

Üzüm Küspesinin Pirolizi ve
Elde Edilen Ürünlerin Analizi

Emine Aslı Ayan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak, 2011

The Pyrolysis of Grape Bagasse and
Analysis of The Products Obtained

Emine Aslı Ayan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January, 2011

Üzüm Küspesinin Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi

Emine Aslı Ayan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlknur DEMİRAL

Ocak, 2011

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Emine Aslı AYAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Üzüm Küspesinin Pirolyzisi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. İlknur DEMİRAL

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Yrd. Doç. Dr. İlknur DEMİRAL

Üye : Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sait YORGUN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Dilek ANGIN

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada üzüm küspesinin bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Üzüm küspesinin enerji kullanımı açısından araştırılması için sabit yatak reaktöründe pirolizi gerçekleştirilmiş, katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Piroliz deneyleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, ısıtma hızı (10, 30, 50 °C/dk), piroliz sıcaklığı (350, 400, 450, 500, 550, 600 °C), parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızı (50, 100, 150, 200 cm³/dk) gibi piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise 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. Pirolizden elde edilen katı ürünlerin de fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Deneylerden elde edilen katranların FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), ¹H-NMR (Proton Nuclear Magnetic Resonance) spektrumları alınmış ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katranlar sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılmış; alt fraksiyonların FTIR spektrumları yapılmış, katran içindeki hidrokarbon türleri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen katı ürünün aktif karbon olarak kullanılabilirliği araştırılmış, bu amaçla fiziksel aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Üzüm küspesi katı ürününe uygulanan fiziksel aktivasyon ile mikro gözeneklere sahip, 600 m²/g'ın üzerinde yüzey alanı olan aktif karbonlar elde edilebileceği saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, Üzüm küspesi, Piroliz, Biyoyakıt, Aktif karbon, Karakterizasyon

SUMMARY

In this study, grape bagasse were propose to utilize as an energy source. The pyrolysis of grape bagasse was carried out in a fixed bed reactor to characterize solid and liquid phase with a view to its energy use. First pyrolysis stage was performed in different atmospheres and the effect of pyrolysis parameters such as heating rate (10, 30, 50 °C/min), pyrolysis temperature (350, 400, 450, 500, 550, 600 °C), particle size and sweeping gas (a nitrogen flow rate of 50, 100, 150, 200 cm³/min).

In the second stage of the study, 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. The physical and chemical properties and the structures of the solid products obtained from these experiments were also determined. Tars obtained from the experiments were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) and elemental analyses. The tars were fractioned in column chromatography; FTIR spectra of subfractions were taken and type of hydrocarbons were found. Also, char obtained from the experiments was characterized by physical activation in order to investigate the availability of activated carbon. With physical activation applied to the solid product obtained from the grape bagasse were obtained activated carbons which has micro porosity and more than 600 m²/g surface area.

Keywords: Biomass, Grape Bagasse, Pyrolysis, Bio-oil, Activated Carbon, Characterization

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan, anlayış, ilgi ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. İlknur Demiral'a,

Çalışmalarımın aktif karbon kısmında ve BET analizlerinde yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Hakan Demiral'a,

Ayrıca FTIR spektrumlarında yardımını esirgemeyen Maden Mühendisliği Bölümü'nden Arş. Gör. Serkan Çayırılı'ya,

Çalışmalarım sırasında her türlü ilgi ve yardımını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine,

Öğrenimim boyunca maddi manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</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. DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE ENERJİ VE ÇEVRE.....	4
2.1. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları	10
3. BİYOKÜTLE	17
3.1. Biyokütle Tanımı ve Potansiyeli	18
3.2. Biyokütle Bileşenleri.....	19
3.3. Biyokütle Kaynakları.....	20
3.3.1. Bitkisel kaynaklar.....	21
3.3.2. Hayvansal atıklar.....	23
3.3.3. Şehir ve endüstri atıkları.....	23
3.3.4. Enerji bitkileri.....	24
3.3.5. Su bitkileri ve algler	24
3.3.6. Yağlı tohumlar.....	24
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	26
4.1. Fiziksel Yöntemler	27
4.2. Termokimyasal Yöntemler.....	27
4.2.1. Yanma.....	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.2. Gazlaştırma.....	29
4.2.3. Sıvılaştırma.....	29
4.2.4. Piroliz.....	29
5. PİROLİZ	30
5.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Birincil Ürünler.....	35
5.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen İkincil Ürünler.....	37
5.3. Pirolizi Etkileyen Faktörler	38
5.4. Çeşitli Biyokütle Örnekleri ve Üzüm Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	40
6. AKTİF KARBON.....	46
6.1. Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısı	47
6.2. Kullanım Alanları	48
6.3. Aktif Karbon Üretimi	49
6.3.1. Fiziksel aktivasyon	49
6.3.2. Kimyasal aktivasyon	50
6.3.3. Adsorpsiyon izotermi	51
7. BİYOKÜTLE KAYNAĞI: ÜZÜM	54
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	59
8.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	60
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	60
8.1.2. Nem tayini	60
8.1.3. Kül tayini	60
8.1.4. Uçucu madde tayini	61
8.1.5. Sabit karbon tayini	61

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
8.1.6. Ham selüloz tayini	61
8.1.7. Ekstraktif madde tayini	61
8.1.8. Lignin tayini	61
8.1.9. Hemiselüloz tayini	62
8.1.10. Elementel Analizi	62
8.1.11. Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu	62
8.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi	62
8.3. SEM (taramalı elektron mikroskop) Görüntüsü.....	62
8.4. Hammaddelerin, piroliz katı ürününün ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi	63
8.5. Hammaddenin Pirolizi.....	63
8.6. Piroliz Katranlarının İncelenmesi.....	67
8.6.1. Katranın elementel analizi	67
8.6.2. Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹ H-NMR) Spektrumları.....	67
8.6.3. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektrumları.....	67
8.6.4. Sütun kromatografisinde fraksiyonlanma işlemi	67
8.6.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonların FTIR spektrumları	68
8.6.5. Alevlenme noktası tayini.....	68
8.6.6. Yoğunluk tayini.....	68
8.6.7. Kinematik viskozite tayini.....	69
8.7. Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi.....	69
8.7.1. Elementel analizi.....	69
8.7.2. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektrumları.....	69
8.7.3. Elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	69
8.8. Aktif Karbonun İncelenmesi.....	70
8.8.1. Aktif karbonun yüzey alanının belirlenmesi.....	70
8.8.2. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektrumları	70

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
9. ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA ...	71
9.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	71
9.2. Piroliz sonuçları	74
9.2.1. Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi ..	74
9.2.2. Farklı parçacık boyutlarının piroliz ürün verimine etkisi.....	79
9.2.3. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	80
9.3. Piroliz Katranlarının İncelenmesi	82
9.3.1. Elementel analiz ve ısıl değer sonuçları	82
9.3.2. Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹ H-NMR) spektrumları	83
9.3.3. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumları	85
9.3.4. Sütun kromatografisi sonuçları	87
9.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları	88
9.3.5. Piroliz katranının yakıt özellikleri	90
9.4. Piroliz Katı Ürünlerinin İncelenmesi	91
9.4.1. Katı ürünün elementel analiz sonuçları	91
9.4.2. Katı ürünün Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektrumları.....	92
9.4.3. Katı ürünün elektron mikroskobu (SEM) sonuçları.....	93
9.5. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünün fiziksel aktivasyonu.....	94
9.5.1. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	94
9.5.2. Fiziksel özellikler.....	97
9.5.3. Gözenek boyut dağılımı.....	98
9.5.4. Aktif karbonun FTIR spektrumu.....	102

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
10. SONUÇ VE ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Küresel ısınmanın sıcaklık artışına etkisi.....	10
4.1. Katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı.....	26
4.2. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler.....	28
5.1. Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler.....	35
6.1. UIPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorpsiyon izotermi.....	51
8.1. Piroliz deney düzeneği.....	64
9.1. Hammaddenin FTIR spektrumu.....	73
9.2. Hammaddenin SEM görüntüleri.....	74
9.3. Üzüm küspesinin 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri.....	75
9.4. Üzüm küspesinin 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri.....	76
9.5. Üzüm küspesinin 550 °C de farklı ısıtma hızlarında piroliz ürün Verimleri.....	77
9.6. Farklı piroliz sıcaklıklarında ısıtma hızlarının (10 °C/dk, 50 °C/dk katran verimine etkisi.....	78
9.7. Farklı parçacık boyutlarının 550 °C ve 10 °C/dk'daki piroliz ürün Verimleri.....	80
9.8. Üzüm küspesinin farklı azot akış hızlarında piroliz ürün verimleri.....	81
9.9. Optimum koşulda elde edilen katranın ¹ H-NMR spektrumları.....	85
9.10. Katran için FTIR spektrumu.....	86
9.11. Katranın (a)pentan, (b)toluen, (c)metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları.....	89
9.12. Katı ürün için FTIR spektrumu.....	93
9.13. Katı ürünün SEM görüntüleri.....	94
9.14. 800 °C 'de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	95
9.15. 850 °C 'de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.16. 900 °C 'de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	96
9.17. 800 °C, 30 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı...	99
9.18. 800 °C, 45 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı...	99
9.19. 800 °C, 60 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı...	100
9.20. 850 °C, 30 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı...	100
9.21. 850 °C, 45 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı...	101
9.22. 850 °C, 60 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı...	101
9.23. 900 °C, 60 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı...	102
9.24. Fiziksel aktivasyonla elde edilen optimum şartlardaki aktif karbonun FTIR spektrumu.....	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri.....	5
2.2. Türkiye enerji kaynakları rezervi.....	8
2.3. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması.....	11
3.1. Bazı biyokütle bileşenleri.....	20
3.2. Avrupa Birliği ülkelerin mevcut ve gelecekteki biyokütle Rezervleri.....	21
3.3. Ülkemizdeki bazı bitkisel ürünlerden elde edilen organik atık miktarları	22
5.1. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri	31
5.2. Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri	31
5.3. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması	34
7.1. Dünyadaki şarap üretim liderleri	54
7.2. En çok üzüm üreten 10 ülke-8 Ekim 2009	55
9.1. Üzüm küspesinin analiz ve ısıl değer sonuçları (kt)*	72
9.2. Üzüm küspesinin elementel analiz sonuçları.....	72
9.3. Üzüm küspesinin 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.....	75
9.4. Üzüm küspesinin 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.....	76
9.5. Üzüm küspesinin 550 °C de farklı ısıtma hızlarında piroliz deney sonuçları.....	77
9.6. Farklı parçacık boyutlarının piroliz ürün verimine etkisi.....	79
9.7. Üzüm küspesinin 50 °C/dk 550°C de farklı azot akış hızlarında piroliz deney sonuçları.....	81
9.8. Piroliz katranının elementel analiz ve ısıl değer sonucu.....	83
9.9. Katran için ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin % değerleri.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
9.10.	Katranın sütun kromatografisi sonuçları.....	87
9.11.	Piroliz katranının yakıt özellikleri.....	90
9.12.	Piroliz katı ürününün elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	92
9.13.	Aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	97

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Ångstrom
cSt	Centi stokes
cp	Centipoise
D _p	Ortalama gözenek çapı
S _{BET}	Yüzey alanı
S _{mikro}	Mikro yüzey alanı
V _T	Toplam hacim
V _{mikro}	Mikro gözenek hacmi
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ASTM	American Society for Testing Materials
BET	Branauer-Emmet-Teller
BTEP	Bin ton eşdeğer petrol
EİE	Elektrik İşleri Etüt İdaresi
et al	ve diğerleri
FTIR	Fourier Transform Infrared Rezonans
GW	Giga watt
GWh	Giga watt saat
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
ISO	International Standart Organization
J	Joule
kWh	Kilo watt saat
kkt	Kuru külsüz temel
m ³	Metreküp
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
IUPAC	Uluslar arası temel ve uygulamalı kimya birliği

MJ	Mega joule
MW	Mega watt
Nm ³	Newton metre küp
nm	Nanometre
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
Ppm	Parts per million
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Tm ³	Trilyon metre küp
TWh	Tera watt saat
TW	Tera watt
vb.	Ve benzerleri

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Tüm dünyada olduğu gibi, ülkemizde de enerji ihtiyacının büyük bir bölümü petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Öz kaynaklarımızdan üretilen enerji miktarı, gereksinimimizin yarısını bile karşılayamamakta ve kullandığımız enerjinin % 62'si döviz karşılığında ithal edilmektedir. Artan işsizlik, yaşanan ekonomik krizler ve petrol fiyatlarındaki artışlar, ülkemizi ekonomik bir darboğaza sokmuş olup, bu problemlerimizin çözümlenebilmesi için, tükettiğimiz enerjiyi üretir duruma gelmemiz kaçınılmazdır (Atılğan, 2000).

İnsanların ihtiyaçlarının karşılanmasında ve gelişmenin sağlıklı olarak sürdürülmesinde gerekli olan enerji özellikle sanayi, konut ve ulaştırma gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ancak enerji; yaşantımızdaki vazgeçilmez yararlarının yanı sıra üretim, çevrim, taşıma ve tüketim esnasında büyük oranda çevre kirlenmesine de yol açmaktadır. Nüfus artışına, sanayinin gelişmesine paralel olarak kurulan büyük ölçekli enerji üretim ve çevrim sistemleri ekolojik dengeyi büyük ölçüde etkiledikleri gibi sınırlar ötesi etkileri de beraberinde oluşturmaktadır. Bu nedenle çevre sorunlarını gidermek için, gerekli tedbirlerin alınmasında, uluslararası işbirliğinin rolü önem kazanmaktadır. Günümüzde enerjinin temini ve kullanımı çok güçlü sosyal ve çevresel etkilere sahiptir. Nüfus artışı ve sanayileşmeye bağlı olarak enerji talebi ve bu talebi karşılamakta yoğun çabalar gösterilmektedir. Artan nüfus ve enerji talebine bağlı olarak dünyanın CO₂ emisyonu değerlerinin de günümüzdeki sınırlar içinde tutulması pek mümkün görünmemektedir (Acaroğlu, 1998).

Türkiye'de birincil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve kullanımlarının yarattığı çevre kirliliği; yenilenebilir enerji kaynaklarının ve teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Ülkemiz, güneş, jeotermal, hidroelektrik, rüzgâr, dalga ve biyokütle olarak sınıflandırabileceğimiz yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları açısından oldukça iyi bir potansiyele sahiptir. Sanayileşmiş ülkelerde fosil kaynakların yerine yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı, etkin bir şekilde hayata geçirilmeye başlanmıştır. Temiz, evsel ve yenilenebilir enerji

kaynakları sadece Türkiye için değil, tüm dünya için gelecek vaat etmektedir (Kaygusuz, 2004; Hepbaşı et al., 2004).

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları açısından biyokütlenin ülkemiz için özel bir önemi vardır. Ülkemizde biyokütlenin kullanılabilir potansiyelinin, toplam brüt potansiyele oranı %0,1 kadardır. Bu değer ülkemizin mevcut enerji ihtiyacını karşılayacak bir değere karşılık gelmektedir (Özşabuncuoğlu, 2002). Biyokütle çeşitli termokimyasal yöntemler ile yakıt üretiminde kullanılan önemli bir kaynaktır. Biyokütle güneş enerjisinden depoladığı organik maddeyi tekrar enerjiye dönüştürebilir. Biyokütle yakacakları, biyo yakacak, katı, sıvı ya da gaz olarak biyokütle kaynağından elde edilebilir. Tarımsal ve bitkisel atıklar, şehir ve kentsel atıklar, hayvansal atıklar, enerji bitkileri ve su bitkileri biyokütle kaynaklarıdır (Saraçoğlu, 2002).

Günümüzde biyokütle, uygulanan biyolojik ve termokimyasal dönüşüm süreçlerine bağlı olarak çok farklı şekilde değerlendirilmektedir. Biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden birisi de pirolizdir. Piroliz yöntemi ile organik maddeler oksijensiz ortamda bozundurulur katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilmektedir. Hammaddenin özellikleri, ısıtma hızı, reaktör tipi, piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz, katalizör gibi etkiler piroliz ürün dağılımını belirler. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün petrol eşdeğeri olması, kolaylıkla depolanması ve kimyasal yapısı itibariyle de kimya endüstrisinde çeşitli maddeler üretilmesinde, piroliz sonucunda elde edilen katı ürün aktif karbon ya da katalizör olarak ve ayrıca çıkan gaz ısıl değerine bağlı olarak elektrik ya da ısıtma amacıyla kullanılabilir (Şimşek, 2006).

Bu çalışmada biyokütlenin bir enerji kaynağı olarak piroliz yöntemi ile incelenmesinde hammadde olarak üzüm küspesi seçilmiş, üzüm küspesinin sabit yatak reaktöründe pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Piroliz parametreleri olarak piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla üzüm küspesi 10 ve 50 °C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında 350, 400, 450, 500, 550 ve 600°C piroliz sıcaklıklarında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızları ve sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 550°C piroliz

sıcaklığında ısıtma hızlarının ürün verimine etkisi incelenmiştir. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimine etkisini incelemek amacıyla 550 °C sıcaklık ve 10 °C/dk ısıtma hızında 0,425–0,600 mm, 0,600–0,850 mm ve 0,850–1,000 mm parçacık boyutundaki hammaddelerin pirolizleri gerçekleştirilmiştir.

Sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini araştırmak amacıyla en yüksek katran veriminin elde edildiği 50°C/dk ve 550°C piroliz sıcaklıklarında 50, 100, 150 ve 200 cm³/dk akış hızında piroliz deneyleri yapılmıştır.

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın yapısını aydınlatabilmek amacıyla spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile incelenerek, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla katranın FTIR ve ¹H-NMR spektrumları alınarak, elementel analizleri gerçekleştirilmiş ve ısı değerleri tespit edilmiştir. Katranın biyoyakıt olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla alevlenme noktası, kinematik viskozite ve yoğunluk değerleri belirlenmiştir. Katı ürünün FTIR spektrumu alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş, ısı değeri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen katı ürünün fiziksel aktivasyon ile aktif karbon olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Katı ürün 800, 850 ve 900 °C aktivasyon sıcaklıklarında ve 30, 45 ve 60 dk aktivasyon sürelerinde su buharı ile aktive edilmiştir. Burada elde edilen aktif karbonların karakterizasyonunu belirlemek amacıyla aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi çizilmiş, BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri hesaplanmıştır. En yüksek yüzey alanı 850 °C sıcaklık ve 60 dakika aktivasyon süresinde ölçülmüştür. Farklı koşullarda elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde aktif karbonların mikro ve mezo gözenekler içerdiği sonucuna varılmıştır.

BÖLÜM 2

DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE ENERJİ VE ÇEVRE

Enerji, ekonomik kalkınmanın ve toplumsal gelişmenin kaynağıdır. Günümüzde ülkelerin kişi başına düşen enerji tüketimi gelişmişliklerinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir (Kaygusuz, 1999). Dünyanın enerji ihtiyacı 1970'li yıllardan bu yana hızlı bir artış göstermektedir. 2020 yılında sanayileşmiş ülkelerin nüfusunun yıllık ortalama % 0,1'lik artış ile 1,4 milyar kişiye ve gelişmekte olan ülkelere ise yıllık ortalama % 2,5 oranında bir artış ile 6,4 milyar kişiye ulaşması beklenmektedir. Sanayileşmiş ülkelere bakıldığında kişi başına düşen yıllık enerji tüketiminin 6000 kWh/yıl, gelişmekte olan ülkelere ise 1000 kWh/yıl seviyelerinde olduğu görülmektedir. 1997 yılı verilerine göre Türkiye'de kişi başına düşen elektrik enerjisi tüketimi 1600 kWh/yıl olarak gerçekleşmiştir. Hızlı nüfus artışı ve ekonomik büyümenin, gelecekte ülkemizde büyük bir enerji talebine yol açacağı tahmin edilmektedir (Tuncel and Eskibalci, 2003).

Günümüzde ihtiyaç duyulan enerjinin oldukça büyük bir kısmı fosil yakıtlardan (kömür, petrol ve doğal gaz) karşılanmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının yaklaşık % 88'i fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Dünya fosil rezervlerinin % 70'i kömür, % 14'ü petrol ve geriye kalan % 14'ünü ise doğal gaz oluşturmaktadır (Tuncel and Eskibalci, 2003; Küçük and Demirbaş, 1997). Dünya enerji tüketimi, nüfus artışına ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak sürekli artmakla birlikte, kullanılan fosil yakıtların rezervlerinin kısıtlı olması ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri, dünya genelinde bu enerji kaynaklarının en akılcı biçimde kullanılmasını ve alternatif enerji kaynaklarının acilen hayata geçirilmesini ve yeni enerji teknolojilerinin gerekliliğini zorunlu hale getirmiştir. Bu amaçla, dünya ülkeleri doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı araştırma-uygulama çalışmalarını hızlandırmışlardır.

Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilir süreleri, üretim ve tüketim değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Dünya petrol rezervlerinde en büyük payı Ortadoğu ülkeleri, ikinci sırayı ise Kuzey Amerika almaktadır. Doğal gaz rezervlerine sahip en zengin ülke ise eski Sovyet Sosyalist

Cumhuriyetler Birliği (SSCB) ÷lkeleridir. Fosil kaynak rezervlerinin kullanılabilme sürelerine bakıldığında ise rezerv ömrü en fazla olan kaynak kömür, en az olan ise petroldür (http5).

Çizelge 2.1. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ÷lkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri (http 5).

Dünya Fosil Yakıt Rezervleri (2001)			
Bölge	Petrol (Milyar Ton)	Doğal Gaz (Trilyon m³)	Taşkömürü (Milyar Ton)
Kuzey Amerika	8,4	7,3	139,8
Orta ve Güney Amerika	12,9	6,3	13,7
Avrupa	2,7	5,1	80,4
Eski SSBC ÷lkeleri	9,0	56,7	132,7
Ortadoğu	91,50	49,5	-
Afrika	10,0	11,2	0,2
Asya ve Okyanusya	5,9	10,3	107,9
Toplam Dünya	140,4	146,4	474,7
Dünya Fosil Yakıt Rezervlerinin Kullanılabilme Süreleri (Yıl)			
Bölge	Petrol	Doğal Gaz	Kömür
Kuzey Amerika	14	11	239
Orta ve Güney Amerika	38	66	474
Avrupa	8	18	161
Eski SSBC ÷lkeleri	24	82	>500
Ortadoğu	87	>100	175
Afrika	28	98	268
Asya ve Okyanusya	16	40	164
Toplam Dünya	41	62	230

Çizelge 2.1.(Devam) Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri (http 5).

Dünya Fosil Yakıt Üretimleri (2001)								
Bölge	Petrol (Mtep)		Doğal Gaz (Mtep)		Kömür (Mtep)		Toplam (Mtep)	
Kuzey Amerika	641,1		666,1		624,5		1931,7	
Orta ve Güney Amerika	340,2		85,7		31,5		457,4	
Avrupa	329,4		254,2		254,4		838,0	
Eski SSBC Ülkeleri	370,0		590,5		185,9		1146,4	
Ortadoğu	1052,0		168,6		0,8		1551,4	
Afrika	355,0		102,3		122,1		579,4	
Asya ve Okyanusya	364,5		229,4		884,3		1478,2	
Toplam Dünya	3452,2		2096,8		2103,5		7652,5	
Dünya Fosil Yakıt Tüketimleri								
Bölge	Petrol		Doğal Gaz		Kömür		Toplam	
	Mtep	%	Mtep	%	Mtep	%	Mtep	%
Kuzey Amerika	1047	46	651	29	581	25	2379	28
Orta ve Güney Amerika	219	68	84	26	21	6	424	5
Avrupa	755	50	400	27	348	23	1603	19
Eski SSBC Ülkeleri	182	22	483	58	171	20	936	11
Ortadoğu	215	56	158	42	7	2	480	6
Afrika	116	46	47	19	89	35	352	5
Asya ve Okyanusya	929	44	241	12	913	44	2183	26
Toplam Dünya	3463	45	2064	27	2130	28	8357	100

Önümüzdeki yirmi yılda, küresel boyutlu ekonomik bir bunalım olmadığı takdirde, dünya genel enerji talebinin %50 artması ve 2020 yılı dünya genel enerji tüketiminin 13700 milyon (13,7 milyar) ton petrol eşdeğeri olması beklenmektedir.

Dünya birincil enerji talebinde, OECD'nin talepteki mevcut %54'lük payının, 2020'de, %44 olacağı hesaplanmaktadır. Doğal gazın payının; petrol, kömür ve nükleerden aldığı paylarla, pazardaki yüzdesini yaklaşık %7 arttıracacağı öngörülmektedir (Pamir, 2003).

Ülkemiz, bir taraftan önemli petrol üreticileri olan Azerbaycan ve Ortadoğu ülkeleri ile diğer taraftan petrol tüketicisi olan Avrupa ülkeleri arasında doğal bir "enerji köprüsü" oluşturmaktadır. Ülkemizin güneyinde bulunan Ceyhan Limanı, Irak ve Azeri petrolerini batı piyasalarına ulaştırmak için önemli bir çıkış noktasıdır. Ayrıca boğazlarımız da deniz taşımacılığında Akdeniz ve Karadeniz arasında önemli bir bağlantıdır. Genç ve hızlı nüfus artışı, hızlı kentleşme ve ekonomik büyüme, daha rahat ve konforlu yaşama isteği ve coğrafik konumundan dolayı ülkemiz; son 20 yılda dünyanın en hızlı büyüyen pazarlarından biri haline gelmiştir. Bu da, ülkemizin enerji ihtiyacını günden güne arttırmaktadır (Demirbaş, 2001; Evrendilek and Ertekin, 2003).

Türkiye, özellikle iki enerji kaynağı açısından şanslı konumdadır. Bunlar temiz ve yenilenebilir kaynak olan hidroelektrik ve 8 milyar tonun üzerindeki rezervi ile linyittir. Ancak bu kaynaklarımız, enerji üretiminde yeterince değerlendirilememiş, sadece üçte biri devreye alınabilmiştir. 2001 yılı itibarıyla Türkiye enerji kaynakları rezervi Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Türkiye'nin üretilebilir petrol rezervi, yaklaşık 1 milyar varildir. Bu rezervin bugüne kadar yaklaşık %70'i tüketilmiş olup, kalan rezervimiz 296 milyon varildir (43,1 milyon ton). Türkiye yılda yaklaşık 25 milyon ton hampetrol tüketmekte, bunun %89'unu ithal etmektedir (Pamir, 2003).

Türkiye'nin, 2001 yılı sonu itibarı ile kalan mevcut üretilebilir doğal gaz rezervleri 8,8 milyar metre küptür. 2002 yılı gaz tüketimimiz 17,4 milyar metreküp olmuştur. İthalatımızın çok büyük bir kısmı (yaklaşık %66'sı) Rusya Federasyonu'ndan, Ukrayna-Moldova-Romanya Bulgaristan üzerinden geçen mevcut boru hattı ile yapılmaktadır. Ülkemizde; biyokütlenin enerji üretimindeki payı %4,4 olup, sadece odun, bitki ve hayvan atık-artıklarından yakacak olarak ısınma ve pişirmede yararlanılmakta ve maalesef dünyadaki modern biyokütle kullanım eğiliminin dışında kalınmaktadır. Oysa Türkiye'de hayvansal ve bitkisel artık miktarı 10,3 Mtep değerinde olup, bu değer ülkemiz enerji tüketiminin %13'üne karşılık gelmektedir. Ayrıca

ülkemiz enerji ormancılığına uygun (kavak, söğüt, kızılâğaç, okalıptüs, akasya gibi hızlı büyüyen ağaçlar) 4 milyar hektar devlet orman alanına sahiptir (Enerji raporu, 1994).

Çizelge 2.2. Türkiye enerji kaynakları rezervi (Önal, 2007).

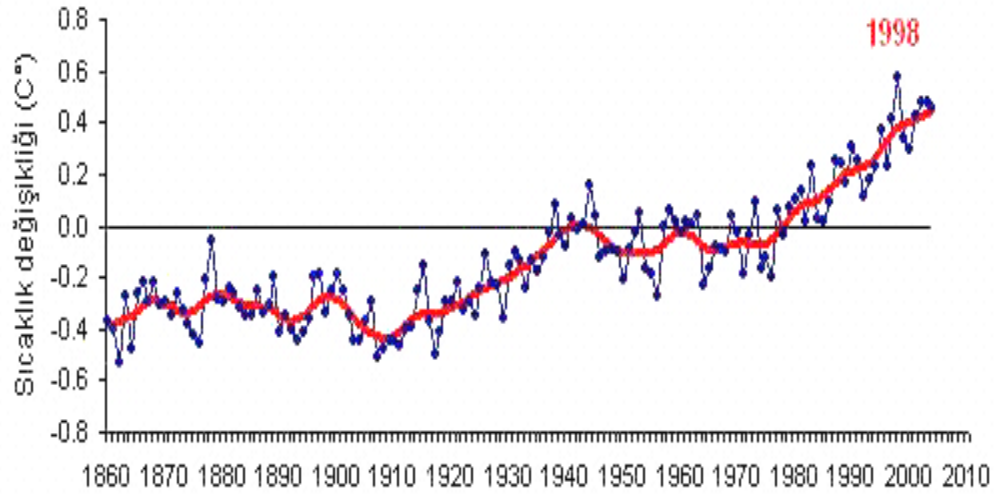
Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taşkömürü (Mton)	428	456	245	1126
Linyit (Mton) Elbistan	3357	0	0	3357
Linyit (Mton) Diğer	3982	626	110	4718
Linyit Toplam	7336	626	110	8075
Asfaltit (Mton)	45	29	8	82
Bitümler (Mton)	555	1086	-	1641
Hidrolik (GWh/yıl)	125000	-	-	125000
Hidrolik (MW/yıl)	34729	-	-	34729
Ham Petrol (Mton)	43,1	-	-	43,1
Doğal Gaz (Milyar m ³)	8,8	-	-	8,8
Nükleer Kaynak (Ton)	9129	-	-	9129
Tabii Uranyum Toryum	380000	-	-	380000
Jeotermal (MW/yıl)	-	-	0	0
Elektrik	200	-	4300	4500
Termal	2250	-	28850	31100
Güneş (Mtep)	-	-	-	-

Önemli bir yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütlenin potansiyeli atmosferdeki biyolojik materyal devresinin kuru madde kütlesi 250 milyar ton/yıl ile 100 milyar ton/yıl karbona eşdeğerdir. Dünyadaki toplam biyokütle üretiminin enerji karşılığı, toplam enerji tüketiminin 8 katını aşmaktadır. Bugün dünyada klasik biyokütle

enerji kullanımı yaygın olmakla beraber modern biyokütle enerji kullanımı oldukça azdır (Özsabuncuoğlu, 2002).

