaz tohumlar

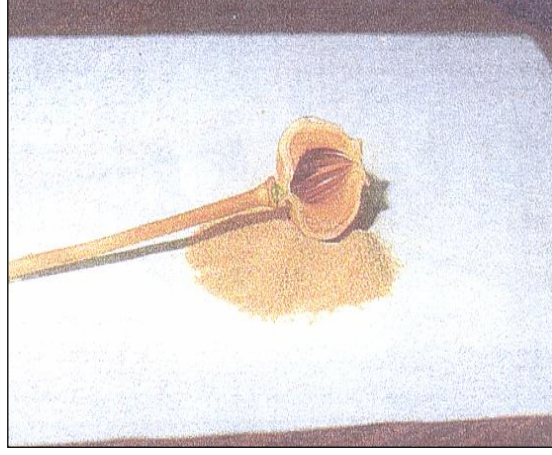
değirmende öğütülerek tatlandırıcı ve kıvam artırıcı olarak soslara eklenir. Kısacası tohumların hemen hemen bütün bir kısmı da gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Booth, 1998).

Haşhaş tohum yağı önemli bir yemeklik yağdır. Ekildiği yörelerde geleneksel Türk yiyeceklerinden olan haşhaş çöreğinin yapımında kullanılmaktadır. Beyaz tohumdan elde edilen haşhaş tohum yağı belli belirsiz badem tadındadır ve yemek, salata için kullanıldığı gibi zeytin yağını akışkanlaştırmak için de kullanılmaktadır.

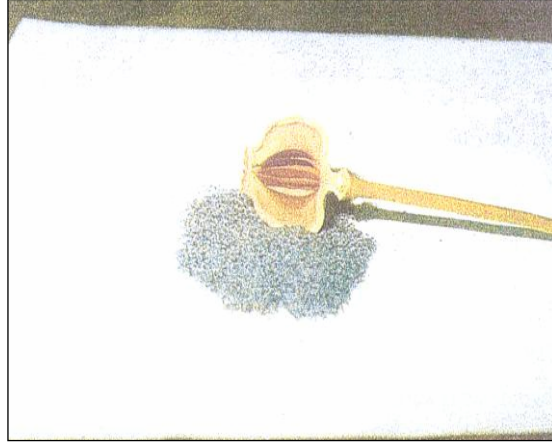
Ayrıca haşhaş yağı çabuk kuruma özelliğinden dolayı boya, vernik ve parfüm üretiminde de tercih edilmektedir (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Booth, 1998). Haşhaşın sarı, gri-mavi, beyaz ve yeşil tohumunun görünümü Şekil 5.3, 5.4, 5.5 ve 5.6'da verilmiştir.



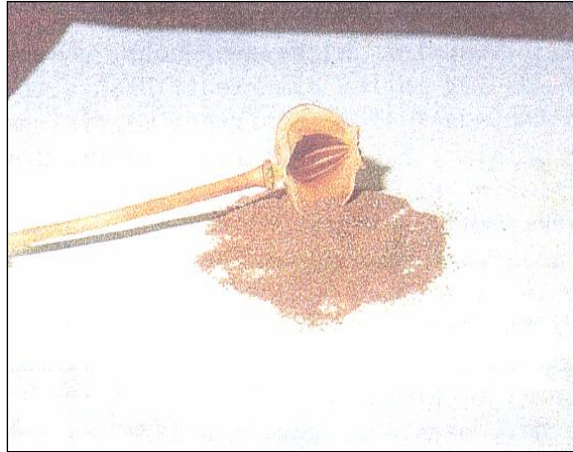
Şekil 5.3. Sarı renkli haşhaş tohumu



Şekil 5.4. Beyaz renkli haşhaş tohumu



Şekil 5.5. Gri-mavi renkli haşhaş tohumu



Şekil 5.6. Pembe renkli haşhaş tohumu (Türkiye’de yetişmemektedir.)

Haşhaş tohum yağının biyolojik özellikleri ayçiçek ve zeytin yağının sahip olduğu özelliklere benzerlik göstermektedir. Yapılan analizler sonucunda haşhaş tohum yağının su ve yağ absorpsiyon kapasitesi, emülsifikasyon kapasitesi, köpürme kapasitesi ve yağ dengesi soya fasülyesi ile benzer özellikler göstermektedir (Bernath, 1998).

19. yüzyılda, Türk üreticiler haşhaşın büyük bir kısmını değerlendirmişlerdir. Preslenen tohumlardan yağ elde edilirken, yağı alınmış metaryal olan küspe (pres atığı) ile bitki saplarını süt hayvanlarının beslenmesinde kullanmışlardır (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Booth, 1998). Çeşitli menşeli haşhaş küspelerinin analiz sonuçları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Çeşitli menşeli hayvan küspelerinin analiz sonuçları (İlisulu, 1973).

Analiz	Türkiye menşeli sarı renkli Haşhaş tohumlarının Fransa'da elde edilen küspesinde (Ağırlıkça %)	Yakın Doğu menşeli açık sarı renkli haşhaş tohumlarından elde edilen küspede (Ağırlıkça %)
Su	10,05	11,20
Ham protein	37,25	32,03
Ham yağ	8,11	5,56
Pentozan	5,32	5,01
Azotsuz maddeler	14,38	12,26
Ham selüloz	12,35	11,13
Kül	13,49	14,88

Haşhaş küspesinin yapısını aydınlatmak amacıyla İngiliz bilim adamı Morisson' da çalışmalar yapmıştır. Morisson'a göre haşhaş küspesinin kimyasal yapısı Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Haşhaş küspesinin kimyasal yapısı (İlisulu, 1973).

Analiz	Ağırlıkça %
Su	10,8
Ham protein	36,6
Ham yağ	7,9
Hazmolabilir protein	30,4
Azotsuz öz maddeler	11,6
Ham selüloz	21,6
Hazmolabilir besin maddeleri	62,3
Kül	12,4

Görüldüğü gibi haşhaş besin maddelerince zengin bir küspedir. Kasaplık hayvanların semirtilmesinde de haşhaş küspesinden yararlanılmaktadır. Ayrıca süt hayvanlarının beslenmesinin yanında diğer hayvanların beslenmesinde de kullanılır (İlisulu, 1973).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada haşhaş küspesinin pirolizi gerçekleştirilerek, elde edilen sıvı ürünün alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

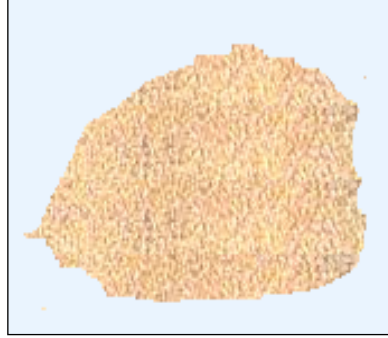
İlk olarak hammaddenin nem, kül, uçucu madde, ham selüloz, ham protein, ekstraktif madde, lignin ve yağ miktarı tayin edilmiş, elementel analizleri yapılarak özellikleri ve ısı değeri belirlenmiştir.

Daha sonra hammaddenin statik “Heinze” retordunda farklı piroliz sıcaklıkları, sürükleyici gaz akış hızları (N₂) ve katalizör yüzdelerinde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piroliz ürünlerinin verimleri belirlenmiş ve katran verimi için en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış, ısı değerleri belirlenmiş, fiziksel özellikleri (yoğunluk, vizkozite, alevlenme noktası) incelenmiş, FTIR (Fourier Transform Infrared) ve ¹H-NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektrumları alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde alt fraksiyonlarına ayrılarak bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR spektrumları alınmış ve elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri belirlenmiştir. Ayrıca n-pentan alt fraksiyonlarına gaz kromatografisi uygulanmıştır.

6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Çalışmada kullanılan haşhaş küspesi Bolvadin-Afyon (Mayıs 2004) bölgesindeki küçük işletmelerden temin edilerek, laboratuarda kuru bir ortamda stoklanmıştır. Şekil 6.1’de haşhaş pres küspesinin görünümü verilmiştir. Bu bölümde hammaddeye uygulanan analiz işlemlerine yer verilecektir.



Şekil 6.1 Haşhaş pres küspesi

6. 1. 1. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örneklerden, saat camının üzerine, %0,2 duyarlıkta bir miktar alınarak, 103 ± 2 °C'ye ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanmıştır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak 6.1 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_2} \right] \times 100 \quad (6.1)$$

Burada;

g_1 =Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 =Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

6. 1. 2. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600 °C'deki fırına konulmuş, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddelerden 2 g tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş kroze konularak, üzeri

örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin havanın nemini absorblamamasına dikkat edilir. Kroze ve kapağı ile hammaddelerin beraber tartımından kroze kapak ağırlığı çıkartılmış ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Isıtma işlemi yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekmektedir. Bu işlem sırasında fırın sıcaklığı, 580-600 °C arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmıştır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kuru temelde kül miktarı ağırlık yüzdesi olarak 6.2 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times 100 \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 =Kül ağırlığı, (g)

g_2 =Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

6. 1. 3. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlıkta 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950 ± 20 °C'deki fırına konulmuştur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılmış ve desikatörde soğutulmuş tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı 6.3 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 - M \quad (6.3)$$

Burada;

g_1 =Kullanılan örneğin ağırlığı, g

g_2 =Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, g

M =Kullanılan örneğin nem (%) si

6. 1. 4. Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş örneklerden 0,001 g duyarlıkta 3 g tartılarak, 200 ml 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılmış, 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 25 ml 0,255 N H₂SO₄ 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±15 °C'de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak 6.4 eşitliğinden hesaplanmıştır (TS 324).

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_0} \right] \times 100 \quad (6.4)$$

Eşitlikte;

g_0 =Örneğin ağırlığı, (g)

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

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

6. 1. 5 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 6.5 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1105-56).

$$\text{Ekstraktif madde miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_0} \right] \times 100 \quad (6.5)$$

Burada;

g_0 =Örneğin ağırlığı

g_1 = Kuru örnek miktarı, (g)

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

6. 1. 6. Lignin miktarı tayini

Nem miktarı belirlenmiş olan örnekten 1 g tartılarak Soxhlet 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, 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_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek, 2 saat süre ile 18-20 °C'de 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 süzülerek, 500 ml sıcak su ile yıkanmış ve örnekteki asit giderilmiştir. 100-105 °C’deki etüvde 2 saat kurutulularak tartılmıştır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak 6.6 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1106-56).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \left[\frac{g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (6.6)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kuru örnek miktarı, (g)

g_2 = İşlemler sonucunda kalan madde miktarı, (g)

6. 1. 7. Hemiselüloz miktarı tayini

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

6. 1. 8. Ham protein miktar tayini

Numunedeki organik madde önce Kjeldahl metoduna göre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ katalizörü yanında derişik H_2SO_4 ile yıkanmıştır. Yanma ürününün alkalileştirilmesi ve serbest hale geçen amonyağın damıtılması sonucu bulunan amonyak miktarından azot hesaplanarak, küspe için azotun ham proteine çevirme katsayısı olan 6,25 ile çarpılması sonucunda ham protein miktarı bulunmuştur (TS 324).

6. 1. 9.Yağ miktarı tayini

Öğütme işlemi yapılan hammaddeden 0,01 g duyarlıkta 10 g numune tartılarak, kartuşun içine yerleştirilmiştir. Kartuşun ağzı pamuk ile kapatılarak ekstraksiyon cihazına konulmuştur. Balona yeterli miktarda n-hekzan konularak, ekstraksiyon hızı

saniyede en fazla 3 damla olacak şekilde ayarlanmış ve dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra, çözücü-yağ karışımından çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Yağ miktarı, ağırlık yüzdesi olarak 6.7 eşitliğinden hesaplanmıştır (TS 769).

$$\text{Yağ Miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1}{g_0} \right] \times 100 \quad (6.7)$$

Burada;

g_0 =Numunenin ağırlığı, (g)

g_1 =Ekstraksiyon işleminden sonra çözücünden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

6. 2. Hammaddenin Pirolizi

Hammaddelerin piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ hacimdeki 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 ağıza teflon bant sarılarak katranın toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 6.2'de verilmektedir.



Şekil 6.2. Piroliz deney düzeneği

Piroliz deneyleri için haşhaş küspesi öğütülmüş ve 20 g tartılarak statik retorda konulmuştur. Retort fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle bağlantıları yapıldıktan sonra ayar noktasından istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra 30 dk daha bu sıcaklıkta beklenilmiş ve gaz çıkışı kontrol edilerek deneye son verilmiştir.

Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün (katran-sulu faz karışımı) diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, sulu faz üründen ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Katran ise Na₂SO₄'den süzülükten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi saptanmıştır. Retortta kalan katı ürün (char) tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden bulunmuştur. Tüm verim hesaplamaları kuru-külsüz temel (kkt) üzerinden aşağıda gösterildiği gibi yapılmıştır.

Organik madde miktarı (OMM);

$$OMM = \left[MM - \left(\frac{KY + NY}{100} \right) \times MM \right] \quad (6.8)$$

Sulu faz ürün verimi;

$$\% \text{ SULU FAZ} = \left[\frac{SM - \left(\frac{MM \times NY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (6.9)$$

Katı verimi; (elde edilen katılardaki nem içeriği ihmal edilerek)

$$\% \text{ KATI} = \left[\frac{KM - \left(\frac{MM \times KY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (6.10)$$

Katran verimi;

$$\% \text{ KATRAN} = \left(\frac{LM}{OMM} \right) \times 100 \quad (6.11)$$

Gaz verimi;

$$\% \text{ GAZ} = [100 - (\% \text{ SULU FAZ} + \% \text{ KATI} + \% \text{ KATRAN})] \quad (6.12)$$

Piroliz dönüşümü;

$$\% \text{ DÖNÜŞÜM} = 100 - \% \text{ KATI} \quad (6.13)$$

Burada;

MM = Madde miktarı, (g)

SM = Sulu faz miktarı, (g)

KM = Katı ürün miktarı, (g)

LM = Katran miktarı, (g)

KY = Hammaddenin kül yüzdesi.

NY = Hammaddenin nem yüzdesi.

Haşhaş pres küspesinin piroliz deneyleri farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle deneyler 40 °C/dk ısıtma hızında 350, 400, 450, 500, 550 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilerek, piroliz sıcaklığının katran verimine etkisi incelenmiştir.

Daha sonra katran verimi açısından en uygun olarak belirlenen 450 °C piroliz sıcaklığında, sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisini belirlemek amacıyla 50, 100, 150 ve 200 cm³/dk azot akış hızlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca haşhaş küspesi üzerine katalizör yüzdesinin etkisini belirlemek amacıyla optimum koşul olarak belirlenen 450 °C piroliz sıcaklığı ve 150 cm³/dk azot akış hızında, ağırlıkça %10, 20, 30, 40 olmak üzere değişik katalizör yüzdelerinde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan tüm deneylerde piroliz dönüşüm verimi, katı, sıvı ve gaz ürün verimleri hesaplanmıştır. Her bir deney en az iki kere tekrarlanmış, sonuçlar ortalama değerler olarak verilmiştir.

