

Kayıslı ekirdeği Ve Kestane Kabuklarının Alternatif Enerji
Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi

Şerife emrek

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül, 2011

Evaluation of Chestnut and Apricot Kernel Shell
As An Alternative Energy Source

Şerife Çemrek

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

September, 2011

Kayısı ekirdeği Ve Kestane Kabuklarının Alternatif Enerji Kaynağı
Olarak Değerlendirilmesi

Şerife emrek

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

Eylül , 2011

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Şerife Çemrek'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kayısı Çekirdeği Ve Kestane Kabuklarının Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi" 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 : Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye : Doç. Dr. Sait YORGUN

Üye : Doç. Dr. Özgül GERÇEL

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun enerji kullanımı açısından araştırılması için sabit yatak reaktöründe pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, ısıtma hızı (10, 50 °C/dk), piroliz sıcaklığı (350, 400, 450, 500, 550,°C), 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. 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.

Uygun koşullarda çalışıldığında çevreye dost, yenilenebilir kaynak olan biyokütlenin pirolizi ile değerli sıvı ve katı ürünlerin elde edilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, Kayısı çekirdeği kabuğu, Kestane kabuğu, Piroliz, Biyoyakıt

SUMMARY

In this study, apricot kernel shell and chestnut shell were studied to utilize as an energy source. The pyrolysis of apricot kernel shells and chestnut shell were carried out in a fixed bed reactor. The first stage of pyrolysis was performed in different atmospheres and the effects of pyrolysis parameters such as heating rate (10, 50 °C/min), pyrolysis temperature (350, 400, 450, 500, 550 °C), and sweeping gas flow rate (a nitrogen flow rate of 50, 100, 150, 200 cm³/min) were investigated. 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 fractionated in column chromatography; FTIR spectra of subfractions were taken and type of hydrocarbons were found.

It was determined that valuable liquid and solid products could be obtained under optimum by conditions by the pyrolysis of biomass which is a renewable and environmentally friendly resource.

Keywords: Biomass, Apricot Kernel Shell, Chestnut Shell, Pyrolysis, Bio-oil

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,

FTIR spektrumlarında yardımını esirgemeyen Hayrullah Çetinkaya 'ya,

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

Yaşamım boyunca bana her konuda güvenen, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen anneme ve rahmetli babama, desteği ile her zaman yanımda olan ağabeyim Fatih Çemrek'e, varlığı ile güven veren sevgili eşime ve tüm yakınlarıma sonsuz 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 ENERJİ	4
2.1 Birincil Enerji Kaynakları	4
2.2 Fosil Kaynaklı Yakıtların Çevresel Etkileri	10
2.2.1 Hava kirliliği açısından değerlendirme	11
2.2.2 Su kirliliği açısından değerlendirme	12
2.2.3 Katı atık ve toprak kirliliği açısından değerlendirme	13
2.3 Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları	13
2.3.1 Güneş enerjisi	15
2.3.2 Hidrolik enerji	16
2.3.3 Jeotermal enerji	17
2.3.4 Hidrojen enerjisi	18
2.3.5 Rüzgar enerjisi	20
2.3.6 Deniz enerjisi	21
2.3.7 Biyokütle	22
3 BİYOKÜTLE	23
3.1 Biyokütle Tanımı	25
3.2 Biyokütle Oluşumu ve Fotosentez	26
3.3 Biyokütle Potansiyeli	27
3.4 Biyokütle Bileşenleri	28

3.5	Biyokütle Kaynakları	30
3.5.1	Tarımsal kalıntılar	32
3.5.2	Orman biyokütlesi.....	33
3.5.3	Hayvansal atıklar	34
3.5.4	Kentsel ve endüstriyel atıklar	35
3.5.5	Enerji bitkileri	35
3.5.6	Su bitkileri ve algler.....	36
3.5.7	Yağlı tohumlar	37
4	BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....	38
4.1	Fiziksel Süreçler.....	39
4.1.1	Kurutma	39
4.1.2	Parçacık boyutunun küçültülmesi.....	40
4.1.3	Özütleme-ayırma	40
4.2	Biyolojik Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri	40
4.3	Termokimyasal Süreçler	42
4.3.1	Yanma	43
4.3.2	Gazlaştırma	44
4.3.3	Sıvılaştırma	44
4.3.4	Piroliz.....	45
5	PİROLİZ	46
5.1	Piroliz Sonucu Elde Edilen Birincil Ürünler.....	52
5.2	Piroliz Sonucu Elde Edilen İkincil Ürünler	55
5.3	Pirolizi Etkileyen Faktörler	56
5.4	Kaynak Tarama Çalışması	58
6	BİYOKÜTLE KAYNAĞI : KAYISI VE KESTANE.....	66
6.1	Kayısı ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu.....	66
6.1.1	Dünyada ve Türkiye’de kayısı üretimi	67
6.2	Kestane ve Kestane Kabuğu.....	71
6.2.1	Dünya’da ve Türkiye’de kestane	73
7	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	75
7.1	Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	75
7.1.1	Boyut küçültme ve elek analizi.....	76