Fosil yakıtların kullanımı sonucu çevreye yayılan gazlara sera gazları denir ve bu gazların çevre üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Sera gazlarının başında karbondioksit gelmektedir. Bu gaz, fosil yakıtların (petrol ve türevleri, kömürlerin ve doğal gazın) sanayide kullanılması sonucunda oluşarak atmosfere karışmaktadır. Atmosfere karışan karbondioksitin %80–85'i fosil yakıtlardan, %15-20'si de canlıların solunumundan ve mikroskobik canlıların organik maddeleri ayrıştırmasından kaynaklanmaktadır. Bilim insanlarının son zamanlarda geliştirdikleri matematiksel bilgisayar modellere göre, CO₂ yoğunluğunun iki katına çıkması halinde küresel sıcaklığın 3°C artacağı hesaplanmıştır. Bu sonuç, karbondioksitin küresel ısınmadaki etki derecesinin ne kadar yüksek olduğu konusunda bir fikir vermektedir. Gerçekten sera gazları içinde karbondioksit, küresel ısınmada % 50 paya sahiptir. Bunun nedeni, hem miktarının çok hem de karbondioksit moleküllerinin atmosferdeki ömrünün 50 – 100 yıl gibi çok uzun olmasıdır. O nedenle küresel ısınmaya karşı alınacak önlemlerin başında karbondioksit salınımının azaltılması gelmekte ve bu hususta uluslar arası düzeyde olağanüstü çabalar harcanmaktadır. Diğer bir sera gazı da metandır. Bu gaz organik artıkların oksijensiz ortamda ayrışması (anaerobik ayrışma) sonucunda meydana gelmektedir. Başlıca kaynakları pirinç tarlaları, çiftlik gübreleri, çöp yığınları ve bataklıklardır. Metan moleküllerinin ömrünün ve miktarının az olması nedeniyle, küresel ısınmadaki etki payı % 13 kadardır. Azot oksitlerinin kaynakları egzoz gazları, fosil yakıtlar ve organik maddelerdir. Küresel ısınmadaki payı % 5'dir. Kloroflourkarbon Gazları (CFC-H) için doğal kaynak yoktur. Spreylerdeki püskürtücü gazlar, soğutucu aletlerde kullanılan gazlar, bilgisayar temizleyiciler bu gazların başlıca yapay kaynaklarıdır. Küresel ısınmadaki payları % 22 oranındadır. Yeryüzüne yakın atmosfer tabakalarındaki Ozon'un başlıca kaynağı, egzoz gazlarının 2/3'ünü oluşturan azotoksitlerin ultraviyole ışınları ile reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyon sonucunda bol miktarda ozon meydana gelir ve atmosferde birikir. Yalnız, bu gazın oluşumu egzoz gazlarına ve güneşin ışınlarına bağlı olduğu için (geceleri üretilmez) miktarı çok değildir. Küresel ısınmadaki sera etkisi % 7 kadardır. Buraya kadar yapılan açıklamalardan anlaşılacağı üzere, küresel ısınmanın temel nedeni, bol fosil yakıt

kullanılmasıyla atmosfere salınan karbondioksit miktarının çok yüksek miktarlara ulaşmasıdır. Miktar ve atmosferde kalma süresinin çok yüksek olması nedeniyle küresel ısınmada, sera gazları içindeki etki payı da çok yüksek olmaktadır (%50) (http1).



Şekil 2.1. Küresel ısınmanın sıcaklık artışına etkisi (http1).

2.1. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünyadaki birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin gelecekte biteceğinin gerçeği ve birincil enerji kaynaklarının kullanımının sınırlandırılması, insanlıkta çevre bilincinin günden güne artması araştırmacıları yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını değerlendirmeye yöneltmiştir. Çizelge 2.3'deki gibi enerjinin ana kaynağına göre, güneş kaynaklı, dünya kaynaklı ve ay kaynaklı olarak üç grupta incelenebilmektedir (Özdamar, 2001).

Çizelge 2.3. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Özdamar, 2001).

YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI				
Ana Kaynak	Birincil Enerji Kaynakları	Doğal Enerji Dönüşümü	Teknik Enerji Dönüşümü	Kullanılan Enerji
Güneş	Su	Buharlaştırma, Yağış	Su Güç Tesisleri (Hidroelektrik Santralleri)	Elektrik Enerjisi
	Rüzgâr	Atmosferdeki Hava Hareketi	Rüzgâr Enerjisi Tesisleri	Elektrik Ve Mekanik Enerji
		Dalga Hareketi	Dalga Enerjisi Tesisleri	Elektrik Ve Mekanik Enerji
	Güneş Işınları	Yer Ve Atmosferin Isınması	Isı Pompaları	Isı Enerjisi
		Güneş Işınları	Toplayıcılar	Isı Enerjisi
			Solar Hücreler (Güneş Pilleri-Fotovoltaikler)	Elektrik Enerjisi
	Biyokütle	Biyokütle Üretimi	Isı Güç Tesisleri	Isı Ve Elektrik Enerjisi
			Dönüşüm Tesisleri	Yakıt Enerjisi
Dünya	Yer Merkezi Isısı	Jeotermal Enerji	Jeotermal Güç Tesisleri	Isı Ve Elektrik Enerjisi
Ay	Ay Çekimi Gücü	Gel-Git Olayı	Gel-Git Güç Santralleri	Elektrik Enerjisi

Birincil enerji kaynaklarından petrol, doğal gaz ve kömürün yerini alabilecek, çevre kirliliğine neden olmayacak, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklı olarak; güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji, hidrojen enerji, deniz enerjisi ve biyokütledir.

Güneş enerjisi bilinen en eski birinci enerji kaynağıdır. Temizdir, yenilenebilir ve dünyamızın her tarafında fazlasıyla mevcuttur. Hemen hemen bütün enerji kaynakları direkt veya indirekt olarak güneş enerjisinden türemişlerdir. Güneş enerjisi kesikli ve değişkendir. Günlük ve mevsimlik değişimler söz konusudur. Ayrıca güneş enerjisinin ışıma miktarı (radyasyon) atmosferik koşullarla belirlenir. Bütün bu özelliklerinden dolayı bazı güneş enerjisi uygulamaları enerjinin depolanmasını gerekli kılmaktadır. Diğer geleneksel enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında, güneş enerjisinin yoğunluğu düşüktür. Fakat güneş enerjisini mekanik ve elektrik enerjilere uygun bir verimlilikle çevirmek mümkündür. Ayrıca güneş enerjisi fotosentezi ve fotokimyasal tepkimeleri başlatmak için gereklidir. Güneş enerjisi günümüzde evlerde sıcak suyun sağlanması, ısıtma, soğutma, endüstride proses ısısının üretiminde, tarımda sulamada, kurutma ve pişirmede kullanılan temiz enerji kaynaklarından biridir (Acaroğlu, 1998).

Ülkemiz, coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Güneşten dünyaya saniyede yaklaşık olarak 170 milyon MW enerji gelmektedir. Türkiye'nin yıllık enerji üretiminin 100 milyon MW olduğu düşünülürse bir saniyede dünyaya gelen güneş enerjisi, Türkiye'nin enerji üretiminin 1.700 katıdır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünde (DMİ) mevcut bulunan 1966-1982 yıllarında ölçülen güneşlenme süresi ve ışıma şiddeti verilerinden yararlanarak EİE tarafından yapılan çalışmaya göre, Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışıma şiddeti 1.311 kWh/m²-yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m²) olduğu tespit edilmiştir. Türkiye, 110 gün gibi yüksek bir güneş enerjisi potansiyeline sahiptir ve gerekli yatırımların yapılması halinde Türkiye yılda birim metre karesinden ortalama olarak 1.100 kWh'lik güneş enerjisi üretebilir (Varınca and Gönüllü, 2006).

Rüzgâr enerjisi, yenilenebilir enerji kaynaklarından bir diğeri olup, yeryüzünün düzensizliklerinden ve güneş enerjisinin yeryüzüne farklı şekilde ısıtmasından ve çok küçük basınç farkları altında hareket eden hava kütlesinden meydana gelmektedir. Rüzgâr enerjisi yaygın olarak basit yel değirmenlerinde su pompalanması amacıyla kullanılmaktadır ve çevre kirliliği oluşturmaz. Bununla beraber yapılan çalışmalar, ülkelerin şu anda toplam elektrik enerji üretimlerinin %15'ini rüzgâr enerjisinden elde edebileceklerini göstermektedir. Dünya oldukça büyük bir rüzgâr potansiyeline sahiptir.

Avrupa Topluluğunun 2030 yılına kadar elektrik enerji gereksiniminin, en az %10'unun rüzgârdan karşılanabileceği tahmin edilmektedir. Avrupada kurulu rüzgâr gücü açısından birinci sırayı Almanya almakta ardından Danimarka, Hollanda, İngiltere, İspanya, İsveç, Yunanistan ve İtalya gelmektedir. Ülkemizde ise Marmara, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri rüzgâr enerjisi yönünden umut verici bölgelerdir (Ültanır, 1997).

Günümüzde rüzgâr enerjisinden üretilen toplam güç 159.213 MW civarındadır. Dünya'da rüzgârdan enerji üretiminin %36,3'ü Almanya'da gerçekleştirilmektedir. Almanya toplamda 14.612 MW güç üretmektedir ve Almanya'nın elektrik enerjisi ihtiyacının % 5,6'sını karşılamaktadır. Diğer tüm ülkeler toplamda 3.756 MW'lık güç üretimi ile % 9,3 paya sahiptirler ([http8](http://8)).

Türkiye, AB ülkeleri içerisinde İrlanda ve İngiltere'den sonra üçüncü büyük rüzgâr potansiyeline sahip olan ülkedir. Mevcut rüzgâr türbin teknolojisindeki gelişmeler ve ortalama bölgesel rüzgâr hızları dikkate alındığında ülkemizin rüzgâr türbin teknik potansiyeli 150.000 MW civarındadır. Elektrik İşleri Etüd İdaresi hali hazırda teknik olarak 8,5 m/s rüzgâr hızıyla 5.000 MW, 7 m/s rüzgâr hızıyla 48.000 MW kapasitesinde rüzgâr enerjisi santralinin kurulabilmesi için altyapının hazır olduğunu duyurmuştur. Türkiye'nin Şubat 2009 itibariyle işletmede olan rüzgâr enerjisi santrallerinin sayısı 17 adettir ve toplam kapasitesi (kurulu gücü) 433,35 MW'tır. 2009 ve 2010 yılında faaliyete girecek santral sayısı 22 adettir. Böylece 1.472 MW devreye alınacak ve toplamda 1.906 MW kurulu güce erişilecektir ([http9](http://9)).

Yeni ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan jeotermal enerji yer kabuğunun sahip olduğu ısı enerjisinin yeraltındaki sulara aktarılması sonucu aşırı ısınmış akışkanın ya kendiliğinden yeryüzüne ya da sondajla çıkarılarak taşıdıkları enerjinin ekonomik kullanıma dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Böylece ısınmış bölgelerdeki yer altı suları hidrotermal kaynaklar olarak sıcaklıkları bölgesel ortalama atmosferik sıcaklığın üzerinde olan ve çevresinde normal yeraltı ve yerüstü sularına göre daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içerebilen sıcak su ve buhar çıkışları şeklinde yeryüzünde görülür. Jeotermal akışları oluşturan sular meteorik kökenli olduklarından rezervuar sürekli olarak beslenmekte ve kaynak yenilenebilmektedir. Bu nedenle pratikte beslemenin üzerinde bir tüketim olmadıkça

jeotermal kaynakların tükenmesi söz konusu değildir. Jeotermal enerjinin diğer enerji kaynaklarına göre çok daha ucuz oluşu, gerekli teknoloji düzeyinin çok yüksek olmayışı jeotermal enerjiye bağlı modern santrallerde CO₂, NO_x, SO_x emisyonlarının çok daha düşük çoğu zaman ise sıfır oluşu jeotermal enerjiden faydalanmayı ve kullanımı daha da cazip hale getirmektedir (Kentli, 2000).

Ülkemiz jeotermal enerji potansiyeli bakımından Avrupa'nın 1. dünyanın 7. en zengin ülkesidir. Tüm dünyadaki jeotermal enerji potansiyelinin %8'inin Türkiye'de olduğu belirlenmiştir. Türkiye'de elektrik üretimine uygun jeotermal alanlardan sadece Denizli-Kızıldere sahasında 20MW gücünde santral kurulmuş olup 12MW elektrik üretimi yapılmaktadır (Akkuş et al., 2002).

Hidrolik enerji; mevcut akarsu kaynaklarının bir türbin vasıtasıyla enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ile elde edilen alternatif enerji kaynağıdır. Günümüzde en yaygın kullanılan ve ticari anlamda en az maliyetle değerlendirme olanaklarına sahip olan hidrolik enerji dünya potansiyeli, teorik olarak 34693 TWh/yıl olarak belirlenmiştir. Bu potansiyelin teknik olarak değerlendirilebilecek bölümü 13974 KWh/yıl'dır. Kullanım değeri dünya enerji tüketiminin yaklaşık %25'ine eşdeğerdir. Günümüzde hidrolik enerji, elektrik üretimi için en önemli kaynaklardan biri durumundadır. Dünyadaki elektrik üretiminin %21'i hidroelektrik enerjisinden sağlanmakta olup bu kullanımın %10.7'si ABD'ye aittir (Fay and Golomb, 2002).

Hidrojen enerjisi; birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerle üretilen yapay bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Kullanılan hammaddeler ise su, fosil yakıtlar ve biyokütledir. Bugün dünyada 500-600 x 10⁹ m³ hidrojen fosil yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır. Üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok üretim teknolojileri mevcuttur. Ancak yakıt hidrojenin temelde sudan, yenilenebilir enerjilerle üretilmesi istenmektedir. Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hattı ya da tankerle taşınabilmektedir. Hidrojen endüstrisinin ısı gereksiniminde, konut ısıtılmasında, fırınlarda doğrudan doğruya yakıt olarak kullanılabilir. Kâğıt, kimya endüstrisi, süt fabrikaları, konserve fabrikaları, kükürt ve tekstil gibi su buharına gereksinim duyan

yerlerde su ısıtılarak değil hidrojenin oksijenle yakılmasından elde edilir ve verim %100'dür (Türe, 2001).

Rüzgârın deniz ve okyanus yüzeylerindeki hareketleri sonucunda ortaya çıkan dalgalar birer enerji birimi olarak karşımıza çıkar. Deniz-dalga enerjisi, deniz sıcaklığı gradyent enerjisi ve med-cezir enerjisi olarak tanımlanabilmektedir. Dünya Enerji Konseyi dünya genelinde dalga enerjisi miktarının 2 TW olduğunu hesaplamıştır. Yeryüzünün dörtte üçünün okyanuslarla kaplı olması bu enerjinin elde edilmesini ekonomik kılmaktadır. Okyanus enerjisi hiç bir çevre kirliliğine yol açmayan, tükenmeyecek bir kaynaktır. Okyanus dalgalarının elektriğe dönüşmesi durumunda dünyada tüketilen enerjinin iki katı kadar enerji elde edilebilir. Dalga enerjisinin eldesi için genel bir kural olarak kıyı şeridinin 200 km olması gerekmektedir (Aytek et al., 2002).

Biyokütle enerjisi, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarını içerir ki, bunlar bitkisel kaynaklar, orman ürünleri, tarımsal ürünler, hayvansal atıklar, belediye atıkları ve enerji bitkileri şeklinde özetlenebilir. Dünya yüzeyine gelen enerjinin yaklaşık olarak %1'lik kısmı biyokütleyle dönüştürülerek karbonhidrat şeklinde depolanmaktadır. Fotosentez sırasında üretilen organik maddelerin yakılmasıyla açığa çıkan CO₂, daha önce bu maddelerin oluşumda kullanıldığında biyokütleden enerji elde edilmesinde çevre, sera etkisi açısından korunmuş olacaktır (Aksoy and Acaroğlu, 1994). Biyokütle yandığı zaman atmosferdeki net karbondioksit konsantrasyonunu değiştirmemektedir. İçerisindeki kükürt ve azot konsantrasyonu oldukça düşük olduğundan temiz bir enerji kaynağıdır.

Biyokütle enerjisi teorik bir potansiyele sahip olsa da, pratikte ne kadar başarılı sonuçlar vereceği belirsizdir. Bazı uzmanlar dünya üzerindeki tarımsal ve ormansal kaynaklar sayesinde biyokütlenin 21.yy enerji ekonomisinin temelini oluşturacağını ileri sürmektedir. Birleşmiş Milletler tarafından bir çalışmada, özellikle enerji üretimine dönük bir şekilde yetiştirilen bitkiler sayesinde 2050 yılı civarında bugünkü dünya enerji gereksiniminin %55'ini karşılanabileceği ortaya konmuştur. Danimarka ve Finlandiya gibi sanayileşmiş bazı ülkelerde bile biyokütle, tüketilen enerjinin %10'nu oluşturmaktadır (Flavin and Lenssen, 1996).

Biyokütlenin yenilenebilir olması, her yerde yetiştirilmesi, kolaylıkla depolanabilmesi gibi avantajları vardır. Ayrıca biyokütlenin kırsal alanlarda yetiştirilmesi, bu yörelerin ekonomik olarak gelişmesine yardımcı olacaktır. Günümüzde biyokütle özellikle endüstride çok yaygın olarak kullanılabilir. Bu amaçla biyokütleden elektrik, kimyasal hammaddeler ve sıvı yakıtlar elde edilebilir (Şimşek, 2006).

BÖLÜM 3

BIYOKÜTLE

Çevreyi kirlilemeyen yenilebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan enerji kaynaklarından birisi de biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilebilir olması ile değil her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt elde edilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı olarak sayılmaktadır. Dünyada petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla, biyokütle enerji probleminin çözümünde giderek önem kazanmaktadır. Bütün bu problemler göz önüne alındığında biyokütle çok büyük avantaj sağlamaktadır (Türe et al., 1994; Hein and Spliethoff, 1995; Minkowa et al., 1998).

Yeni ve yenilebilir enerji kaynağı olarak biyokütle, yüksek nem içermesi, düşük yoğunlukta olması ve homojen olmaması gibi olumsuzluklarına rağmen; çevre kirliliğine neden olmaması, bol miktarda bulunması, elde edilen enerjinin az masrafla üretilmesi, az miktarda kükürt içermesi ve buna bağlı olarak çok az SO_x emisyonuna neden olması, atmosferdeki CO₂'nin kullanılması ile oluşan sürekli yenilebilir kaynaklara dayalı olması, depolama ve kullanımdaki uygunluğu ile son yıllarda önem kazanmıştır (Türe et al., 1994; Hein and Spliethoff, 1995; Minkowa et al., 1998).

Biyokütleden enerji üretiminde seçilen biyokütlenin özellikleri, istenilen yakıtın ve uygulanan sürecin türü önem taşımaktadır. Bir enerji kaynağı olan biyokütle çeşitlerinde aranılması gereken özellikler: nem içeriği, kalorifik değer, sabit karbon ve uçucu miktarı, kül/atık içeriği, alkali metal içeriği, yığın yoğunluğu ve selüloz/lignin oranıdır (Mckendry, 2002 a).

Biyokütle içerisindeki kimyasal enerji, uçucu madde ve sabit karbon olarak depolanmıştır. Uçucu madde ve sabit karbon biyokütlenin kolay alevlenebilmesi, gazlaştırılabilmesi ve oksitlenebilmesinin bir ölçüsüdür (Mckendry, 2002a).

3.1. Biyokütle Tanımı ve Potansiyeli

Biyokütle değişik şekillerle açıklanabilir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

- 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları ve gübre, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren organik madde biyokütledir (Şimşek, 2006).
- Canlıların tümü organik materyallerden oluşmaktadır ve organik materyalleri tümü biyokütledir (Türe et al., 1994).
- Güneş enerjisinin ısını depolayabilen tüm organik maddeler (Fay and Golomb, 2002).
- Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler (Demirer et al., 2000).
- Yapısında karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren tüm hidrokarbon maddeler (Yaman, 2004).
- Hayvan ya da bitki ve atıklarından kimyasallar üretilen ve enerjiye çevrilen her madde (Pollack, 2005).

Bitki güneş enerjisini kullanarak atmosferdeki karbondioksiti fotosentez sırasında glikoza çevirmekte ve biyokütle yandığında ise glikozun karbondioksite geri dönmesi ile enerji açığı çıkmaktadır. Fotosentez ile kimyasal enerjiye çevrilen ışık enerjisi, karbonhidrat sentezine ve oksijenin serbest kalmasına yol açar. Kimyasal yönden fotosentez, enerji isteyen bir reaksiyonla suyun hidrojenini alarak oksijenin serbest bırakılması şeklinde özetlenebilir (Wereco-Brobby and Hagan, 1996).



Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık olarak 3×10^{21} J/yıl olan organik madde oluşmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir (Özçimen et al., 2000). Biyokütle oksijenle yakılırsa açığa çıkan ısı, yaklaşık 16 MJ/kg'dir. Biyokütleden ikincil yakıtlar elde edildiğinde, ısıl değerler, örneğin etanol için 30 MJ/kg ve biyogaz için 20 MJ/kg olmaktadır (Türe, 2001).

Fotosentez sonucu meydana gelen karbonhidratların, bir kısmı bitki tarafından kullanılırken, geri kalan kısmında birtakım değişikliklere uğratılarak ikincil ürünlere çevrilir. Bu ikincil ürünler arasında nişasta, seker, selüloz, protein ve yağlar sayılabilir. Güneş ışınları dünyaya 180 W/m^2 ortalama bir enerji yoğunluğuyla ulaşır. Teorik olarak güneş enerjisinin %6,7'si fotosentezle kimyasal enerjiye dönüştürülür. Dönüştürülen bu kimyasal enerjinin sadece %0,2 bitkideki karbonlu bileşikler şeklinde depolanmaktadır. Bitki biyokütlesinin 600 Gt karada ve 3 Gt ise denizde bulunmaktadır (Semadeni, 2003).

Ülkemizde biyokütle kaynakları içinde yer alan odun, hayvan ve bitki atıkları toplam olarak ülkemizin birincil enerji tüketiminin %10'unu ve konutlardaki enerji tüketiminin %40'unu oluşturmaktadır. Ülkemizde biyokütle enerjisinin birincil enerji kaynakları içerisindeki tüketimi VII beş yıllık kalkınma planında da belirtildiği gibi 1989'da %15,2 ve 1994'de %12,4 oranında olmuştur. 1996 verilerine göre yerli enerji üretiminin %20,5'i odundan, %0,2'si güneş enerjisinden ve %5,7'si hayvan ve bitki atıklarından karşılanmıştır (Acaroğlu, 1998).

3.2. Biyokütle Bileşenleri

Yakıt ve kimyasal maddeler üretmek için kullanılan biyokütlenin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Selüloz ortalama molekül ağırlığı 300 000-500 000 g ve $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ genel formülüne sahiptir. Selüloz çoğu karasal biyokütlenin temel yapısını oluşturan bir madde olup, suda çözünmez. Hemiselüloz $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$ genel formülüne sahip olup 500-200 monomerik birimi ve birkaç şeker atık birimi taşır. Selülozun aksine hemiselüloz seyreltik alkol çözeltilerinde ve suda çözünebilir. Lignin bazı bitkilerin hücre duvarlarında bulunan çok dallı ve monomoleküler aromatik polimerlerdir. Lignin odun biyokütlesinin %20-40 bitki biyokütlesinin ise %10-40'ını oluşturmaktadır (Yaman, 2004).

Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahip olup, % 40-50 selüloz, % 20-30 hemiselüloz, % 20-25 lignin ve %1-5 kül içermektedir (Mckendry, 2002 a).

Biyokütlenin fiziksel özellikleri bir üründen diğerine farklılık göstermektedir. Biyokütle yakıtları atmosferdeki CO_2 derişimini etkileyen, temiz yanabilen maddeler

olup, kükürt ve azot derişimleri düşüktür ve H/C oranları genellikle yüksektir (Şimşek, 2006). Biyokütlede kükürt oranının düşük olması bir avantaj oluşturmaktadır. Bunun yanında düşük kül oranı ve yüksek ısı değere sahip olan biyokütle linyit kömürüne göre daha avantajlıdır. Biyokütledeki uçucu bileşenler maddenin kimyasal yapısına bağlıdır. Biyokütledeki hidrojen ve oksijen atomların karbon atomlarına oranı sırasıyla 1,5 ve 0,6'dır (Encinar et al., 1995).

Çizelge 3.1'de bazı biyokütle kaynaklarının bileşenleri verilmiştir (Demirbaş, 1997).

Çizelge 3.1. Bazı biyokütle bileşenleri (Demirbaş, 1997).

Örnek	Hemiselüloz (% ağırlık)	Selüloz (% ağırlık)	Lignin (% ağırlık)	Kül (% ağırlık)
Fındık kabuğu	29,90	25,90	42,50	1,30
Yumuşak odun	24,40	45,80	28,00	1,70
Sert odun	31,30	45,20	21,70	2,70
Çay atığı	19,90	30,20	40,00	3,40
Ağaç kabuğu	29,80	24,80	43,80	1,60
Buğday sapı	39,10	28,80	18,60	13,50
Mısır koçanı	32,00	52,00	15,00	1,00
Kurutulmuş mısır	30,70	51,20	14,40	3,70
Tütün sapı	28,20	42,40	27,00	2,40
Tütün lifi	34,40	36,30	12,10	17,20
Zeytin kabuğu	23,60	24,00	48,40	4,00
Ladin ağacı	21,20	50,80	27,50	0,50
Kayın ağacı	31,80	45,80	21,90	0,40

3.3. Biyokütle Kaynakları

Petrol, kömür ve doğal gaz kullanımları sırasında oluşturdukları çevre sorunları, temiz ve yenilebilir enerji kaynakları olan biyokütlenin araştırılmasını gündeme

getirmiştir. Biyokütle kaynaklarını, karalardan denizlere kadar hemen her yerde bulmak olanaklıdır. Doğal olarak yetişen kaynakların yanı sıra, son yıllarda yalnız bu kaynağı elde etmeye yönelik çalışmalara başlanmıştır. Biyokütle kaynakları; odun ve odun atıkları, hayvansal atıklar, evsel ve endüstriyel atıklar, enerji bitkileri ve su bitkileri ile algleri içerir (Türe, 2001).

Çizelge 3.2’de Avrupa Birliği ülkelerinin şimdiki ve gelecekteki biyokütle rezervleri gösterilmiştir (Veringa, 2005).

Çizelge 3.2. Avrupa Birliği ülkelerin mevcut ve gelecekteki biyokütle rezervleri (Veringa, 2005).

Hammadde	Mevcut kaynaklar MT/yıl (KM)	Tahmini kaynaklar (2025 yılı)
Kısa dönüşümlü ormanlar	5	75-150
Odun atıkları	50	70
Enerji bitkileri	5	250-750
Tarımsal atıklar	100	100
Endüstriyel atıklar	90	100

Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi enerji bitkilerinin rezervleri 2025 yılında hızla artmaktadır. Biyokütle enerji bitkilerinin verimi, çevresel etkiler, maliyetleri ve enerji kullanımına yönelik çalışmalar sürdürülmektedir (Veringa 2005).

3.3.1. Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji (C4) bitkilerini sayabiliriz. Enerji bitkileri olan tatlı darı, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanırlar ve kuraklığa karşı daha dayanıklıdırlar. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir. Türkiye’de, bitki artıkları (fındık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği küspesi, pamuk çigiti ve mısır sapı) enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 Kcal/kg arasında

değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eş değerdir. Ayrıca biyokütlelerin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir. Ancak biyokütlenin enerji üretimi amacıyla geniş oranda kullanımını engelleyen bazı problemler vardır (http2).

Çizelge 3.3'de ülkemizdeki bazı bitkisel ürünlerden elde edilen organik atık miktarları gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Ülkemizdeki bazı bitkisel ürünlerden elde edilen organik atık miktarları (Sözer and Yıldız, 2004).

Ürün cinsi	Üretim miktarı (ton/yıl)	Nem (%)	Organik atık/ürün oranı	Yaş organik atık miktarı (ton/yıl)	Kuru organik atık miktarı (ton/yıl)
Arpa	7500000	14	1,5	11250000	9675000
Buğday	19000000	14	1,5	28500000	24510000
Yulaf	265000	14	2,0	530000	455000
Çavdar	220000	14	1,5	330000	283000
Mısır	2200000	15,5	1,0	2200000	1859000
Soya	50000	13	1,5	75000	65250
Patates	5000000	77	0,176	880000	202400
Şeker pancarı	12632522	84	0,4	5053008,8	808481,41
Toplam				48818008,8	37859731,41

Ülkemizdeki bazı bitkisel ürünlerden elde edilen organik tarımsal atıklardan yararlanılarak gaz türbinleri aracılığıyla elektrik üretilebilmektedir. Örneğin yüzden fazla ülkeden şeker kamışından geri kalan atıklar değerlendirilerek birçok bölgedeki enerji açığının kapanmasına yardımcı olunabilmektedir (Flavin and Lennsen, 1996).

Odun, evsel (yemek pişirme ve su ısıtma), ticari ve endüstriyel (su ısıtma ve proses ısınısını sağlama) amaçlı ve kırsal endüstri alanlarında (tuğla fırınları, çömlek yapımı vb.) kullanılmaktadır. Odunun ısıl değeri 18-21 Mj/kg arasında değişmektedir.

Odun yapısı selüloz (%43), lignin (%36) ve hemiselülozdan oluşur ve genelde ağırlıkça %52 karbon, %6,3 hidrojen, %40,5 oksijen ve %0,4 azot içerir (Encinar et al., 1995). Tarımsal atıkların bileşimi de diğer ligno selülozik maddelere benzer ve yapılarında %40-45 selüloz, %20-30 hemiselüloz, %20-25 lignin ve %1-5 kül bulunmaktadır (Encinar et al., 1998).

3.3.2. Hayvansal atıklar

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulmasıyla elde edilen tezeğin köylerimizde yakıt olarak kullanımı ve yine hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu ile biyogaz üretimi oldukça yaygındır. Ülkemizde biyogaz üretim potansiyeli 2,8–3,9 milyar m³ olarak belirlenmiştir (http2).

3.3.3. Şehir ve endüstri atıkları

Çöplerde depolanan, yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve burada elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya endüstrisinde saf metan haline getirilerek kullanılması olarak sıralanabilir. Çöp ve katı maddelerden enerji elde etmenin diğer bir yolu ise piroliz ve yüksek sıcaklıklarda yakılmalarıdır. Çöp ve katı atıkların uygun yakma tesislerinde havayla yakılması ile elde edilen enerji ısı enerjisinde veya elektrik üretiminde değerlendirilmektedir (http2).

3.3.4. Enerji bitkileri

Enerji üreticilerine hammadde sağlayan mısır gibi bir yıllık bitkiler, çok yıllık otsu bitkiler ve kavak gibi kısa sürede gelişen ağaçlar enerji bitkileri olarak ele alınabilir. Enerji bitkilerinin yenilebilir olmaları, daha az oranda kirliliğe yol açmaları ve enerji sorunu çözümünde daha çok rol almalarına yol açmaktadır. Besin gereksinimlerini karşılamak için ekilen ürünlere göre, daha az ilaçlama ve daha az gübre gerektirmeleri, kükürdioksitli, azot oksitli bileşikler atmosferde yaymadıkları için hava kalitesini artırmaları ve yeni doğal yaşam alanlarının gelişmesini sağlamaları gibi etkileri de, bu bitkilerin yetiştirilmesinin çevre açısından olumlu olduğunu göstermektedir. Bu özellikleri nedeniyle, enerji bitkileri, diğer bitkilerin yetiştirilemediği alanda bile üretilebilirler (Şimşek, 2006).

3.3.5. Su bitkileri ve algler

Su bitkilerinin başlıca dört türü enerji kaynağı olarak düşünülebilir. Tek hücreli yosunlar, çok hücreli yosunlar, su yüzünde yüzen bitkiler ve su üstüne çıkan bitkilerdir. Çok hücreli yosunların kütleleri %90 arasında hidrokarbon içerir (Şimşek, 2006). Çok hücreli su yosunları içerisinde en önemlileri *Mazrocystis Pyrifera*, *Rhodyta* (kırmızı su yosunu) ve *Sorgassum* olup, bunlardan sentetik yakıt ve kimyasal maddelerin üretiminde faydalanılmaktadır. Yeşil ve mavi-yeşil algler gibi birçok bitki çeşidi su içinde yine fotosentez yoluyla gelişebilmektedir. 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 doğrudan hidrojen elde edilmesi yönünde, özellikle Japonya'da yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Türe, 2001).

3.3.6. Yağlı tohumlar

Yağlı tohum bitkilerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde çok eskiye dayanmasıyla birlikte, yenilebilir enerji kaynaklarına da yönelme nedeniyle günümüzde

bu konu üzerinde yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Yağlı tohum bitkilerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesini üç kısma ayırabiliriz:

Birincisi, yağlı tohum bitkisinin sap ve samanları katı biyokütle kaynağıdır ve tarımsal atıklar olarak değerlendirilmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda sap ve samana ısıl dönüşüm süreçleri uygulanarak katı, sıvı ve gaz yakıt elde edilebilmektedir.

Yağlı tohum bitkisinin yağı alındıktan sonra kalan küspe kısmı ise endüstriyel atık biyokütle kaynağıdır. Isıl dönüşüm süreçleri kullanılarak küspeden de katı, sıvı ve gaz yakıt üretmek mümkündür.