6. 3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin (Katran) Karakterizasyonu

Piroliz deneyleri sonunda elde edilen sıvı ürünlerin (katran) karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış ve elementel analizi gerçekleştirilmiştir.

6. 3. 1. Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumları

Piroliz sıvı ürünlerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları; Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) laboratuvarlarında “Spectrum 2000” cihazında alınmıştır.

6. 3. 2. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spektrumları

Piroliz sıvı ürünlerinin yapılarında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) laboratuvarlarında “JEOL- JNM-EX90A FT-NMR System” cihazında alınmıştır.

6. 3. 3. Hammaddenin ve piroliz sıvı ürünün elementel analizleri

Piroliz sıvı ürünlerinin içerdiği C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi laboratuvarlarında “Carlo Erba 1106” elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

6. 4. Isıl Değerlerin Belirlenmesi

Hammaddelerin, piroliz sıvı ürünlerinin ve katı ürünlerin ısı değerleri Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında “Gallenkamp Auto Adiabatic Bomb Calorimeter” cihazında yapılmıştır.

6. 5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Sütun Kromatografisinde Fraksiyonlarına Ayrılması

Piroliz sıvı ürünlerinin içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır.

70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel 600 °C’de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak desikatörde muhafaza edilmiştir. Fraksiyonlarına ayrılacak olan katranlardan yaklaşık birer gram tartılarak 50 ml n-pentanda çözündürülmüş, çözünmeyen kısım ayrılmıştır. Pentanda çözünmeyen kısım (asfaltanlar) tartılarak verimi hesaplanmıştır. Pentanda çözünen kısım ise silikajel ile karıştırılarak bu karıştırma sırasında çözücüsü uzaklaştırılmış ve çözünen kısım silikajel üzerine alınmıştır. Bu karışım önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Sütunun üst kısmından, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş, bu amaçla 100’er ml pentan, toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan sırasıyla alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, eterler, esterler, halkalı heterosiklik aromatikler ile son olarak polar bileşikler alınmıştır.

6. 5. 1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları; Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) laboratuvarlarında “Spectrum 2000” cihazında alınmıştır

6. 5. 2. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Anadolu Üniversitesi Mühendislik–Mimarlık Fakültesi laboratuvarında “Hewlett-Packard 5890 Series II” cihazında alınmıştır.

6. 6. Alevlenme Noktası Tayini

Piroliz katranının alevlenme noktası, Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Laboratuvarında, “KOEHLER K-16270 Kapalı Kap Pensky Martens” cihazında ASTM D 93-02a standardına göre belirlenmiştir.

6. 7. Yoğunluk Tayini

Piroliz katranının yoğunluk değeri, Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Laboratuvarında, “KYOTO-ELECTRONICS DA-130” cihazında ASTM D 4052-96e standardına göre belirlenmiştir.

6. 8. Kinematik Vizkozite Tayini

Piroliz katranının kinematik vizkozite değeri, Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Laboratuvarında, “KOEHLER K-23378 Manuel Kinematic Viscosity” cihazında ASTM D 445-04e standardına göre belirlenmiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde deneylerde kullanılan biyokütle adayı haşhaş küspesinin özellikleri, ısıl değeri ve elementel analizi verilerek tanıtılmıştır. Daha sonra piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar, çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine; piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve katalizörün etkileri farklı grafiklerde gösterilerek tartışılmıştır.

Piroliz deneylerinden elde edilen katran üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları verilmiş ve petrol türü sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Haşhaş küspesi üzerinde gerçekleştirilen çeşitli analiz sonuçları Çizelge 7.1’de, elementel analiz sonuçları Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Haşhaş küspesi analiz sonuçları

Analiz	Haşhaş küspesi (Ağırlıkça %)
Nem	9,45
Sabit karbon*	5,48
Uçucu madde	74,50
Kül	10,57
Ham selüloz miktarı	13,10
Lignin	13,84
Ekstraktif madde	46,86
Hemiselüloz *	26,20
Ham protein miktarı	34,90
Yağ miktarı	18,82

* farktan

Çizelge 7.2. Haşhaş küspesi elementel analiz sonuçları

Bileşen	Haşhaş küspesi (Ağırlıkça %)
C	42,40
H	6,14
N	6,19
O*	45,27
H/C	1,74
Molar gösterim	CH _{1,74} N _{0,13} O _{0,80}

* farktan

7. 2. Piroliz Sonuçları

Bu bölümde piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu sonuçlar, en az iki deneyin sonucunun ortalaması olup, hata oranı yaklaşık \pm %1 civarındadır.

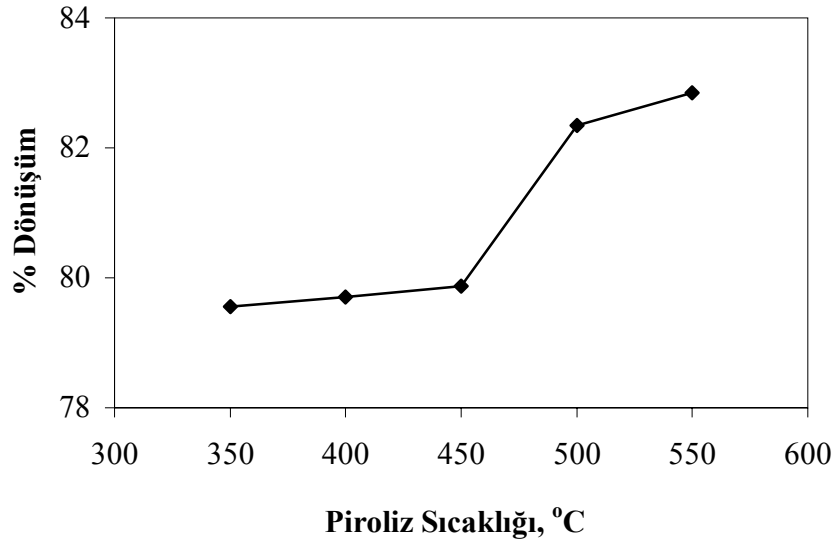
7. 2. 1. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi

Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimine etkisini incelemek amacıyla 40 °C/dk ısıtma hızında haşhaş küspesi örneklerine 350, 400, 450, 500, 550 °C piroliz sıcaklıklarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Çizelge 7.3’de verilmiştir.

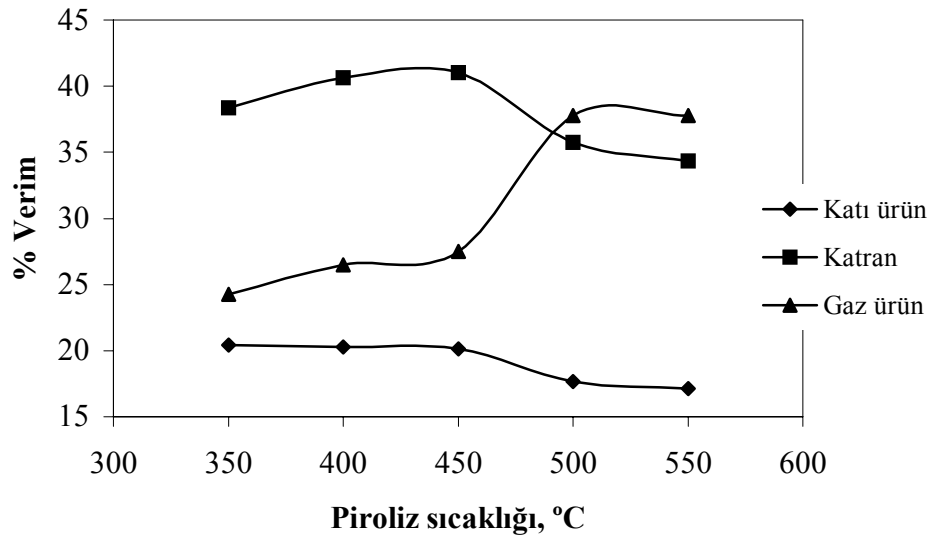
Çizelge 7.3. 40 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri

Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
350	79,56	38,35	16,94	55,29	20,44	24,27
400	79,72	40,66	12,56	53,22	20,28	26,50
450	79,87	41,04	11,31	52,35	20,13	27,52
500	82,34	35,76	8,81	44,57	17,66	37,77
550	82,85	34,35	10,69	45,04	17,15	37,81

40 °C/dk ısıtma hızında elde edilen sonuçlar grafik olarak Şekil 7.1 ve 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz dönüşümleri



Şekil 7.2. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün dağılımları

Haşhaş tohumu pres küspesi ile 40 °C/dk ısıtma hızında yapılan piroliz deneyleri, piroliz dönüşümü açısından değerlendirildiğinde, piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte bir artış göstermiştir. 350 °C piroliz sıcaklığında %79,56 olan piroliz dönüşümü 550 °C’de %82,85 değerine ulaşmıştır. Şekil 7.2 katran verimi açısından değerlendirildiğinde ise 350 °C piroliz sıcaklığında katran verimi %38,35 değerine sahipken, 450 °C’de %41,04 ile en yüksek değere ulaşmış, bu sıcaklıktan sonra hızla azalarak 500 °C’de %35,76, 550 °C’de piroliz sıcaklığında ise %34,35 değerine düşmüştür. Katı ürün verimi sıcaklığın artmasıyla sürekli bir azalma göstermiştir. Gaz ürün verimleri ise sürekli bir artış göstererek 350 °C’de %24,27 değerini gösterirken, 550 °C’de %37,81 değerine yükselmiştir.

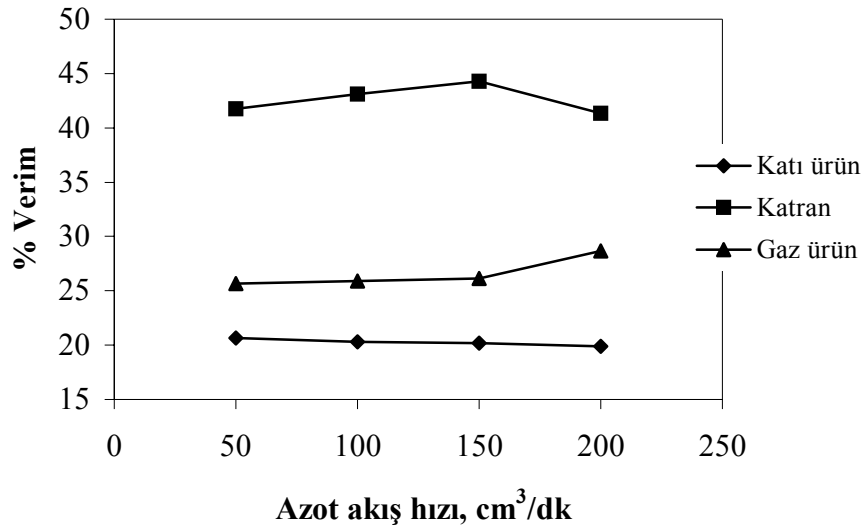
Sonuçlar piroliz ürün verimleri açısından değerlendirildiğinde, katı ürün verimindeki azalma ve gaz ürün verimindeki artışın, piroliz sıcaklığının artmasıyla hammaddenin birincil bozunmasına, katı ürünün ikincil bozunmasına bağlı olabileceği söylenebilir. Bunlara bağlı olarak piroliz dönüşümü de sıcaklıkla bir artış göstermiştir. Katran veriminin belirli bir sıcaklığa kadar artması ve daha sonra düşmesi ise sıcaklığın artmasıyla piroliz buharlarının ikincil tepkimelere parçalanmasına bağlanabilir.

7. 2. 2. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini araştırmak amacıyla 40 °C/dk ısıtma hızı ve en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 450 °C piroliz sıcaklığında, farklı sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Çizelge 7.4’de, grafik olarak gösterimi ise Şekil 7.3’de verilmiştir.

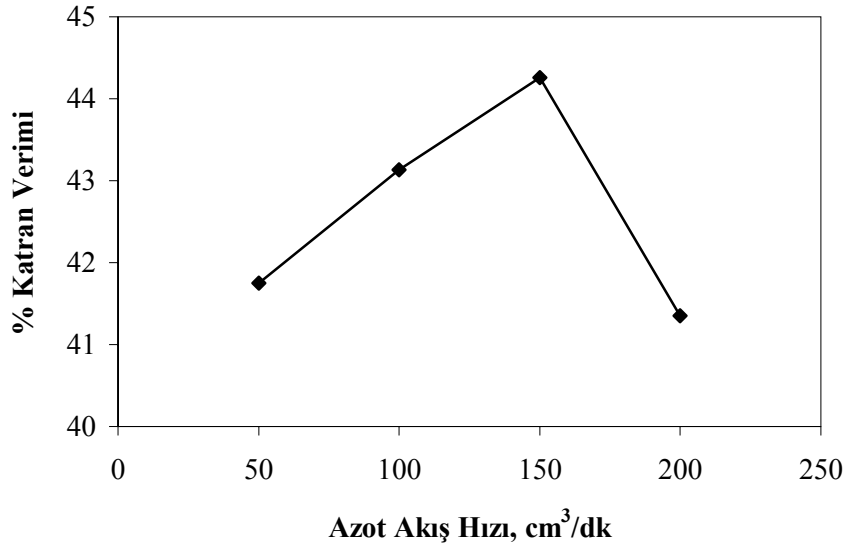
Çizelge 7.4. Farklı sürükleyici gaz akış hızında piroliz ürün verimleri

Sürükleyici Gaz Akış Hızı (cm ³ /dk)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
50	79,34	41,75	11,94	53,69	20,66	25,65
100	79,72	43,13	10,69	53,82	20,28	25,90
150	79,84	44,26	9,44	53,70	20,16	26,14
200	80,09	41,35	10,06	51,41	19,91	28,68



Şekil 7.3. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz sonuçları

Ayrıca sürükleyici gaz akış hızının katran verimi üzerindeki etkisini daha net görebilmek amacıyla Şekil 7.4 verilmiştir.



Şekil 7.4. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen katran verimleri

Çizelge 7.4'den de görüldüğü gibi farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan piroliz çalışmaları sonucunda piroliz dönüşüm verimleri yaklaşık olarak %79-80 aralığında gerçekleşmiştir. Sonuçlar katran verimi açısından değerlendirildiğinde ise Şekil 7.3 ve 7.4'de görüldüğü gibi 50 cm³/dk azot akış hızında %41,75 olan katran verimi, 150 cm³/dk azot akış hızında %44,26 ile maksimum değerine ulaşmıştır. Azot akış hızı 200 cm³/dk olduğunda katran veriminde tekrar bir azalma görülmüştür. Piroliz sırasında oluşan uçucu bileşenler, sürükleyici gaz akımındaki artışla sistemi daha kolay terk edebilmektedir. Ancak, mevcut piroliz düzeneğindeki soğutma sisteminin, 150 cm³/dk azot akış hızının üzerindeki sürükleyici gaz akış hızlarında yeterli olmadığı düşünüülerek, uçucu bileşenlerin yoğunlaştırulmadan sistemi terk ettiği söylenebilir.