7.1.2	Nem tayini.....	76
7.1.3	Kül miktarı tayini.....	77
7.1.4	Uçucu madde miktarı tayini.....	78
7.1.5	Sabit karbon tayini	78
7.1.6	Ham selüloz miktarı tayini.....	79
7.1.7	Ekstraktif madde tayini	79
7.1.8	Lignin miktarı tayini	80
7.1.9	Hemiselüloz tayini	81
7.1.10	Elementel analizi.....	81
7.1.11	Fourier transform infrared rezonans (FTIR) spektrumu	81
7.2	Isıl Değerlerin Belirlenmesi	81
7.3	SEM (taramalı elektron mikroskop) Görüntüsü.....	82
7.4	Hammaddelerin Pirolizi	82
7.5	Piroliz Katranlarının İncelenmesi	85
7.5.1	Katranın elementel analizi	86
7.5.2	Proton nükleer manyetik rezonans (¹ H-NMR) spektrumları	86
7.5.3	Fourier transform infrared rezonans (FTIR) spektrumları.....	86
7.5.4	Sütun kromatografisinde fraksiyonlanma işlemi	86
7.6	Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi.....	87
7.6.1	Elementel analiz.....	87
7.6.2	Elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	88
8.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	89
8.1	Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri	89
8.2	Piroliz Sonuçları.....	93
8.2.1	Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	93
8.2.2	Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi	102
8.3	Piroliz Katranlarının İncelenmesi	105
8.3.1	Piroliz katranının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları	106
8.3.2	Piroliz katranlarının proton nükleer manyetik rezonans (¹ H-NMR) spektrumları	107

8.3.3	Piroliz katranlarının fourier transform infrared rezonans (FTIR) spektrumları	110
8.3.4	Piroliz katranlarının sütun kromatografisi sonuçları	112
8.4	Piroliz Katı Ürünlerinin İncelenmesi	119
8.4.1	Katı ürünün elementel analiz sonuçları	119
8.4.2	Katı ürünün elektron mikroskobu (SEM) sonuçları	120
9.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	123
	KAYNAKLAR DİZİNİ.....	127

<u>Sekil</u>	ŞEKİLLER DİZİNİ	<u>Sayfa</u>
2.1.	Küresel ısınmanın sıcaklık artışına etkisi.....	12
4.1.	Katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı.....	39
4.2.	Biyolojik ve biyokimyasal işlemler ve elde edilen ürünler.....	41
4.3.	Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler.....	43
5.1.	Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler.....	52
5.2.	Piroliz sıvı ürünü kullanım alanları.....	54
6.1.	Kayısı meyvesi.....	67
6.2.	Kayısı ağacı.....	72
6.3.	Kestane ağacı	72
6.4.	Kestane meyvesi.....	76
7.1.	Kayısı çekirdeği kabuğu	76
7.2.	Kestane Kabuğu.....	76
7.3.	Piroliz deney düzeneği.....	84
8.1.	Kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü.....	92
8.2.	Kestane hammaddesinin SEM görüntüsü.....	92
8.3.	Kayısı çekirdeği kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri.....	95
8.4.	Kayısı çekirdeği kabuğunun 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri.....	95
8.5.	Kayısı çekirdeği kabuğunun farklı ısıtma hızında (10 °C/dk ve 50 °C/dk) piroliz ürün verimleri	96
8.6.	Kayısı çekirdeği kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarında farklı ısıtma hızlarının (10 °C/dk ve 50 °C/dk) katran verimine etkisi.....	97
8.7.	Kestane kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri.....	98
8.8.	Kestane kabuğunun 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri.....	99
8.9.	Kestane kabuğunun 400 °C sıcaklıkta farklı ısıtma hızında (10 °C/dk ve 50 °C/dk) piroliz ürün verimleri.....	100
8.10.	Kestane kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarında ısıtma hızlarının (10 °C/dk ve 50 °C/dk) katran verimine etkisi.....	101