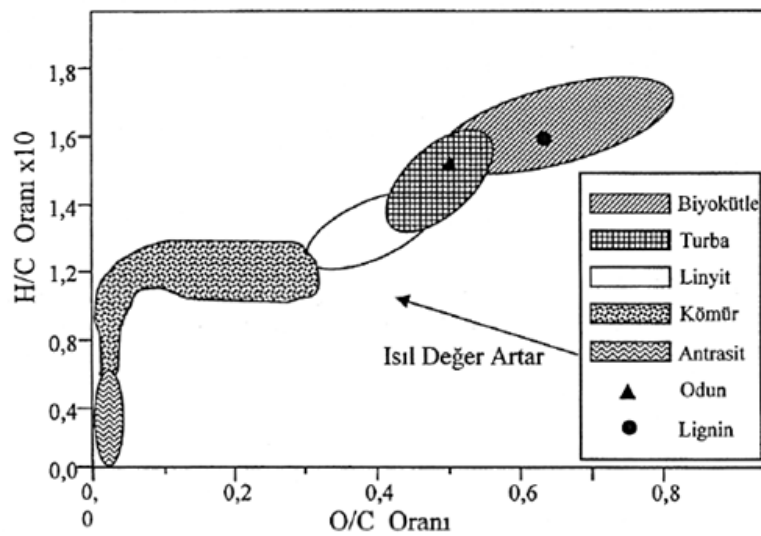
Son olarak ise yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağlar gelmektedir. Bu yağlar, direkt olarak ya da motorin ile belirli oranlarda karıştırılarak dizel motorlarında kullanılabilir gibi, transesterifikasyon (esterleşme, alkoliz) reaksiyonu ile biyodizele dönüştürülerek de kullanılabilir (Angın, 2005).

BÖLÜM 4

BIYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Fosil enerji kaynaklarının yarattıkları çevre sorunlarının çözümünde katı atıklar ve biyokütle önemli bir potansiyele sahiptir. Biyokütle enerji kaynakları, fosil enerji kaynaklarından farklı bazı özellikler taşımaktadır. Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısı değeri. Bu özellikler yakıt kalitesinin olumsuz etkilemektedir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri fiziksel süreçler ve dönüşüm prosesleri ile ortadan kaldırılabilir. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm prosesleriyle, fosil yakıtların yerine kullanılacak daha kullanışlı ve daha değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlar veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir. Biyokütleden elde edilen yakıtların çeşitliliği, uygulanan dönüşüm prosesleri ve kullanılan biyokütleyle bağlı olarak değişir (Matthew, 1990; Bridgwater, 2003).

Biyokütleden elde edilen yakıtlar ile fosil yakıtlar karşılaştırıldığında, Şekil 4.1'de verilen O/C ve H/C oranlarına göre elde edilen Van Krevelen diyagramı kullanılmaktadır. Bu diyagrama göre oranlar azaldıkça maddenin enerji içeriği artmaktadır (McKendry, 2002 b).



Şekil 4.1. Katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı (McKendry, 2002 b).

4.1. Fiziksel Yöntemler

Genel olarak bir bitkinin işlenmesinde gerekli temel işlemler boyut küçültme (kırma ve öğütme), özütleme (ekstraksiyon), süzme, yoğunlaştırma (derişikleştirme), briketlemedir (Sever, 1998).

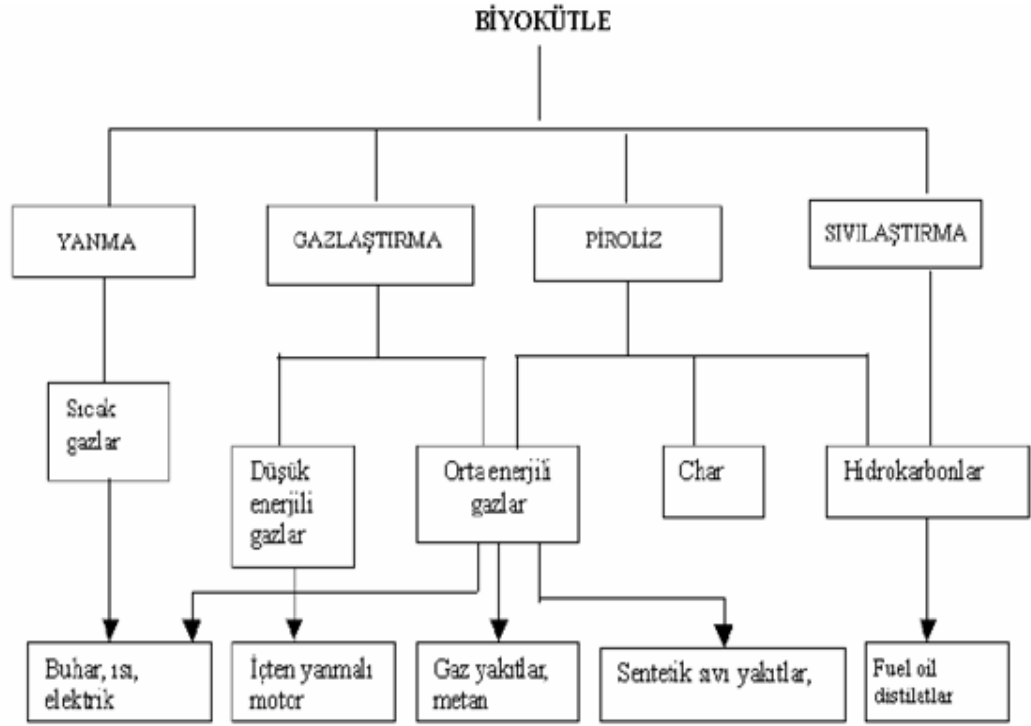
Kurutma işlemi, biyokütleden suyun uzaklaştırılması işlemidir. Biyokütlenin en ucuz kurutma yöntemi açık havada yapılanıdır, ancak açık havada kurutma yeterli değil ise, püskürtmeli kurutulur ve sıcak hava akımı fırınlar gibi başka kurutucular da kullanılabilir (Şimşek, 2006).

Parçacık boyutunun küçültülmesi, biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak biriketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir. Biyokütle ayırma süreçlerine özütleme, damıtma ve kristalizasyon işlemleri örnek olarak verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücüler, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücüler ve fenolik maddeler kazanılabilir. Özütleme işlemi atığı, bitki küspesinden doğrudan yakmayla enerji elde edilebilmesinin yanı sıra biyolojik ve ısıl dönüşümle alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi, yapay gaz ve benzerleri elde edilebilir (Şimşek, 2006).

Biriketleme küçük tanecikler haline getirilmiş bir yakıtın, yapıştırıcı kullanılsın veya kullanılsın, basınç altında biçimlendirilmesi yoluyla tek tür ve boyutta ürün elde edilmesidir. Biriketleme teknolojisi ile elde edilen biyobiriket, taşıma ve depolamadaki kullanım kolaylığı ile yakıt olarak kullanımında büyük avantajlar sağlamaktadır (Acaroğlu et al., 2002).

4.2. Termokimyasal Yöntemler

Biyokütleyle yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört temel termokimyasal yöntem uygulanabilir. Bu süreçlerden elde edilen ara ve son ürünler Şekil 4.2.'de verilmektedir.



Şekil 4.2. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler
(Mckendry, 2002 b)

4.2.1. Yanma

Biyokütlenin hava ile yanması sonucunda, biyokütlede depolanmış olan kimyasal enerjiden soba, fırın, kazan, buhar türbini, turbo-jeneratörü gibi çok farklı ekipmanlarda ısı, mekanik güç ve elektrik üretimi gibi çok geniş alanlarda faydalanılmaktadır. Her çeşit biyokütle yakılabilir. Biyokütlenin yanması, 800-1000 °C civarlarında sıcak bir gazın açığa çıkmasına neden olmaktadır. Nem içeriği %50'den az olan, önceden bir kurutma işlemi uygulanmamış biyokütle türleri pratik uygulamalarda yanma için; yüksek nem içeren biyokütle türleri ise biyokimyasal yöntemler için daha uygun olmaktadır (Mckendry, 2002 b).

Endüstride küçük ve büyük ölçekli yanma tesislerinde 100-3000 MW enerji üretimi yapılmaktadır. Yüksek verimlilik sağladığı için biyokütle ile kömürün birlikte yakıldığı (co-combustion) tesisler ise oldukça ilgi çekici uygulamalardır. Biyokütlenin

yakılmasıyla güç üretim tesislerinde verim % 20-40 arasında değişmektedir. Eğer biyokütle ile kömür birlikte yakılırsa, daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir (Mckendry, 2002 b).

4.2.2. Gazlaştırma

Kısmi oksidasyonla yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C) biyokütlenin yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesi gazlaştırma olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem sonrasında geriye sadece kül kalır. Gazlaştırma temel olarak iki adımda gerçekleşir: (i) uçucuların uzaklaşması, (ii) kalan katının bozunarak gazlaşması. İkinci adımda katının bozunması için ortamda oksitleyici bir ajanın bulunması gerekir ve bu da genellikle CO₂ veya su buharı olur. Elde edilen düşük kalorifik değerli gaz (4-6 MJ/m³) gaz motorları ve gaz türbinlerinde yakıt olarak veya kimyasal üretimde (metanol) kullanılabilir (Mckendry, 2002 b).

4.2.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta (250-400 °C), yüksek basınçta, H₂, CO veya katalizör varlığında gerçekleştirilmektedir. Sıvılaştırma ile yüksek sıvı ürün verimleri elde edilebilmektedir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürünlerinden daha kararlı olup, hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminden elde edilen sıvı üründen daha az oksijen içermektedir. Kullanım alanları daha fazla olan piroliz ve gazlaştırma ile karşılaştırıldığında daha az tercih edilmektedir. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütleyi besleme zorluğu, kullanılan çözücü, katı ve sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir (Angın, 2005).

4.2.4. Piroliz

Piroliz süreci hakkında ayrıntılı bilgi Bölüm 5’de verilmiştir.

BÖLÜM 5

PIROLİZ

Piroliz, sözcüğü Yunanca'da ortamda gaz (inert gaz, indirgen gaz veya yükseltgen gaz) olmaksızın gerçekleştirilen ısıl bozundurma anlamına gelmektedir. Modern tanımı ile piroliz, biyokütlenin oksijensiz bir ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşümüdür. Bu ürünlerden her birinin özellikleri, reaksiyonun meydana geldiği reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı, alıkonma süresi gibi parametrelere bağlıdır. Düşük proses sıcaklığında ve uzun alıkonma sürelerinde odun kömürü üretimi gerçekleşirken; yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma süresinde biyokütlenin gaz ürüne dönüşümü artar. Orta sıcaklık ve kısa alıkonma zamanlarında ise maksimum sıvı üretimi gerçekleşir (Veringa, 2005; Bridgwater, 2003).

Piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Piroliz sırasında öncelikle birincil uçucular oluşur. Bu buharların özellikleri ısıtma hızına göre değişim gösterir. Daha sonra bu birincil buharlar yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonların oluşması için yeterli sürede bekletilirse katrana ve gaz ürünlere dönüşürler. Katran ve gaz ürünlerin özellikleri sıcaklığın ve zamanın fonksiyonudur. Örneğin, biyokütle veya diğer atıklara 500 °C'de piroliz işlemi uygulandığında, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşerek gelişigüzel yerleşirler. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda gaz ürün (karbon atom sayısı<4), sıvı ürün (karbon atom sayısı<20) ve katı ürün (uzun karbon zincirleri) olmak üzere üç farklı fazda toplanabilirler. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin dışında ayrıca bazı kimyasallar ve su da oluşmaktadır. Piroliz ürünleri; güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak, güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı-sıvı karışımı halinde yakıt olarak, demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler (Apaydın, 2007).

Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak piroliz prosesleri; geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı ve flash piroliz olmak üzere dört alt sınıfa ayrılır. Ayrıca vakum, ablative, ultra ve hidropiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri de mevcuttur. Çizelge 5.1'de

piroliz teknolojileri ve değişkenleri, bu teknolojilerden bazıları için hammadde ve ürünlerinin özellikleri ise Çizelge 5.2’de verilmiştir (Bridgwater, 1990).

Çizelge 5.1. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri (Bridgwater, 1990).

Teknoloji	Alıkonma	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	400	Katı
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Katı, sıvı, gaz
Hızlı	0,5-5 sn	Çok yüksek	650	Biyoyakıt
Flash (sıvı)	< 1 sn	Yüksek	< 650	Biyoyakıt
Flash (gaz)	< 1 sn	Yüksek	< 650	Kimyasallar,
Ultra	< 0,5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar,
Vakum	2-30 sn	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 sn	Yüksek	< 500	Biyoyakıt
Metanoliz	<10 sn	Yüksek	< 700	Kimyasallar

Çizelge 5.2. Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri (Bridgwater, 1990).

	Flash	Flash	Yavaş	Karboniza
HAMMADDE				
Partikül boyutu	Küçük	Küçük	Orta	Büyük
Nem	Çok düşük	Çok düşük	Düşük	Düşük
PARAMETRELER				
Sıcaklık (°C)	450-600	650-900	500-600	450-600
Basınç (Bar)	1	0,1-1	1	1
Beslenme hızı	0,05	0,02	5	10
ÜRÜNLER (Kuru temel, % ağırlıkça)				
GAZ	<30	<70	<40	<40
Isıl değeri	10-20	10-20	5-10	2-4
SIVI	<80	<20	<30	<20
Isıl değeri (MJ/kg)	23	23	23	10-20
KATI	<15	<20	<30	<35
Isıl değeri (MJ/kg)	30	30	30	30

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, katı ve sıvı üründür. Gaz ürün için 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir (Bridgwater and Cottom, 1992; Bridge and Bridgwater, 1990). Geleneksel piroliz yüksek katı verimi için uygulanabilir (Encinar et al., 1998). Alıkonma süresi 5-30 dakika arasında değişmektedir. Piroliz esnasında açığa çıkan uçucular, hızlı pirolizdeki gibi ortamdaki çabuk bir şekilde uzaklaştırılmaz. Geleneksel pirolizde ısıtma hızı tipik olarak hızlı pirolizde uygulanandan düşüktür.

Flash piroliz genellikle 500 °C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde (1s yada 100ms) gerçekleşir. Maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık olarak ıslak temelde %85, kuru temelde %70'dir. Flash piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre, oksijenlenmiş hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Lignin, selüloz ve hemiselülozların bozunumu ile bu karışıklık daha da artar. Ürün bileşimi, sıcaklık, reaksiyon hızı, buharın reaktör içerisindeki kalma süresi, soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden prosese son verme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ürün genellikle katran veya biyoyakıt olarak adlandırılır ve hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Buradan elde edilen sıvı ürünler kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilir (Bridgwater, 1994).

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün veriminin yüksek olması amaçlandığında kullanılan yöntemlerden biridir. Biyokütlenin ortalama bir sıcaklıkta, hızlı bir şekilde ısıtılmasını (100 °C/s'den daha yüksek) gerektirmektedir. Piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması ve soğutulması ile ikincil reaksiyonların oluşması minimuma indirilir. Kuru biyokütlenin ağırlaştıkça % 75'i kadar sıvı ürün verimi elde edilir. Bu yöntem ile elde edilen sıvı ürünler yüksek oranlarda oksijenli bileşikler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerirler. Bu nedenle sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılmalardan önce karakterize edilmeleri ve kalitelerinin artırılması gerekir. Hızlı ısıtma ve soğutma, piroliz esnasında açığa çıkan yüksek moleküllü bileşiklerin ikincil reaksiyonlara girmeden yoğunlaştırılarak, sıvı ürünün verimini arttırmasını sağlar, ısı ve kütle transferi iyi olan sistemlerde hiç katı ürün oluşmayabilir, yüksek sıcaklıklarda ana ürün ise gazdır. Gaz

ürün orta ısı değerlidir. Elde edilen gaz ürün, proses ısısı elde etmek için kullanılabilir gibi, taşıyıcı gaz olarak da kullanılabilir. Ayrıca beslemeyi kurutmak için dışarıdan tekrar sisteme verilebilir. Sıvı ürün organik bileşiklerin homojen bir karışımıdır. Hızlı piroliz, piroliz sıcaklığına bağlı olarak (650-1000 °C) flash veya ultra piroliz olarak da adlandırılabilir (Bridgwater, et. al., 2002).

Vakum pirolizinde, biyokütle birçok fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir. Fırından çıkan buharların yoğunlaştırılmasına ve birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin verilmektedir. Vakum pirolizine örnek olarak Kanada'da gerçekleştirilen bir süreç verilebilir. Bu süreçte çeşitli atıkların, 450 °C'de vakumda, 25 kg madde/saat besleme hızı ile pirolizi yapılmaktadır. Pirolitik sıvı ısıtma amacı ile yakıt veya özel tip kimyasallar olarak değerlendirilmektedir. Süreçte çoklu fırın bir reaktör kullanılmaktadır. Sürecin ısı verimi %82, kuru ilkel madde temeline göre pirolitik yağ verimi %50, odun kömürü verimi ise %25'tir. Az uçucu bileşikler birinci soğutma ünitesinde yoğunlaştırılmaktadır. Soğutma ünitelerinde su fazı ve yağ fazı ayrıştırılmaktadır. Sıvı ürünler gaz sıvı kromatografisi ile tanımlanmaktadır (Bridgwater et al., 2002; Şimşek, 2006).

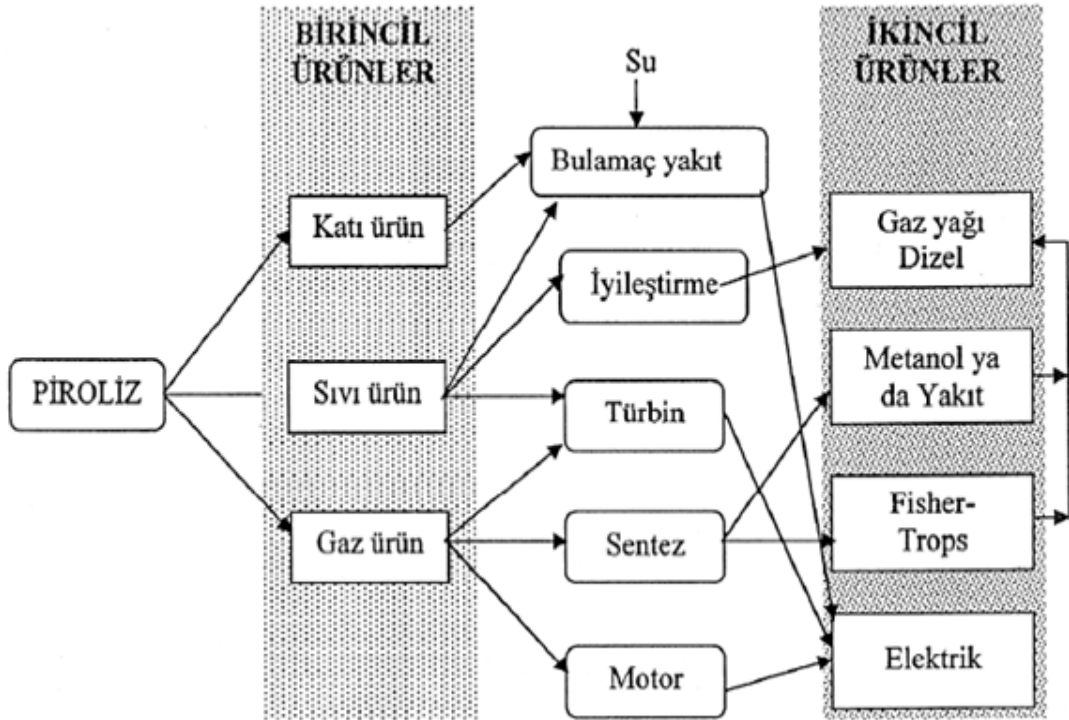
Hidropiroliz süreci hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen bir süreçtir. Biyokütlenin hidrokarbonlarca zenginleştirilmiş sıvılara dönüştürülmesinde yüksek bir uygulama potansiyeline sahiptir (Barth, 1999).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması, elde edilen ürün dağılımı ve sıvı ürünün özellikleri Çizelge 5.3'de verilmiştir (Bridgwater, 1990).

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilir gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek kullanılabilir. Piroliz süreci ile elde edilen birincil ürünler ve bu ürünlerden çeşitli süreçlerle elde edilen ikincil ürünler Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Piroлиз teknolojilerinin karşılaştırılması (Bridgwater, 1990).

PIROLİZ	Klasik piroliz	Hızlı piroliz	Flash piroliz
Sıcaklık (°C)	500	480	510
ÜRÜNLER (Ağırlıkça %, kkt)			
Gaz	32	-	10
Katran	21	59	66
Su	26	26	10
Katı	21	15	14
SIVI ÜRÜN ÖZELLİKLERİ			
Oksijen (Ağırlıkça)	31,0	41,5	38,9
Su içeriği (Ağırlıkça)	14,6	17	18
Char içeriği	9,2	-	-
Kül içeriği	1,5	-	-
Viskozite (Cp, 40	300	220	40
Akma noktası (°C)	27	-23	-
Yoğunluk (gr/cm ³)	1,195	1,26	1,19
Asitlik (pH)	2	-	2,4
Üst ısı değer	26,3	18,3	16,3
Üst ısı değer	-	22,1	-
ELEMENTEL ANALİZ (% ağırlıkça, kuru ürün)			
C	61,9	52,2	54,7
H	6,0	6,3	6,4
O	31,02	41,5	38,9
N	1,05	-	-
S	0,03	-	-
H/C oranı	1,16	1,45	1,40
O/C oranı	0,38	0,60	0,53



Şekil 5.1. Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Bridgwater and Cottom, 1992).

5.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Birincil Ürünler

Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi sonucunda elde edilen birincil ürünler katı, sıvı ve gaz üründür. Katı ürün karbon içeriği bakımından zengindir. Sıvı ve gaz ürün ise biyokütlenin pirolizi sonucu biyokütleden ayrılan uçuculardır. Katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları kullanılan biyokütleyle uygulanan piroliz koşullarına göre farklılık gösterir.

Sıvı ürün; elementel bileşimi biyokütleyle benzeyen oksijenli hidrokarbonların kompleks bir karışımıdır. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler su ve suda çözünen, düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, katran olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Birincil sıvı ürünler oda koşullarında daha kararlı, daha düşük viskoziteye sahip, su ile daha az karışan ve daha homojendirler. Sıvı ürünün karmaşık yapısı, ligninin bozulması ve fenolik bileşiklerin

oluşması ve bunların karşılıklı etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ, biyo-yağ veya tar olarak adlandırılmaktadır (Bridgwater and Cottom, 1992). Sıvı ürün kolaylıkla taşınabilir olduğu için pirolizde genellikle hedeflenen üründür.

Piroliz sıvısının görünümü genellikle koyu renktedir. Hammaddeye ve kullanılan piroliz teknolojisine bağlı olarak, siyah, koyu kahve, kırmızı ve yeşil olabilir. Piroliz sıvısında bulunan su oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle ürünlerin ısı değerlerinin ve viskozitelerinin düşmesinde, pH'larında ve saflaştırma işlemlerinde etkili olabilmektedir. Ortamdaki su, normal sıcaklıkta distilasyon ile veya 100 °C dolaylarında buharlaştırma ile uzaklaştırılmaz. Çünkü 100 °C ve daha yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerde, sıvının fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler olmaktadır. Piroliz sıvılarının oksijen içeriği çok olup, enerji içeriğinin düşmesine neden olmaktadır (Bridgwater and Cottom, 1992; Bridgwater and Bridge 1991a; Esnouf 1990).

Piroliz sıvılarının yoğunluğu 1,2 kg/l civarında olup oldukça yüksektir. Ham sıvı ürünün viskozitesi 10 cp'den 10000 cp'ye kadar değişebilir. Viskozite; su içeriği, proses koşulları, hammadde, depolama koşulları ve zamana bağlıdır (Bridgwater, 2003).

Pek çok biyokütle türevi piroliz sıvı ürünlerinin bir kısmı kanserojen özellikler gösteren polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerirler. Yine biyokütle türevi sıvılar fenol içerirler ve bunlar reçine üretiminde oldukça sık kullanılırlar. Buna ek olarak fenolik bileşikler yiyecek endüstrisinde tatlandırıcı olarak kullanıldıklarından değerlidir. Düşük ısı değere sahip olduğu belirlenen piroliz sıvı ürünlerinin, biyokütle beslemesindeki potansiyel enerjinin % 63'ünü içerdiği ve orijinal biyokütleden daha büyük yoğunluğa sahip olduğu bulunmuştur (Horne and Williams, 1996).

Katı ürün: Pirolizinden elde edilen katı ürün, genellikle gözenekli bir yapıya sahiptir ve karbon içeriklerinin yüksekliği nedeniyle doğrudan veya bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak değerlendirilebilir. Char veya odun kömürü olarak da bilinen katı ürün, inorganik maddeleri, organik bileşiklerin ısı bozunmasından elde edilen karbonlu atıkları ve dönüşüme uğramayan organik atıkları içermektedir. Kimyasal bileşimi piroliz koşullarına bağlıdır (Yaman, 2004).

Piroliz işlemleri sonucu elde edilen katı ürünün biriktirilmesi dışında son karbonizasyon sıcaklığına bağlı olan özellikleri ile bir kimyasal girdi olarak da düşünülebilir. Bu nedenle, sadece düşük kükürt ve fosfor içeriğinden değil aynı zamanda reaksiyona girme özelliği nedeniyle yakıt olarak kullanımı dışında kimyasal, ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanılır. Bazı uygulama alanları; bakır, nikel, bronz, alüminyum veya karbondisülfür, kalsiyum karpid, silikon karpid, sodyum siyonit, karbon monoksit, aktif karbon, adsorban, hayvan yemi üretimi sayılabilir. Aynı zamanda katı ürün, adsorban ve metal katalizörü için destek maddesi olarak kullanılan aktif karbon üretimi için iyi bir hammaddedir (Encinar et. al., 1996).

Gaz ürün: Pirolizden elde edilen gaz ürün kompleks ısıl parçalanma proseslerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H_2 , CO gibi) içerir. Bileşim olarak H_2 , CO_2 , CO, CH_4 , H_2O ve organik bileşimlerinin buharlarından oluşur. Genellikle biyokütle kükürt içermediğinden SO_x gibi çevreye zararlı ürünler piroliz sonunda oluşmaz. Elde edilen gaz ürün; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Gaz bileşimi; besleme bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin yükseltgenme derecesi gibi birçok faktörden etkilenir (Bridgwater, 2003).

5.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen İkincil Ürünler

İkincil ürünler, birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Biyokütle piroliz sıvı ürünün yakıt uygulamalarında kullanılmasındaki dezavantaj kimyasal ve fiziksel özelliklerindedir. Biyokütle piroliz sıvı ürünü yüksek oksijen içerikli, viskoz, düşük ısıl değerli korozif ve kimyasal olarak çok komplekstir. Biyokütle türevli piroliz sıvı ürünlerinin geleneksel petrol yakıtlarının yerine kullanılması sınırlı olabilir. Araştırmalar petrol yakıtı kalitesine benzer yakıt üretmek için katalitik işleme sıvı ürünün iyileştirilmesi gerekliliğini göstermiştir (Williams and Nugranad, 2000; Vitolo et al., 1999).

Hidrojenleme ile sıvı ürün içerisindeki oksijen ortamdan su olarak ayrılmakta ve nafta benzeri hidrokarbonlar üretilmektedir. Katalitik bozundurmada ise katalizör olarak

genellikle zeolit kullanılmaktadır. Zeolitler ile yüksek aromatik bileşikler elde edilir. Zeolit teknolojisi, hidrojenleme teknolojisinden daha az gelişmiş görünmesine rağmen, pirolitik sıvıların dönüşümü için daha uygundur. ZSM-5 katalizörü kullanılarak çok büyük miktarlarda oksijen içeren ürünler sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilir. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılmaktadır (Bridgwater, 1996).

5.3. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu, piroliz atmosferi, basınç, reaktör tipi ve katalizördür.

Piroliz sıcaklığı; uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen en önemli parametredir. Katı, sıvı ve gaz miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimlerinde de farklılıklar meydana gelmektedir. Sıcaklığın artmasıyla, sıvı ve katı ürünün H/C ve O/C oranlarının azaldığı belirlenmiştir (Zansi et al., 1996; Li et al., 1999).

Isıtma hızı; biyokütle pirolizinde, piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli değişkenlerden biridir. Ancak ısıtma hızının tek başına piroliz ürünlerine etkisi oldukça azdır. Bu nedenle değerlendirilirken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır. Buna göre, yüksek ısıtma hızlarında, kısa ve orta alıkonma sürelerinde; yüksek sıcaklıklarda maksimum gaz ürün verimi elde edilirken; düşük sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün verimi elde edilir. Düşük ısıtma hızlarında ve uzun alıkonma sürelerinde; düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürün verimleri birbirine yakın, gaz ürün verimi ise düşüktür; yüksek sıcaklıklarında ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır (Bridgwater et al., 2002).

Parçacık boyutu: parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifade ile, kütle iletimi sınırlandırılması söz konusu olmaktadır. Bu durumda uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip yeniden polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Bu

nedenle, pirolizde ham maddenin parçacık boyutunun, kütle ve ısı iletim sınırlamalarına neden olmayacak boyutta seçilmesi önem kazanmaktadır (Bridgwater et.al., 1999). Parçacık boyutundaki artış parçacık içinde sıcaklık değişimine sebep olur, bu yüzden çalışılan sıcaklıkta iç sıcaklık yüzeylerinin sıcaklığı düşüktür bu da katı ürün veriminde artış, sıvı ve gaz ürün veriminde azalmaya neden olur. (Encinar et al., 1996).

Piroliz ortamı; biyokütlenin pirolizi normal (statik), sürükleyici gaz (N_2 , He, Ar, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir. Farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir (Minkova et al., 1990).

Sürükleyici gaz olarak N_2 , He gibi gazlar kullanılmaktadır. Sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün veriminin, statik piroliz ortamına göre, arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gaz, piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını hızlı bir şekilde ısı parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırmakta ve sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır.

Hidrojen ortamında gerçekleştirilen hidropiroliz sonucunda uçucu madde miktarı ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların miktarı artar. Isıl bozundurmada ortama katılan hidrojen, birincil ürünler ve bozulan organik madde ile arta kalan katı üründen daha hızlı reaksiyona girerek uçucu madde miktarını arttırmakta ve ortamdaki serbest radikalleri kararlı hale getirerek, ikincil reaksiyonların oluşumunu engellemektedir (Barth, 1999).

Su buharı ortamının piroliz ürün dağılımına olumlu etkileri vardır. Su buharı hidrojen bağlarını kırarak, polimerleşmeyi önlemekte ve uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak sıvı ürün miktarını arttırmaktadır. Su buharının etkisi verim artışının yanı sıra ürün dağılımını polar yapıdan alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya kaydırmaktadır.

Basınç; uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile sıvı ürün miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç, parçalanma reaksiyonlarını artırır ve hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olur. Yüksek basınçta gerçekleşen piroliz işlemlerinde katı ürün verimi; düşük basınçlarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır (Bridgwater, 1994).

Katalizör; reaksiyonun hızını etkileyip, reaksiyondan kimyasal değişime uğramadan çıkan maddedir. Kimyasal olarak reaksiyon mekanizmasını değiştirir.

Katalizörlerin kullanımı ve gelişimi, ürün verimi ve seçiciliği açısından önem taşır. Verim, harcanan reaktant başına elde edilen spesifik ürün miktarıdır. Katalizörler, bazı ürünlerin oluşumunu hızlandırırken, bazı ürünlerin oluşumunu yavaşlatabilmektedir. Katalitik reaksiyonlar, akışkan katı ara yüzeyinde olmasından dolayı, bunu ancak geniş bir ara yüzey karşılayabilir. Pek çok katalizör, bu yüzden gözenekli bir yapıya sahiptir. Katı yüzeyin çok sayıda ince gözenekleri bulunur ve bu alan yüksek reaksiyon hızlarını gerektirir. Örneğin, silika-alumina parçalama katalizörünün yüzey alanı $300 \text{ m}^2/\text{g}$ dır. Bazen bu gözenekler o kadar küçük olur ki, yalnız küçük moleküllerin geçişine izin verirken, büyük moleküllerin geçişine izin vermezler. Bu tip gözenekli maddelere “moleküler elek” adı verilir. Bunlar genelde kil, zeolit gibi doğal maddelerden türetildikleri gibi, yapay olarak kristal alumina silikatları gibi sentetik zeolitlerde de bulunmaktadır. Bunlar oldukça seçici katalizörlerdir. Gözenekleri değişik moleküllerin, aktif yüzeylerde bir dereceye kadar alıkonma sürelerini kontrol ederek, istenen moleküllerin reaksiyona girmelerini sağlar (Fogler, 1996; Vitolo et al., 2001; Nokkosmaki et al., 2000).