Tüm bu verilere göre piroliz ortamında kullanılan sürükleyici gazın 150 cm³/dk akış hızında oluşan buharları sıcak reaksiyon ortamından hızla uzaklaştırarak kütle aktarım sınırlamalarını ortadan kaldırdığı, ısıl parçalanma ve yeniden polimerizasyon gibi ikincil reaksiyonları minimuma indirerek katran veriminde bir artış sağladığı söylenebilir.

Sonuç olarak haşhaş tohumu pres küspesinin katran verimi göz önüne alındığında; 40 °C/dk ısıtma hızı, 450 °C piroliz sıcaklığı ve 150 cm³/dk azot akış

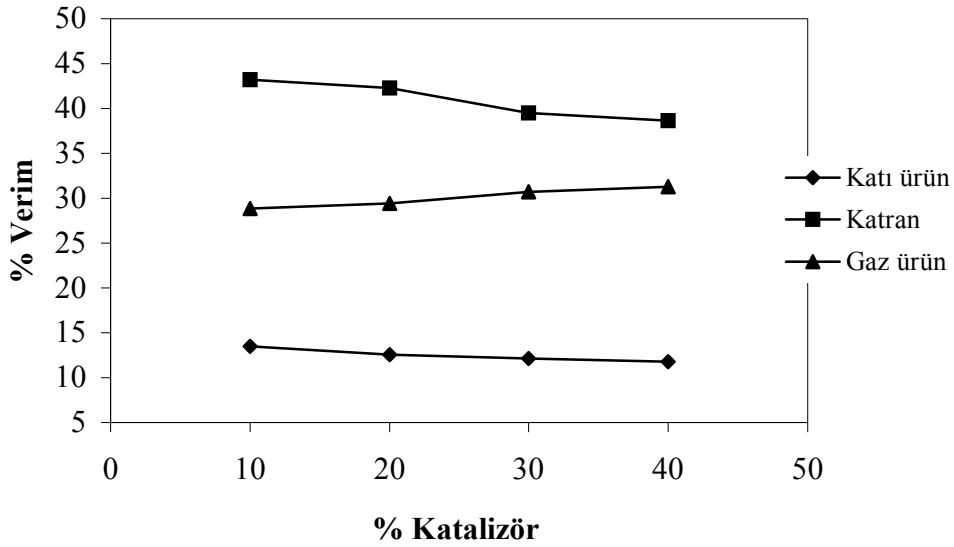
hızının denenen piroliz koşulları içerisinde en uygun piroliz koşullarını sağladığı düşünülebilir.

7. 2. 3. Farklı katalizör ve oranlarının piroliz ürün verimlerine etkisi

Bu bölümde 40 °C/dk ısıtma hızı ve en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği, 450 °C piroliz sıcaklığı ile 150 cm³/dk azot akış hızında numune, K₂CO₃, ZnCl₂ ve Na₂CO₃ katalizörlerinin farklı oranlarda kullanılmasıyla piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Deney sonuçları Çizelge 7.5, 7.6, 7.7 ve Şekil 7.5, 7.6, 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.5. Haşhaş küspesinin K₂CO₃ kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları

Katalizör Oranı (%)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
10	86,50	43,20	14,44	57,64	13,50	28,86
20	87,44	42,32	15,69	58,01	12,56	29,43
30	87,85	39,50	17,56	57,06	12,15	30,79
40	88,22	38,63	18,19	56,82	11,78	31,40

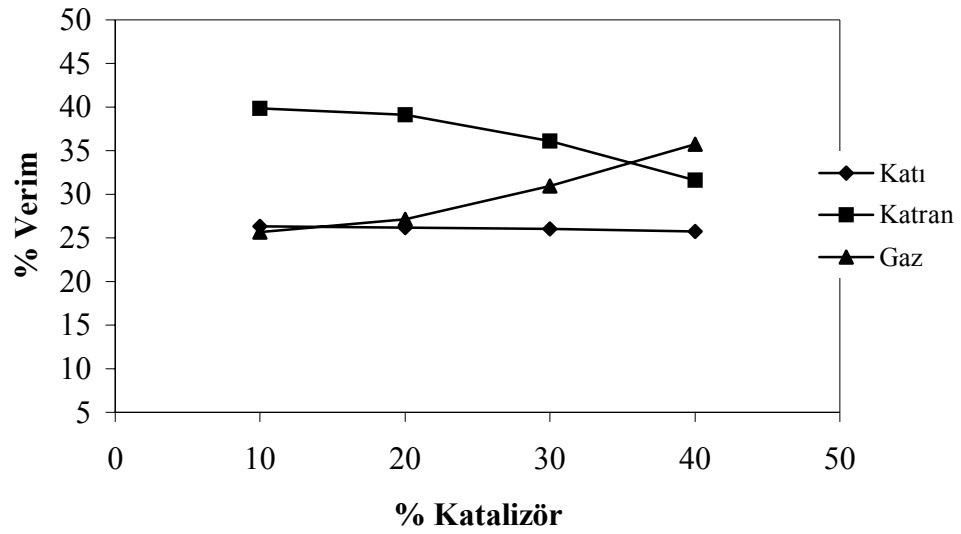


Şekil 7.5. K_2CO_3 katalizörünün farklı oranlarında elde edilen ürün dağılımları

Şekil 7.5'den görüldüğü gibi K_2CO_3 katalizörünün farklı oranlarda yapılan piroliz deney sonuçlarında katalizör oranı arttıkça katran verimi %43,20'den %38,63'e düşmüş ve bu düşüş yaklaşık olarak %12'lik bir azalma ile gerçekleşmiştir. Buna karşılık piroliz dönüşümü, sulu faz ve gaz ürün verimlerinde katalizör oranının artmasıyla bir artış kaydedilmiştir.

Çizelge 7.6. Haşhaş küspesinin $ZnCl_2$ kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları

Katalizör Oranı (%)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
10	73,69	39,82	8,19	48,01	26,31	25,68
20	73,84	39,13	7,56	46,69	26,16	27,15
30	73,97	36,07	6,93	43,00	26,03	30,97
40	74,28	31,59	6,93	38,52	25,72	35,76

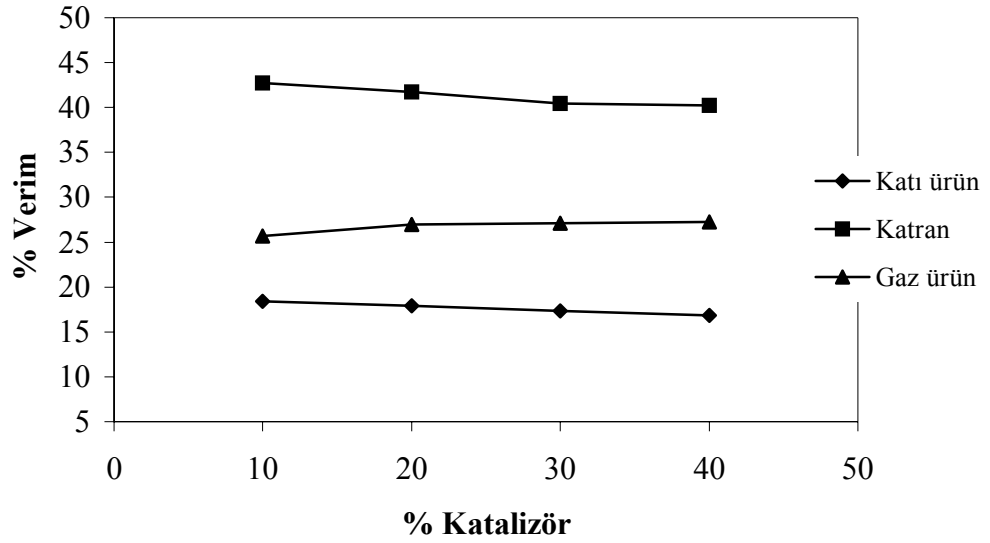


Şekil 7.6. ZnCl₂ katalizörünün farklı oranlarında elde edilen ürün dağılımları

Şekil 7.6.'da görüldüğü gibi ZnCl₂ katalizör oranı arttıkça katran veriminde bir azalma görülmüştür. %10 katalizör oranında elde edilen katran verimi %39,82 iken %40 katalizör oranında bu verim %31,59 değerine düşmüştür. Buna karşın katalizör oranının artmasıyla gaz ürün veriminde bir artış gözlenmiştir.

Çizelge 7.7. Haşhaş küspesinin farklı oranlarda Na₂CO₃ katalizörü kullanılarak yapılan piroliz deney sonuçları

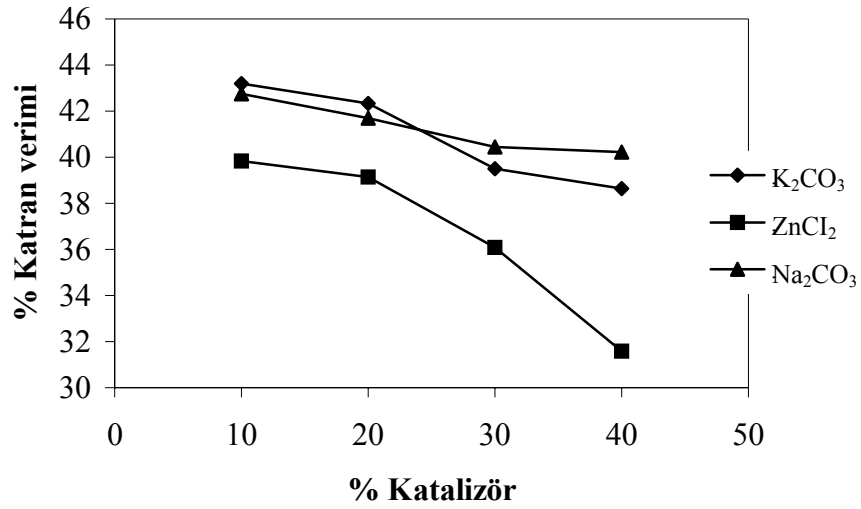
Katalizör Oranı (%)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
10	81,60	42,76	13,19	55,95	18,40	25,65
20	82,09	41,70	14,44	56,14	17,91	26,95
30	82,65	40,45	15,06	55,51	17,35	27,14
40	83,16	40,22	15,69	55,91	16,84	27,25



Şekil 7.7. Na_2CO_3 katalizörünün farklı oranlarında elde edilen ürün dağılımları

Şekil 7.7 incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimi %10 katalizör oranında %42,76 ile elde edilmiş olup katalizör oranının artmasıyla bu değer sürekli bir düşme göstermiştir. Katı ürün veriminde de katalizör oranının artışı ile sürekli bir azalma görülmüştür. Buna karşın sulu faz ve gaz ürün veriminde ise bir artış söz konusudur.

Her üç örnek için farklı katalizör oranlarında elde edilen katran ürün değişimi Şekil 7.8’de verilmiştir.



Şekil 7.8. Farklı katalizör ve oranlarında elde edilen katran verimi

Daha önceden belirlenen optimum piroliz koşullarında yapılan bu çalışmada, katalizör oranının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelendiğinde, her üç katalizörle yapılan deneylerde katalizör oranı arttıkça katı ürün verimlerinde azalma gözlenmiştir. Gaz ürün verimleri incelendiğinde her üç katalizör için de bir artış gözlenmiş olup özellikle ZnCl₂ kullanılarak gerçekleştirilen katalizörlü deneylerde gaz ürün verimlerinin artan katalizör oranı ile daha fazla arttığı kaydedilmiştir. Sulu faz verimleri incelendiğinde ise ZnCl₂ katalizörü kullanıldığında sulu fazda bir miktar azalma görülürken K₂CO₃ ve Na₂CO₃ kullanıldığında bir miktar artış kaydedilmiştir. Katran verimleri ise her üç katalizör ile gerçekleştirilen piroliz deneylerinde, katalizör oranı arttıkça azalma göstermiştir. Aynı koşullarda gerçekleştirilen katalizörsüz ve katalizörlü ortamda yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katran verimleri karşılaştırıldığında; katalizörsüz ortamda elde edilen katran veriminin %44,26 gibi bir değerde olduğu ve kullanılan katalizörün katran verimini artırma yönünde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre katalizör kullanılarak yapılan piroliz deneylerinde, katalizörün piroliz buharlarında bulunan oksijeni suya (düşük sıcaklıklarda) veya CO, CO₂ (daha yüksek sıcaklıklarda) dönüştürdüğü yorumu getirilebilir (Williams and Nugranad, 2000).

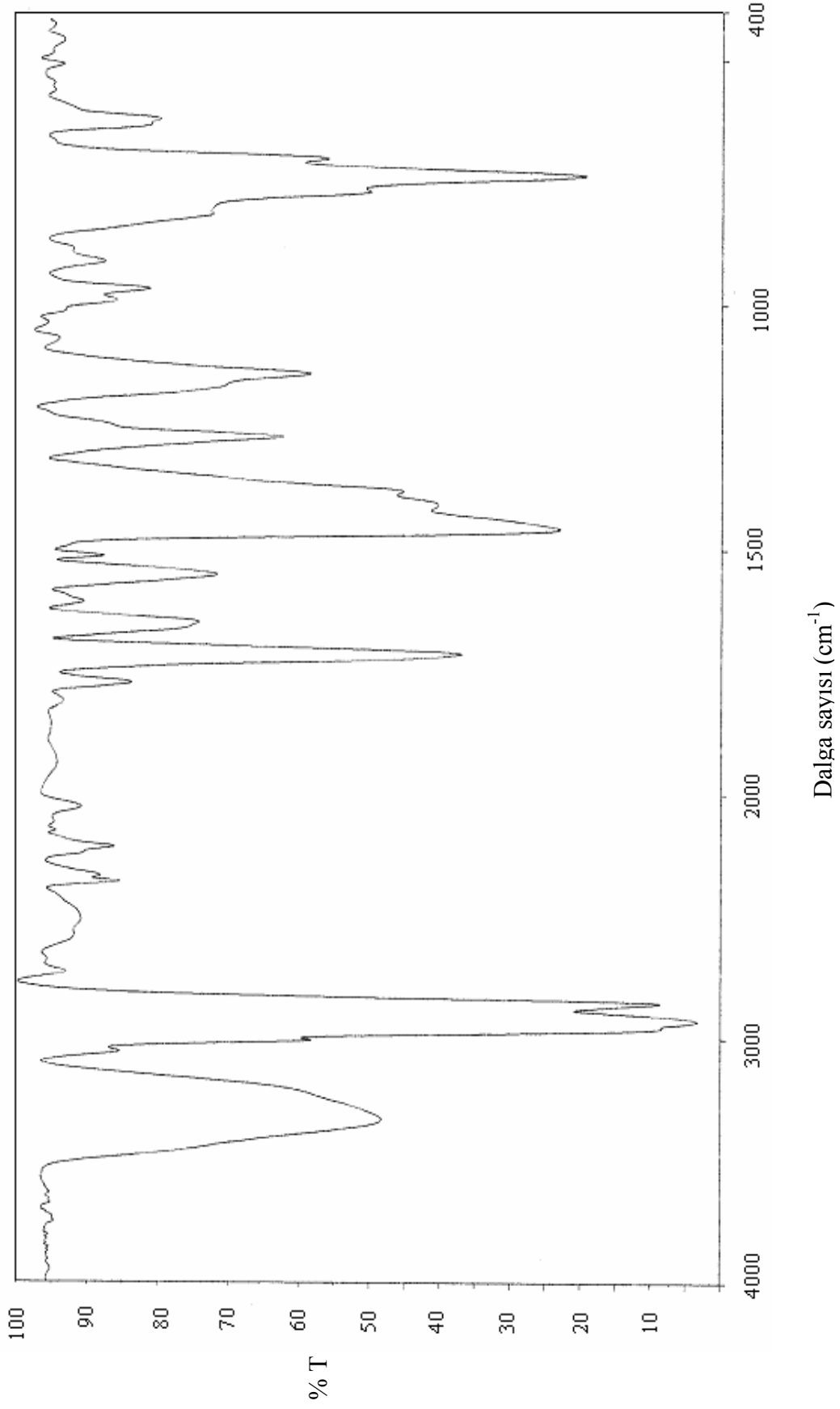
7. 3. Piroliz Sıvı Ürününün Tanımlanması

Elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiştir. Burada piroliz sıvı ürününe uygulanan bu yöntemler ve sonuçları verilmiştir.