<u>Şekil</u>	ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)	<u>Sayfa</u>
8.11.	Kayısı çekirdeği kabuğun farklı azot akış hızlarında piroliz ürün verimleri (50°C/dk 500°C).....	103
8.12.	Kestane kabuğunun farklı azot akış hızlarında piroliz ürün verimleri (50°C/dk 400°C)	104
8.13.	Optimum koşulda elde edilen kayısı çekirdeği kabuğu katranın ¹ H-NMR spektrumları (500 ⁰ C, 50 ⁰ C/dk ısıtma hızı, 150 cm ³ /dk azot akış hızı)	109
8.14.	Optimum koşulda elde edilen kestane kabuğu katranın ¹ H-NMR spektrumları (400 ⁰ C , 50 ⁰ C/dk ısıtma hızı ,150 cm ³ /dk azot akış hızı)..	110
8.15.	Kayısı çekirdeği kabuğu katranının FTIR spektrumu.....	111
8.16.	Kestane kabuğu katranının FTIR spektrumu.....	111
8.17	Kayısı çekirdeği kabuğu <i>n</i> -pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu..	115
8.18.	Kayısı çekirdeği kabuğu toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu.....	116
8.19.	Kayısı çekirdeği kabuğunun metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu.....	116
8.20.	Kestane kabuğu katranın <i>n</i> -pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu	117
8.21.	Kestane kabuğu toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu.....	118
8.22.	Kestane kabuğu metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu.....	118
8.23.	Kayısı çekirdeği kabuğu katı ürünün SEM görüntüsü.....	121
8.24.	Kestane kabuğu katı ürünün SEM görüntüsü.....	121

<u>Cizelge</u>	ÇİZELGE DİZİNİ	<u>Sayfa</u>
2.1.	Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri.....	6
2.2.	Türkiye enerji kaynakları rezervi	9
2.3.	Yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması.....	14
3.1	Dünya Biyokütle Potansiyeli.....	28
3.2.	Farklı biyokütle örneklerinin bileşimleri.....	30
3.3.	Yanabilir biyokütle cinsi yakıtlar.....	31
3.4.	Avrupa Birliği ülkelerin mevcut ve gelecekteki biyokütle rezervleri...	32
3.5.	Odun,tezek, bitki, artıkları,üretim ve tüketimleri.....	34
5.1.	Piroliz teknolojileri ve değişkenleri.....	47
5.2.	Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri.....	48
5.3.	Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması.....	51
5.4.	Char kullanım alanları.....	53
6.1.	Dünya Kayısı Üretimi Önemli Üretici Ülkeler	68
6.2.	Dünya Kayısı Üretiminde Önemli Ülkelerin Toplam Üretimdeki Payı	69
6.3.	Son 5 yılda Malatya yaş kayısı üretimi.....	70
6.4.	Dünya Kestane Üretimi Önemli Üretici Ülkeler.....	73
6.5.	Dünya Kestane Üretiminde Önemli Ülkelerin Toplam Üretimdeki Payı.....	74
8.1.	Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun analiz ve ısıl değer sonuçları.....	90
8.2.	Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun elementel analiz sonuçları.....	91

<u>Çizelge</u>	ÇİZELGE DİZİNİ (devam)	<u>Sayfa</u>
8.3.	Kayısı çekirdeği kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.....	93
8.4.	Kayısı çekirdeği kabuğunun 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.....	94
8.5.	Kayısı çekirdeği kabuğunun 500 °C’de farklı ısıtma hızlarında piroliz deney sonuçları.....	95
8.6.	Kestane kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları...	97
8.7.	Kestane kabuğunun 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları..	98
8.8.	Kestane kabuğunun 400°C’de (optimum) farklı ısıtma hızlarında piroliz deney sonuçları.....	99
8.9.	Kayısı çekirdeği kabuğunun farklı azot akış hızlarında piroliz deney sonuçları (50 °C/dk; 500 °C).....	102
8.10.	Kestane kabuğunun farklı azot akış hızlarında piroliz deney sonuçları (50°C/dk 400°C).....	103
8.11.	Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun katranlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları	106
8.12.	Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğundan elde edilen katranların ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin % değerleri.....	108
8.13.	Kayısı çekirdeği kabuğu katranının sütun kromatografisi sonuçları	112
8.14.	Kestane kabuğu katranının sütun kromatografisi sonuçları.....	113
8.15.	Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün elementel analiz ve ısı değer sonuçları.....	120

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ASTM	American Society for Testing Materials
BTEP	Bin ton eşdeğer petrol
BGD	Baca Gazı Desülfürizasyon
dk	Dakika
et al	ve diğerleri
EJ	Exajoule
FTIR	Fourier Transform Infrared Rezonans
GW	Giga watt
GWh	Giga watt saat
HES	Hidroelektrik Santrali
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
J	Joule
kWh	Kilo watt saat
kkt	Kuru külsüz temel
kg	Kilogram
km	Kilometre
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
Mton	Milyon ton eşdeğer petrol
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
MJ	Mega joule
MW	Mega watt
Nm ³	Newton metreküp
nm	Nanometre
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
REPA	Türkiye Rüzgâr Enerjisi Potansiyel Atlası
Ppm	Parts per million