5.4. Çeşitli Biyokütle Örnekleri ve Üzüm Üzerine Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde ülkemizde ve dünyada büyük bir potansiyele sahip olan biyokütle kaynakları ile ilgili yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

Özçimen ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış olduğu çalışmada, sırasıyla 0,657 ve 0,377 ortalama partikül boyutundaki üzüm küspesi ve kestane kabuğu örneklerinin biyochar veriminde sürükleyici gaz akış oranı, ısıtma oranı ve sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla karbonizasyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel sonuçların yorumlanmasında bir istatistiksel tasarım tekniği olan iki seviyeli fabrika tasarım matrisi kullanılmıştır. Karbonizasyon koşulları iki seviye fabrika tasarımı matrisine göre seçilmiştir. Sıcaklık (723 K ve 823 K), azot akış oranı (0 ve $1000 \text{ cm}^3/\text{dk}$) ve ısıtma oranı (5 ve 20 K/dk) değişkenleri belirlenmiştir. Isıtma oranı ve gaz akış oranıyla karşılaştırma yapıldığında biyochar veriminde en güçlü etkiye sıcaklığın sahip olduğu bulunmuştur. Üzüm küspesi ve kestane kabuğunun biyochar verimi sıcaklık, ısıtma

oranı ve sürükleyici gaz akış oranının artmasıyla azalmıştır. Atık maddeler ve biyocharın yakıt özellikleri arasında karşılaştırma yapılmıştır.

Çağlar'ın 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada, havada kurutulmuş ve öğütülmüş üç biyokütle materyalini (çay atığı, pamuk kozası kabuğu ve zeytin çekirdeği) önce 773 K, 923 K, 973 K ve 1023 K sıcaklıklarında katalizörsüz olarak sonra da farklı miktarlardaki K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve $ZnCl_2$ katalizörleri ile 973 K sıcaklıkta katalitik piroliz işlemine tabi tutmuştur. Sıcaklık 773 K' den 1023 K'e kadar artırıldığında, doğrudan piroliz (katalizörsüz) reaksiyonunun sıvı ürün verimi üç materyalde de azalmaktadır. 973 K sıcaklıkta Na_2CO_3 (0.30g) ve K_2CO_3 (0.50g) katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi üç materyalde de artmasına rağmen, en fazla artış zeytin çekirdeğinde elde edilmiştir (0,30 g Na_2CO_3 kullanılarak % 44,8 verim). Bunun sebebi; zeytin çekirdeğinin yapısal bileşimlerinin diğer materyallere göre farklı olmasına bağlanmıştır. $ZnCl_2$ katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi zeytin çekirdeği ve pamuk kozası kabuğunda artarken, çay atığında azalmıştır. Burada da yine çay atığının lignin miktarının az olması katalizörün etkisini azaltmaktadır.

Önal'ın 2007 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, patates ve badem kabukları ile saf ve atık yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) hammadde olarak seçilmiş ve sabit yataklı reaktörde değişik koşullarda piroliz ve birlikte pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı, su buharı akış hızı, polimer oranı gibi değişkenlerin piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Birlikte piroliz çalışmalarında en yüksek sıvı ürün verimine 5 °C/dk ısıtma hızı, 400 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızı, 500 °C piroliz sıcaklığında ve 2:1 polimer:biyokütle oranında patates kabuklarında %46,73, badem kabuklarında %50,88 ile ulaşılmıştır. Sıvı örneklerinin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı araştırılmıştır. Polimer/biyokütle oranının artmasının piroliz sıvı ürünlerinin alifatik fraksiyonlarında bulunan n-parafin ve olefin oranını arttırdığı belirlenmiştir. Piroliz koşullarının uygun seçimi ile patates ve badem kabuklarından, atık yüksek yoğunluklu polietilenden ve biyokütleler ile plastik karışımlarından petrole eşdeğer sıvı ürünlerin elde edilebileceği saptanmıştır.

Farinella ve arkadaşlarının 2006 yılında yapmış olduğu çalışmada, üzüm küspesi X-ray cihazlarında karakterize edilmiştir. Küspenin FTIR, SEM, NMR ve termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Bu doğal maddenin Cd(II) ve Pb(II)

adsorpsiyonu, kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak yapılıp, metal adsorpsiyonunu etkileyen pH ve temas süresi gibi etkiler araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyonda Cd(II) ve Pb(II) için sırasıyla pH'ın 7,0 ve 3,0 ve her iki metalin dengeye ulaşması için gereken temas süresinin 5 dakika olduğu görülmüştür. Bu durumlarla birlikte adsorpsiyon çalışmaları tek çözelti kullanılarak yapılmış, ayrıca her bir metal için adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanmasında Langmuir izoterm modeli kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri Cd(II) ve Pb(II) için sırasıyla 0,479 ve 0,204 mmol/gr bulunmuştur. Sonuç olarak, üzüm küspesi düşük masraflı alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilir.

Şimşek tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada, enginar saplarının enerji kullanımı açısından araştırılması için sabit yatak reaktöründe pirolizi gerçekleştirilmiş, katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. İlk piroliz aşamasında farklı piroliz koşullarında; ısıtma hızı (10, 30, 50, 75 °C/dk), piroliz sıcaklığı (300-600 °C), sürükleyici gaz (N₂, 100-300 cm³/dk), ve katalizör oranı (alümina, feldispat ve sodyum karbonat, ağırlıkça %20-100) gibi piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca ikinci aşamada enginar saplarının yüksek kül içeriğinden dolayı numune asit-baz ile yıkanmış ve pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen katranların FTIR, H-NMR ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katranlar sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılmış; alt fraksiyonların FTIR spektrumları ve elementel analizleri yapılmış, katran içindeki hidrokarbon türleri belirlenmiştir.

İslam ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan çalışmada, katı atık olarak değerlendirilen atık kağıt, sabit yataklı reaktörde piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler dıştan ısıtmalı, 7 cm çapında, 38 cm yüksekliğinde sabit yataklı reaktörde ve azot atmosferinde yapılmıştır. Deneyler sırasında sıcaklığın ve partikül boyutunun etkisi araştırılmıştır. Sıvı ürün verimi açısından en uygun piroliz koşulları, 450 °C sıcaklık, atık kağıdın genel formunda sıvı ürün verimi %54 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün fiziksel özellikleri tespit edilmiş, elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kimyasal yapısını aydınlatmak amacıyla FTIR spektrumu alınmıştır. Elementel analiz sonuçları, piroliz sıvısının hammaddeden daha iyi olduğunu göstermiştir. Sıvı ürünün asidik özellik gösterdiği ve ısıl değerinin diğer biyokütle kaynaklarından elde

edilen sıvı ürünlerinkine yakın olduğu belirtilmiştir. Ayrıca elde edilen sıvı ürünün yakıt özelliklerinin geliştirilmesi için uygulanacak olan iyileştirme işlemlerine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan çalışmada, odun talaşının akışkan yataklı bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün iyileştirme olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla, 0,1-0,2 partikül boyutundaki talaş numunesi 5 kg/st besleme hızı ile reaktöre verilmiştir. %70 maksimum sıvı ürün verimine, 470 °C sıcaklıkta ve 2 saniye gibi çok kısa alıkonma süresinde ulaşılmıştır. Elde edilen piroliz sıvı ürünü su ve katran fazına ayrılmıştır. Su fazı, asetik asit, dehidroksi aseton gibi bazı kimyasalları içermekte olup, kimyasal madde üretiminde kullanılabilir. Katran fazına 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 araştırılmış ve 360 °C sıcaklık, 30 dk reaksiyon zamanı, 2 MPa H₂ basıncı optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Ham katrana ve iyileştirilmiş sıvı ürüne yapılan analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

Uzun tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada, pirina hammadde olarak seçilmiş ve sabit yataklı borusal bir reaktörde önce hızlı pirolizi, sonra iki kademeli reaktörde birinci kademedan elde edilen piroliz buharlarının iyileştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde birinci kademedan önemli piroliz parametrelerinin (sıcaklık, reaksiyon süresi, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutu) pirinanın hızlı pirolizine olan etkisi incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi reaksiyon süresinin 5 dk, piroliz sıcaklığının 500 °C, ısıtma hızının 500 °C/dk ve parçacık boyut aralığı 0,85>Dp>0,425mm seçildiğinde % 46,72 olarak bulunmuştur. Çalışmanın ikinci bölümünde, iki kademeli piroliz reaktörü kullanılarak; katalizör cinsi, seçiciliği ve katalizör yatak sıcaklığının ürün verimlerine ve bileşimlerine olan etkisi incelenmiş ve elde edilen piroliz ürünlerinin karakterizasyonları spektroskopik ve kromatografik yöntemler kullanılarak saptanmıştır.

Boateng ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları bir çalışmada, fil otunun (*Panicum virgatum*) sabit yatak reaktöründe pirolizi çalışılmıştır. 600, 750, 900 ve 1050 °C piroliz sıcaklıklarında char verimi %13,6-6,37 ve sulu faz verimi %76,57-58,55 aralığında

değişmektedir. Sabit yatak reaktör çıkışına yerleştirilen GC/MS yardımıyla gaz ürünlerin bileşimi belirlenmeye çalışılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla beraber CO, CO₂, CH₄ yüzdelinde bir artış meydana gelirken C₂H₆ yüzdesinde belirgin bir düşüş olduğu bulunmuştur. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte gaz ürünün ısıl değerinin arttığı belirlenmiştir.

Perez ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan çalışmada fil otu ve şeker kamışı küspesinin sabit yatak reaktöründe yavaş pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucu çeşitli sıcaklıklarda elde edilen charların ısıl değerleri karşılaştırılmıştır. Fil otu için 500°C'de char ısıl değeri 19 MJ/kg iken bu değer şeker kamışı küspesi için 22 MJ/kg olmaktadır.

Angın (2005) tarafından yapılan bir çalışmada aspir tohumu pres küspesinin sabit yatakta pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz koşulları, çeşitli sıcaklık, ısıtma hızı ve sürükleyici gazdır. En yüksek sıvı ürün verimi 500 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot akış hızında %36,06 olarak bulunmuştur. Ayrıca sıvı ürün FTIR ve ¹H- NMR analizleri ile incelenmiş, sıvı ürün yapısında fenol, keton, aldehit, ester ve eterlerin bulunduğu saptanmıştır. Ayrıca ısıtma hızının artışıyla alifatik ve polar yapının arttığı, aromatik yapının ise azaldığı görülmüştür. Ayrıca sıvı ürün GC yardımıyla karbon dağılımı belirlenmiştir.

Demiral (2004) tarafından yapılan bir çalışmada zeytin ve fındık küspesinin sabit yatak reaktöründe pirolizi gerçekleştirilmiş, sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiştir. Ayrıca alumina katalizörü kullanılarak katı, sıvı ve gaz ürün verimleri hesaplanmıştır. Katalizör kullanımının sıvı ürün verimini azalttığı buna karşılık sulu faz ve gaz ürün verimini artırdığı bulunmuştur.

Yorgun ve Şimşek'in (2003) yaptığı bir çalışmada Miscanthus x Gigagnetus enerji bitkisinin sabit yatak reaktöründe partikül boyutu, sıcaklık, ısıtma hızı gibi değişkenlere göre pirolizi gerçekleştirilmiştir. 10 °C/dk, 50 °C/dk ve 75 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen sıvı ürün verimleri %23, %22,91 ve %22,69'dur. Ayrıca partikül boyutunun sıvı ürün verimini çok az değiştirdiği belirlenmiştir. Sıvı ürün sütun kromatografisi yardımıyla alt fraksiyonlara ayrılıp, fraksiyonlar amprik formülle gösterilmiştir. GC yardımıyla sıvı C dağılımı ise C₉-C₃₁ şeklinde bulunmuştur. Ayrıca H-NMR kullanılarak sıvı üründe çok az aromatik yapıya rastlanılmıştır.

Şensöz ve Can (2002) tarafından yapılan çalışmada kızılçam odun talaşının pirolizi gerçekleştirilip, sıcaklık, ısıtma hızı, piroliz atmosferi gibi parametrelerin ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Statik ortamda 40 °C/dk ısıtma hızında ve 500 °C maksimum sıvı ürün verimi %28,22 iken, 50 cm³/dk (N₂) akış hızında maksimum sıvı ürün verimi %30,85 olarak bulunmuştur.

Çağlar ve Demirbaş (2002) tarafından yapılan çalışmada, zeytin kabuklarının pirolizi ve hidrojen zengin gaz karışımı üretebilmek amacıyla zeytin kabuğunun direk ve katalizör eşliğinde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri, 775-1025 K sıcaklık aralığında, ZnCl₂, K₂CO₃ ve Na₂CO₃ katalizörleri eşliğinde yapılmıştır. Artan sıcaklık ile piroliz ve gaz veriminin arttığı, hidrojen açısından zengin gaz ürüne, %17 ZnCl₂ eşliğinde, 1025 K sıcaklıkta, %70,6 verim ile ulaşıldığı belirlenmiştir.

BÖLÜM 6

AKTİF KARBON

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar; çevre dostu, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahip olan grafit yapısında malzemelerdir (El-Sheikh et al., 2004).

Aktif karbonlar, geniş yüzey alanları, mikropor yapıları, geniş adsorpsiyon etkileri ve kapasiteleri ve yüksek dereceli yüzey reaktiviteleri gibi özelliklerinden dolayı seçkin ve değerli adsorbantlardır.

Aktif karbonlar bileşim olarak % 87-97 oranında karbon içermekte olup, geri kalanı ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot olabilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste kullanılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Küçükgül, 2004). Aktif karbonun yapısı karmaşıktır ve temelde amorf yapıdan oluşmaktadır. Aktif karbondaki grafitik bölüm çoğunlukla 6-7 tabakadan oluşmaktadır ve her bir bölümün ortalama çapı yaklaşık olarak 10 nm'dir. Tabakalar yoğun ve düzenli hegzagonal halkalardan oluşmaktadır ve iki bitişik tabaka 0,335 nm aralık ile ayrılmaktadır. Tabaka üzerindeki iki komşu karbon atomunun mesafesi 0,142 nm'dir. Grafit bölümün boyutu inert atmosfer ve yüksek sıcaklıkta (>1000 °C) grafitizasyon işlemi ile arttırılabilir (Kalpaklı, 2002; Küçükgül, 2004).

Yapısında yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyetli tüm katı hammaddeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan kömür, odun, meyve çekirdeği kabukları, Hindistan cevizi ve fındık kabukları gibi doğal katı hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı çeşitli sentetik hammaddeler de aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır (Cao et al., 2001; Vamvuka et al., 2006).

Yüksek yüzey alanı ve iyi bir gözeneklilik için lignoselülozik maddeler hammadde olarak tercih edilirken, katalitik amaçlı kullanımda kömür, fiber yapıda aktif karbon için polimerik temelli elyaf yapısındaki hammaddeler tercih edilir.

Üstün adsorban özelliklerine sahip aktif karbonlar, çözücü geri alımı, gaz saflaştırılması, hava saflaştırılması, eksoz desülfürizasyonu, deodorizasyon (koku giderimi) ve gaz ayırımı ve geri kazanımında kullanılırlar. Aktif karbonlar aynı zamanda yaygın olarak su arıtımı, çözeltilerin dekolorizasyonu (renk giderimi) ve eriyen maddelerin toplanması ve geri kazanımında sıvı faz adsorbanı olarak kullanılmaktadır.

Piyasadaki ticari aktif karbonlar kullanım alanına bağlı olarak toz, granül ve pellet formlarında üretilirler. Granüler Aktif Karbon (GAC); 0,2-5,0 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküllerden oluşur ve sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Toz Aktif Karbon (PAC); ağırlıklı olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Pellet Aktif Karbon (Pellet AC) ise basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5,0 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Apaydın, 2007).

6.1. Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği, yüzey alanı olup, aktif karbon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Aktif karbon yüzey alanı, BET (Branauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Yüzey alanı ise $400-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. (Küçükgül, 2004).

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbonun gözeneklerinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve civalı porozimetredir. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir.

Aktif karbondaki gözenek boyut aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir. Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği (The International Union of Pure and Applied Chemistry) (IUPAC), adsorbantlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır;

1. Makro gözenekler ($d > 50$ nm)
2. Mezo gözenekler ($2 < d < 50$ nm)
3. Mikro gözenekler ($d < 2$ nm) (Küçükgül, 2004).

Mikro gözenekler aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Mezo gözenekler renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makro gözeneklerin adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makro gözeneklerin asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektedir.

6.2. Kullanım Alanları

Aktif karbon mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile geniş kullanım alanına sahip bir adsorbanttır. Aktif karbon gerek sıvı faz, gerekse gaz faz uygulamalarında endüstriyel boyutta havalandırma proseslerinde, gaz maskelerinde, tıp ve eczacılıkta, katalizör olarak sentez sanayinde, renk, koku, tat ve diğer arzu edilmeyen organik ve inorganik safsızlıkların içme sularından giderilmesinde, sigara endüstrisinde, nükleer santraller, emisyon ortamındaki SO_2 gideriminde, kimyasal ve farmostatik ilaçların saflaştırılmasında, altın ve gümüşün geri kazanılmasında ve elektrik elektronik endüstrisinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Aktif karbonların en yaygın kullanım alanları su arıtımıdır. Sularda renk, koku ve tat gibi istenmeyen özelliklere neden olan organiklerin giderilmesinde iyi sonuç verirler. Aktif karbonların bu denli olumlu yönlerinin yanı sıra su arıtımında aktif karbon filtrelerin de yeterli olmadığı durumlar söz konusudur. Mikropların, sodyum/nitrat içeren bileşiklerin ve sertliğin giderilmesinde aktif karbonlar kullanılamazlar (Ariyadejwanich et al., 2003; Cao et al., 2001; Ioannidou and Zabaniotou 2007; Kalpaklı, 2002).

6.3. Aktif Karbon Üretimi

Karbonca zengin olan organik maddelerin fiziksel veya kimyasal işlemden geçirilerek aktif hale getirilme işlemi aktivasyon olarak bilinir. 1900'lü yılların başından bu yana aktif karbon üretimi benzer yöntemlerle uygulanmaktadır. Bu yöntemler fiziksel aktivasyon (gaz aktivasyonu) ve kimyasal aktivasyon olarak iki ana başlıkta incelenebilir. Bu yöntemler ile geniş yüzey alanına sahip, adsorplama kapasitesi yüksek aktif karbonlar üretmek mümkündür. Aktif karbon üretiminde kullanılan yöntemlerin olumsuz yönleri de vardır. Aktivasyon işlemlerinde kullanılan kimyasalların çoğu çevreye zararlı ve toksiktir. Üretim sonrası kalan kimyasalların saklanması, depolanması veya geri kazanımları önemli bir sorundur. Ayrıca karbonizasyon işlemi sırasında orijinal maddenin yaklaşık % 70'inin uçucu madde olarak açığa çıkar. 2000'li yılların başında dünyada yılda 700.000 ton aktif karbon üretildiği göz önünde tutulursa çoğunluğu CO₂ olmak üzere yaklaşık 500.000 ton uçucunun atmosfere verilmesi de bir başka sorundur. Bir başka dezavantaj ise aktif karbon üretimi sırasında gerekli olan enerjinin büyüklüğüdür (http3; Ioannidou and Zabaniotou 2007; El-Sheikh et al., 2004; Girgis et al., 2002).

6.3.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon hammaddenin 800–1000 °C sıcaklıklarına ısıtılması ve oksitleyici gazlar yardımıyla aktivasyonun gerçekleştirilmesi işlemidir. Yüksek sıcaklıklar söz konusu olduğu için ısı aktivasyonu olarak da adlandırılır. Fiziksel aktivasyona verilen bir başka isim de aktivasyon sırasında ortama oksitleyici gaz gönderildiği için gaz aktivasyonudur. Genellikle fiziksel aktivasyon, piroliz ve aktivasyon olmak üzere iki basamaktan oluşur. Aktive edilecek hammadde öncelikle piroliz işlemine tabi tutulur. Piroliz sırasında uçucu maddenin uzaklaşması ile mikro gözenekler oluşur. İkinci adımda uygulanan aktivasyon işleminde aktifleyici gazlar piroliz işleminde oluşan gözeneklerin içlerine dolarak karbon ile tepkimeye girerler. Bu sırada kalan uçucular da uzaklaşarak geniş yüzey alanına ve mikro ve mezo

gözeneklere sahip aktif karbonu oluştururlar. Aktifleme basamağında en çok kullanılan gazlar karbondioksit, su buharı veya ikisinin karışımıdır. Aktifleme sırasında oluşan endotermik tepkimeler aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Elde edilen aktif karbon sınıflandırılır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısına sahiptirler. Hem sıvı hem de gaz fazdan, molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar (Ioannidou and Zabaniotou 2007; Lua et al., 2006; San-Miguel et al., 2003; Zhang et al., 2004).

6.3.2. Kimyasal aktivasyon

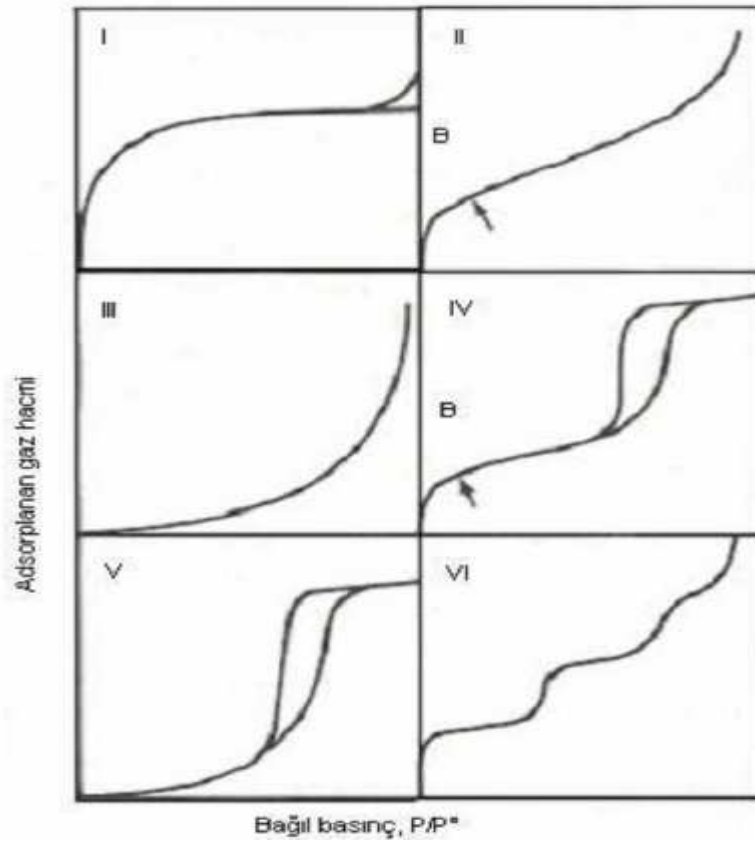
Geniş aktif yüzeyli ve büyük por hacimli bir aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyonda, hammadde öncelikle bir kimyasal ile doyurulur ve ardından 400-700 °C sıcaklıklara kadar ısıtılır. Çinko klorür uzun yıllardan beri bu amaçla kullanılan kimyasalların başında gelir. Yüksek maliyetli olması bir dezavantaj olarak görülse de uygulamalara halen devam edilmektedir. Fosforik asit de en yaygın kullanılan aktifleyici kimyasallardan biridir. Geri kazanımının kolay olması endüstride tercih edilme nedenidir. Bunların yanı sıra diğer asitler, alkali tuzlar ve metal tuzları da kimyasal aktivasyonda kullanılırlar. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal-hammadde oranı, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, yanma yüzdesi gibi faktörler aktif karbon miktarını ve kalitesini etkiler. Kimyasal aktivasyon düşük sıcaklıklarda uygulanması ve iyi ürünler vermesi nedeniyle fiziksel aktivasyondan daha elverişli gibi görünse de kullanılan kimyasalların tamamen geri kazanılamaması, bu nedenle çevreye zararlı olması ve yüksek maliyetli olması gibi etkenler yüzünden ilk sırada tercih edilen yöntem değildir (Baquero et al., 2003; Basso

et al., 2002; Girgis et al., 2002; Jagyoten and Derbyshire, 1998; Martinez et al., 2006; Tseng and Tseng, 2005).

6.3.3. Adsorpsiyon izotermi

Aktif karbonlar esas itibariyle mikrogözenekli olduğundan adsorpsiyon izotermi, mikrogözenekli adsorplayıcılara özgü olan I.Tip izotermi verirler. İzotermin şekli gözenek büyüklüğü dağılımının bir fonksiyonudur (Güzel, 1991).

Literatürde çok değişik katılar üzerine ölçülmüş, kayıtlı on binlerce adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bu izotermilerin büyük bir çoğunluğu fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Gaz fiziksel adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına (1985) göre altı sınıfa ayrılır. Bu sınıflandırma Şekil 6.1' de verilmiştir.



Şekil 6.1. UIPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorpsiyon izotermi.

Sınıflandırmanın ilk beş tipi ilk olarak S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming ve E. Teller tarafından önerilmiştir (1940), bu yüzden bazen BDDT sınıflandırması olarak da bahsedilir. Altıncı tip izoterm çok daha sonraları gözlemlenmiştir.

En karakteristik şekliyle I. Tip izoterm, bağıl basınç eksenine içbükeydir, düşük bağıl basınçlarda keskin bir yükseliş gösterir ve sonra bir düzlüğe ulaşır, yani birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar (n), $p/p^\circ \rightarrow 1$ 'de bir limit değere yaklaşır. I. Tip izoterm mikrogözenekli katıların özelliğidir, çünkü bu tip izoterm “mikrogözenek dolumu” olarak adlandırılan özel bir durumun neticesinde oluşur. Mikrogözeneklerde, adsorban-adsorplanan etkileşimi yüksektir. Eğer bir katı mikrogözenek (genişliği ancak birkaç molekül boyutundan ibaret olan gözenekler) içeriyorsa, gözenek komşu olan duvarlarının potansiyel çekim alanları üst üste biner ve katının bir gaz molekülü ile arasındaki etkileşim enerjisi buna uygun olarak artar. Bu durum da, özellikle düşük bağıl basınç bölgesinde izotermde bir sapma (artan adsorpsiyon doğrultusunda) oluşmasına neden olur. Mikrogözenek yükseliş aralığı daraldıkça adsorpsiyon enerjisi artar ve mikrogözenek dolumunun gerçekleştiği bağıl basınç düşer. İzotermin daha sonra yatay bir düzlüğe ulaşması katının çok katmanlı adsorpsiyon yapmadığını gösterir bu da çok küçük bir dış yüzey alanına sahip olduğunu işaret eder.

II. Tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine içbükey, daha sonra hemen hemen doğrusal ve sonunda bağıl basınç eksenine dışbükeydir. İzotermin böyle bir yol izlemesi, adsorbe olmuş katman kalınlığının artan bağıl basınçla birlikte sürekli arttığını (tek katmanlı adsorpsiyondan çok katmanlı adsorpsiyona geçiş olduğunu) gösterir. Eğer izotermin diz kısmı keskin bir dönüş yapıyorsa (ki böylece B noktası daha belirgin hale gelir), B noktası (sanki-doğrusal orta bölgenin başlangıcı) katının tek molekül katmanıyla tamamen kaplandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun başladığı yer olarak kabul edilir. B noktasının ordinatı, katının birim kütle yüzeyinin tek katmanla tamamen kaplanması için gereken adsorplanan miktarını (tek katman kapasitesi) verir. II. Tip izoterm gözeneksiz veya makrogözenekli katılarla elde edilir, çünkü bu özellikte katılar yüksek bağıl basınçlarda “tek katman-çok katman” adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin verir.

III. Tip izoterm bağıl basınç eksenine dışbükeydir, dolayısıyla bir B noktası yoktur. Bu özellik nadir görülen bir durum olan zayıf adsorban-adsorplanan etkileşimini

işaret eder. Adsorban-adsorplanan etkileşiminin zayıf olması, düşük bağıl basınçta adsorplanan miktarın çok az olmasına neden olur. Adsorplanan gaz molekülleri daha sonra diğer gaz molekülleri ile etkileşime girip onların adsorpsiyonunu kolaylaştırır, yani adsorban-adsorplanan etkileşimine ek olarak adsorplanan-adsorplanan etkileşimi de devreye girer bu da izotermin dışbükey oluşunu açıklar.

Şekil 6.1’de görüldüğü üzere IV. Tip izotermde, yüksek bağıl basınç bölgesinde birbirinden ayrılan sonra tekrar birleşen iki kol mevcuttur, bu şekilde hysteresis loop denilmektedir. Alttaki kol sisteme sürekli gaz verilirken yapılan ölçümleri, üstteki kol ise sistemden sürekli gaz uzaklaştırılırken yapılan ölçümleri temsil etmektedir. Kısacası alttaki kol adsorpsiyon, üstteki kol ise desorpsiyon verilerini göstermektedir. İzotermde hysteresis loop oluşması genellikle mezogözeneklerin “kılcal yoğuşma-buharlaştırma” olayı ile dolması ve boşalmasından kaynaklanır. Herhangi bir bağıl basınçta, gözenekte yoğuşan ve buharlaşan gaz miktarları birbirine eşit olmak zorunda değildir. Bu miktarlar eşit olmadığında hysteresis loop meydana gelir. IV. Tip izotermeler oldukça sık karşılaşılan izotermelerdir ama hysteresis loop’un tam şekli bir sistemden ötekine oldukça farklılık gösterebilir.

V. Tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine dışbükeydir. Bu durum, tıpkı III. tip izotermde olduğu gibi, adsorban-adsorplanan etkileşiminin zayıf olduğunu gösterir. Bu tip izotermde, gözenek dolun ve boşalım mekanizmasından kaynaklanan hysteresis loop da mevcuttur. Bu tip izotermelere çok yaygın olarak rastlandığı söylenemez.

VI. Tip izoterm de çok ender rastlanan izotermelerden biridir. Yüzey şekli tek çeşit olan katıların “katman-katman” adsorpsiyonu sonucunda ortaya çıkar. İzotermdeki basamakların keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır. Ayrıca aktif karbonlara ilişkin azot adsorpsiyon izotermelerinin farklı basınçlarda değerlendirilmesiyle o karbona ilişkin toplam gözenek, mikrogözenek ve mezogözenek hacimlerinin belirlenmesi ve ayrıca mikro ve mezogözenek katkıları gibi değerli bilgiler elde edilebilir (Gündüzoğlu, 2008).

BÖLÜM 7

BİYOKÜTLE KAYNAĞI: ÜZÜM












Üzüm yeryüzünde kültürü yapılan en eski meyve türlerinden birisidir. Tarihçesi M.Ö. 5000 yılına kadar dayanır. Anavatanı Anadolu'yu da içine alan Küçük Asya, Kafkasya'yı da kapsayan bölgedir. Diğer meyvelerle kıyaslandığında en fazla çeşide sahip olan türlerden biri olan üzümün 15.000'nin üzerinde çeşidi bulunduğu tahmin edilmektedir. Anavatanı Anadolu olan çeşitler 1200'ün üzerindedir. Bu çeşitlerden oluşturulmuş Milli Koleksiyon Bağ Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsünde bulunmaktadır. Bunların 50-60 kadarının ekonomik üretimi yapılmaktadır ([http6](#)).

Türkiye, son derece eski ve köklü bir bağcılık kültürüne sahip bir bölge üzerindedir. Üzüm besin değeri yüksek bir meyve olup A, B, B2 ve C vitaminlerini içerir. Üzüm sofralık tüketim dışında kurutmalık, şaraplık, şıralık ve konservelik olarak da tüketilebildiğinden yılın her ayı tüketilebilmektedir. Son yıllarda üzüm yaprağı ayrıca iyi bir ihraç ürünü olarak da gelir getirebilmektedir ([http7](#)). Dünya'daki şarap ve üzüm üretimi ile ilgili tablolar çizelge 7.1. ve 7.2.'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Dünyadaki şarap üretim liderleri ([http7](#)).