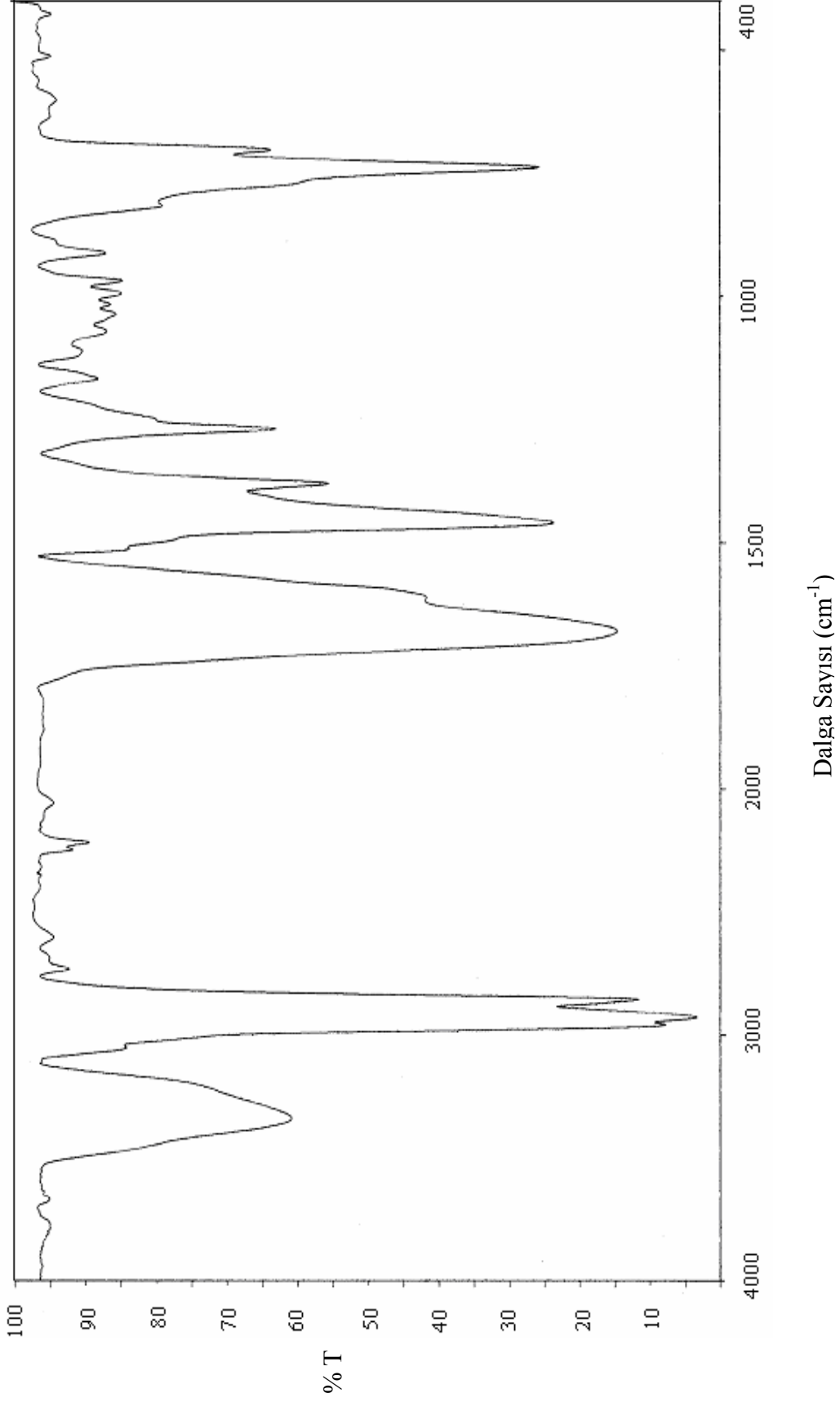
7. 3. 1. Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumları

Haşhaş küspesinin optimum koşullarda ve K_2CO_3 , $ZnCl_2$, Na_2CO_3 (%40 katalizör oranı) katalizörlerinden elde edilen katranların FTIR spektrumları Şekil 7.9, 7.10, 7.11 ve 7.12’de verilmiştir.

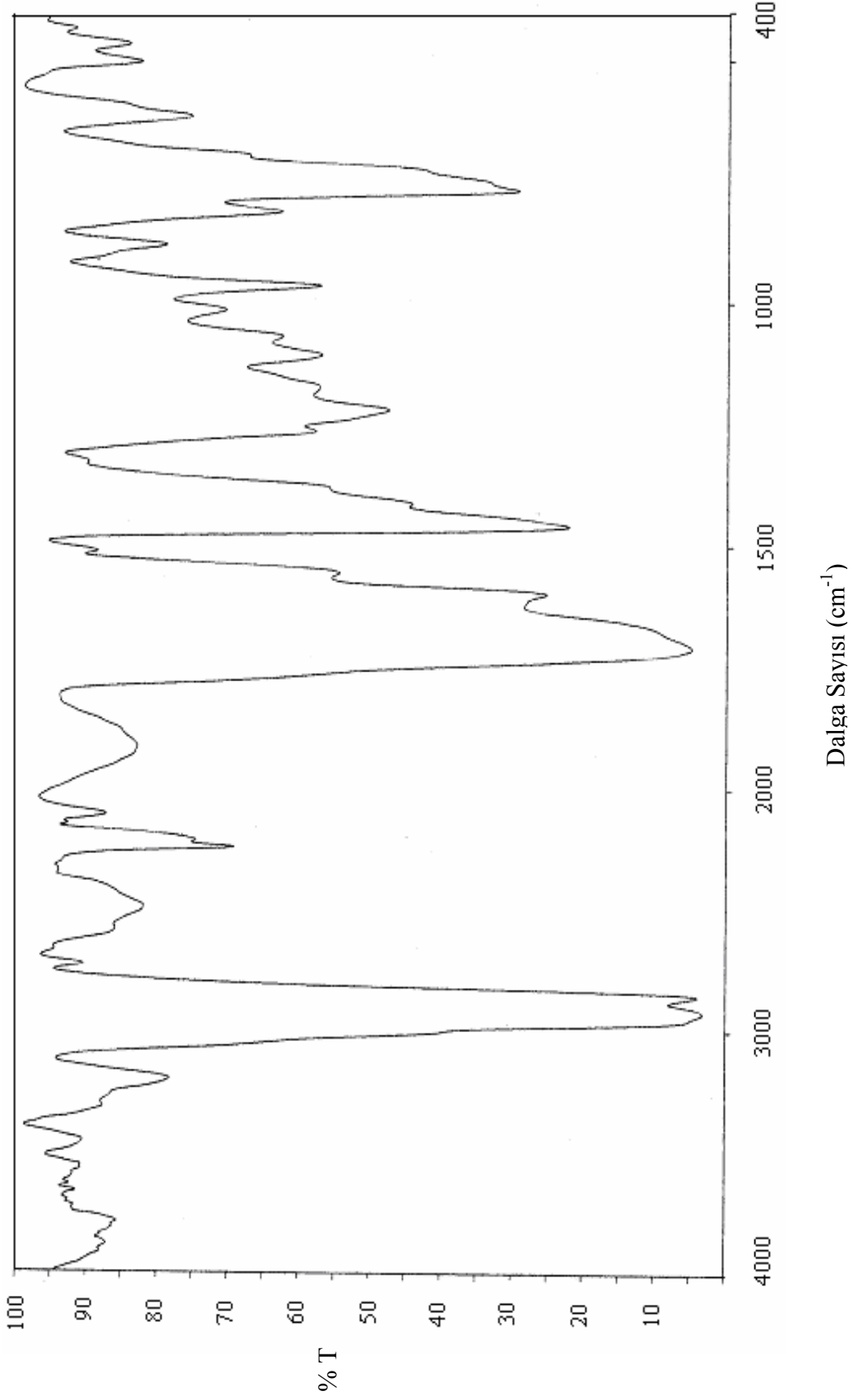
Elde edilen katranların her biri için FTIR spektrumları incelendiğinde, bu yapıların birbirine benzer olduğunu söyleyebiliriz. Bu nedenle tüm FTIR spektrumları için yaklaşık olarak benzer yorumlar getirilebilir. Buna göre $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ de O-H gerilim titreşimleri gözlenmiş olup, bu bantın alkollerini temsil ettiği söylenebilir. $2850-2930\text{ cm}^{-1}$ de alifatik CH_3 gruplarının sırasıyla simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşim bantları, $1677-1715\text{ cm}^{-1}$ bandındaki pik ester karbonil (C=O) grubuna, $1457-1460\text{ cm}^{-1}$ alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantı, 1380 cm^{-1} civarında görülen bantın metil gruplarının belirlenmesinde oldukça önemli olduğu söylenebilir. $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında C=O gerilme titreşimi gözlenmekte olup bu bant birincil, ikincil ve üçüncül alkollerini ifade etmektedir. $700-900\text{ cm}^{-1}$ arasında çok sayıda pik bulunması uzun zincirlerin varlığını, $737-771\text{ cm}^{-1}$ arasına bulunan pikler ise absorpsiyon şiddeti orta olan aromatik yapıları bulundurmaktadır.



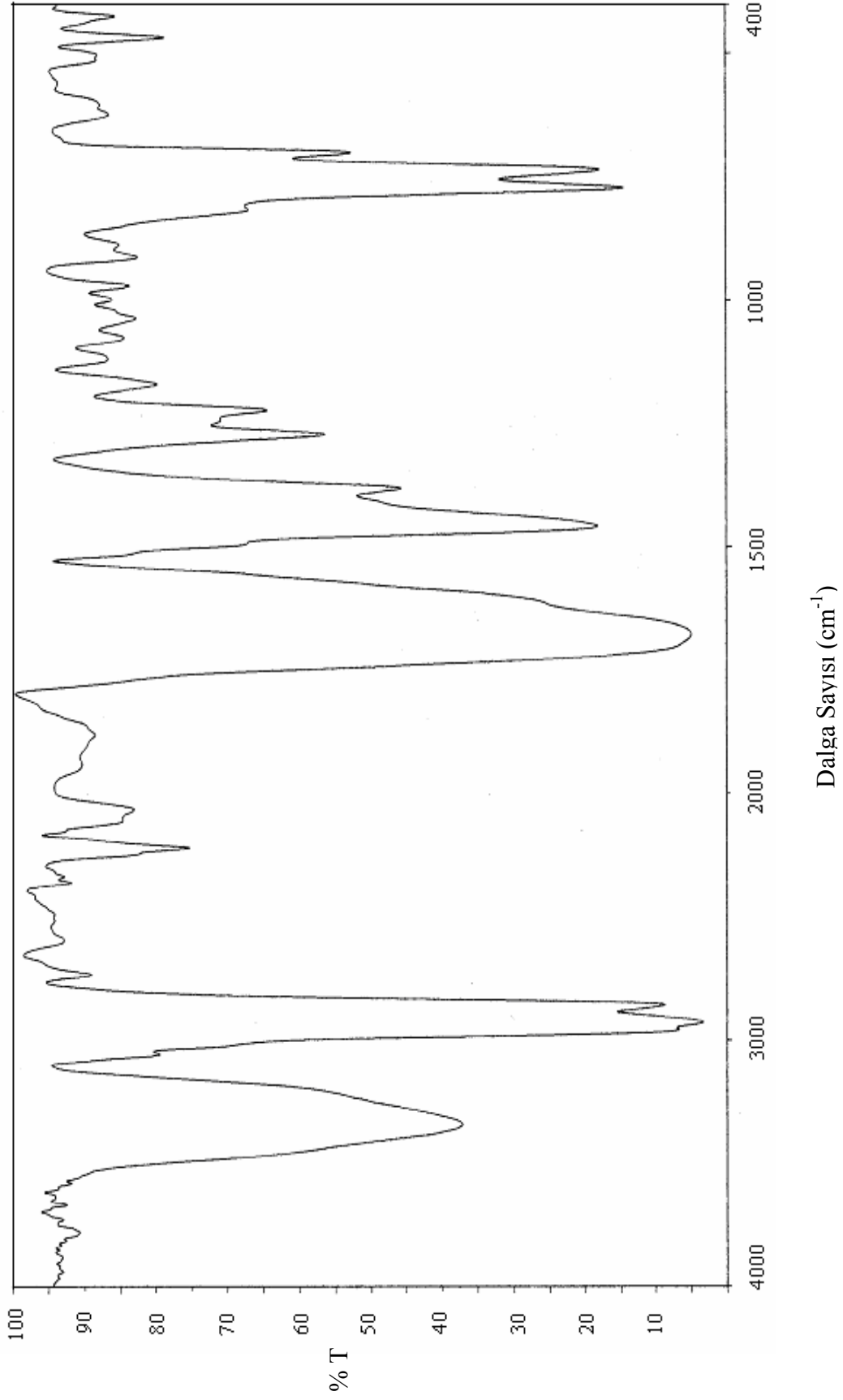
Şekil 7.9. Haşhaş küspesi katranının optimum koşullardaki FTIR spektrumu



Şekil 7.10. Haşhaş küspesinin K_2CO_3 katalizörü kullanılarak elde edilen piroliz katranının FTIR spektrumu