Ülke	Tahsis Edilmiş Alan
İspanya	11,750
Fransa	8,640
İtalya	8,270
Türkiye	8,120
ABD	4,150
İran	2,860
Romanya	2,480
Portekiz	2,160
Arjantin	2,080
Avustralya	1,642
Lübnan	1,122

Çizelge 7.2. En çok üzüm üreten 10 ülke-8 Ekim 2009 (http7).

Ülke	Üretim (ton)
 İtalya	8,519,418
 Çin Halk Cumhuriyeti	6,787,081
 ABD	6,384,090
 Fransa	6,044,900
 İspanya	5,995,300
 Türkiye	3,612,781
 İran	3,000,000
 Arjantin	2,900,000
 Şili	2,350,000
 Hindistan	1,667,700
 Dünya	67,221,000

Üzüm kalıntılarının çok sayıdaki bileşenleri vardır ve yüksek enerji miktarına sahiptirler. Bu yüzden; kirlilik problemlerini çözmesi sera gazı emisyonunu azaltması, sülfür oranının düşük olduğu yakıt üretecek olmasından dolayı bunun yenilenebilir enerji kaynağına dönüştürülecek olması çekici gelebilir (Xu et al., 2009).

Türkiye yüksek tarımsal potansiyele sahiptir. Çeşitli tarımsal atıklar mevcuttur. Türkiye'deki önemli biyokütle kaynaklarından biri de yiyecek süreçlerinin atıklarıdır. Türkiye'deki şarap endüstrileri büyük miktarda üzüm küspesi atığı verir. Üzüm çekirdeği insan vücudundaki serbest radikalleri yok etmede antioksidan olarak iyi bir öneme sahiptir ve üzüm çekirdeği yağı Dünya'da kozmetik ve ilaç sanayide kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu amaçlar için kullanılan üzüm çekirdeği ülkemizde yaygın değildir (Özçimen and Meriçboyu, 2008).

Şarap yapımından sonra arda kalan üzüm küspesi farklı maddeler içermekte olup, bu maddelerinde farklı değerlendirme biçimleri mevcuttur.

Şarap atıklarının içerdiği konsantrasyonlar aşağıdaki gibidir;

- Üzüm sapı: ~ 2,5% to 7,5%
- Üzüm küspesi: ~ 15% kuru(ıslak 25-45%)
 - Şeker: ~ (> 150 g/Kg)
 - Phenolics/Pigments: ~ 9 kg/t (kırmızı üzüm cibresi)
 - Tartrate: ~ 50 to 75 kg/t
 - Lif: ~ 30 % to 40 %
- Üzüm çekirdeği: ~ 3 % to 6 %
 - Üzüm çekirdeği yağı: ~ yağlar 12-17% (76% linoleic (omega-6 asidi)
 - Phenolics: ~ 4-6 % ...vb. (http 4).

Üzüm sapsarı üzüm bağıının ana atıklarındandır. Üzüm çöpleri yüksek miktarda lif (lignin ve selüloz) ve yüksek yüzde ile besinsel mineral özellikle nitrojen ve potasyum içerirler. Üzüm çöpünün değerlendirilmesinde birçok farklı teknik kullanılır.

Üzüm sapından elde edilebilen ürünler;

- Yüksek kalitede gübre
- Antioksidan
- Biyolojik olarak lignin uzaklaştırıldıktan sonra hayvan yemidir (http 4).

Şarap, rakı, pekmez, kanyak ve şıra yapımından sonra arta kalan ve küspe denilen kısım, tartarat, alkol, tanen ve içerdiği çekirdek yağı bakımından çok zengin olmakla birlikte henüz değerlendirme olanağı olmayan bir maddedir.

Şarapçı ülkelerde şarap yapılmasından arta kalan küspelerin kıymetlendirilmesi, çok eski zamanlardan beri göz önünde bulundurulmuş ve her ülke kendi koşullarına göre küspelerden yararlanma yolları aramıştır. Şarap üretimi sırasında küspeyi hemen değerlendirme imkânı yoktur. Bu nedenle küspe depo edilerek üretim sonunda işlenir. Ancak bu süre içinde küспенin olduğu gibi saklanması, hemen sirkeleşme tehlikesi arzettiğinden bazı hususlara dikkat edilmesini gerektirmektedir. Bunlar, üzümlerin işlenmeden önce sapsarının ayrıştırılması küспенin mümkün olduğu kadar derin ve sıkı bir yığın haline getirilmesi (yığın yüzeyinin hacme oranının minimum tutulması) gibi hususlardır. İyi ayrıştırılmadığından küspede bırakılmış sapsar yığın içinde hava

boşlukları meydana getirerek, yığının sıkılmasını önler ve dolayısıyla küf mantarları oluşup üreyerek küspedeki bazı önemli maddeleri (tartaratlar vb.) parçalayıp yok edebilir. Küspede hiç sap bırakılmazsa, küf mantarları sadece yığının üst yüzeyinde 15 santimlik derinliğe kadar üremekte, daha altlarda bozulma görülmemektedir.

Şarap artıklarından elde olunması düşünülen ürünler;

- a) Tartaratlar ve tartarik asit
- b) Üzüm çekirdeği yağı
- c) Alkol ve cibre kanyağı
- d) Tanen' dir.

Ayrıca bu işlemlerden arta kalan atığın besin değeri oldukça düşük olmasına rağmen hayvan yemi olarak kullanılabilir. Küspe herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan hayvan yemi olarak taze olmak koşuluyla değerlendirilir. Devamlı küspe işleyen pilot tesislerde yapılan çalışmalarda şeker ve tartarik asitin ekstraksiyonundan sonra sıvı kısmın ayrılmasını izleyen aşamada, tortu kısmı kurutulur ve hasar görmemiş sağlam çekirdekler yağ üretimi için ayrılırlar. Geriye kalan atık hayvan yemi olarak kullanılabilir. Yapılan bir hesaba göre 1 ton küspeden yaklaşık 183 kg hayvan yemi, 153 kg yağ çıkarılacak çekirdek elde edilmektedir (http 4).

Üzüm çekirdeklerinden yağ üretimi 16. yüzyılda ele alınmıştır. Fakat o zamanlardan üzüm çekirdeği yağı genellikle presyonla elde edildiği için yağ verimi de çok düşük olmaktadır. Bu alanda esas gelişme iki dünya savaşı arasında olmuştur. Tropik ülkelerden yağ hammaddesi taşınması güçleştiğinden Avrupa'da üzüm çekirdeklerinden yağ üretimi işi yeniden ve geniş ölçüde ele alınmıştır. Özellikle solvent ekstraksiyonun yaygınlaşması, bu durumu teşvik etmiştir. Üzüm çekirdeği yağı Avrupa' da hem presyon, hem de ekstraksiyon yolu ile elde edilmektedir. Presyonda yağ verimi daha düşüktür. Günümüzde ekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır (http 4).

Bu işlemlerden arta kalan küспенin besin değeri oldukça azdır. Daha ziyade sığırlara olmak üzere, diğer yemlerle karışık olarak günde hayvan başına 6 kg kadar verilebilir. Daha fazlası verilmemelidir, çünkü sancılanmaya, ishale ve hatta yavru atmaya dahi sebep olabilmektedir. Hayvan yemi olarak kullanılacaksa sirkeleşip küflenmemiş ürün olması hususuna dikkat edilmelidir. Bu küspede fazla miktarda humus yapan organik maddelerle azotlu maddeler, fosforik asit ve potasyum bulunduğu

için, küsphenin gübre değeri de vardır. Ahır gübresinden daha yüksek azot ve potasyum ihtiva etmekle beraber daha az bakteri ihtiva ettiğinden güç parçalanması dolayısıyla istifade olunabilirliği daha düşüktür. Bu sebeple en iyisi küsphenin kompostoladıktan sonra kullanmaktır ([http 4](http://4)).

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada üzüm küspesinin pirolizi gerçekleştirilerek, elde edilen katranın biyoyakıt olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Piroliz katı ürünün ise fiziksel aktivasyonu gerçekleştirilerek aktif karbon olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Birinci aşamada, hammaddenin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz, hemiselüloz, ekstraktif madde ve lignin tayinleri yapılmış, Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumu alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş, ısı değeri ve yüzey alanı belirlenmiştir. Hammaddenin elektron mikroskop cihazı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır.

Daha sonra sabit yataklı reaktörde farklı piroliz sıcaklıkları, ısıtma hızları, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında hammaddenin piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piroliz ürünlerinin verimleri belirlenmiş ve denenen koşullar içerisinde katran verimi için en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Deneylerde elde edilen katran ve katı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile incelenmiştir. Bu amaçla katranın elementel analizi yapılmış, ısı değeri belirlenmiş, FTIR ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) spektrumları alınmıştır. Daha sonra katran, sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılarak bu fraksiyonların verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen fraksiyonların FTIR spektrumları çekilmiştir. Katranın biyoyakıt olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla alevlenme noktası, kinematik viskozite ve yoğunluk değerleri belirlenmiştir. Katı ürünün FTIR spektrumu alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş, ısı değeri belirlenmiştir. Ayrıca katı ürünün farklı sıcaklıklarda su buharı ile farklı aktivasyon sürelerinde fiziksel aktivasyonu gerçekleştirilmiş, yüzey alanı, mikrogözenek hacmi, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve parçacık boyut dağılımları çizilmiş, FTIR spektrumları alınmış ve yüzey özellikleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

8.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan üzüm küspesi 2009 yılında Ankara Atatürk Orman Çiftliği Şarap ve Meyve Suyu fabrikasından elde edilmiştir. Fabrika 100 ton kapasite ile çalışmaktadır. Atatürk Orman Çiftliği şarap fabrikasından alınmış olan hammadde, herhangi bir değerlendirme işlemine tabi tutulmayıp, hayvanat bahçesinde hayvanlara yem olarak verilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri kurutulmuş daha sonra öğütülmüş ve elek analizinden geçirilerek farklı parçacık boyutlarına ayrılarak deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır.

8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde, “Retsch SK-100” tipi değirmende öğütülerek Retsch–Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

8.1.2. Nem tayini

Hammaddenin içerdiği nem miktarı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, ASTM D 2016-74 standardına göre belirlenmiştir.

8.1.3. Kül tayini

Hammaddenin içerdiği kül miktarı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, ASTM D 1102-84 standardına göre belirlenmiştir.

8.1.4. Uçucu madde tayini

Hammaddenin içerdiği uçucu madde miktarı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, ASTM E 897-82 standardına göre belirlenmiştir.

8.1.5. Sabit karbon tayini

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

8.1.6. Ham selüloz tayini

Hammaddenin içerdiği ham selüloz miktarı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, TS324 standardına göre belirlenmiştir.

8.1.7. Ekstraktif madde tayini

Hammaddenin içerdiği ekstraktif madde miktarı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, ASTM D 1105-56 standardına göre belirlenmiştir.

8.1.8. Lignin tayini

Hammaddenin içerdiği lignin miktarı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, ASTM 1106-96 standardına göre belirlenmiştir.

8.1.9. Hemiselüloz tayini

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

8.1.10. Elementel analizi

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, ODTÜ Merkez Laboratuvarında LECO, CHNS-932 cihazında yapılmıştır.

8.1.11. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumu

Hammaddenin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla uygulanan FTIR spektrumu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, PERKIN ELMER model Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometer cihazında alınmıştır.

8.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi

Hammaddenin, piroliz katranının ve katı ürünün ısıl değerleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, "GALLENKAMP Auto Adiabatic Bomb Calorimeter" cihazında, ASTM D 240 standardına göre yapılmıştır.

8.3. SEM (taramalı elektron mikroskop) Görüntüsü

Hammaddenin ve piroliz katı ürününün yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Elektron Mikroskop Görüntü Analiz Biriminde bulunan "Jeol, JSM-5600 LV Scanning Electron Microscope" cihazında alınmıştır.

8.4. Hammaddelerin, piroliz katı ürününün ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi

Hammaddenin, piroliz işlemi sonucu elde edilen katı ürünün ve aktif karbonların 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Quantachrome Autosorb 1 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örnekleri analiz edilmeden önce 300 °C sıcaklıkta vakum altında 3 saat süre ile tutularak hazır hale getirilmiştir. Örneklerin yüzey alanları (S_{BET}) BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak 0,001-0,2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır. Mikro gözenek hacimleri (V_{Mikro}) t-plot yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacimleri bağıl basıncın yaklaşık olarak 1'e eşit olduğu noktadan hesaplanmıştır. Gözenek boyut dağılımları ise DFT (Density Functional Theory) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

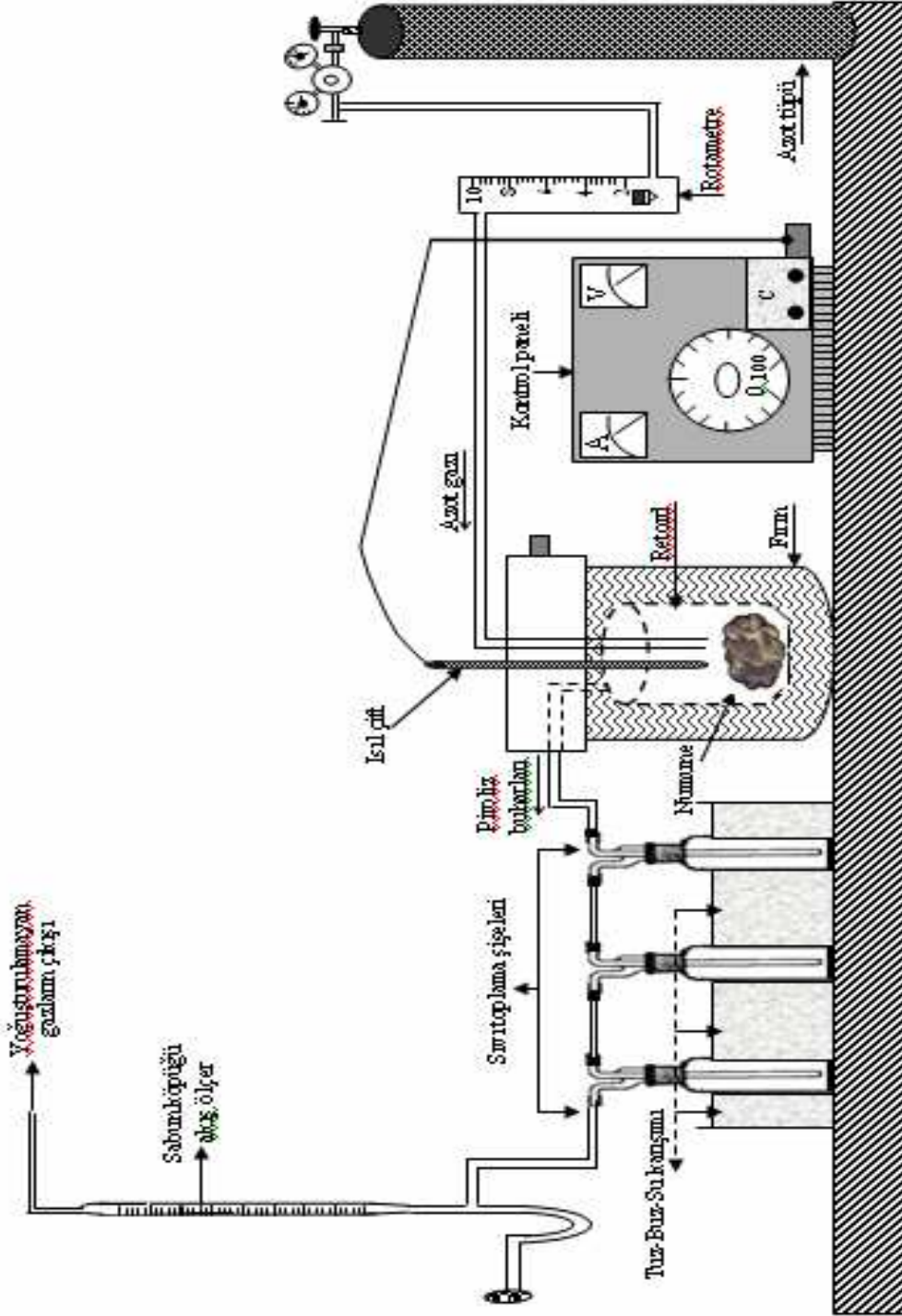
8.5. Hammaddenin Pirolizi

Üzüm küspesinin piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ hacmindeki retort ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Piroliz buharlarını yoğunlaştırmak amacıyla tuz-buz-su karışımı kullanılmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 8.1'de gösterilmiştir.

Piroliz deneyleri için üzüm küspesinden 15 g tartılarak statik retorda konulmuştur. Retort fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle bağlantıları yapıldıktan sonra ayar noktasından çalışmak istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra piroliz sürecinin tamamlanabilmesi için 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 alınır, sulu faz dekantasyon yöntemi ile katrandan ayrılarak miktarı belirlenir. Katran içerisindeki suyu

tamamen uzaklaştırmak amacıyla sodyum sülfattan (Na_2SO_4) süzöldükten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden ayrılarak verimi hesaplanmıştır. Retortta kalan katı ürünün (char) verimi tartılarak, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkleğinden bulunmuştur.



Şekil 8.1. Piroлиз deney düzenegi.

Tüm verim hesaplamaları kuru-külsüz temel (kkt) üzerinden aşağıda gösterildiği gibi yapılmıştır.

Organik madde miktarı (OMM);

$$OMM = \left[MM - \left(\frac{KY + NY}{100} \right) \times MM \right] \quad (8.1)$$

Sulu faz ürün verimi;

$$\% \text{ SULU FAZ} = \left[\frac{SM - \left(\frac{MM \times NY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (8.2)$$

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

$$\% \text{ KATI} = \left[\frac{KM - \left(\frac{MM \times KY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (8.3)$$

Katran verimi;

$$\% \text{ KATRAN} = \left(\frac{LM}{OMM} \right) \times 100 \quad (8.4)$$

Gaz verimi;

$$\% \text{ GAZ} = [100 - (\% \text{ SULU FAZ} + \% \text{ KATI} + \% \text{ KATRAN})] \quad (8.5)$$

Piroliz dönüşümü;

$$\% \text{ DÖNÜŞÜM} = 100 - \% \text{ KATI} \quad (8.6)$$

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.(Angın, 2005).

Üzüm küspesinin piroliz deneyleri farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 0,600-0,850 mm parçacık boyutundaki üzüm küspesi kullanılmıştır. Deneyler öncelikle 10 °C/dk ve 50 °C/dk olmak üzere iki ayrı ısıtma hızında; 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilerek, ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığının katran verimine etkileri incelenmiştir. En yüksek katran veriminin elde edildiği 550 °C piroliz sıcaklığında piroliz gerçekleştirilmiş, bu sıcaklıkta 10 °C/dk, 30 °C/dk ve 50 °C/dk ısıtma hızlarında piroliz ürün verimleri incelenmiştir.

Parçacık boyutunun piroliz ürün verimine etkisini araştırmak amacıyla 0,425-0,600 mm, 0,600-0,850 mm ve 0,850-1,00 mm parçacık boyutlarındaki hammaddenin 10 °C/dk ve 550 °C'de piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş, bu koşullardaki piroliz ürün verimleri incelenmiştir.

Daha sonra deneylerden, katran verimi açısından en uygun olarak belirlenen 550 °C piroliz sıcaklığı, 0,600-0,850 mm parçacık boyutu ve 50 °C/dk ısıtma hızında, sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisini belirlemek amacıyla 50, 100, 150 ve 200 cm³/dk azot akış hızlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tüm piroliz deneyleri sonunda, Bölüm 9'da açıklandığı şekilde piroliz dönüşümü, katı, sıvı (katran+sulu faz) ve gaz ürün verimleri hesaplanmıştır.

8.6. Piroliz Katranlarının İncelenmesi

Sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri sonunda elde edilen katranlarının karakterizasyonu amacıyla, kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, elementel analizi yapılmış ve çeşitli yakıt özellikleri belirlenmiştir.

8.6.1. Katranın elementel analizi

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla ODTÜ Merkez Laboratuvarında LECO, CHNS-932 cihazında elementel analizi gerçekleştirilmiştir.

8.6.2. Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) Spektrumları

Katranın yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları, ODTÜ Merkez Laboratuvarında “BRUKER-Avance-300 NMR” cihazında alınmıştır.

8.6.3. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektrumları

Katranın yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, PERKIN ELMER model Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometer cihazında alınmıştır.

8.6.4. Sütun kromatografisinde fraksiyonlanma işlemi

Piroliz sıvı ürününün 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 edilmiştir. Kromatografi için, 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm içi

çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, sıvı üründen yaklaşık 1 g tartılmış ve 100 ml *n*-pentanda 24 saat bekletilmiştir. Pentanda çözünmeyen kısım (asfaltenler) tartılarak verimi hesaplanmıştır. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurularak, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uçurulan kısım karıştırılarak çözünen kısım silikajel üzerine alınmıştır. Bu karışım önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş ve bu amaçla 200 ml *n*-pentan, 150'şer ml toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son da polar bileşikler alınmıştır.

8.6.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonların FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonların FTIR spektrumları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, PERKIN ELMER model Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometer cihazında cihazında alınmıştır.

8.6.5. Alevlenme noktası tayini

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

8.6.6. Yoğunluk tayini

Piroliz katranının yoğunluk değeri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, piknometre ile belirlenmiştir.

8.6.7. Kinematik viskozite tayini

Piroliz katranının kinematik viskozite değeri, Eskişehir Şeker Fabrikası Laboratuvarında, “Saybolt Viskozite” cihazında belirlenmiştir.

8.7. Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin çeşitli amaçlar için kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir.

8.7.1. Elementel analizi

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin elementel analiz işlemi ODTÜ Merkez Laboratuvarında, “LECO CHNS 932” cihazında yapılmıştır.

8.7.2. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektrumları

Piroliz sonucu elde edilen katı ürünün FTIR spektrumları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, PERKIN ELMER model Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometer cihazında alınmıştır.

8.7.3. Elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünün yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla alınan SEM görüntüleri, Osmangazi Üniversitesi Elektron Mikroskobu Laboratuvarında, “JEOL-JSM-5600LV Scanning Electron Microscope” cihazında alınmıştır.

8.8. Aktif Karbonun İncelenmesi

Aktif karbonların kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla yüzey alanları hesaplanmış ve FTIR spektrumları alınmıştır.

8.8.1. Aktif karbonun yüzey alanının belirlenmesi

Aktif karbonların 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Quantachrome Autosorb 1 cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

8.8.2. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektrumları

Aktif karbonun FTIR spektrumları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, PERKIN ELMER model Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometer cihazında alınmıştır

BÖLÜM 9

DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütle örneği olan üzüm küspesinin nem, kül, uçucu madde, içeriğini belirlemek için kısa analizleri, C, H, N ve O içeriklerini belirlemek amacıyla elementel analizi, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarlarını belirlemek amacıyla komponent analizi ve ısı değeri tayini yapılarak hammadde tanıtılmıştır. Ayrıca FTIR Spektrumu ile fonksiyonel grupları, SEM görüntüleri ve BET yüzey alanları ile numunenin yüzey özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Hammaddenin özellikleri belirlendikten sonra, farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar çizelgeler ve şekiller halinde verilmiştir. Elde edilen sıvı ve katı ürünün elementel analizi ve molar gösterimleri ile ısı değerleri çizelgeler halinde verilmiştir. Katı ürün, sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları ve sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumları şekiller halinde verilmiştir. Sıvı ürünün fiziksel özellikleri ise çizelge olarak verilmiştir. Ayrıca katı ürünün SEM görüntüsü ile aktif karbonun yüzey alanı, mikrogözenek hacmi, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı ve FTIR spektrumu verilmiştir.

9.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Üzüm küspesi üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ekstraktif madde, ham selüloz, hemiselüloz, lignin, ısı değeri ve yüzey alan sonuçları Çizelge 9.1’de, elementel analiz sonuçları Çizelge 9.2’de, FTIR spektrumu ise Şekil 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Üzüm küspesinin analiz ve ısıl değer sonuçları (kt)*

Analiz	Miktar (Ağırlıkça %)	Analiz	Miktar (Ağırlıkça %)
Nem	6,2	Ekstraktif Madde	26,01
Uçucu Madde	68,42	Ham Selüloz	28,64
Sabit Karbon	20,68	Lignin	41,98
Kül	4,7	Hemiselüloz**	3,31
Isıl Değer (MJ/kg)	22,16		
Yüzey alanı (m ² /g)	2,06		

*kuru temel, **farktan

Üzüm küspesi için ekstraktif madde, ham selüloz ve lignin değerleri incelendiğinde lignin içeriğinin ağırlıklı olduğu görülmektedir. Üzüm küspesinin kısa analiz ve ısıl değer sonuçları literatürde üzüm ile ilgili yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında birbirine yakın olduğu görülmektedir (Özçimen and Ersoy-Meriçboyu, 2008; Xu et al., 2009).

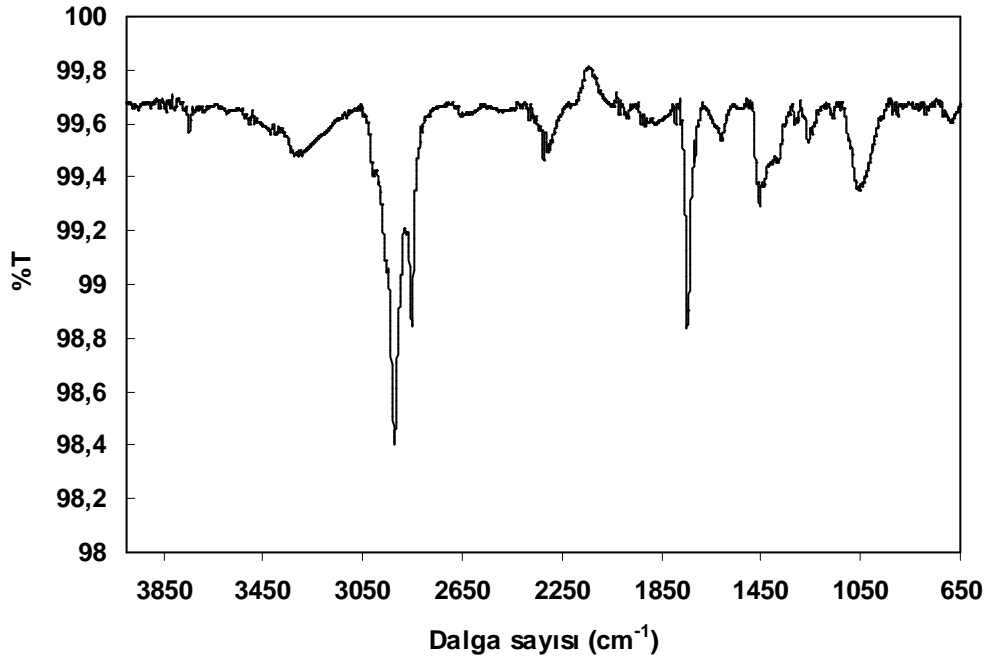
Çizelge 9.2. Üzüm küspesinin elementel analiz sonuçları

Bileşen	% Ağırlık
C	46,59
H	6,25
N	1,67
O*	45,49
H/C Mol Oranı	1,61
Molar Gösterim	CH _{1,61} O _{0,73} N _{0,03}

*farktan

Üzüm küspesinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin %46,59 karbon, %6,25 hidrojen, %1,67 azot ve %45,49 gibi yüksek oksijen içeriğine

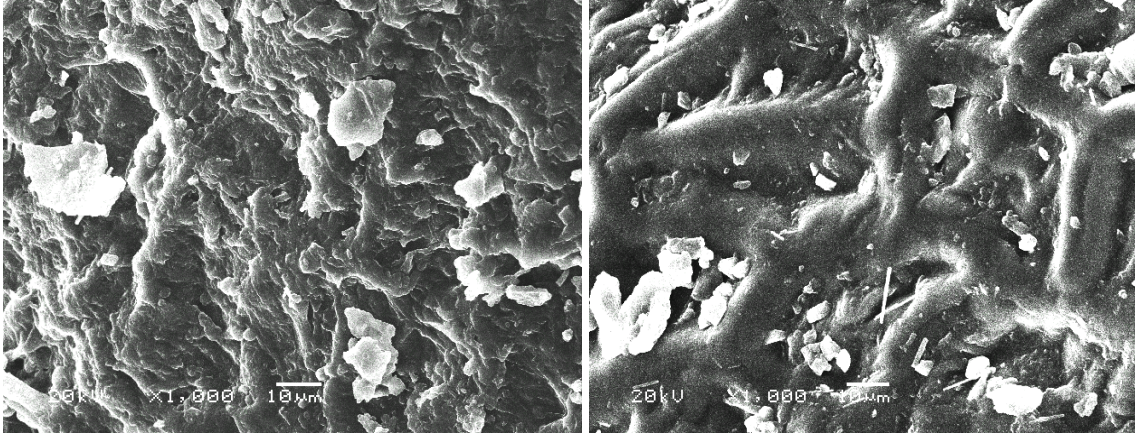
sahip olduğu görülmüştür. Bu değerler literatürde üzüm küspesi ile yapılan diğer çalışmalar ile uyum göstermektedir (Xu et al., 2009; Di Blasi et al., 1999).



Şekil 9.1. Hammaddenin FTIR spektrumu

Üzüm küspesi için elde edilen FTIR spektrumu incelendiğinde, 3200-3400 cm^{-1} de görülen -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını, 2980-2930 cm^{-1} arasında gözlenen çift bant alifatik $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ nin varlığını ifade etmekte olup, bu piklerin şiddetli oluşu yapının alifatik karakterde olduğunu göstermektedir. 1700-1770 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki piklerin karbonil gruplarının (C=O) varlığını kanıtladığı söylenebilir. 1377-1456 cm^{-1} noktasındaki pikler alifatik C-H eğilmesinden kaynaklanmaktadır.

Spektrumdaki 1060 cm^{-1} civarında görülen C-O titreşimleri ligninin varlığını desteklemektedir (Apaydın, 2007).



Şekil 9.2. Hammaddenin SEM görüntüleri

Şekil 9.2’de görülen üzüm küspesinin farklı yerlerinden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıda olduğu görülmektedir. Yüzey alanının oldukça düşük ($2,06 \text{ m}^2/\text{g}$) olması bu morfolojiyi desteklemektedir.

9.2. Piroliz Sonuçları

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

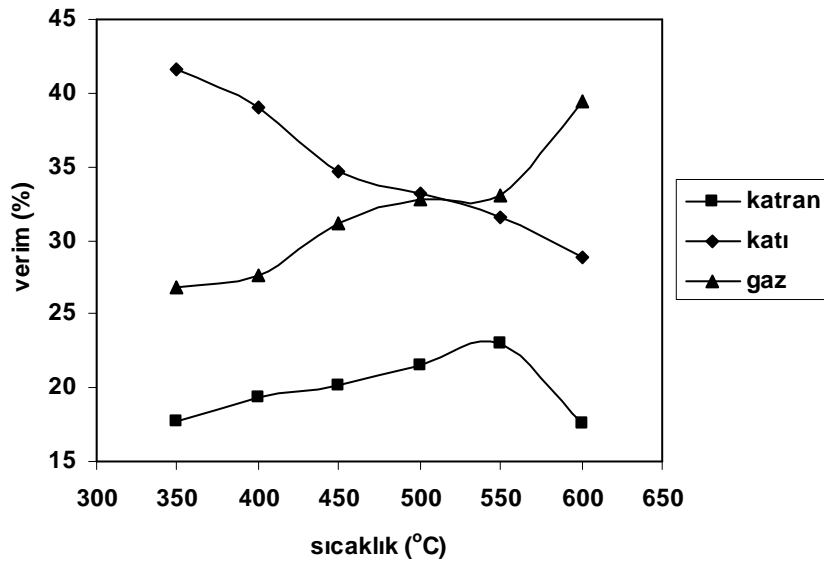
9.2.1. Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla 0,600-0,850 mm parçacık boyutundaki üzüm küspesi örneğine 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C piroliz sıcaklıklarında, 10 °C/dk ve 50 °C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Ayrıca en yüksek katran veriminin elde edildiği 550 °C piroliz sıcaklığında ve 30 °C/dk ısıtma hızında da piroliz deneyleri yapılmıştır. Piroliz ürün verimlerine ait hesaplamaların tümü kuru külsüz temel üzerinden yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Çizelge

9.3, 9.4 ve 9.5’de; bunların grafik olarak gösterimleri ise Şekil 9.3, 9.4, 9.5 ve 9.6’da verilmiştir.