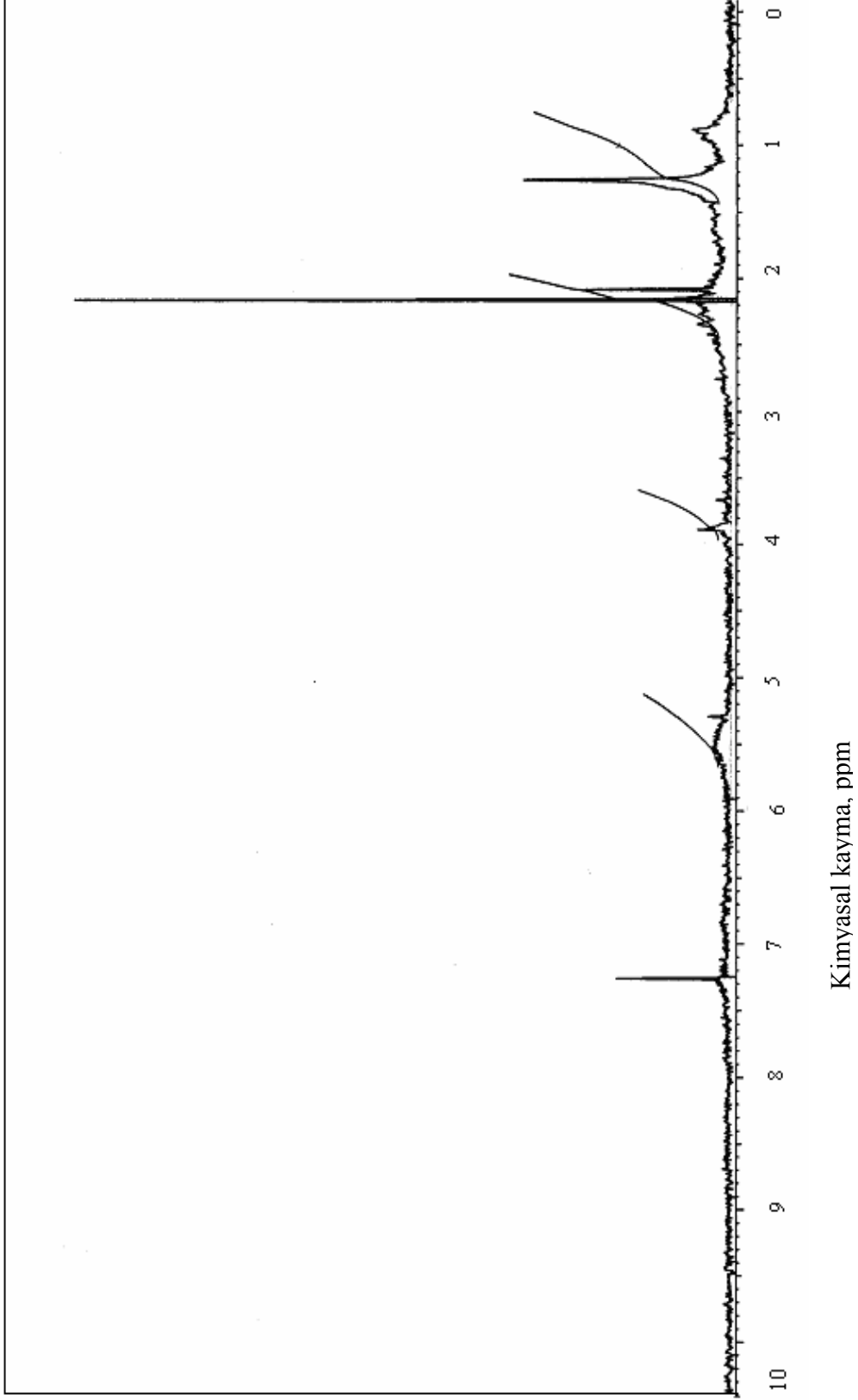
Şekil 7.11. Haşhaş küspesinin ZnCl₂ katalizörü kullanılarak elde edilen piroliz katranının FTIR spektrumu



Şekil 7.12. Haşhaş küsesinin Na₂CO₃ katalizörü kullanılarak elde edilen piroliz katranının FTIR spektrumu

7. 3. 2. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spektrumları

Haşhaş küspesinin optimum koşullarda piroliz sonucu elde edilen katranın ¹H-NMR spektrumu Şekil 7.13’de ve hidrojen dağılımları Çizelge 7.8’de verilmiştir.



Sekil 7.13. Haşhaş küspesi piroliz katranının ^1H NMR spektrumu

Çizelge 7.8. Haşhaş küspesinden elde edilen katranın $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Hidrojen dağılımı (%)
Fenolik ve olefinik yapı	5,0-6,5	14,68
Halka birleştiren metilen ($\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$)	3,3-4,5	15,60
Aromatik halkaya α konumunda bağlı alkil grupları (CH_3 , CH_2 , CH)	2,0-3,3	33,03
Aromatik halkaya (naftanik) bağlı CH_2 ve CH	1,6-2,0	3,67
Diğer aromatik halkaya β konumunda bağlı alkil grupları	1,0-1,6	20,18
Aromatik halkaya γ konumunda CH_3 ya da parafinik CH_3	0,5-1,0	12,84

Spektrumlara bakıldığında 2,0-3,3 ppm ve 1,0-1,6 ppm aralıklarında gözlenen piklerin yüksek değerde olduğu ve bunların aromatik halkaya sırasıyla α ve β konumunda bağlı alkil gruplarını temsil ettiğini söyleyebiliriz.

7.3.3. Piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonuçları

Haşhaş küspesinin statik ortamda ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığında pirolizi sonucunda elde edilen katranın elementel analiz sonuçları Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.9. Katranın elementel analizi

Bileşen	Haşhaş küspesi (%)
C	65,60
H	8,36
N	6,70
O	19,34
H/C	1,53
Molar gösterim	$\text{CH}_{1,53}\text{N}_{0,08}\text{O}_{0,22}$

7.3.4. Isıl Değer Ölçüm Sonuçları

Haşhaş küspesinin, 40 °C/dk ısıtma hızı ve 450 °C piroliz sıcaklığında elde edilen katranın ve katı ürünün ısı değerleri Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.10. Haşhaş küspesi, piroliz katranı ve katı ürünün ısı değerleri

Madde	Isıl değer (MJ/kg)
Haşhaş küspesi	18,13
Sıvı ürün	36,00
Katı ürün	18,40

7.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılması

Haşhaş küspesinin statik (450 °C piroliz sıcaklığı) ve katalizör (K₂CO₃ ve Na₂CO₃; 450 °C piroliz sıcaklığı, 150 cm³/dk azot akış hızı) ortamında elde edilen katranlarına sütun kromatografisi uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdeleri belirlenmiştir. Statik ortamda elde katranın sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 7.11'de, katalizör kullanılarak elde edilen katranın sütun kromatografisi sonuçları ise Çizelge 7.12 ve 7.13'de verilmiştir.

Çizelge 7.11. Statik ortamda elde edilen katranın sütun kromatografisi sonuçları

n-pentanda Çözünen Kısım (%)	Asfaltenler (%)	Verim (Ağırlıkça %)		
		n-Pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
66,64	33,36	32,71	16,03	51,26

Çalışmada sıvı ürün öncelikle n-pentanda tamamen çözülmüş ve n-pentanda çözünmeyen asfaltenler ayrılmıştır. Böylece statik ortamda elde edilen sıvı ürünün %33,36'nı asfaltenlerin oluşturduğu görülmüştür. Geriye kalan kısım öncelikle n-

pentan ile sütundan elue edilmiş ve %32,71 parafinler olarak ayrılmıştır. Daha sonra sütun sırasıyla toluen ve metanol ile işleme tabi tutularak, %16 aromatik hidrokarbonlar ve %51,26 polar bileşikler olarak ayrılmıştır.

Çizelge 7.12. Katalizör (K_2CO_3) kullanılarak elde edilen katranın sütun kromatografisi sonuçları

n-pentanda Çözünen Kısım (%)	Asfaltlenler (%)	Verim (Ağırlıkça %)		
		n-Pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
79,53	20,47	46,32	19,46	34,22

Katalizör olarak K_2CO_3 kullanılarak elde edilen katranın sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında statik ortama göre asfaltlen miktarında yaklaşık olarak %39 oranında bir azalma görülmüştür. Pentanda çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucunda bileşiklerin %46,32 ile en çok parafinlerden oluştuğu, bunu polar ve aromatik hidrokarbonların izlediği saptanmıştır.

Çizelge 7.13. Katalizör (Na_2CO_3) kullanılarak elde edilen katranın sütun kromatografisi sonuçları

n-pentanda Çözünen Kısım (%)	Asfaltlenler (%)	Verim (Ağırlıkça %)		
		n-Pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
70,17	29,83	40,45	27,80	31,75

Katalizör olarak Na_2CO_3 kullanılarak yapılan çalışmada ise asfaltlen yüzdesi yaklaşık olarak %30 bulunmuştur. Pentanda çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucunda çözünen kısmı %40,45 ile en çok parafinlerin oluşturduğu belirlenmiştir. Aromatik hidrokarbonların ve polar bileşikler ise hemen hemen birbirlerine yakın yüzdelerde aromatik ve polar bileşikleri içermektedir.

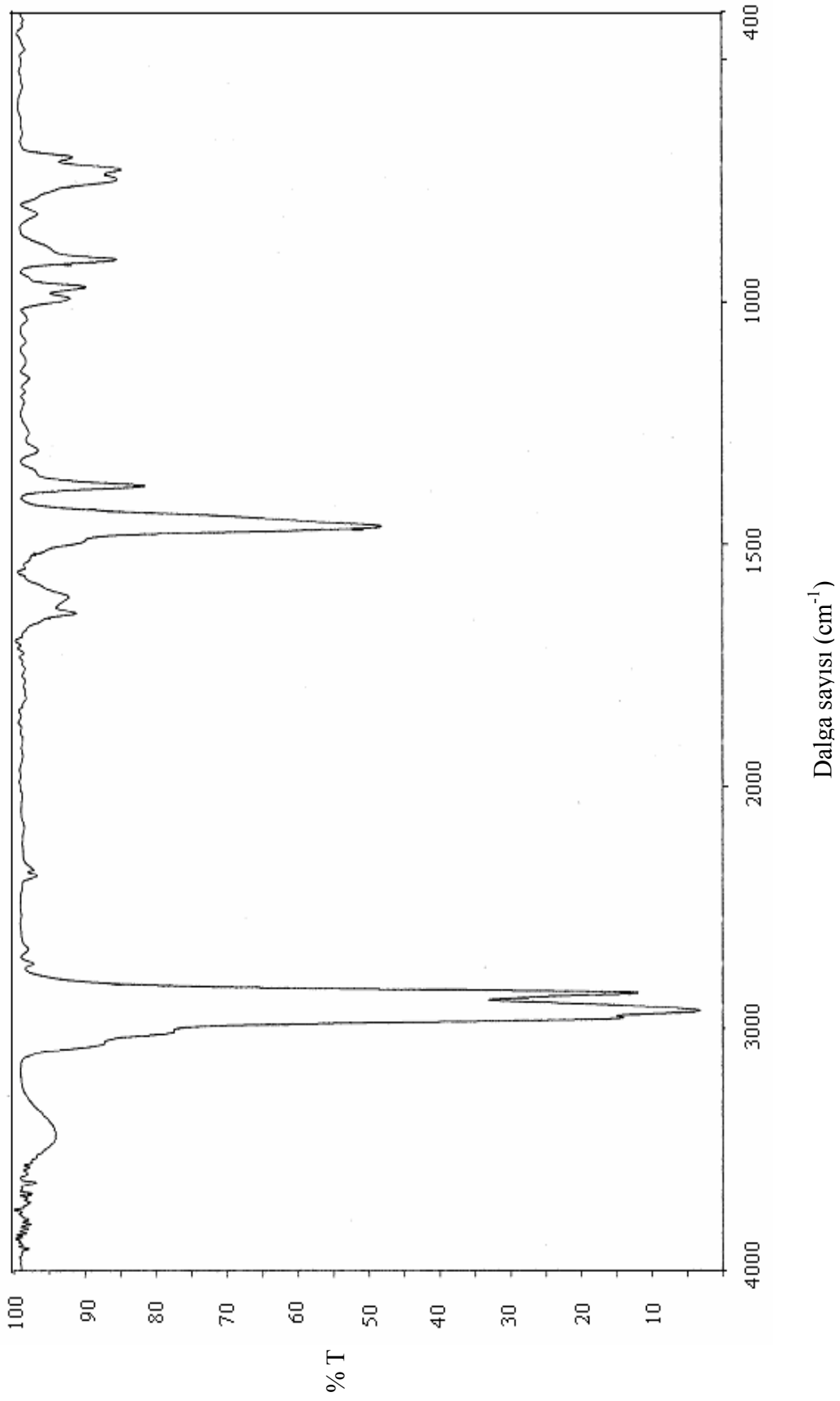
ZnCl₂ katalizörü ile elde edilen katranın sütun kromatografisinde, asfalten kısmın pentanla birlikte çözünmesi (ayrılmaması) sonucu fraksiyonlama yapılamamıştır.

Sonuç olarak statik ortamda asfalten yüzdesinin katalizör kullanılarak yapılan piroliz ortamına göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bununla beraber statik ortamda baskın olan polar bileşikler katalizör ortamında yerini parafinlere bırakmıştır. Haşhaş küspesinin, özellikle katalizör ortamında piroliz katranlarındaki alifatik ve aromatik alt fraksiyonlarının toplamının %66-68 arasında olması, katranın hidrokarbon ve kimyasal madde üretimi için uygun bir hammadde olduğunu göstermektedir.

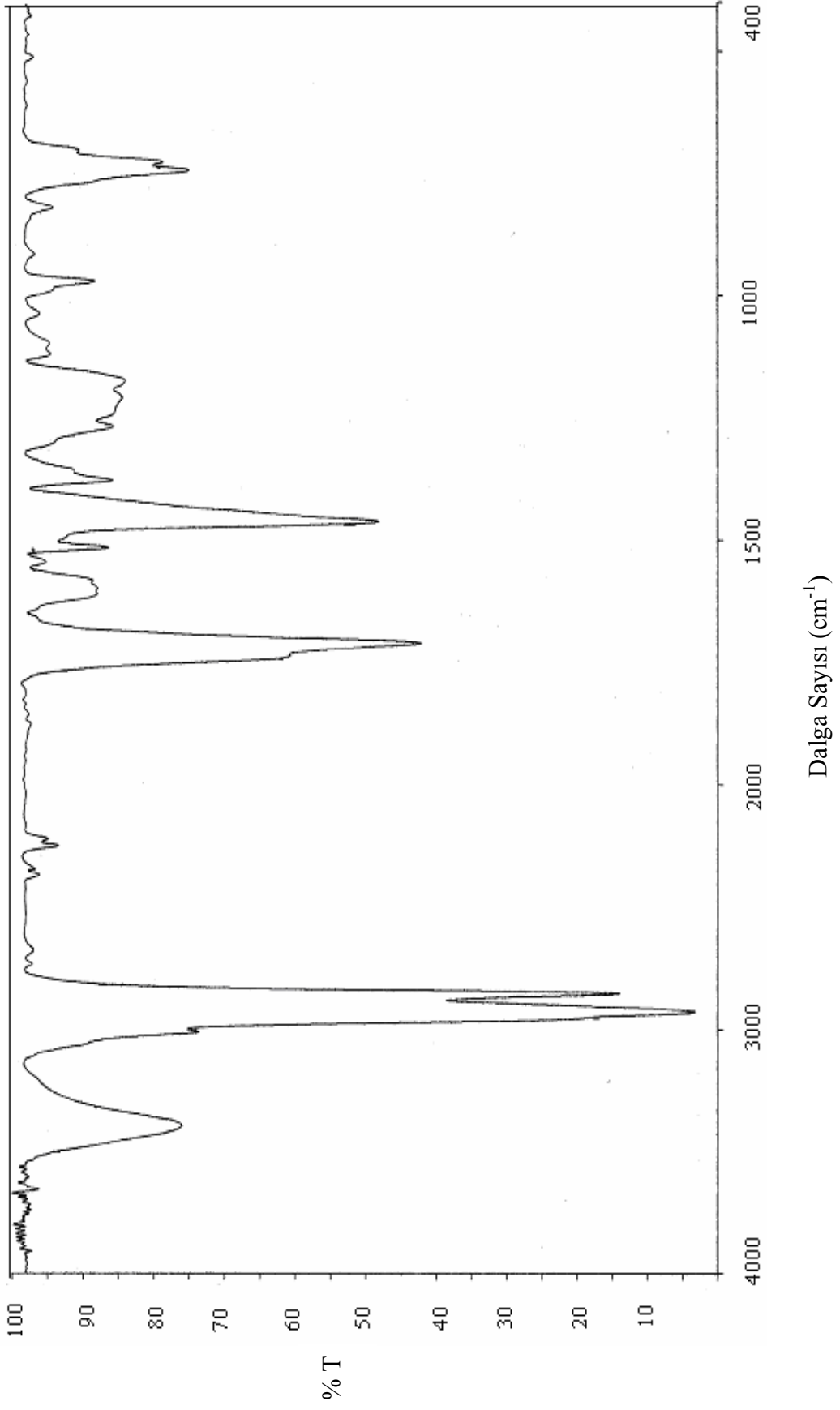
7.3.5.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Haşhaş küspesinin statik ortamda elde edilen katranın sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan, toluen ve metanol eluatlarının FTIR spektrumları Şekil 7.14, 7.15 ve 7.16'de verilmiştir.

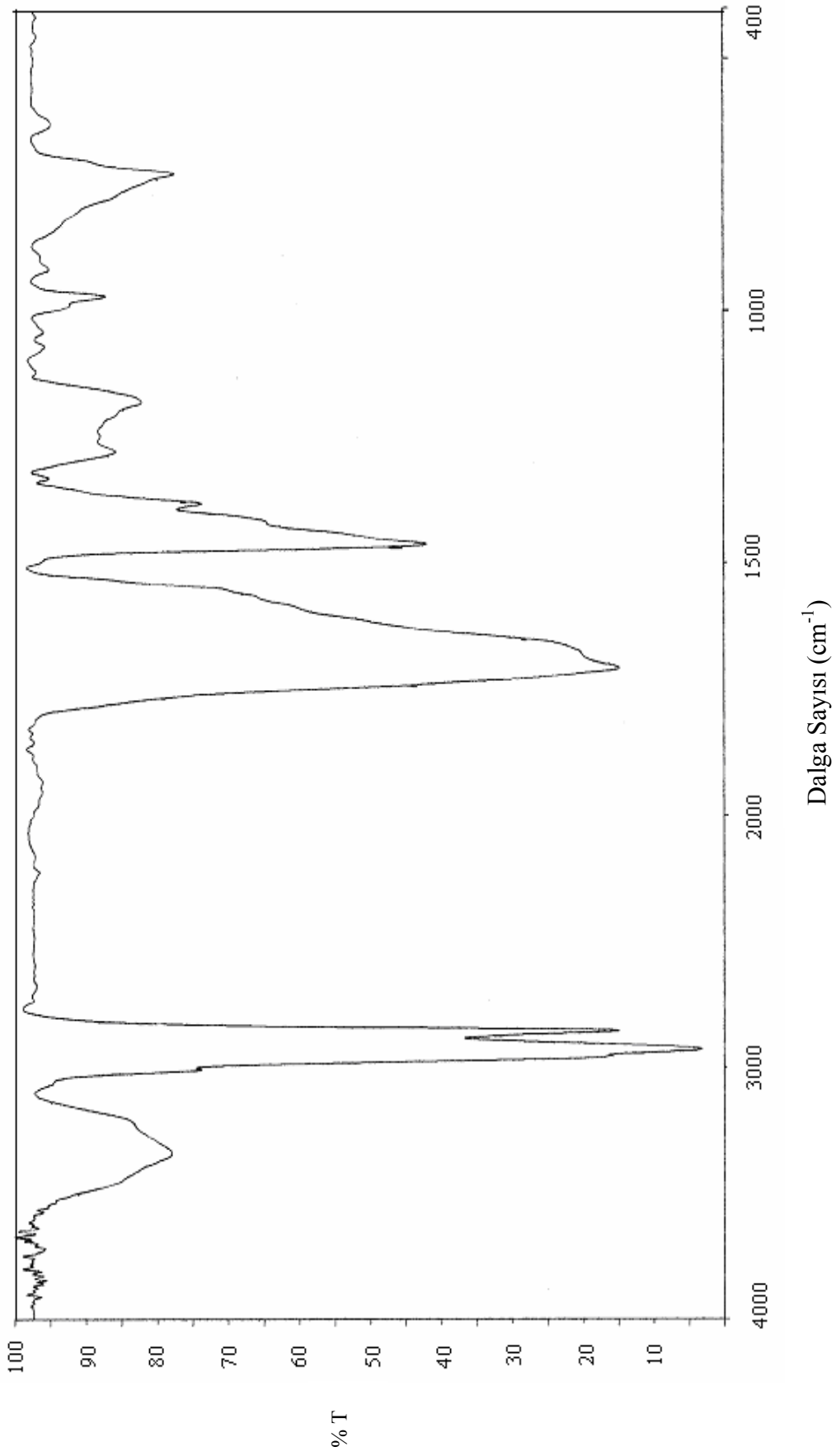
Katran ve sütun kromatografisi sonucunda elde edilen eluatların FTIR sonuçlarına bakıldığında 3200-3400 cm⁻¹ O-H titreşim bantları, 2840-2930 cm⁻¹ de alifatik C-H titreşim bantları, 1660-1430 cm⁻¹ arasında özellikle belirli olan dört adet absorpsiyon pikinin bulunması aromatik yapı için önemli bir kanıttır. 600 cm⁻¹ civarında gözlenen pik ise tek bağların olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.14. Haşhaş küspesi n-pentan fraksiyonunun FTIR spektrumu



Şekil 7.15. Haşhaş küspesi toluen fraksiyonunun FTIR spektrumu

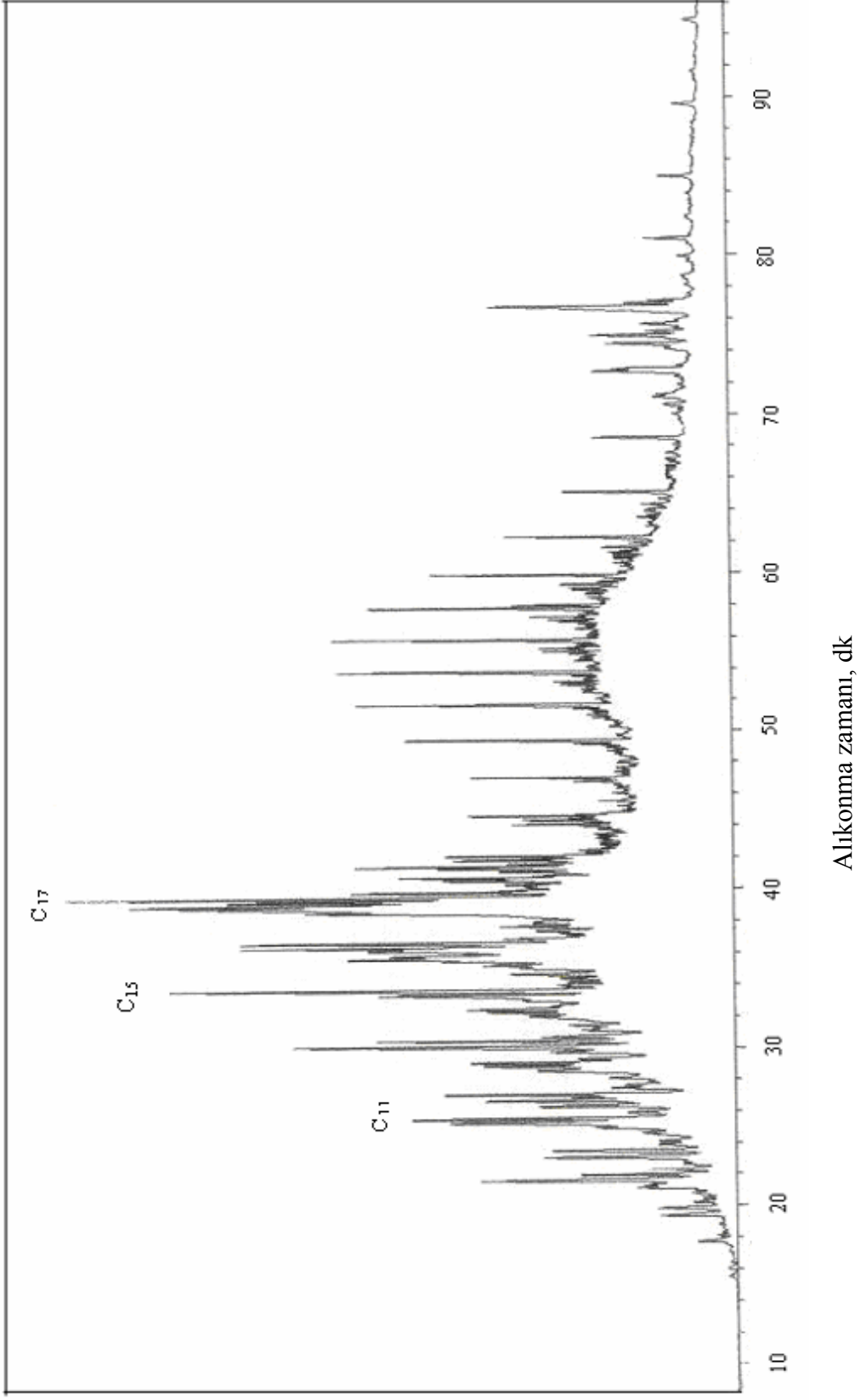


Şekil 7.16. Haşhaş küspesi metanol fraksiyonunun FTIR spektrumu

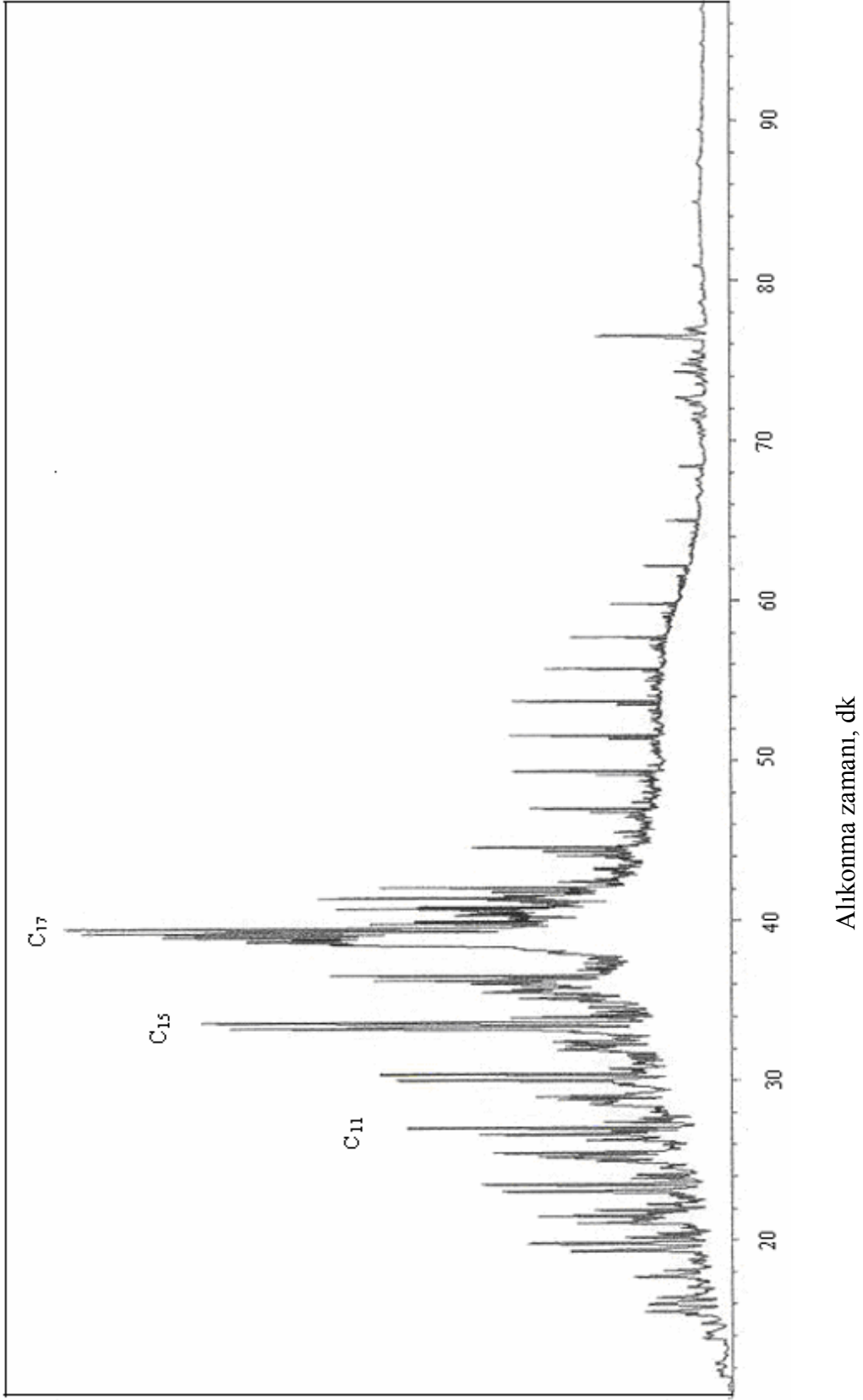
7. 3. 5. 2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının gaz kromatogramı

Haşhaş küspesinin statik ve K_2CO_3 katalizörü kullanılarak elde edilen piroliz katranının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının gaz kromatogramı Şekil 7.17 ve 7.18’de verilmiştir.

Haşhaş küspesi pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramı incelendiğinde C_{11} - C_{17} arasındaki bileşenlerin yüzdelerinde belirgin bir artış, C_{17} ’den sonra ise belirgin bir düşüş görülmüştür. Ayrıca tüm kromatogramlarda görülen küçük piklerin alkenleri, siklo bileşikleri ve izomerleri gösterdiği söylenebilir.



Şekil 7.17. Haşhaş küspesinin statik ortamda elde edilen piroliz katranı n-pentan eluatının gaz kromatogramı



Şekil 7.18. Haşhaş küsesinin K_2CO_3 katalizörü kullanılarak elde edilen piroliz katranı n-pentan eluatının gaz kromatogramı

7. 3. 6. Piroliz katranının fiziksel özellikleri

Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünün fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla alevlenme noktası, vizkozite ve yoğunluk değerleri tayin edilerek sonuçlar Çizelge 7.14’de verilmiştir.