Çizelge 9.3. Üzüm küspesinin 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.

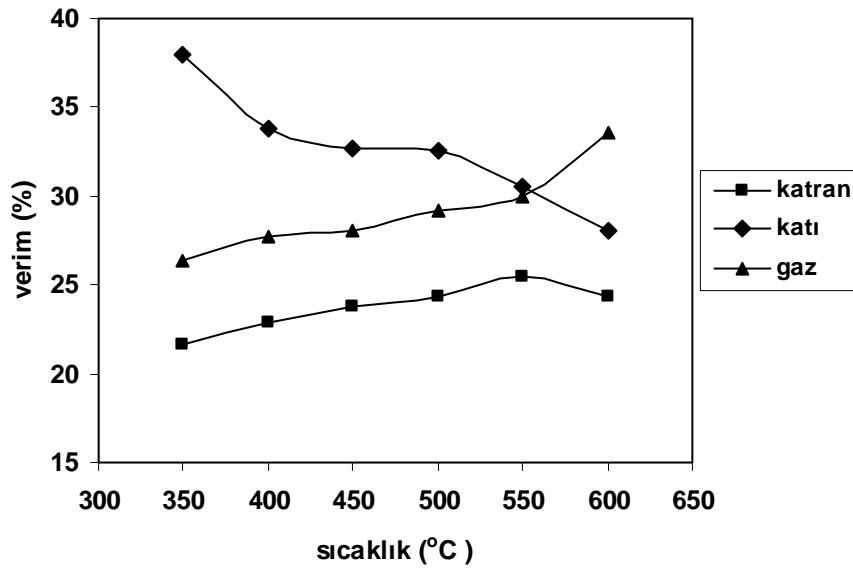
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
350	58,44	17,65	13,99	31,64	41,56	26,79
400	60,99	19,37	13,99	33,36	39,01	27,63
450	65,32	20,12	13,99	34,11	34,68	31,21
500	66,82	21,54	12,49	34,03	33,18	32,79
550	68,47	22,97	12,49	35,46	31,53	33,01
600	71,16	17,73	12,49	30,22	28,84	40,94



Şekil 9.3. Üzüm küspesinin 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri

Çizelge 9.4. Üzüm küspesinin 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.

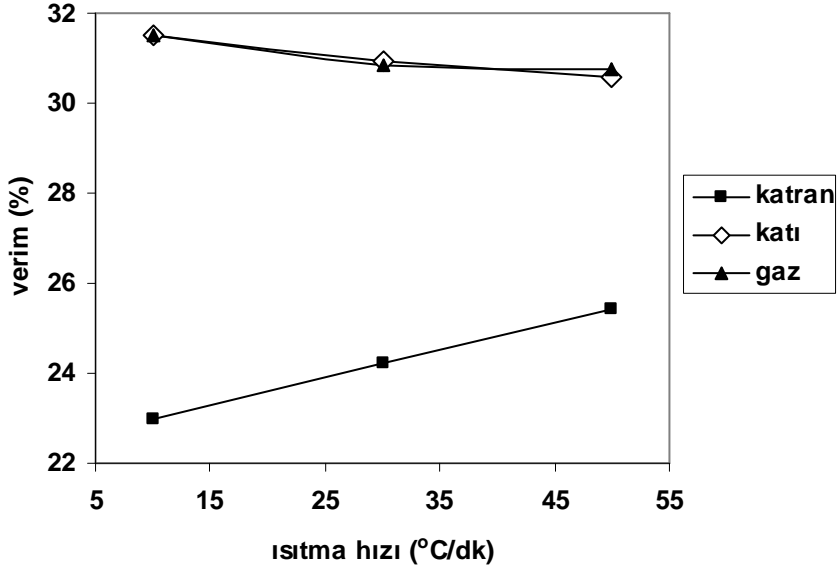
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Kıatı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
350	62,03	21,62	13,99	35,61	37,97	26,42
400	66,15	22,89	15,48	38,37	33,85	27,78
450	67,35	23,79	15,48	39,27	32,65	28,08
500	68,47	24,31	13,99	38,30	32,53	29,17
550	69,44	25,43	13,99	39,42	30,56	30,02
600	71,98	24,39	13,99	38,38	28,02	33,60



Şekil 9.4. Üzüm küspesinin 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri.

Çizelge 9.5. Üzüm küspesinin 550 °C de farklı ısıtma hızlarında piroliz deney sonuçları

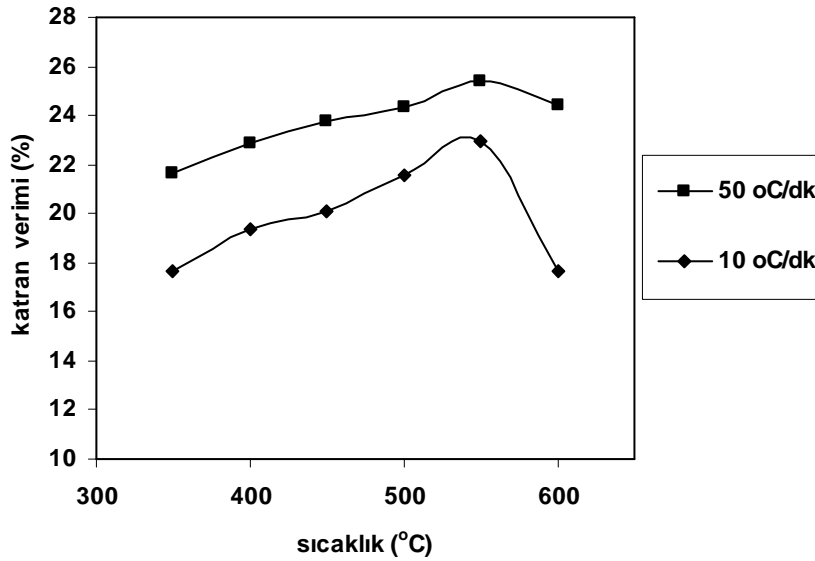
Isıtma hızı °C/dk	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
10	68,47	22,97	13,99	36,96	31,53	31,51
30	69,07	24,24	13,99	38,23	30,93	30,84
50	69,44	25,43	13,24	38,67	30,56	30,77

**Şekil 9.5.** Üzüm küspesinin 550 °C de farklı ısıtma hızlarında piroliz ürün verimleri

Üzüm küspesi ile 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan piroliz deneyleri, katran verimi açısından değerlendirildiğinde; Şekil 9.3'den de görüldüğü gibi 350 °C piroliz sıcaklığında %17,65 değerine sahipken, 550 °C'de %22,97 ile en yüksek değerine ulaşmış, bu sıcaklıktan sonra azalarak 600 °C'de %17,73 değerine düşmüştür. 350 °C'de katı ürün verimi %41,56 iken 600 °C'de katı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş ve %28,84 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün verimleri ise artış göstererek 350 °C'de %26,79 değerini gösterirken, 600 °C'de %40,94 değerine yükselmiştir.

Üzüm küspesi ile 50 °C/dk ısıtma hızında yapılan piroliz deneylerinde katran verimlerinin, 10 °C/dk ısıtma hızındaki değerlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. 350°C'deki katran verimi %21,62 iken, 550 °C'de verim %25,43'e çıkmıştır. Bu ısıtma hızında en düşük sıcaklıktaki verim, neredeyse 10 °C/dk ısıtma hızındaki maksimum verime eşittir. Bu da bize ısıtma hızının katran verimini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Şekil 9.4 incelendiğinde 550 °C'de maksimum verime ulaşıldığı daha sonra katran veriminin azalarak 600 °C'de %24,39'a düştüğü görülmüştür. Katı ürün verimi sıcaklığın artmasıyla yine azalma göstermiştir. Gaz ürün verimi ise sıcaklıkla artarak 350 °C'de %26,42 ve 600 °C'de %33,60 değerine ulaşmıştır.

Her iki ısıtma hızında da maksimum verimin elde edildiği sıcaklık 550 °C'dir. Çizelge 9.5'de görüldüğü gibi 550 °C'de, farklı üç ısıtma hızı karşılaştırılmıştır. Burada 10, 30 ve 50 °C/dk ısıtma hızlarında ve 550 °C'de gerçekleştirilen piroliz deneylerine göre, katran verimi 50 °C/dk'da %25,43 ile maksimum değerine ulaşmıştır.



Şekil 9.6. Farklı piroliz sıcaklıklarında ısıtma hızlarının (10 °C/dk, 50 °C/dk) katran verimine etkisi

Şekil 9.6'da da görüldüğü gibi ısıtma hızının artışı ile katran veriminde az da olsa bir artış gözlenmiştir. Her iki ısıtma hızında da en yüksek katran verimine 550 °C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Yapılan deneylere göre katran açısından en yüksek

katran verimi, 50 °C/dk ısıtma hızında ve 550 °C piroliz sıcaklığında %25,43 olarak elde edilmiştir.

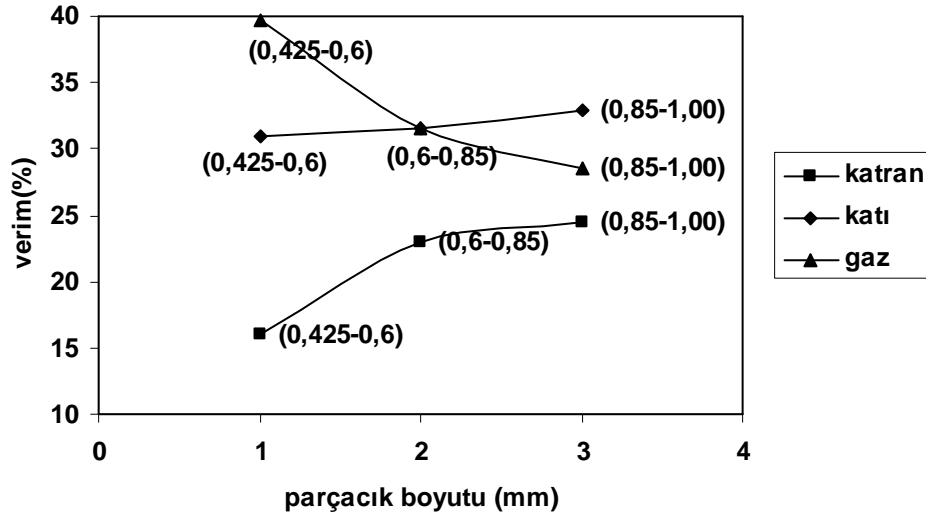
Sonuçlar piroliz ürün verimleri açısından değerlendirildiğinde, katı ürün verimindeki azalma ve gaz ürün verimindeki artışın, piroliz sıcaklığının artmasıyla hammaddenin birincil bozunmasına katı ürünün ikincil bozunmasına bağlı olabileceği söylenebilir. Bunlara bağlı olarak piroliz dönüşümü de artan piroliz sıcaklıklarıyla bir artış göstermiştir. Katran veriminin belirli bir sıcaklığa kadar artması ve daha sonra düşmesi ise piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz buharlarının ikincil tepkimelere parçalanmasına bağlanabilir (Angın, 2005).

9.2.2. Farklı parçacık boyutlarının piroliz ürün verimine etkisi

Bu bölümde farklı parçacık boyutlarının piroliz ürün verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla üç farklı parçacık boyutunun 550 °C sıcaklık ve 10 °C/dk ısıtma hızında deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları çizelge 9.6' da verilmektedir.

Çizelge 9.6. Farklı parçacık boyutlarının 550 °C ve 10 °C/dk'daki piroliz deney sonuçları

Parçacık boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
0,425-0,6	68,99	16,08	13,24	29,32	31,01	39,67
0,6-0,85	68,47	22,97	13,99	36,96	31,53	31,51
0,85-1,00	67,05	24,54	13,99	38,53	32,95	28,52



Şekil 9.7. Farklı parçacık boyutlarının 550 °C ve 10 °C/dk'daki piroliz ürün verimleri

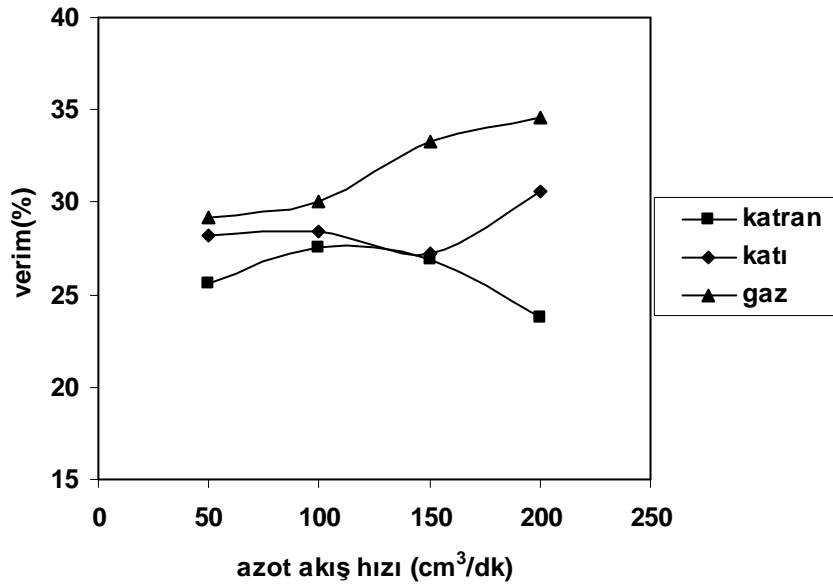
Şekil 9.7'den de görüldüğü gibi hammaddenin parçacık boyutu arttıkça katran veriminde yaklaşık %8 artış görülmüştür. Piroliz dönüşümü parçacık boyutunun artmasıyla azalmaktadır. Bu da katı ürün veriminin artmasıyla açıklanabilir. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimleri üzerine az da olsa bir etkisi olduğu söylenebilir.

9.2.3. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Sürükleyici gaz (N_2) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini araştırmak amacıyla; denenen ısıtma hızları ve sıcaklıklar arasında üzüm küspesi için en yüksek katran veriminin elde edildiği 550 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı ve farklı sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyutunda en yüksek verim 0,85-1,00 mm boyut aralığında elde edilmesine rağmen numune yetersizliğinden dolayı bundan sonraki deneylere 0,60-0,85 mm parçacık boyutunda devam edilmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Çizelge 9.7'de; grafik olarak gösterimi ise Şekil 9.8'de verilmiştir.

Çizelge 9.7. Üzüm küspesinin farklı azot akış hızlarında piroliz deney sonuçları (50 °C/dk 550°C)

Azot akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Kıatı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
50	71,31	25,58	16,98	42,56	28,69	28,75
100	71,76	27,60	13,99	41,59	28,24	30,17
150	72,73	26,93	12,49	39,42	27,27	33,31
200	73,04	23,79	12,49	36,28	26,96	36,76



Şekil 9.8. Üzüm küspesinin farklı azot akış hızlarında piroliz ürün verimleri

Deneyler sırasında sürükleyici gaz kullanılarak ikincil reaksiyonların oluşumunun engellenmesi ile kıatı ürün gözeneklerinin açık kalmasını sağlamak ve sıvı ürün verimini artırmak amaçlanmaktadır.

Çizelge 9.7'den de görüldüğü gibi farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan piroliz çalışmaları sonucunda, piroliz dönüşüm verimleri yaklaşık olarak %71-73 aralığında gerçekleşmiştir. Sonuçlar katran verimi açısından irdelendiğinde ise, 100

cm³/dk azot akış hızında %27,60 ile maksimum değerine ulaşmıştır. Azot akış hızları 150 ve 200 cm³/dk olduğunda ise 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, 100 cm³/dk azot akış hızının üzerindeki sürükleyici gaz akış hızlarında yeterli olamaması nedeniyle, uçucu bileşenlerin yoğunlaştırulmadan sistemi terk ettiği düşünülmektedir. Su+buz karışımı yerine aseton+kuru buz karışımı kullanılarak yeterli soğutma sağlanıp daha yüksek katran verimleri elde edilebilir (Şimşek, 2006).

Sonuç olarak, üzüm küspesinin pirolizinde katran verimi göz önüne alındığında; 550 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk azot akış hızının denenen piroliz koşulları içerisinde en uygun piroliz koşullarını sağladığı görülmüştür.

9.3. Piroliz Katranlarının İncelenmesi

Bu kısımda, 550 °C piroliz sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızı, 0,600-0,850 mm parçacık boyutu ve 100 cm³/dk azot akış hızında yani en uygun şartlarda elde edilen katran spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile incelenerek yapıları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Ayrıca elde edilen katranın bazı yakıt özellikleri de belirlenerek petrol türevi sıvı yakıtlar ile karşılaştırılması yapılmıştır.

9.3.1. Elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Piroliz deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen katranın elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 9.8'de verilmiştir.

Çizelge 9.8. Piroliz katranının elementel analiz ve ısıl değer sonucu

Bileşen(%)	Katran
C	71,72
H	8,69
N	2,69
O*	16,9
H/C	1,45
Molar Gösterim	CH _{1,45} O _{0,18} N _{0,03}
Isıl Değer (MJ/kg)	32,95

*farktan

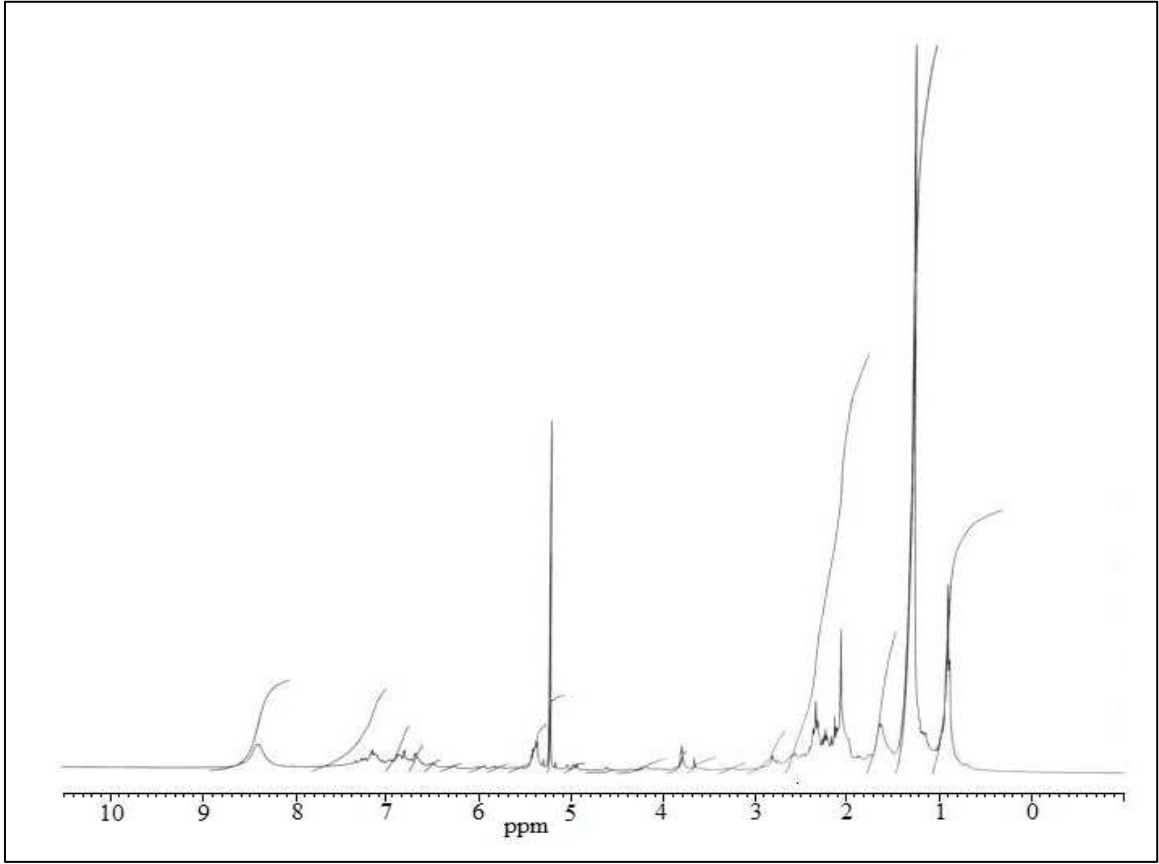
Hammaddenin ısıl değeri ile elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri karşılaştırıldığında ısıl değerde %48,69 bir artış olduğu saptanmıştır. Elde edilen katranın ısıl değeri 32,95 MJ/kg olup, benzin (47 MJ/kg), dizel yakıt (43 MJ/kg) ve petrol (42 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında ısıl değerinin bir miktar daha düşük olduğu; kömür (32-37 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında ise oldukça yakın değerlere sahip oldukları söylenebilir (Şensöz et al., 2000). Katranın C içeriği %71,72 olup, hammaddenin C içeriğinden (%46,59) oldukça yüksektir. Elde edilen sıvının karbonlu bileşiklerce zengin olduğu görülmüştür. Hammadde ve katranın H değerleri %6-9, N değerleri %1-3 arasında değişmekte olup birbirine yakındır. Katranın O içeriğinin ise %16,9 değerinde olduğu ve hammaddeye (%45,49) göre büyük oranda bu değer azaldığı görülmüştür. Sıvı ürünlerin oksijen içeriklerinin yüksek olması, iyileştirme yapılmadan doğrudan kullanılmalarına engel olmaktadır. Katranın H/C oranı ise 1,45 değerinde olup, bu değer ham petrol verilerine (1,5-1,9) oldukça yakın bir değer olduğu söylenebilir (Whitehurst et al., 1980).

9.3.2. Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) Spektrumları

Piroliz deneyleri sonucunda optimum koşulda elde edilen katranın ¹H-NMR spektrumları Şekil 9.9'da, spektrumdaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 9.9 da verilmiştir.

Çizelge 9.9. Katran için $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin % değerleri.

Hidrojen Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Katran
Aromatikler	6,0-9,0	12,82
Fenolik ve olefinik yapı	4,0-6,0	8,15
Halka birleştiren metilen (Ar-CH ₂ -Ar)	3,0-4,0	2,43
Aromatik halkaya α konumunda bağlı alkil grupları (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2,0-3,0	22,23
Aromatik halkaya (naftanik) bağlı CH ₂ ve CH	1,5-2,0	6,84
Aromatik halkaya β konumunda bağlı alkil grupları (CH ₃ , CH ₂ , CH)	1,0-1,5	34,88
Aromatik halkaya γ konumunda bağlı CH ₃ ya da parafinik CH ₃	0,5-1,0	12,65

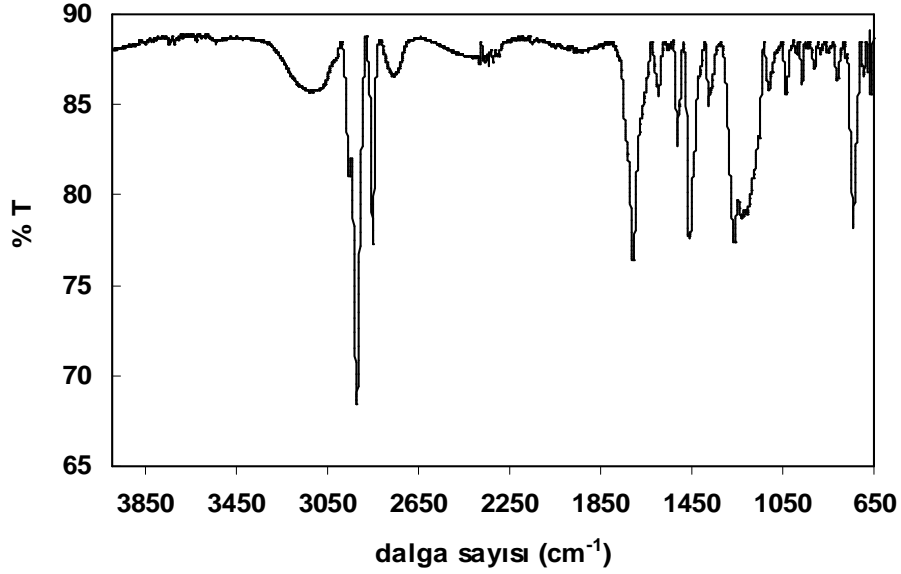


Şekil 9.9. Optimum koşulda elde edilen katranın $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Piroliz katranının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, katran numunesi için 1,0-1,5 ppm ve 2,0-3,0 ppm aralıklarında gözlenen piklerin yüksek değerde olduğu ve bunların aromatik halkaya sırasıyla β ve α konumunda bağlı alkil gruplarını temsil ettiğini söyleyebiliriz. Ayrıca 6,0-9,0 ppm aralığında gözlenen pikler de aromatikliği göstermektedir.

9.3.3. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumları

Piroliz deneyleri sonucunda optimum koşulda elde edilen katranın FTIR spektrumları Şekil 9.10'da verilmiştir.



Şekil 9.10. Katran için FTIR spektrumu.

Elde edilen katranın FTIR spektrumu incelendiğinde, 3200-3400 cm^{-1} 'de O-H gerilim titreşimleri gözlenmiş olup, bu bantın alkollerini temsil ettiği söylenebilir. 2850-2950 cm^{-1} aralığında, alifatik CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, bu banttaki titreşimlerin alkenleri temsil ettiği söylenebilir. 1700-1750 cm^{-1} aralığında gözlenen C=O gerilme titreşimi, konjüge olmamış ve karbonil yanında elektronegatif atomları bulunmayan keton ve aldehit gibi oksijenli bileşiklerin varlığını kanıtlamaktadır. Bu titreşim aynı zamanda yapının alifatik ve aromatik yapıda olduğunun da bir göstergesidir (Erdik, 1993). 1450-1550 cm^{-1} aralığı aromatik halkalarda meydana gelen C=C gerilme titreşimlerini, 1350-1450 cm^{-1} aralığı ise alkan gruplarını belirleyen C-H eğilme titreşimini göstermektedir. 1380 cm^{-1} dolaylarında görülen bant ise metil gruplarının belirlenmesinde oldukça önemli olduğu söylenebilir (Serrano et al., 1996). 1300-900 cm^{-1} arasındaki pikler ise alkol ve fenollerden dolayıdır.

Ayrıca literatür verilerine bakıldığında, biyokütlenin pirolizi ile elde edilen katranın yapısında tek halkalı ve alkillenmiş aromatik bileşikler ile polisiklik ve alkillenmiş polisiklik aromatik bileşiklerin bulunduğu da görülmüştür (Serrano et al., 1996; Angın, 2005).

9.3.4. Sütun kromatografisi sonuçları

En uygun piroliz koşullarında (550 °C, 50°C/dk, 100 cm³/dk) yapılan deneyler sonucunda elde edilen katrana sütun kromatografisi uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdeleri belirlenmiştir. Katranın sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 9.10'da verilmiştir.

Çizelge 9.10. Katranın sütun kromatografisi sonuçları

n-Pentanda Çözünenler (%)	Asfaltenler (%)	Verim (Ağırlıkça %)		
		n-Pentan Eluatu	Toluen Eluatu	Metanol Eluatu
76,74	23,26	27,27	40,91	31,82

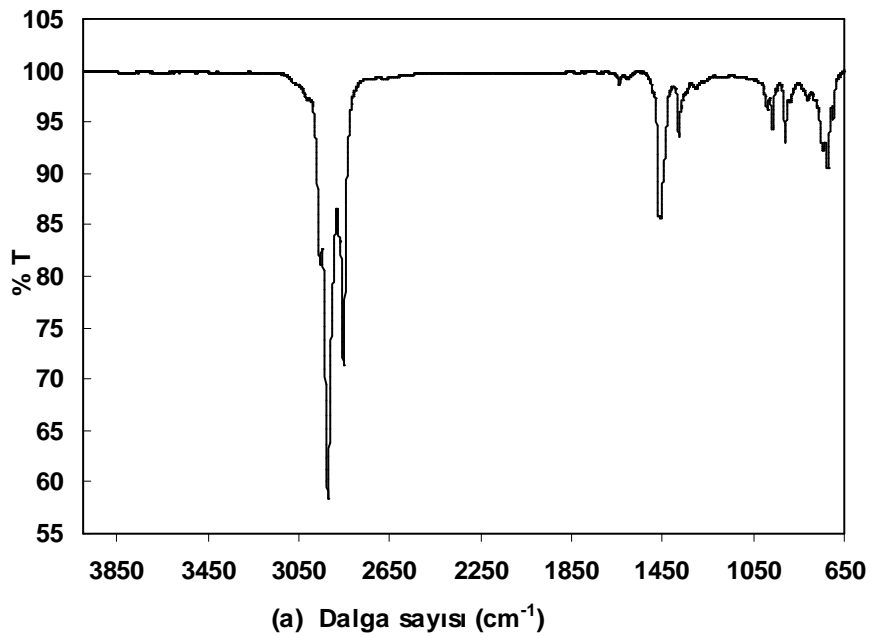
Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında, deneylerden elde edilen sıvı ürünün %76,74'ünün *n*-pentanda çözüldüğü, geri kalanının asfalten olduğu, *n*-pentanda çözünenlerin %27,27'sinin alifatik, %40,91'inin aromatik ve %31,82'sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır.

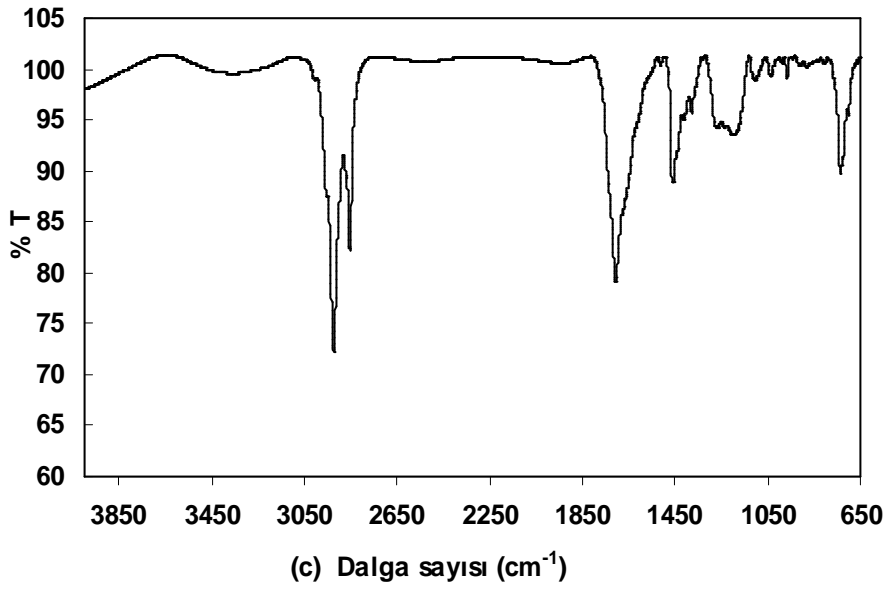
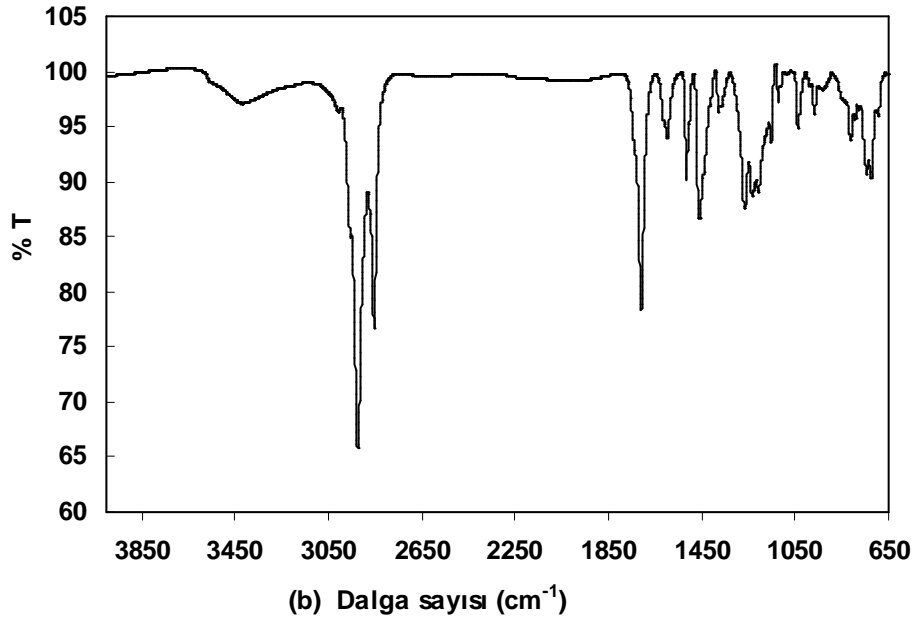
Farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen katran örneklerinin sütun kromatografisi sonuçları karşılaştırıldığında, aspir tohumu pres küspesinin optimum koşullardaki piroliz katranında *n*-pentanda çözünenler %37,50 değerini almıştır. Optimum koşullardaki *n*-pentan eluatının değeri %11,12 olarak bulunmuştur. Alifatik yapıyı temsil eden *n*-pentan alt fraksiyonlarının piroliz sıcaklığına bağlı olarak belirgin bir değişim göstermediği, buna karşılık genel olarak ısıtma hızının artmasıyla alifatik yapıda az da olsa bir artış olduğu gözlenmiştir. Toluen alt fraksiyonunun değeri %22,22 olarak bulunmuştur. Metanol alt fraksiyonları ise ortalama %66,66 olarak elde edilmiştir (Angın, 2005). Pirinanın hızlı piroliziyle elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçlarına göre sıvı ürünün % 56'sının *n*-pentanda çözüldüğü, geri kalanının asfalten olduğu, *n*-pentanda çözünenlerin % 36'sının alifatik, % 28'inin aromatik ve % 36'sının polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır (Uzun, 2005). Üzüm küspesi piroliz katranının değerlerinde *n*-pentanda çözünme yüzdesinin aspir tohumuna göre daha fazla olduğu görülmüştür. Üzüm küspesi katranında aromatiklik

daha fazla iken, aspir tohumu pres küspesi katranı polar bileşiklerden oluşmaktadır. Aynı şekilde prina katranına göre üzüm katranı daha fazla aromatiktir.