Çizelge 7.14. Piroliz katranının fiziksel özellikleri

Analiz	Analiz sonucu	Metod
Alevlenme noktası (°C)	69,00	ASTM D 93
Vizkozite, 50 °C (cSt)	45,05	ASTM D 88
Yoğunluk, 18 °C (kg/m ³)	1047	ASTM D 4052

Çizelge 7.14’de görüldüğü gibi haşhaş küspesi piroliz katranının yoğunluğu 1047 kg/m³ olarak belirlenmiştir. Literatürde piroliz katranları için belirlenen değerler (993-1224) ile karşılaştırıldığında bu değer uyumlu olduğu görülmüştür (Bridgwater, 2003; Özçimen and Karaosmanoğlu, 2004; Islam et al., 2005). Ancak petrol türevi sıvı yakıtlarla (dizel için: 817 kg/m³, fuel oil için: 998 kg/m³) karşılaştırıldığında bu değer bir miktar yüksek olduğu görülmektedir. Katranın yoğunluğu arttıkça ağır fraksiyon içeriği artmakta dolayısıyla, araçlarda bulunan filtrelerden yakıtın tam olarak geçememesine ve böylece yeterli miktarda yakıt pompalanamamasına neden olmaktadır (Kuleli, 1981; Yorulmaz, 1983). Bu ise motorlarda bazı sorunlara yol açabilmektedir.

Yakıt besleme ve püskürtme sistemlerinde önemli olan parametrelerden birisi de vizkozitedir. Haşhaş küspesi katranının 50 °C’deki kinematik vizkozite değeri 45,05 cSt olarak belirlenmiştir. Literatürde petrol için kinematik vizkozite değeri 11,08-32,05 cSt aralığında verilmektedir (Klass, 1998). Bu verilere göre haşhaş küspesinin petrole göre vizkozitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek vizkozite değeri yakıtlar için istenmeyen bir durumdur. Çünkü yakıtın motora enjeksiyonu sırasında damlacık boyutunda büyümeye neden olmakta, bu da tam yanmayı engellemektedir (Işığögür vd., 1989).

Yakıt özelliklerinin bir diğeri olan alevlenme noktası yangın emniyeti ve depolama koşullarının belirlenmesi açısından önemlidir. Haşhaş küspesi katranı için alevlenme noktası 69 °C olarak belirlenmiştir. Bu değerin literatürde petrol için 65 °C olarak belirlenen değeri ile karşılaştırıldığında birbirlerine oldukça yakın olduğu söylenebilir. Bu nedenle katranın depolama bakımından bir sorun yaratmayacağı düşünülebilir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde kullanılan enerji ve organik kimyasalların büyük bir bölümünün temel kaynağı, birincil enerji kaynakları olan petrol, doğal gaz ve kömürdür. Dünya fosil kaynaklarının sınırlı olması ve bu kaynakların kullanımının önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olduğu gerçeği, araştırmaları yeni enerji kaynakları araştırmaya yöneltmiştir.

Ülkemiz tükettiği enerji bakımından bütünüyle kendi öz kaynaklarını kullanabilen ve bu kaynaklardan tüm enerji ihtiyacını karşılayabilen bir ülke konumunda değildir. Türkiye'nin enerji sektörü, ülke koşulları, gereksinimleri, ekonomik ve uluslar arası ilişkiler ile enerji politikaları nedeniyle dışa bağımlı bir haldedir. Bu nedenle ülkemizde enerji elde edebilecek ve öz kaynakların kullanıldığı her türlü seçenek dikkatle ve özenle araştırılmalı, üzerinde çalışmalar yapılmalıdır.

Yeni ve yenilebilir enerji kaynakları arasında, rüzgar, güneş, gel-git ve biyokütle öncelikli olarak değerlendirilen ve belirli ölçüler çerçevesinde kullanıma giren enerji kaynakları konumundadır. Biyokütleden çeşitli dönüşüm süreçleri ile elde edilebilen sıvı yakıtlar, geleneksel sıvı yakıtların aksine atmosferde CO₂ yükü yaratmaması ve çeşitli organik atıkların enerji kaynağı olarak dönüşümüne olanak yaratması göz önüne alındığında biyokütlenin yenilebilir enerji kaynakları arasına ayrı bir öneme sahip olduğu görülmektedir.

Biyokütleden enerji elde edilmesinde hammaddeye bağlı olarak farklı kimyasal, biyokimyasal ve termokimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Termokimyasal yöntemler arasında yer alan ve özellikle hammaddenin oksijensiz ortamda ısıl bozunması olan piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı ürün, yüksek ısıl değere sahip, ölçülebilir, taşınabilir ve depolanabilir özellikleriyle, petrol türevi sıvı yakıtlar ve petrokimya endüstrisi girdisi için önemli bir seçenek oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, biyokütle enerji olarak, ülkemizde sınırlı miktarda ekimi gerçekleştirilen ancak oluşacak talep karşısında ekimi arttırılabilecek olan haşhaş

tohumu seçilmiştir. Haşhaş yağının yemeklik yağ olarak kullanımı ve sonrasında yağından arta kalan küspesinin ise sadece hayvan yemi olarak kullanıldığı göz önünde bulundurulduğunda enerji amaçlı olarak küspesinin kullanımının doğru bir seçim olacağı düşünülmüş ve haşhaş tohumu pres küspesinin sabit yataklı reaktörde değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi sonucunda, piroliz ürünlerinden birisi olan katran, spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş, diğer petrol ürünü sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılarak enerji ve petrokimya endüstri girdisi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Haşhaş tohumu pres küspesinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler sonucunda, örneğin piroliz süreci için uygun değerlere sahip olduğu görülerek deneysel çalışmalara başlanmıştır. Yapılan çalışmada piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve çeşitli katalizörler ile katalizör oranı gibi piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Deneyler, ilk aşamada statik piroliz ortamında, ikinci aşamada sürükleyici gaz ve son aşamada ise katalizör ortamında gerçekleştirilmiştir.

Statik piroliz ortamında yapılan çalışmalarda piroliz sıcaklığının, piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla deneyler 40 °C/dk ısıtma hızında 350, 400, 450, 500, 550 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar piroliz ürün verimleri açısından değerlendirildiğinde, piroliz buharlarının ikincil tepkimelere parçalanmasından dolayı katran veriminde belirli bir sıcaklığa kadar artış, daha sonra ise düşüş gözlenmiştir. Artan piroliz sıcaklığı hammaddenin birincil bozunmasına ve katı ürünün ikincil bozunmasına neden olduğundan katı ürün veriminde bir azalma, gaz ürün veriminde ise bir artış gözlenmiştir. Buna bağlı olarak piroliz dönüşümü de sıcaklıkla bir artış göstermiştir.

Statik ortamda yapılan deneyler sonucunda 350 °C'de %38,35 olan katran verimi 550 °C'de %34,35 gibi bir değere düşmüş ve en yüksek verime %41,04 ile 450 °C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış kendini gaz ürün olarak göstermiştir. Katı ürünün ise piroliz sıcaklığının artması ile düştüğü görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşaması olan sürükleyici gaz (N_2) ortamında yapılan piroliz deneyleri, ilk aşamada en uygun piroliz parametresi olarak belirlenen $450\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Burada $50, 100, 150, 200\text{ cm}^3/\text{dk}$ gibi farklı azot akış hızları kullanıldığında, en yüksek katran verimi $\%44,26$ ile $150\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında elde edilmiştir. Azot akış hızının $200\text{ cm}^3/\text{dk}$ olduğunda ise katran veriminde tekrar bir azalma görülmüştür. Bu sonuç, piroliz sırasında büyük ölçüde uçucu bileşenlerin oluştuğunu ve sürükleyici gaz akışındaki artışla birlikte, bu uçucuların yoğunlaşmadan sistemi terk ettiğini göstermektedir.

Bu veriler sonucunda, $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında haşhaş küspesi için, $450\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığı ve $150\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı en uygun piroliz koşulları olarak belirlenmiştir.

Çalışmaların son aşamasında ise, farklı katalizörlerin ve oranlarının katalizörün katran verimi üzerine etkisini görebilmek amacıyla yukarıda belirlenen koşullarda piroliz deneyleri tekrarlanmıştır. Katalizör olarak K_2CO_3 , $ZnCl_2$ ve Na_2CO_3 kullanılarak yapılan piroliz deneyleri sonucunda katalizör oranı arttıkça katran veriminde azalma olduğu görülmüştür. En yüksek katran verimi K_2CO_3 katalizörü varlığında $\%10$ katalizör oranı ile $\%43,20$ değeriyle elde edilirken, bu değer aynı oran kullanılarak Na_2CO_3 katalizöründe $\%42,76$, $ZnCl_2$ katalizörü kullanılarak da $\%39,82$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, katalizör ortamında elde edilen katran verimlerinin, katalizörsüz ortamda elde edilen katran verimlerinden düşük olması, fakat kromatografik ayırma işlemi sonucunda elde edilen alifatik ve aromatik yapıların yüzdelilerindeki belirgin bir artışın olması, katalizör kullanımının piroliz katranlarının iyileştirilmesi açısından katkı yaratacağı söylenebilir.

Tüm piroliz deneylerinin sonucunda elde edilen katranın yapısını aydınlatabilmek amacıyla spektroskopik ve kromatografik yöntemler uygulanmıştır. Bu amaçla katranın FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınarak, elementel analizi gerçekleştirilmiş, ısıl değer ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir.

En uygun koşullarda elde edilen katranın elementel analiz ve ısıl değer sonuçları incelendiğinde, katranların oksijen içeriklerinin hammaddeye göre büyük oranda azaldığı görülmüştür. Düşük oksijenin içeriğinin yakıt kalitesini arttıran etkenlerden biri olduğu göz önüne alındığında, piroliz işlemi sonucunda hammaddeye göre daha kaliteli bir yakıt elde edildiği söylenbilir. Ayrıca yakıt kalitesini etkileyen H/C oranının 1,53 olarak hesaplanması, ham petrol verileriyle (1,5-1,9) büyük benzerlik gösterdiğini; ısıl değer için ise 36 MJ/kg olarak hesaplanan sonucun, benzin (47 MJ/kg), dizel yakıt (43 MJ/kg) ve petrol (42 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında bir miktar daha düşük olduğu söylenbilir (şensöz et al., 2000).

Katranların FTIR ve ¹HNMR spektrumları incelendiğinde katranın yapısında fenol, alkol, gibi oksijenli bileşikler ile esterlerin bulunduğu saptanmıştır. Ayrıca, yüksek oranda aromatik halkaya farklı konumlarda bağlı alkil grupları da gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre, katranın ağırlık olarak aromatik yapıya sahip olduğu söylenbilir.

Sütün kromatografisi sonuçları incelendiğinde statik ortama göre katalizör kullanılmasıyla alifatik ve aromatik yapının arttığı, polar yapının ise azaldığı söylenbilir. n-pentanda çözünen kısmın katalizör kullanılarak elde edilen katranda daha yüksek bir değere ulaşması sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi açısından önemli bir gösterge olabilir.

Statik ve K₂CO₃ katalizörünün sütün kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramı incelendiğinde, her iki örnekten karbon dağılımının C₆-C₃₃ arasında olduğu gözlenmiştir.

Piroliz katranlarının yoğunluk, vizkozite ve alevlenme noktası gibi fiziksel özellikleri incelendiğinde, haşhaş kspesti katranının fiziksel özelliklerinin, vizkozite değeri hariç literatürde petrol için verilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Elde edilen sıvı ürünün direkt kullanılamayacağı görülmekte, bu nedenle kullanılmadan önce bir ön ısıtma işlemine tabi tutulması durumunda ürünün kullanım veriminin artacağı düşünülmektedir.

Yapılan bu çalışmada haşhaş küspesinin hayvan yemi ya da direkt yakma gibi kullanım alanından başka sentetik yakıt olarak da değerlendirilebileceği söylenebilir.

Haşhaş küspesinin pirolizinin yapıldığı Heinze reaktöründe yavaş piroliz gerçekleşmektedir. Çalışmaların daha sonraki aşamalarında yine aynı örnek uygulanarak flash, vakum ve hidropiroliz gibi farklı piroliz tekniklerinde, akışkan yatak ve sürüklemeli yatak gibi farklı piroliz reaktörlerinde deneyler yapılarak, piroliz koşulları ve reaktör geometrilerinin piroliz ürün verimlerine nasıl etkilediği karşılaştırılabilir.

Ayrıca bütün bu çalışmaların ekonomikliliğinin belirlenmesi ve endüstriye uygulanabilmesi için daha sonraki çalışmalarda pilot ölçekte piroliz işlemlerinin tasarlanıp uygulanması önemli bir adımdır.

Sonuç olarak haşhaş küspesinin piroliz işlemi ile elde edilen katranının çeşitli yöntemlerle incelenmesi ile enerji açısından umut verici sonuçlar bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlarla birlikte ülkemizde mevcut biyokütle kaynaklarının kullanılmasyla enerji sorunumuzu ortadan kaldırayabileceğimiz açıktır. Bu nedenle araştırma-geliştirme çalışmalarımıza önem verip, yüksek teknolojiye sahip tesisleri yapılandırmamız gerekmektedir. Bu durum gelecek nesillerin yaşam kalitesini yükseltmesine ve enerji ile ilgili problemleri ortadan kaldırayabileceğine olanak sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., 2003, Alternatif enerji kaynakları, Nobel Basımevi, Ankara, 107-108.
- Acaroğlu, M., 1998, Türkiye’de biyokütle enerjisinin mevcut durumu, araştırma ve geliştirme çalışmaları, politikaları ve alınması gereken önlemler, Özel Rapor, Türkiye 1. Enerji Şurası, İstanbul.
- Açıkgöz, Ç., 2001, Keten tohumunun alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir, 25-34.
- Aksoy, A. Ş. ve Acaroğlu, M., 1995, Biyokütleden enerji üretiminde enerji bitkileri, Tarımsal Mekanizasyon 16. Ulusal Kongresi, Bursa, 63s.
- Altaş, M., Fikret, H., Çelebi, E., 1994, Türkiye enerji sektörünün gelişimi ve arz talep projeksiyonları, Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, 213s.
- Angın, D., 2005, Aspir (*Charthamus tinctorius L.*) tohumu pres küspesinin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- Angın, D., 1999, Kolza tohumundan piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt üretiminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 165s.
- Arıöz, E., 2004, Yağlı tohum bittim bitkisinden piroliz yöntemiyle sıvı ürün elde edilmesi ve ürünlerin iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.

KAYNAKLAR (Devam)

ASTM D 445-04e, 2004, Standart test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity), Petroleum Products and Lubricants (I): Section 05-Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Vol.05.01, Annual Book of ASTM Standards, Easton, M. D., USA.

ASTM D 4052-96e, 2002, Standart test method for density and relative density of liquids by digital density meter, Petroleum Products and Lubricants (I): Section 05-Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Vol. 05.01, Annual Book of ASTM Standards, Easton, M. D., USA.