9.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Bu bölümde en uygun piroliz koşullarında elde edilen katranın sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları verilmiştir. Buna göre *n*-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları Şekil 9.11(a)'da; toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları Şekil 9.11(b)'de ve metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları ise Şekil 9.11(c)'de verilmiştir.





Şekil 9.11. Katranın (a)pentan, (b)toluen, (c)metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları.

Şekil 9.10 (a)'da n-pentan alt fraksiyonları için FTIR spektrumu incelendiğinde 2850-2950 cm^{-1} aralığında görülen şiddetli pikler alifatikliği doğrulamaktadır. 1456 cm^{-1} dalga boyu altı gerilmelerde alifatiklikle birlikte aromatikliği göstermektedir. Şekil 9.10 (b)'de toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu incelendiğinde 2850-2950 cm^{-1} aralığındaki pikler pentanla aynı özelliği taşımaktadır. Fakat pentanda 1450 cm^{-1} dalga boyundan sonra başlayan pikler, toluende 1700 cm^{-1} dalga boyundan itibaren başlamaktadır. Bu da bize C=O gerilmelerinin varlığını göstermektedir. Şekil 9.10 (c)'de metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu incelendiğinde ise buradaki piklerin gerilmelerinin toluendeki gerilmelerle benzer olduğu görülmektedir.

9.3.5. Piroliz katranın yakıt özellikleri

Üzüm küspesi ile gerçekleştirilen piroliz deneylerinin; 550 °C piroliz sıcaklığı 0,600-0,850 mm parçacık boyut aralığı ve 50 °C/dk ısıtma hızı koşulunda elde edilen katranın yakıt özellikleri belirlenerek sonuçlar Çizelge 9.11'de verilmiştir.

Çizelge 9.11. Piroliz katranının yakıt özellikleri.

Özellik	
Alevlenme noktası (°C)	61
Yoğunluk 18 °C (kg/m^3)	992
Kinematik viskozite 50 °C (cSt)	23

Çizelge 9.11'de görüldüğü gibi üzüm küspesi piroliz katranının yoğunluğu 992 kg/m^3 olarak belirlenmiştir. Literatürde piroliz katranları için belirlenen değerler (993-1224 kg/m^3) ile karşılaştırıldığında bu değer uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Bridgwater, 2003; Özçimen and Karaosmanoğlu, 2004; Islam et al., 2005). Ayrıca petrol türevi sıvı yakıtlarla (No:2 dizel yakıt için; 817 kg/m^3 , fuel oil için; 998 kg/m^3) karşılaştırıldığında bu değer yine uyum içinde olduğu görülmektedir (Ulusoy et al., 2004; Özçimen and Karaosmanoğlu, 2004). Yakıtın yoğunluğu arttıkça ağır fraksiyon içeriği artmakta dolayısıyla yakıt, araçlarda bulunan filtrelerden tam olarak

geçememekte ve yakıtın motora pompalanması sırasında bazı problemler oluşmaktadır (Angın, 2005).

Yakıt ve püskürtme sistemlerinde yakıt için önemli parametrelerden birisi de viskozitedir. Yapılan çalışmada elde edilen katranın 50 °C'deki kinematik viskozitesi 23 cSt olarak belirlenmiştir. Viskozitenin düşük olması püskürtme ile oluşan yakıt demeti içindeki yakıt damlacık çaplarını küçülterek yanmayı iyileştirir. Bu değer, biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen farklı biyokütle örneklerine ait katranların viskozite değerleri (7,66 cSt; 14,33 cSt; 38 cSt) ile karşılaştırıldığında yine uyum içinde olduğu görülmektedir (Demiral, 2004; Özçimen and Karaosmanoğlu, 2004).

Yakıt özelliklerinden bir diğeri olan alevlenme noktası, yangın emniyeti ve depolama koşullarının belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Üzüm küspesi katranı için alevlenme noktası 61 °C olarak belirlenmiştir. Bu değer diğer biyokütle örneklerinin piroliz katranları için elde edilen alevlenme noktası değerleri ile (62 °C; 63 °C; 77 °C) uyumlu olduğu görülmüştür (Demiral, 2004; Özçimen and Karaosmanoğlu, 2004). Belirlenen bu değer dizel yakıt (53 °C) ve petrol (65 °C) için verilen değerler ile karşılaştırıldığında da yine oldukça uygun olduğu ve bu nedenle alevlenme noktası açısından, yakıtın depolama bakımından bir sorun yaratmayacağı söylenebilir (Angın, 2005).

9.4. Piroliz Katı Ürünlerinin İncelenmesi

Bu bölümde, 550 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı, 0,600-0,850 mm parçacık boyutu ve 100 cm³/dk azot akış hızında elde edilen katı ürünün elementel analizi yapılmış, ısı değeri belirlenmiştir. Ayrıca katı ürünün FTIR spektrumu alınmış, SEM görüntüsü çekilmiş ve yüzey alanı belirlenmiştir.

9.4.1. Katı ürünün elementel analiz sonuçları

En uygun koşullarda elde edilen piroliz katı ürününün elementel analiz, ısı değeri ve yüzey alan sonuçları Çizelge 9.12'de verilmiştir.

Çizelge 9.12. Piroliz katı ürününün elementel analiz, ısı değer ve yüzey alan sonuçları

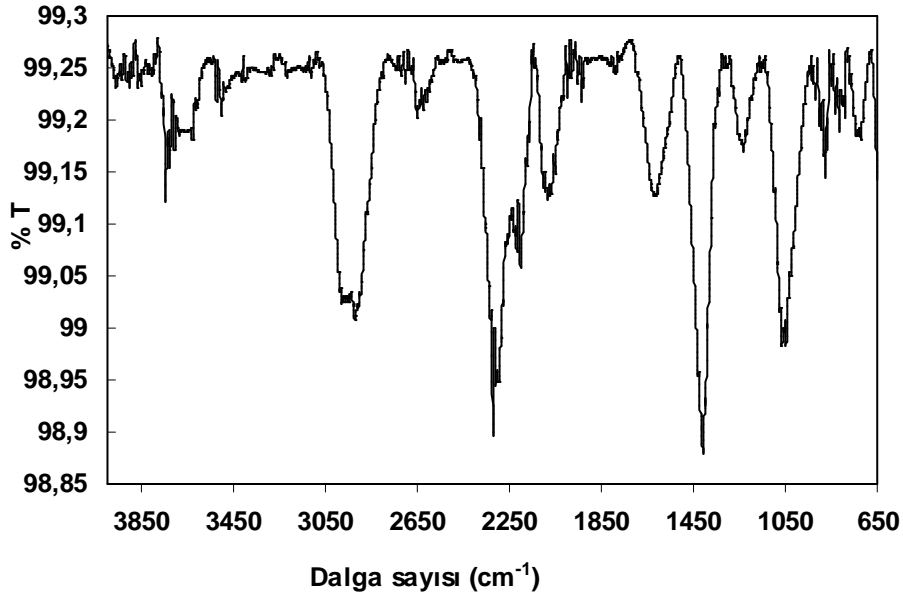
Bileşen	Katı ürün (% ağırlıkça)
C	72,09
H	3,05
N	1,40
O*	23,46
H/C	0,51
Molar Gösterim	CH _{0,51} O _{0,25} N _{0,02}
Isıl Değer (MJ/kg)	28,40
Yüzey alanı (m ² /g)	45,72

*Farktan

Katı ürünün elementel analiz sonucu incelendiğinde; C içeriğinin %72,9, H içeriğinin %3,05, N içeriğinin %1,40, oksijen içeriğinin ise %23,46 olduğu görülmüştür. Literatür verileri incelendiğinde, bu değerlerin farklı biyokütle örnekleri için elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca, H/C oranlarının (0,36-0,68) ve ısı değerlerinin de (30-32 MJ/kg) literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu söylenebilir (Şensöz et al., 1997; Karaosmanoğlu and Tetik, 1999; Demirbaş and Arın, 2004). Üzüm atığından biyochar elde edilen bir çalışmada ısı değer 26,73 Mj/kg olup elde edilen değerle birbirine yakın oldukları görülmüştür (Özçimen and Meriçboyu, 2008) .

9.4.2. Katı ürünün Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumları

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünün FTIR spektrumu Şekil 9.12'de verilmiştir.

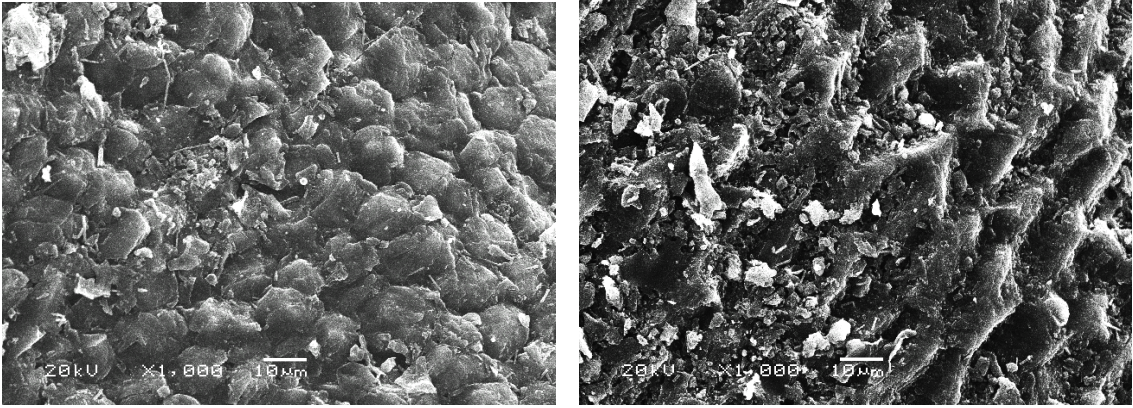


Şekil 9.12. Katı ürün için FTIR spektrumu

Piroliz deneyleri sonucu elde edilen katı ürünün FTIR spektrumu incelendiğinde 3600 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pikler O-H gerilmelerini göstermektedir. $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu civarındaki pikler alifatik C-H gerilmelerinin, alifatik CH_3 ve CH_2 nin varlığını göstermektedir. $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki gerilmeler alifatiklik ve karbonilliğin arasında bir değer olup her ikisini de ifade ettiği söylenebilir. 1600 cm^{-1} dalga boyundaki pik aromatikliği, 1400 cm^{-1} ve civarındaki dalga boylarında bulunan pikler alifatik C-H eğilmesinin varlığını göstermektedir.

9.4.3. Katı ürünün elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

$550\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığı, $50\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ve $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında elde edilen katı ürün farklı kısımlarından taramalı elektron mikroskobu ile çekimleri yapılmıştır. Optimum koşullarda elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.13'de verilmektedir.



Şekil 9.13. Katı ürünün SEM görüntüleri.

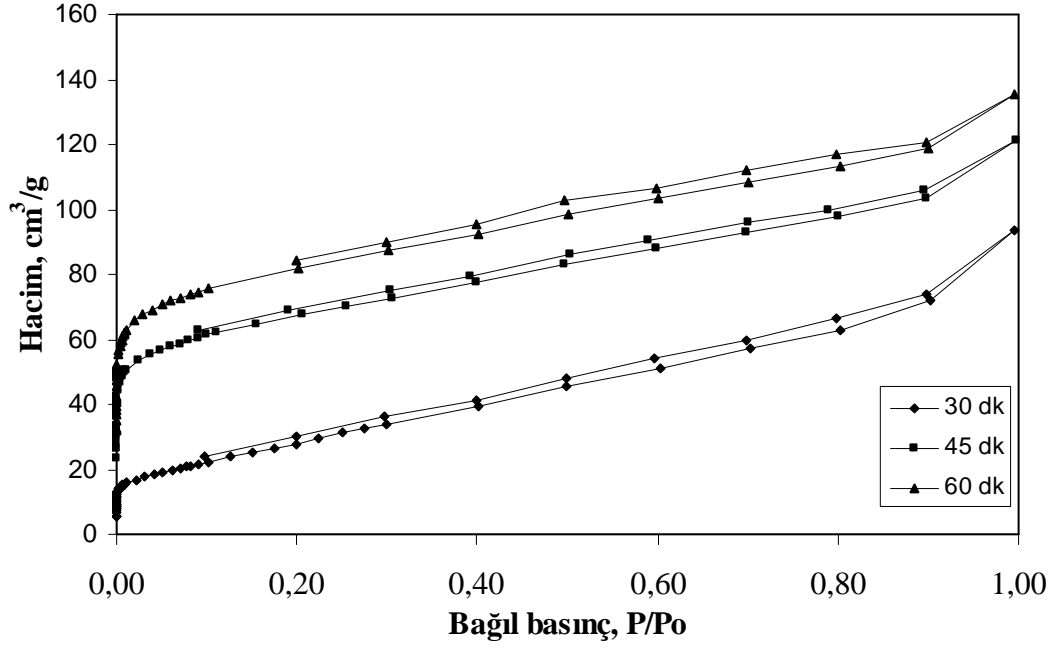
Katı ürünün SEM görüntüleri hammaddeyle karşılaştırılacak olursa, katı ürünün hammaddeye göre daha girintili çıkıntılı ve daha homojen olduğu söylenebilir.

9.5. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünün fiziksel aktivasyonu

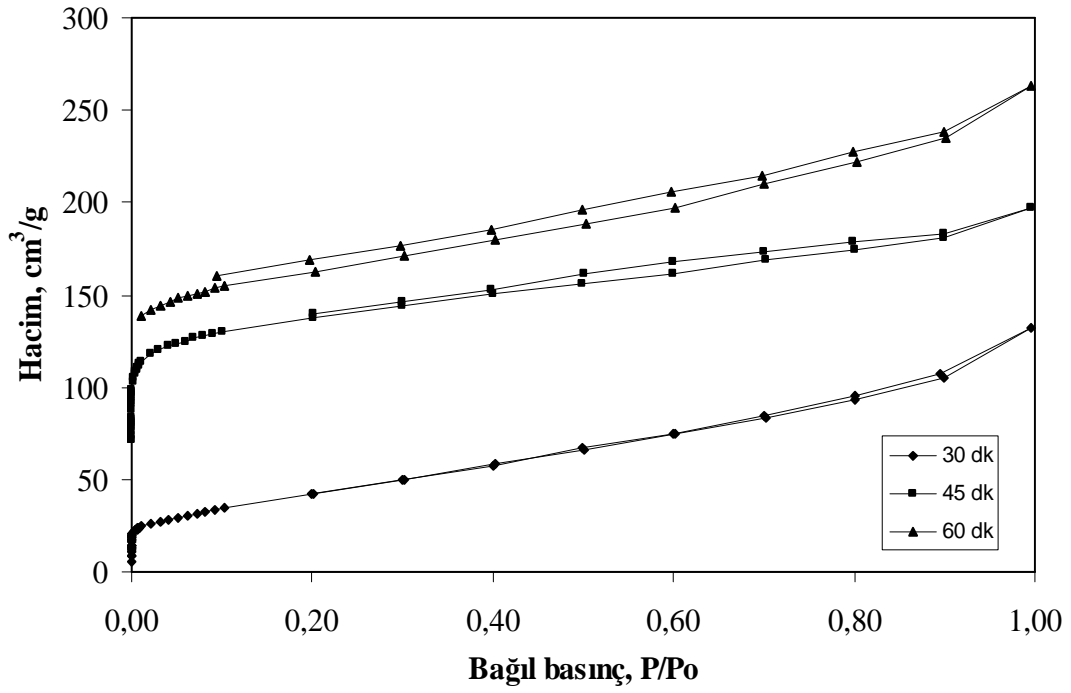
Bu bölümde üzüm küspesinin su buharı ile fiziksel aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

9.5.1. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

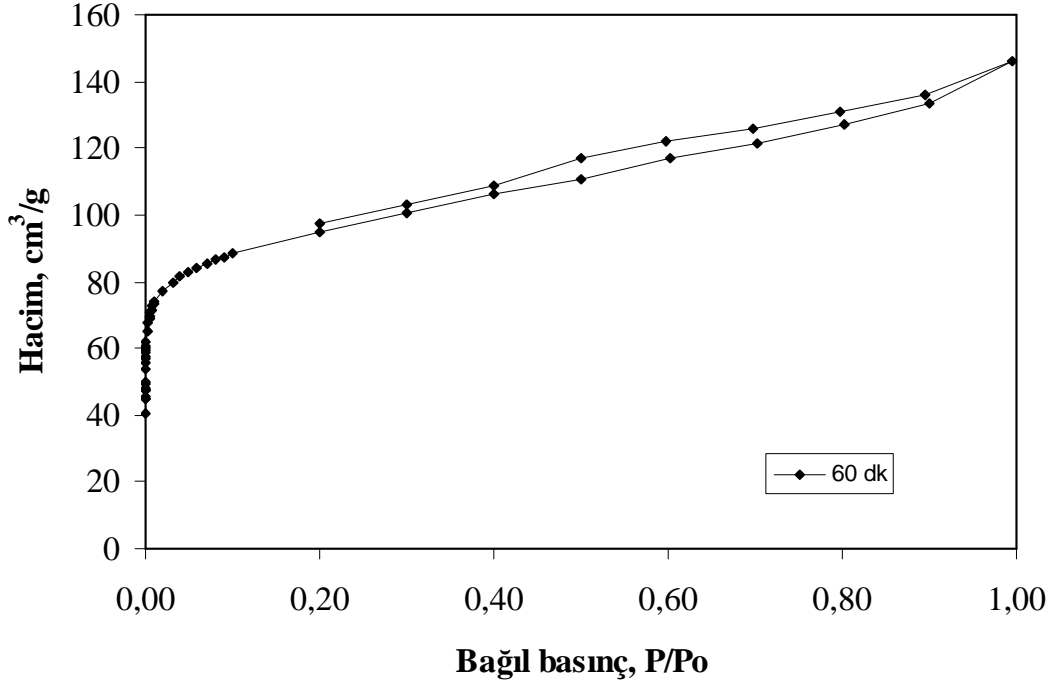
Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi şekil 9.14, 9.15, 9.16' da verilmiştir.



Şekil 9.14. 800 °C'de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



Şekil 9.15. 850 °C'de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



Şekil 9.16. 900 °C'de elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Bir adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliği bir adsorpsiyon izotermi ile anlaşılabilir. Belirli bir bağlı basınç aralığında bir yüzey üzerinde adsorplanan madde miktarının ölçülmesi ile adsorpsiyon izotermi oluşturulur. Şekil 6.1'de adsorpsiyon izotermi çeşitleri verilmiştir.

Fiziksel aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, izotermi Tip I ve II ye uyduğu görülmektedir. Tip I tür izoterm genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olan katılar tarafından gösterilmektedir. Mikrogözeneklerde, adsorban-adsorplanan etkileşimi yüksektir. Eğer bir katı mikrogözenek (genişliği ancak birkaç molekül boyutundan ibaret olan gözenekler) içeriyorsa, gözenek komşu olan duvarlarının potansiyel çekim alanları üst üste biner ve katının bir gaz molekülü ile arasındaki etkileşim enerjisi buna uygun olarak artar. Bu durum da, özellikle düşük bağlı basınç bölgesinde izotermde bir sapma (artan adsorpsiyon doğrultusunda) oluşmasına neden olur. Mikrogözenek yükseliş aralığı daraldıkça adsorpsiyon enerjisi artar ve mikrogözenek dolununun gerçekleştiği bağlı basınç düşer.

İzotermde 0,1 bağıl basıncına kadar mikrogözeneklerin hemen hemen hepsi dolmuş olur ve eğer katı mezogözenek içermiyorsa izotermin bundan sonrası yatay bir düzlük şeklinde devam eder. Ama tüm izotermelerde, $P/P_0=0,1$ 'den sonra izotermin yukarı doğru pozitif bir eğimle devam ettiği görülmektedir. Bu durum katının bir miktar mezogözenek içerdiğini gösterir. Daha yüksek basınçlarda izotermelerde pozitif eğim devam etmektedir.

Bazı izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları belirli bir bağıl basınç bölgesinde birbirlerinden farklı yollar izleyebilir. Bu tür farklılıklara histeresis adı verilmektedir. Belirli durumlarda histeresisleri adsorbanın morfolojisi ile ilişkilendirmek mümkündür.

9.5.2. Fiziksel özellikler

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam hacim (V_{toplam}), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri Çizelge 9.13'te verilmiştir.

Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde aktivasyon sıcaklığının ve aktivasyon süresinin etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (800, 850, 900 °C) ve sürelerde (30, 45, 60 dk) aktivasyon yapılmıştır.

Çizelge 9.13. Aktif karbonların fiziksel özellikleri

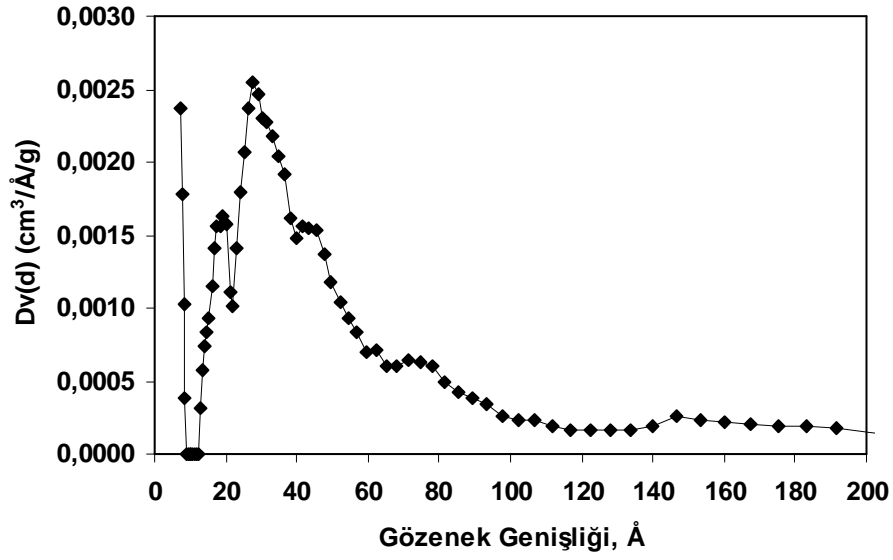
Aktivasyon Sıcaklığı(°C)	Süre (dk)	S_{BET} (m^2/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	D_p Å
800	30	87	0,09761	0,03034	45,07
800	45	243	0,1603	0,09184	26,44
800	60	300	0,1838	0,1222	24,56
850	30	143	0,1446	0,02342	40,34
850	45	511	0,2809	0,1827	21,98
850	60	612	0,3637	0,1843	23,75
900	60	350	0,05924	0,01347	60,55

Çizelgeden de görüldüğü gibi aktif karbonların BET yüzey alanları aktivasyon süresi ve aktivasyon sıcaklığı ile artmaktadır. En düşük yüzey alanı 30 dakika aktivasyon süresi ve 800 °C aktivasyon sıcaklığında 87 m²/g olarak ölçülürken, en yüksek yüzey alanı ise 850 °C sıcaklık ve 60 dakika aktivasyon süresinde 612 m²/g olarak ölçülmüştür. Sıcaklık ve aktivasyon süresi arttıkça katı ürünün su buharı ile tepkime oranının arttığı gözlemlenen ağırlık kayıpları ile belirlenmiştir. Karbonun tepkimeye girmesi sonucunda katı yüzeydeki gözeneklilik artmış ve BET yüzey alanlarının arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte 900 °C sıcaklık ve 60 dakika aktivasyon süresinde üretilen aktif karbonun yüzey alanının (350 m²/g), 850 °C sıcaklık ve 60 dakika aktivasyon süresinde elde edilen aktif karbonun yüzey alanından (612 m²/g) daha düşük olduğu görülmektedir. 900 °C aktivasyon sıcaklığında yanma karbon partiküllerinin dış kısmının aşınmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da gözeneklilik bozularak yüzey alanının azaldığı görülmektedir.

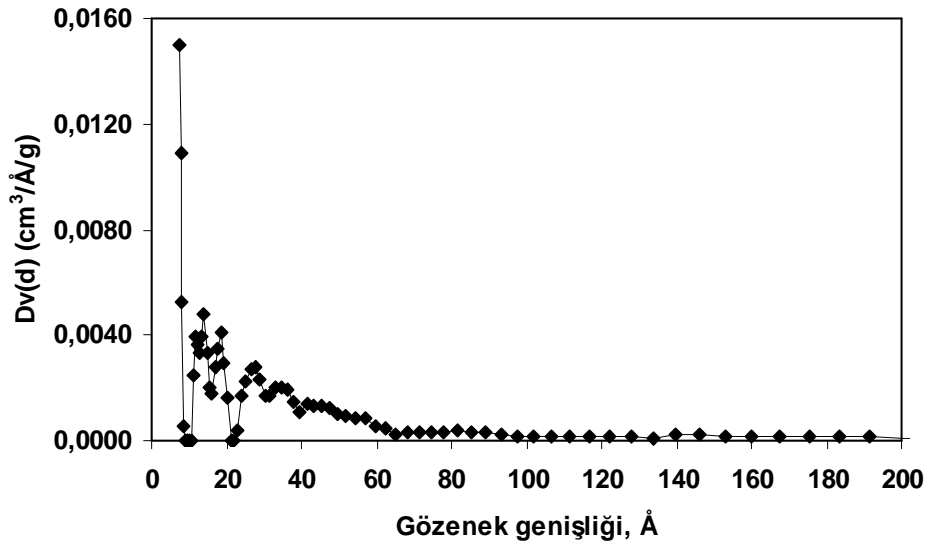
Yüzey alanıyla orantılı olan diğer bir parametre ise gözenek hacimleridir. Mikro ve toplam gözenek hacimleri genellikle aktivasyon süresi ve sıcaklığı ile artmaktadır. Yüzey alanında olduğu gibi 900 °C ve 60 dk aktivasyon koşullarında elde edilen aktif karbonun yüzey aşınmasından dolayı gözenek hacimlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bu aşınma neticesinde mevcut gözenekler genişlemekte veya yok olmaktadır.

9.5.3. Gözenek boyut dağılımı

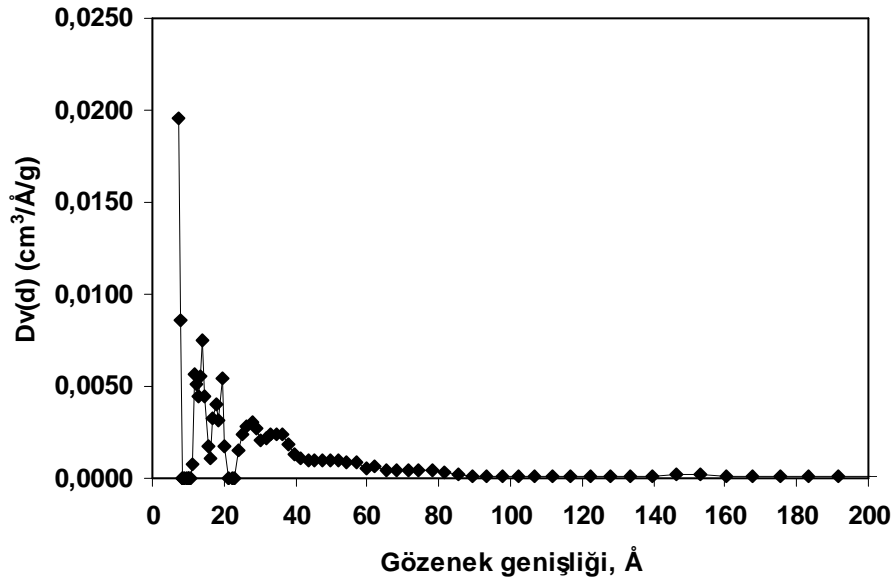
Su buharı kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 9.17-23'te verilmiştir.



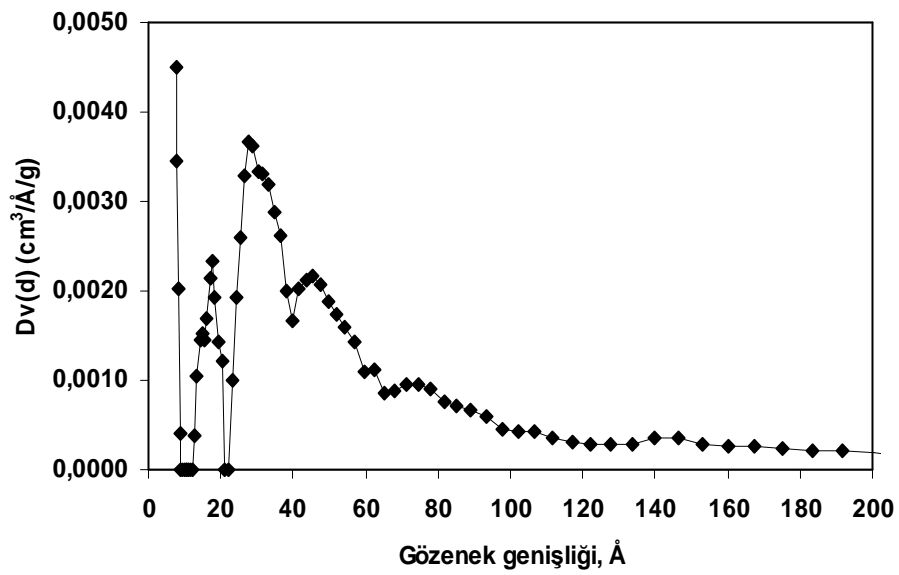
Şekil 9.17. 800 °C, 30 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı



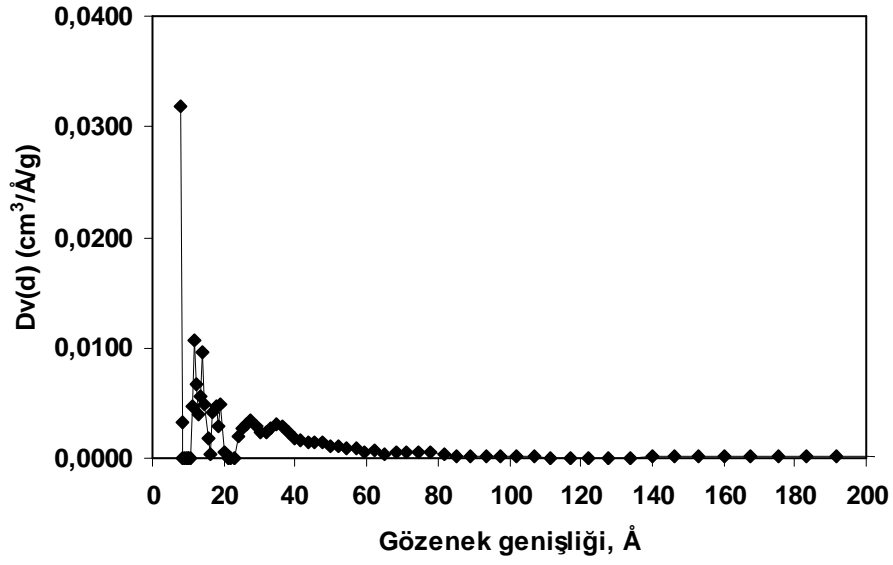
Şekil 9.18. 800 °C, 45 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı



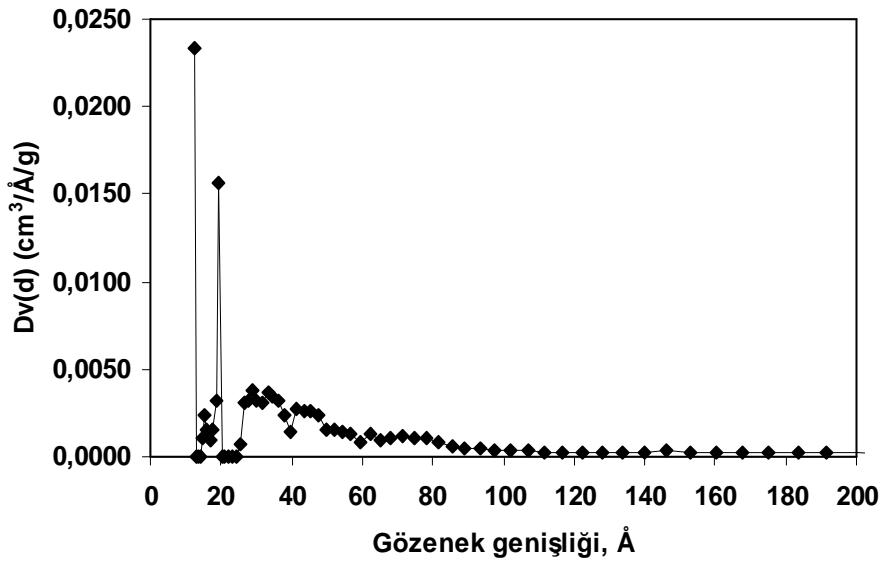
Şekil 9.19. 800 °C, 60 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı



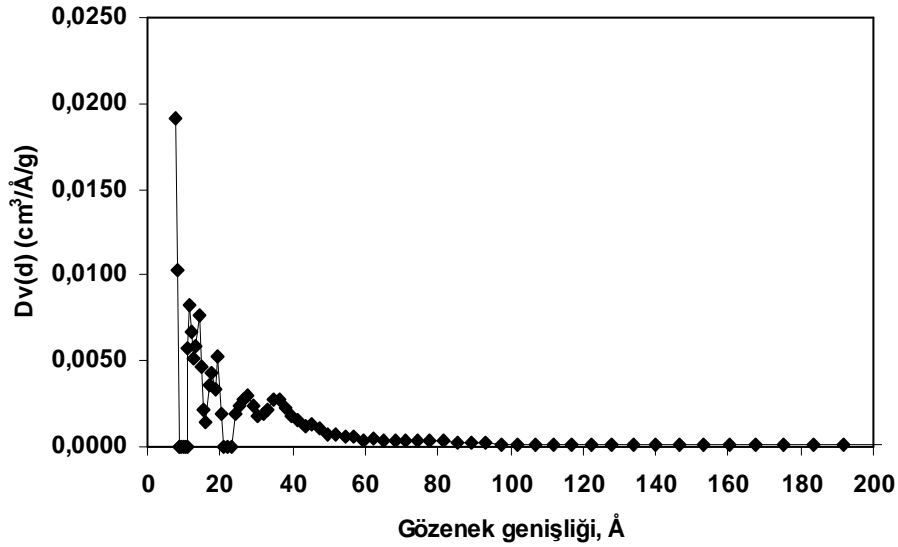
Şekil 9.20. 850 °C, 30 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı



Şekil 9.21. 850 °C, 45 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı



Şekil 9.22. 850 °C, 60 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı



Şekil 9.23. 900 °C, 60 dk'da elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı

Gözenekli malzemelerin yapısal farklılıkları genellikle gözenek boyut dağılımı ile karakterize edilmektedir. Gözenek boyut dağılımı katının iç yapısı hakkında bilgiler sağlar. Gözenekli katılar IUPAC tarafından mikro gözenek ($D_p < 20 \text{Å}$), mezo gözenek ($20 \text{Å} < D_p < 500 \text{Å}$) ve makro gözenek ($D_p > 500 \text{Å}$) olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılmıştır (Gündüzoğlu, 2008). Farklı koşullarda elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde aktif karbonların mikro ve mezo gözenekler içerdiği görülmektedir.

9.5.4. Aktif karbonun FTIR spektrumu

Optimum şartlarda (850 °C, 60dk) elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu şekilde verilmiştir.



Şekil 9.24. Fiziksel aktivasyonla elde edilen optimum şartlardaki aktif karbonun FTIR spektrumu

Şekildeki spektrumda 1500-1600 cm^{-1} civarı pikler aromatik C=C gerilmelerini göstermektedir. 1400 cm^{-1} de görülen pik alifatik C-H eğilmesini göstermekte olup, alifatik CH_3 ve CH_2 varlığını doğrulamaktadır. 900 cm^{-1} civarındaki pikler ise alkol ve fenollerden dolayıdır.

BÖLÜM 10

SONUÇ VE ÖNERİLER

Enerji, gelişmiş ve gelişmekte olan her ülke ve toplum için çok önemli bir olgudur. Dünya’da gelişmekte olan ülkelerde hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme, diğer enerji türlerinin yanı sıra enerji talebini de hızla artırmaktadır. Enerjiyi ucuza üretmek ve kullanmak kadar çevre ve insan sağlığını gözeterek enerji üretimi yapmak, sürdürülebilir kalkınma anlayışı içinde kaçınılmaz olmuştur. Dünyada kömür, petrol ve doğalgaz gibi birincil enerji kaynaklarının tükenecek olması insanların yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını araştırmaya yöneltmiştir. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları açısından oldukça zengin bir potansiyele sahip olan ülkemizde bu kaynakların en uygun şekilde araştırılarak üretilebilmesi gerekmektedir. Tarım ve orman ürünleri bakımından zengin olan ülkemizde biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden birisi olan piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı ürünün çeşitli iyileştirme yöntemleri yardımıyla ısıl değeri yüksek, kolaylıkla depolanabilir ve taşınabilir özellikleri nedeniyle petrol türevi sıvı yakıtlar için uygun bir seçenek oluşturmaktadır.

Yapılan çalışmada, biyokütle hammaddesi olarak üzüm küspesi seçilmiştir. Ülkemizde üzüm üretiminin fazla olduğu ve Dünya şarap liderleri arasında yer aldığı düşünüldüğünde, üzüm küspesinin enerji kaynağı amaçlı kullanımının araştırılmasının doğru bir seçim olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada üzüm küspesinin sabit yataklı reaktörde değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiş, elde edilen sıvı ürün karakterize edilmiş ve katı üründen aktif karbon elde etmek amacıyla da fiziksel aktivasyonu yapılmıştır.

İlk olarak hammadde özellikleri araştırılmıştır. Üzüm küspesi için ekstraktif madde, ham selüloz ve lignin değerleri incelendiğinde lignin içeriğinin ağırlıklı olduğu, üzüm küspesinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin %46,59 karbon, %6,25 hidrojen, %1,67 azot ve %45,49 gibi yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

Üzüm küspesi için elde edilen FTIR spektrumu şekil 9.5 incelendiğinde, hammaddenin alifatik karakterde olduğu, karbonil gruplarının bulunduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca spektrumlarda ligninin varlığını destekleyen piklerin olduğu da görülmüştür.

Hammaddenin SEM görüntülerinden, gözenekli bir yapıya sahip olmadığı görülmüştür.

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla 0,600-0,850 mm parçacık boyutundaki üzüm küspesine 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C piroliz sıcaklıklarında, 10 °C/dk ve 50 °C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber katran verimlerinde belirli bir sıcaklığa kadar artış ve daha sonra bir düşüş gözlenmiştir. Artan piroliz sıcaklığı hammaddenin birincil bozulması ve katı ürünün ikincil bozunmasına neden olduğundan katı ürün veriminde bir azalma, gaz ürün veriminde ise bir artış gözlenmiştir. Katran veriminin belirli bir sıcaklığa kadar artması ve daha sonra düşmesi ise sıcaklığın artmasıyla piroliz buharlarının ikincil tepkimelere parçalanmasına bağlı olabilir. Ayrıca deneyler sırasında kullanılan su+buz karışımı soğutma işleminde yeterli olamaması ile açıklanabilir. Su+buz karışımı yerine aseton+kuru buz karışımı kullanılarak yeterli soğutma sağlanıp daha yüksek katran verimleri elde edilebilir.

Her iki ısıtma hızında da maksimum verimin elde edildiği sıcaklık 550 °C' dir. Isıtma hızının katran verimine etkisini araştırmak amacıyla 550 °C' de, 30 °C/dk ısıtma hızı ile diğer iki ısıtma hızındaki sonuçlar karşılaştırılmıştır. Burada 10, 30 ve 50 °C/dk ısıtma hızlarında ve 550 °C'de gerçekleştirilen deneylere göre, katran verimi 50 °C/dk'da %25,43 ile maksimum değerine ulaşmıştır. Burada da ısıtma hızı arttıkça katran veriminin arttığı görülmüştür.

Hammaddenin parçacık boyutu arttıkça katran verimi de bir miktar artmaktadır. Piroliz dönüşümü parçacık boyutunun artmasıyla azalmıştır. Bu da katı ürün veriminin artmasıyla açıklanabilir. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimi üzerine az da olsa bir etkisi olduğu söylenebilir.

Sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini araştırmak amacıyla; denenen ısıtma hızları ve sıcaklıkları arasında üzüm küspesi için en yüksek katran veriminin elde edildiği 550 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı ve 0,600-

0,850 mm parçacık boyutunda farklı sürükleyici gaz akış hızlarında (50, 100, 150, 200 cm³/dk) piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan piroliz çalışmaları sonucunda, piroliz dönüşüm verimleri yaklaşık olarak %71-73 aralığında gerçekleşmiştir. Sonuçlar katran verimi açısından irdelendiğinde ise, 100 cm³/dk azot akış hızında %27,60 ile maksimum değerine ulaşmıştır. Üzüm küspesinin pirolizinde katran verimi göz önüne alındığında; 550 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk azot akış hızının denenen piroliz koşulları içerisinde en uygun piroliz koşullarını sağladığı görülmüştür.

Katranın elementel analiz sonuçları incelendiğinde H/C oranı 1,45 olarak hesaplanmış olup bu değer H/C oranı 1,5-1,9 arasında değişen ham petrole benzerlik gösterdiği görülmüştür. Katranın ısıl değeri ise 32,95 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Bu sonuçların literatürde kömür için verilen 32-37 MJ/kg'lık aralığa yakın olduğu görülmektedir. Bu veriler göz önüne alınarak üzüm küspesi katranının yakıt olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

Piroliz katranlarının ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, katranın aromatik halkaya sırasıyla β ve α konumunda bağlı alkil gruplarını içerdiği ve aromatik yapıda olduğu sonucuna varılmıştır.

Elde edilen katranın FTIR spektrumu incelendiğinde, alifatik CH₃ gruplarının asimetric ve simetric C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, bu banttaki titreşimlerin alkenleri temsil ettiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca konjüge olmamış ve karbonil yanında elektronegatif atomları bulunmayan keton ve aldehit gibi oksijenli bileşiklerin varlığı görülmüştür. Bu titreşimin aynı zamanda katran yapısının alifatik ve aromatik yapıda olduğu sonucuna varılmıştır.

Katranın sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında, deneylerden elde edilen sıvı ürünün %76,74' ünün pentanda çözündüğü, geri kalanının asfalten olduğu, *n*-pentanda çözünenlerin % 27,27'sinin alifatik, % 40,91'inin aromatik ve % 31,82'sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Katranın alt fraksiyonları için FTIR spektrumları incelendiğinde piklerin alifatikliği doğruladığı, alifatiklikle birlikte aromatikliği de gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Piroliz katranının yoğunluk, viskozite ve alevlenme noktası gibi fiziksel özellikleri incelendiğinde bu değerlerin sırasıyla 992 kg/m³, 23 cSt, 61 °C olduğu

belirlenmiştir. Bu veriler ışığında üzüm küspesi katranının fiziksel özelliklerinin, literatürde piroliz katranları ve petrol için verilen değerlere uygun olduğu görülmüştür. Katı ürünün elementel analiz sonucu incelendiğinde; C içeriğinin %72,9, H içeriğinin %3,05, N içeriğinin %1,40, oksijen içeriğinin ise %23,46 olduğu görülmüştür. Katı ürünün ısı değeri 28,40 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Piroliz deneyleri sonucu elde edilen katı ürünün FTIR spektrumu incelendiğinde, O-H gerilmeleri ve alifatik C-H gerilmeleri gözlenmiştir.

Katı ürünün SEM görüntüleri incelendiğinde hammaddeye göre daha girintili, çıkıntılı ve düzensiz bir yapısı olduğu görülmüştür.

Fiziksel aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, aktif karbonun mikro gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Tüm izotermelerde, $P/P_0=0,1$ 'den sonra izotermin yukarı doğru pozitif bir eğimle devam ettiği görülmüş olup, bu durum katının bir miktar mezogözenek içerdiğini de göstermiştir.

Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde aktivasyon sıcaklığının ve aktivasyon süresinin etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (800, 850, 900 °C) ve sürelerde (30, 45, 60 dk) aktivasyon yapılmıştır. Aktif karbonların BET yüzey alanları aktivasyon süresi ve aktivasyon sıcaklığı ile artmıştır. En düşük yüzey alanı 30 dakika aktivasyon süresi ve 800 °C aktivasyon sıcaklığında 87 m²/g olarak ölçülürken, en yüksek yüzey alanı ise 850 °C sıcaklık ve 60 dakika aktivasyon süresinde 612 m²/g olarak ölçülmüştür. Mikro ve toplam gözenek hacimleri genellikle aktivasyon süresi ve sıcaklığı ile artmıştır.

Fiziksel aktivasyon ile elde edilen optimum şartlardaki aktif karbonun FTIR spektrumu incelendiğinde, aromatik C=C gerilmeleri ile alifatik C-H eğilmesi gözlenmiş olup, alifatik CH₃ ve CH₂ varlığını doğrulanmıştır. Ayrıca aktif karbondaki alkol ve fenollerin varlığını gösteren pikler de gözlenmiştir.

Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri göz önüne alındığında, aktif karbon olarak kullanılabilir olduğu düşünülmektedir.

Üzüm küspesiyle gerçekleştirilen piroliz çalışmaları sonucu, %27,60 katran verimine ulaşılmış olup, bu sonucun umut verici olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlarla ülkemizin enerji sorunu karşısında yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi

olan biyokütle potansiyelinin değerlendirilmesi bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek sürdürülmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acaroğlu, M., 1998, Türkiye'de biyokütle enerjisinin mevcut durumu, araştırma ve geliştirme çabaları, politikaları ve alınması gereken önlemler, Özel rapor, Türkiye 1. Enerji Şurası, İstanbul, 25-35.
- Acaroğlu, M., Öğüt, H., ve Örnek, N., 2002, Biyokütlenin biriketlenmesi ve biyokütle birikmelerinin fiziksel özellikleri üzerine bir araştırma, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 819-832.
- Akkus, I., Aydoğdu, Ö. ve Sarp, S., 2002, Ülkemiz enerji gereksiniminin karşılanmasında jeotermal enerjinin yeri, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 37-44.
- Aksoy, A.S. ve Acaroglu, M., 1994, Biomassdan enerji eldesinde yeni bir enerji bitkisi, Türkiye VI. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği (1), İzmir, 445-460.
- Angın, D., 2005, Aspir tohumu pres küspesinin pirolizi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 47-170.
- Apaydın Varol E., 2007, Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması Ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi Doktora Tezi, Eskişehir, 14-25.
- Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., Nakagawa, K, Mukai, S.R. ve Tamon, H., 2003, "Preparation and characterisation of mesoporous activated carbon from waste tires," Carbon, 41, 157-164.
- Atılğan, İ., 2000, Türkiye'nin enerji potansiyeline bakış, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 15, 31-47.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Aytek, A., Özger, M. ve Altunkaynak, A., 2002, Dalga enerjisi için gerekli parametreler, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 589-601.
- Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno J.C., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso A. and Tascon, J.M.D., 2003, "Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 779-/784.
- Barth, T., 1999, Similarities and differences in hydrolysis and source rocks, *Organic Geochemistry*, 30, 1495-1507.
- Basso, M. C., Cerrella, E. G. ve Cukierman, A. L., 2002, "Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions from dilute aqueous solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 180-189.
- Boateng, A.A., Hicks, K.B., Vagel, K.P., 2005, Pyrolysis of switchgrass (*Panicum Virgatum*) harvested at several stages of maturity, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 33, 114-125.
- Bridge, S.A. and Bridgwater, A.V., 1990, The principles of flash pyrolysis for liquid fuels production, *Biomass for Energy and Industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and Dos Santos (eds.), Elsevier Applied. Sci., London.
- 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. Sci., London and New York, 2, 489-496.
- Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A., 1991, A.V. Bridgwater (ed.), *Pyrolysis liquids upgrading and utilization*, Elsevier Applied Science, 12, 145-165a.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bridgwater, A.V. ve Bridge, S. A.,1991, A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92b.
- Bridgwater, A.V. and Cottom, L.M., 1992, Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, Energy & Fuels, 6, 113-120.
- Bridgwater, A.V., 1994, Catalysis in thermal biomass conversion, Applied Catalysis, A General, 116, 5-47.
- Bridgwater, A.V., 1996, Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, Catalysis Today, 29, 285-295.
- Bridgwater, A.V., Meier, D. And Radlein, D., 1999, An overview of fast pyrolysis of biomass, Organic Geochemistry, 1479-1493.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and 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., 2003, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal, 91, 87-102.
- Cao, N., Darmstadt, H. ve Roy, C., 2001, “Activated carbon produced from charcoal obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues,” Energy and Fuels, 15, 1263-1269.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çağlar, A and Demirbas, A., 2002, Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 43, 109-117.
- Çağlar A., 2007, Biyokütlenin Katalitik Pirolyzi: Biyokütlenin Yapısal Bileşiminin Sıvı Ürün Verimine Etkisi, *Kastamonu Üniversitesi, Eğitim Fakültesi Dergisi, İlköğretim Bölümü, Kastamonu*, 651-660.
- Deiana A.C., Sardella M.F., Silva H., Amaya A. and Tancredi N., 2009, Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon, a Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Av. Libertador 1109, (5400) Capital, San Juan, Argentina b Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies y Cátedra de Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Gral. Flores 2124, CC 1157 – 11800 Montevideo, Uruguay, 1-7.
- Demiral, I., 2004, Gıda sanayi atıklarından biyoyakıt eldesi, *Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 100-134.
- Demirbaş, A., 1997, Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel*, 76, 431-434.
- Demirbaş, A., 2001, Energy balance, energy sources, energy policy, future developments and energy investments in Turkey, *Energy Conversion and Management*, 42, 1239-1258.
- Demirbaş, A. and Arın, G., 2004, Hydrogen from biomass via pyrolysis: Relationships between yield of hydrogen and temperature, *Energy Sources*, 26, 1061-1069.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Demirer, G.N., Duran, M., Güven, E., Ugurlu, Ö., Ergüder, T.H., Tezel, U., Sen, S., Korkusuz, E.A., Varolan, N., Demirci, G., Çapar, G., Acuner, E., Sahinkaya, E., 2000, Biyokütle enerjisine bir örnek: Anaerobik yöntemlerle organik atıklardan biyogaz eldesi, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 467-474.
- El-Sheikh A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H.K., Phull, S., Cresswell, N., 2004, “Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques”, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 151–164
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A. And Gonzales, J.F., 1995, Combustion kinetics of agricultural wastes, J. Chem. Tech. Biotech., 64, 181-187.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Bernalte, A., F.J., Ramiro, A. and Gonzales, J.F., 1996, Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and tempature, Biomass Bioenergy, 11, 397-409.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A. and Gonzales, J.F., 1998, Pyrolysis/Gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: Influence of variables, Fuel Processing Technology, 55, 219-233.
- Enerji Raporu, 1994, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, Ankara, 18-19 (1995).
- Erdik, E., 1993, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 532s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Esnouf, C., François, O. And Churn, E., 1990, A review of pyrolysis product characteristics and upgrading technologies to liquid fuels, Biomass for energy and industry, V. E.C Conference, Elsevier Applied Science, London and New York, 2, 482-489.
- Evrendilek, F. and Ertekin, C.,2003, Assesing the potential of renewable energy sources in Turkey, Renewable Energy, 28, 2303-2315.
- Farinella N.V., Matos G.D., Arruda M.A.Z., 2006, Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments, Universidade Estadual de Campinas, Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Bioresource Technology, 1940-1946.
- Fay, J.A. and Golomb, D.S, 2002, Energy and Environment, Oxford University Pres, New York, 143-183.
- Flavin, C. and Lenssen, N., 1996, Enerjide arayışlar, TEMA Vakfı Yayını, 12, 174-191.
- Fogler, H.S., 1996, Elements of Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons Inc., London, 241-249.
- Girgis, B.S., Yunis, S.S., Soliman, A.M. (2002), “Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation,” Materials Letters, 57, 164–172.
- Gündüzoğlu, G., 2008, Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Ü., Kimya Müh. Bölümü, 33-36s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Güzel, F., 1991, Fındık ve Badem Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Dicle Ü. Fen Bil. Ens., 178 s.
- Hein, K.R.G and Spliethhoff, H., 1995, EU clean coal technology 1993-1994 programme, Technical overview of project combined combustion of coal and biomass, VIII: E.C. Conference, Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, 1, 753.
- Hepbaşlı, A., Özdamar, A. ve Özalp, N., 2004, Present status and future directions of renewable energy sources in Turkey, Energy Sources, 23, 631-648.
- Horne, P. and Williams, P.T., 1996, Upgrading of biomass-derived pyrolytic vapours over zeolite HZSM-5 catalyst: Effect of catalyst dilution on product yields, Fuel, 75, 1043-1050.
- Ioannidou, O. ve Zabaniotou, A., 2007, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review," Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 1966-2005.
- Islam, M.N., 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.
- Jagyoten, M. ve Derbyshire, F., 1998, "Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation," Carbon, 36, 1085-1097.
- Kalpaklı, Y., 2002, "Aktif karbon üretimi ve kullanım alanları," Kimya Teknolojileri Dergisi, 14, 70-74.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karaosmanoğlu, F. and Tetik, E., 1999, Charcoal from the pyrolysis of rape seed plant straw-stalk, *Energy Sources*, 21, 6, 503-510.
- Kaygusuz, K., 1999, Energy and water potential of Southeastern Anatolia Project (GAP), *Energy Sources*, 21, 913-922 .
- Kaygusuz, K., 2004, The role of renewables in future energy directions of Turkey, *Energy Sources*, 26,1131-1140.
- Kentli, F., 2000, Jeotermal enerjinin ülkemiz açısından değerlendirilmesi, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 491-500.
- Küçük, M.M. ve Demirbaş, A., 1997, Biomass conversion processes, energy conversion management, 38, 151-165.
- Küçükgül, E.Y., 2004, "Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi," DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6 (3), 41-56.
- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J.H. and Cen, K.F., 1999, Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: Influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products, *Journal of Ana. And Appl. Pyrolysis*, 50, 149-162.
- Lua, A.C., Lau, F.Y. ve Guo, J., 2006, "Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76, 96-102.
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A. ve Maestri, D.M., 2006, "Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells," *Industrial Crops and Products*, 23, 23-28.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Matthew, R.J., 1990, Biomass for energy, Biomass Handbook Gordan and Breacher Science Publisher Amsterdam, 97-107.
- Mckendry, P., 2002, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, Bioresouce Tech., 83,37-46,(a).
- Mckendry, P.,2002, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, Bioresource Tech., 83, 47-54,(b).
- Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov, L., Angelova, G., 1990, Effect of water vapour on the pyrolysis of fuels, Fuel, 70, 713-719.
- Minkova, T., Kondo, T. and Sudirjo, S.T., 1998, Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues, Biomass Bioenergy, 14, 517-524.
- Nokkosmaki, M.I., Kuoppala, E.T., Leppamaki, E.A., Krause, A.O.I., 2000, Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 55, 119-131.
- Önal E., 2007, Farklı Biyokütlelerin Ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyzi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Doktora Tezi, Eskişehir, 7-125.
- Özçimen, D., Kardaslar, D., Çulcuoğlu, E. ve Karaosmanoğlu, F., 2000, Biyomotorin nedir?, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Izmir, 615-623.
- Özçimen, D. and Karaosmanoğlu, F., 2004, Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, Renewable Energy, 29, 779-787.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özçimen D., Meriçboyu Ersoy A., 2008, A study on the carbonization of grapeseed and chestnut shell, Fuel Processing Technology 89(2008), Istanbul Technical University, Chemical-Metallurgical Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, Maslak 34469, Istanbul, Turkey, 1041–1046.
- Özdamar, A., 2001, Rüzgar enerjisi ve rüzgar türbinlerine genel bakış, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Izmir, 242-254.
- Özsabuncuoğlu, I.H., 2002, Biyogaz: Kırsal kesimde enerji üretimi, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Bildiri Kitabı (2), 993-1003.
- Pamir, A.N.,2003,“Dünyada ve Türkiye’de Enerji, Türkiye’nin Enerji Kaynakları ve Politikaları’’, Metalurji Dergisi, 3, 6-9.
- Perez, J.M.M., Cortez, L.A.B., Rocha, J.D., Perez, L.E.B., Gomez, E.O., 2005, Undimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slow pyrolysis in a fixed bed reactor, Fuel Processing Technology, 86, 565-575.
- Pollack, G., 2005, Catalysis in renewable feedstocks: A technology roadmap, BHR Group Limited, , Bedfordshire, United Kingdom, Project No: 180 2421, 1-35.
- San Miguel, G., Fowler, G.D. ve Sollars, C.J., 2003, “A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber,” Carbon, 41, 1009-1016.
- Saraçoğlu, N., 2002, Türkiye'nin geleceği için temiz bir enerji kaynağı: Biyokütle, IV. Ulusal temiz Enerji Sempozyumu, Bildiri Kitabı (2), 791-799.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Semadeni, M., 2003, Energy storage as an essential part of sustainable energy systems: A review on applied energy storage Technologies, CPE Working Paper, No:24, Zurich, Swiss, 40-46.
- Serrano, V.G., Villegas, J.P., Florindo, A.P., Valle, C.D., Calahorro, C.V., 1996, FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, J. Analytical and Applied Pyrolysis, 36, 71-80.
- Sever, A., 1998, Kolza sap samanı piroliz katı ürününün (char) eldesi ve tanımlanması, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi , 80-83.
- Sözer, S. ve Yaldız, O., 2004, Bazı bitkisel atıkların biyogaz teknolojisi ile değerlendirilmesi, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 609-618.
- Şensöz, S., Koçkar, Ö.M., Yorgun, S., Pütün, E., 1997, Effect of sweeping gas and steam on the copyrolysis Göynük oil shale and lignites, European Coal Conference, İzmir, 1-10.
- 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.
- Sensöz, S. and Can, M., 2002, Pyrolysis of pine (*Pinus Brutia* Ten.) chips: 1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product yields, Energy Sources, 24, 347-365.
- Şimşek, Y. E., 2006, C3 Enerji Bitkisi Olan Enginar (*Cynara Cardunculus* L.) Saplarının Pirolizi Ve Biyoyakıt Üretimini İncelenmesi, Osmangazi Ü., Kimya Müh. Bölümü, Doktora Tezi, Eskişehir, 2-32s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tseng, R.L. ve Tseng, S.K., 2005, "Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob," *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 428-437.
- Tuncel, G. ve Eskibalçı, M.F., 2003, Türkiye'nin enerji hammaddeleri potansiyelinin değerlendirilebilirliği, İstanbul Üniversitesi Müh. Mim.Fak. Yerbilimleri Dergisi, 16, 81-92.
- Türe, S., Özdoğan, S. ve Saygın, Ö., 1994, Biyokütleden enerji üretimi, Türkiye VI. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği (1), İzmir, 486-493.
- Türe, S., 2001, Biyokütle enerjisi, Temiz Enerji Vakfı, Ankara, 28-30.
- Ulusoy, Y., Tekin, Y., Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., 2004, The engine tests of biodiesel from used frying oil, *Energy Sources*, 26, 927-932.
- Uzun, B.B., 2005., Pirinanın İki Kademeli Pirolizi Ve Ürünlerinin Karakterizasyonu, Anadolu Ü., Kimya Müh. Bölümü, Doktora Tezi, Eskişehir, 82-180.
- Ültanır, M.Ö., 1997, Temiz enerji olarak hidrojen yakıtı ve teknolojisi, Türkiye VII. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları (3), Ankara, 193-211.
- Vamvuka, D., Troulinos, S. ve Kastanaki, E., 2006, "The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials," *Fuel*, 85, 1763-1771.
- Varınca, K.B. ve Gönüllü, T.M., 2006, Türkiye'de Güneş Enerjisi Potansiyeli ve Bu Potansiyelin Kullanım Derecesi, Yöntemi ve Yaygınlığı Üzerine Bir Araştırma, UGHEK'2006, I.Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, 272s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Veringa, H.J., 2005, Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste, ECN Biomass, 1-7.
- Vitolo, S., Seggiani, M., Frediaini, P., Ambrosini, G., Politi, L., 1999, Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites, *Fuel*, 78, 1147-1159.
- Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M., Gallo, M.G., 2001, Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: Behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles, *Fuel*, 80, 17-26.
- Wereko-Brobby, C.Y. and Hagan, E.B., 1996, *Biomass Conversion and Technology*, John Wiley and Sons, Sussex, 203.
- Whitehurts, D., Mitchell, T.O., Farcasiu, M., Ln, N.H., 1980, *Coal Liquefaction The Chemistry and Technology of Thermal Processes*, Academic Pres, 378s.
- Williams, P. and Nugranad, N., 2000, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrrolysis of rice husk, *Energy*, 25, 493-513.
- Xu R., Ferrante L., Briens C. and Berruti F., 2009, Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed, Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources, ICFAR, Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Western Ontario, London, Ontario N6A 5B9, Canada, 58-65.
- Yaman, S., 2004, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemicals feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45, 2004.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yorgun, S. and Şimsek, Y.E., 2003, Fixed-bed pyrolysis of Miscanthus x giganteus: Product yields and bio-oil characterization, Energy Sources, 25, 8, 779-791.

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

Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D. ve Brown, R.C., 2004, "Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation," Chemical Engineering Journal, 105, 53-59.

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

http1 <http://www.cevreonline.com>

http2 <http://www.kimyamuhendisi.com.tr>

http3 <http://www.kimyaevi.org/merak/aktif.asp>

http4 <http://eng.ege.edu.tr/~otles/foodwaste-fruit.tripod.com/id8.html>

http5 www.enerji.gov.tr.

http6 <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%9Cz%C3%BCm>

http7 http://www.tarimsalbilgi.org/forums/bagcilik_ve_uzum_yetistiriciligi-t3.0.html

http8 http://tr.wikipedia.org/wiki/Rüzgar_gücü

http9 <http://www.bostas.com.tr/index.php/tr/teknik-destek/tuerkiye-ve-ruezgar-enerjisi>