ASTM D 93-02a, 2002, Standart test methods for flash-point by pensky-martens closed cup tester, Petroleum Products and Lubricants (I): Section 05-Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Vol. 05.01, Annual Book of ASTM Standards, Easton, M. D., USA.

ASTM D 1102-84, 1983, Standart test method for ash in wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M. D., USA.

ASTM D 2016-74, 1983, Standart test method for moisture content of wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M. D., USA.

ASTM E 897-82, 1983, Standart test method for volatile matter in analysis sample of refuse derived fuel-3, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M. D., USA.

ASTM D 1106-56, 1977, Standard test method for lignin in wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M. D., USA.

KAYNAKLAR (Devam)

- ASTM D 1105-56, 1977, Standard test method for preparation of extractive-free wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M. D., USA.
- Azcan, N., 2003, Haşhaş tohum yağı ekstraksiyon parametrelerinin ve kullanım alanlarının belirlenmesi, T.C. Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Eskişehir, 9-45.
- Balcı, S., Doğu, T., Yücel, H., 1993, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2573-2579.
- Barrier, J. W. and Bulls, M. M., 1992, Feedstocks avability of biomass and wastes, Emerging Technologies For Materials and Chemimical Society, Washington, D:C., 410-421.
- Bernath, J., 1998, Poppy the genus papaver, Harwood Academic Publisher, Hungary, 335-341.
- Blackadder, W. H. and Rensfelt, E., 1984, Synthesis gas from wood and peat-the mino process, Thermochemical Processing of Biomass, A.V. Bridgwater (Ed.) ve Butterworths, UK, 137-149.
- Booth, M., 1998, Opium: A history, Saint Martins Griffin, Newyork, 1-16.
- Bozkurt, Y. ve Göker, Y., 1986, Orman ürünlerinden faydalanma, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul, 379s.
- Bridgwater, A. V., 2003, Renewable fuel and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal, 91, 87-102.

KAYNAKLAR (Devam)

- Bridgwater, A. V., Toft, A. J., Brammer, J. G., 2002, A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy reviews*, 6, 181-248.
- Bridgwater, A. V. and Peacocke, G. V. C., 2000, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73.
- Bridgwater, A. V., 1996, Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, *Catalysis Today*, Vol:29, 285-295.
- Bridgwater, A. V., 1994, Catalysis in thermal biomass conversion, *Applied Catalysis A*, 116, 5-47.
- Bridgwater, A. V. and Cottam, L. M., 1992, Cost and opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, *Biomass for energy, Industry and Environment*, 6th E. C. Conference, Edited by G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, London and New York, 697-692.
- Bridgwater, A. V. and Bridge, S. A., 1991a, A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.) Elsevier Applied Science, London, 11-92. Bridgwater (Ed.), *Pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, Elsevier app.
- Bridgwater, A. V. and Bridge, S. A., 1991b, A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies, *biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*, Elsevier Applied Science, London and New York, 31, 12-19.
- Bridgwater, A. V. and Bridge, S. A., 1991c, *Pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, Elsevier app., 11p.

KAYNAKLAR (Devam)

- Bridgwater, A. V., 1990, Biomass pyrolysis technology, biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 489-496.
- Bridgwater, A. V. and Beenackers, A. A. C. M., 1985, Research priorities in thermal conversion technology, Energy from biomass, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Commbs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 247-259.
- Can, Ö., 1997, Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Eskişehir.
- Çokan, M., 2004, Dalga elektrik santralleri, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Ankara, 233s.
- Çubuk, M., 1999, Orhaneli linyiti-biyokütle karışımının akışkan yatakta yakılmasında çevre kirliliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilimdalı, İstanbul, 1-4.
- Deglise, X. and Magne, P., 1987, Pyrolysis and industrial charcoal, Biomass: Regenerable Energy, D. O. Hail and R. P. Overend (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 221-235.
- Demiral, İ., 2004, Gıda sanayi atıklarından biyoyakıt eldesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Demirel, Z., 2004, Jeotermal akışkanların yüzey suları üzerindeki çevresel etkilerinin bütünsel değerlendirilmesi, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 389-390.

KAYNAKLAR (Devam)

- Desbene, P. L., Essayegh, M., Desmazieres, B., Basselier, J. J., 1991, Contribution to the analytical study of biomass pyrolysis oils, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176.
- D. İ. E., 2001, Devlet İstatistik Enstitüsü, Dış ticaret istatistik büroları yayınları, Ankara.
- Encinar, J. M., Gonzales, J. F., Gonzales, J., 2000, Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. product yields and compositions, Fuel Processing Technology, 68, 209-222.
- Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 6-8, 27-35.
- Enerji Raporu, 1998, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Ankara, 128s.
- Erdurmuş, A., ve Öneş, Y., 1990, Haşhaş, TMO-Alkasan Yayınları, Ankara, 1-24.
- Esnouf, C., Francois, O., Churin, E., 1990, A review of pyrolysis product characteristics and upgrading technologies to liquid fuels, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London, Vol 2, 482-489.
- FAO, 2004, Food and Agricultural Organization, Faostat Database.
- Gerçel, H. F., 2002, Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower oil cake, Biomass Bioenergy, 23, 307-314.

KAYNAKLAR (Devam)

- Gerçel, H. F., 1997, *Euphorbia Rigida* ve Ayçiçek küspesinin hızlı pirolizi ve hidropirolizi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 172s.
- Grassi, G., 1989, Community strategy in the field of biomass pyrolysis and gasification, pyrolysis and gasification, G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 7-13.
- Haag, W. D., Rodewald, P.G., Weisz, P.B., 1980, Catalytic production of aromatics and olefins from plant, Ame. Chem. Soc. Meeting, San Francisco, 24-29.
- Hall, D. O., Barnard, G. W., Mass, P. A., 1982, Biomass for energy in developing countries, Pergamon Press, Oxford.
- Hoffman, J. J., 1983, Arid lands plant as feedstocks for fuels and chemicals, CRC crit. Rev. Plant Sci., 95s.
- Islam, M. N., Alam Beg, M. R., Islam, M. R., 2005, Pyrolytic oil from fixed bed pyrolysis of municipal solid waste and its characterization, Renewable Energy, 30, 413-420.
- Işığür, A., Karaosmanoğlu, F., Aksoy, H. A., 1989, Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak kullanımı, Isı Bilim ve Tekniği 7. Ulusal Kongresi, İzmir, 189-196.
- İlisulu, K., 1973, Yağ bitkileri ve ıslahı, Ankara Üniv. Ziraat Fakültesi Endüstri Bitkileri Kürsüsü, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 230-232.

KAYNAKLAR (Devam)

- İnan, D., 2000, Günlük enerjiler ve verimlilik, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, Ankara, 257-266.
- Kanat, G., 2000, Atık su arıtım yöntemleri ve biyogaz üretimi, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 27s.
- Kırk-Othmer, 1980, Encyclopedia of chemical technology, John Wiley and Sons Inc., New York, Vol.11, 995p.
- Klass, D. L., 1980, Fuels from waste, encyclopedia of chemical technology, K. Other (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 11, 334-392.
- Klass, D. L., 1998, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press, 191p.
- Knight, J. A., 1979, Pyrolysis of wood residues with a vertical bed reactor, progress in biomass conversion, K. V. Sarkanen and D. A. Tilman (Eds.), Academic Press Inc., New York, 87-117.
- Koçkar, Ö. M., 1989, At kestanesi ekstraksiyonu ve esin izolasyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s.
- Koruyucu F., 2003, Yenilenebilir enerji kaynağı olarak *Euphorbia macroclada*'nın pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Tezi, Eskişehir.
- Kuleli, Ö., 1981, Petrol artım teknolojisi, Çağlayan Kitapevi, 271s.
- Kuleli, Ö. ve Yener C., 1990, Enerji teknolojileri araştırma geliştirme çalışmaları, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118s.

KAYNAKLAR (Devam)

- Kural, O., 1991, Kömür, Kurşit Matbaası, 975s.
- Küçük, M. M. and Demirbaş, A., 1997, Biomass conversion processes, *Energy Conversion and Management*, 38, 151-165.
- Lappas, A. A., Samolada, M. C., Latridis, D. K., Voutetakis, S. S., Vasalos, I. A., 2002, Biomass pyrolysis in circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, *Fuel*, 81, 2087-2095.
- Lewis, C. W., 1983, *Biological fuels*, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 59p.
- Matthew, R. J., 1989, Biomass for energy, *Biomass Handbook*, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, 97-107.
- McKendry, P., 2002, Energy production from biomass (Part II): Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, Vol:83, 55-63.
- Meier, D. and Rupp, M., 1991, Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review, *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, A. V. Bridgwater ve G. Grassi (Eds), Elsevier Applied Science, London, 155-176.
- Mertoğlu, M., 2004, Türkiye 'de jeotermal ısıtma uygulamaları ve gelişmeler, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 361s.
- Mertoğlu O., Başarır N., Mertoğlu M., 1994, Jeotermalin geçmişte ve gelecekte Türkiye'deki yeri, önemi ve uygulamaları, Türkiye VI. Enerji Kongresi, 131-135.
- Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov, L. Angelova, G., 1990, Effect of water vapour on the pyrolysis of fuels, *Fuel*, 70, 713-719.

KAYNAKLAR (Devam)

- Özçimen, D., Karaosmanoğlu, F., 2004, Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, *Renewable Energy*, 29, 779-787.
- Probstein, R. F. and Hicks, E. R., 1982, *Synthetic fuels*, Mc Graw-Hill Book Company, 40p.
- Ramage, J. and Scurlock, J., 1996, Biomass, Chapter 4, *Renewable Energy, Power for a Sustainable Future*, Ed. Golfred Boyle, Oxford University, Newyork, 479s.
- Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K. C., 1995, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, 74, 1812-1821.
- Rummel, F. and Kappelmeyer, O., 1993, *Geothermal Energy, Proceedings of the World Geothermal Congress (WGC) Textbook*, Japonya, 1-120.
- Saraçoğlu, N., 2004, Türkiye'nin enerji üretiminde biyokütle kaynaklarından yararlanma olanakları, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 485s.
- Soltes, E. J. and Elder, T. J., 1981, *Pyrolysis, Organic Chemicals From Biomass*, I. S. Goldstein (Eds.), CRC Pres, Inc, Florida, 63-101.
- Şen, Z., Karaosmanoğlu, F., Şahin D. A., Tan, E., 2000, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 784-789.
- Şensöz, S., Angın, D., Demiral, İ., 2001, Kızılçam odun kabuğunun pirolizi ve ürünlerinin incelenmesi, *Yenilebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, İzmir, 147-151.

KAYNAKLAR (Devam)

- Şensöz, S., Angın, D., Yorgun, S., 2000, Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil, *Biomass and Bioenergy*, 19, 271-279.
- Terzi, Ü., Güney, İ., 1997, Ülkemiz enerji kaynaklarının değerlendirilmesi, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, I. cilt, Ankara, 351-364.
- TMO, Toprak Mahsulleri Ofisi, İstatistik Büroları Yayınları, 2002.
- Trease, G. E. and Evans, W. C., 1972, *Pharmacognosy*, 10th Edition, 410-411.
- Terzi, Ü. K., Güney, İ. ve Oğuz, Y., 2000, Biyokütle enerjisinin incelenmesi ve bir uygulama çalışması, Türkiye VIII. Enerji Kongresi Tebliği, Ankara, 173-184.
- TS 324, 1981, Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı tohum küspelerinin analiz metodları, 1. Baskı.
- TS 769, 1971, Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı tohum küspelerinde yağ miktarının tayini, 1. Baskı.
- Tuck, J. K. and Deneen, D.R., 1981, Evaluation of emerging North America pyrolysis technology for the conversion of biomass and solid waste to fuels, *Energy From Biomass and Wastes*, D. L. Klass and G. H. Emert (Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 207-237.
- Turan, Z. M., ve Göksoy, A. T., 1998, Yağ bitkileri, Uludağ üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Bursa, 151s.

KAYNAKLAR (Devam)

- Türe, E., 2001, Hidrojen Enerjisi Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara, 8-17.
- Türkiye 1. Enerji Şurası, 1998, Alt Komisyon Raporları I ve II, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, İstanbul.
- Türksoy, F., 1994, Rüzgar enerjisi dünyadaki ve Türkiye'deki önemi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, İzmir, 433-444.
- Tyler, E. V., Brady, L.R., Robbers, J. E., 1976, Pharmacognosy, USA, 225-229.
- Ulusoy, Y., Tekin, Y., Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., 2004, The engine tests of biodiesel from used frying oil, Energy Sources, 26, 927-932.
- Ültanır, M. Ö., 1998, 21. yüzyıla girerken Türkiye'nin enerji stratejisinin değerlendirilmesi, Tüsiad, Yayın no: Tüsiad-T98-12/239, İstanbul.
- Williams, P. and Nugranad, N., 2000, Comparasion of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husk, Energy, 25, 493-513.
- Yalçın, H., Koç, T. Sancak, F. Z., 1994, Fotovoltatik pillerle İzmir Çamaltı tuzlası salamura elektroliz yoluyla hidrojen ve brom üretimi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, II.cilt, Ankara, 328-339.
- Yalınkılıç M. K. ve Türker, M. F., 1992, Yakacak oduna alternatif enerji kaynağı, I. Ulusal Orman Ürünleri Endüstri Kongresi Bildiriler Kitabı, Trabzon, 159-176.
- Yarman, T., 1985, Enerji dünyasının seçenek ve çözümleri karşısında Türkiye, Enerji Sempozyumu, Eskişehir, Enerji ve Türkiye, Anadolu Üniversitesi Basımevi,

KAYNAKLAR (Devam)

Eskişehir, 1-13.

Yılmaz, S., 2004, Fındık küspesinin akışkan yatakta pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Yorulmaz, Y., 1983, Petrol İşleme Teknolojisi ve Rafineri Üniteleri, Ankara, 264s.

Yufeng, Z., Na, D., Jihong, L., Changzhong, X., 2003, A new pyrolysis technology and equipment for treatment of municipal household garbage and hospital waste, Renewable Energy, 2383-2393.

Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 2002, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, Biomass Bioenergy, 23,357-366.

Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 1996, Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, Fuel, 75, 545-550.

Zhang, S., Yan, Y., Li, T., Ren, Z., 2005, Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass, Bioresource Technology, 96, 545-550.

http 1 En iyi alternatifler, www.aksiyon.com.tr.

http 2 Opinion, www.uic.com.au.

http 3 Alternatif enerji, www.obitatgazi.edu.tr.

http 4 Platform/enerji/yakıt hücreleri, www.tubitak.gov.tr.

KAYNAKLAR (Devam)

http 5 Dünyada enerji, www.geocities.com.

http 6 Enerji/Biyokütle/Kaynaklar, www.youthforhab.org.tr

http 7 Nuclear energy, www.angelfire.com.

http 8 Energy, www.fao.org.

http 9 Haşhaş, [www.bahce.biz/ bitki/baharat/baharatlar/haşhaş](http://www.bahce.biz/bitki/baharat/baharatlar/haşhaş).