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SSCB	Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği
Tm ³	Trilyon metreküp
TWh	Tera watt saat
TW	Tera watt
TPAO	Türkiye Petrolleri Ananim Ortaklığı
vb.	Ve benzerleri

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, insan yaşamının ihtiyaçlarının karşılanmasında en önemli unsurlardan biri olup ülkelerin de ekonomik ve sosyal olarak büyümesini sağlayan en temel öğelerin başında gelir. Nüfus artışıyla beraber hızla artan enerji ihtiyacımızın büyük kısmını karşıladığımız fosil yakıtların sonlu bir rezerve sahip olması, kullanımı sırasında hava ve çevre kirliliği sorununu da beraberinde getirmesi nedeniyle insanlar yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları üretme konusunda arayışlarına yönelmiştir (Budak vd., 2009).

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 (Şimşek, 2006).

Yenilenebilir enerji, günümüzde dikkat çeken en önemli gelişmelerden birisidir. Bu enerji kaynakları, fosil ve nükleer yakıtlarla karşılaştırıldığında, çevre ile çok daha dost enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları, dünyada sınırlı olan fosil yakıt rezervlerini tükenmekten kurtaracaktır. Ayrıca bu kaynaklar, günümüzün en önemli çevre sorunları arasında yer alan ve yanma sonucu ortaya çıkan CO₂ gazının ve küresel ısınmanın azaltılmasında büyük önem taşımaktadır (Işıkdag, 2007).

Günümüzde dünyanın en önemli çevresel sorunu olan küresel ısınmanın başlıca kaynağı, bilindiği gibi fosil yakıtların aşırı tüketimidir. Bunun sonucu olarak açığa çıkan sera gazları küresel ısınmaya dolayısıyla, buzulların erimesine ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının küresel ısınmaya çözüm olabileceği öne sürülmektedir (Sarıoğlu, 2007).

Çevreyi kirletmeyen yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için, uygulama alanı en geniş olanı biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyoekonomik gelişme sağlaması, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt elde etmesi nedeni ile stratejik bir kaynak sayılmaktadır. Biyokütle doğrudan yanma ile enerji eldesinde kullanılabilceği gibi çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanarak, fosil yakıtların yerine kullanılacak daha kullanışlı ve değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlara veya kimya endüstrisi için değerli ürünlere dönüştürülebilir (Zaror and Pyle 1982).

Biyokütle enerjisinden yararlanmak bir anlamda doğanın güneş enerjisinden yararlanmak demektir. Canlı bitkiler güneşten gelen enerjiyi fotosentez yöntemi ile karbonhidrat moleküllerine dönüştürürler. Bitki yiyen hayvanlar ise bu enerjinin bir bölümünü almış olurlar. 19. yüzyılın sonlarına doğru fosil yakıtların ortaya çıkması ile biyokütle, enerji ile uğraşanların bir kenara terk ettikleri bir kaynak halini almıştır. Doğal olarak da ticari olanakları izleyen ülke yönetimleri 19. yüzyıldan sonra biyokütle ile ilgilenmemişlerdir. Öte yandan gelişmekte olan ülkelerin ekonomisi büyük ölçüde tarıma dayanmaktadır. Bu açıdan bakıldığında biyokütle kaynaklarının bir enerji kaynağı olarak kullanılması oldukça dikkat çekicidir. Biyokütle terimi içine orman tarım ürünleri ve atıkları (lignoselülozik katı atıklar), hayvansal atıklar, kentsel ve belediye atıkları ile organik temelli endüstriyel atıkları dahil edilebilir. Ancak biyokütle, tarımsal atıkların önemli bir kısmı olduğu halde dünya enerji geri kazanım planları arasında yer almamaktadır (Tiftik, 2006).

Günümüzde biyokütle, uygulanan biyolojik ve termokimyasal dönüşüm süreçlerine bağlı olarak çok farklı şekilde değerlendirmektedir. 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 endüstrinde çeşitli maddeler üretilmesinde, piroliz sonucunda elde edilen katı ürün aktif

karbon ya da katalizör olarak ve ayrıca çıkan gaz ısı değerine bağlı olarak elektrik ya da ısıtma amacıyla kullanılabilir (Şimşek, 2006).

Bu çalışmada biyokütlenin bir enerji kaynağı olarak piroliz yöntemi ile incelenmesinde hammadde olarak kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğu seçilmiş, bu hammaddelerin sabit yatak reaktöründe pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Piroliz parametreleri olarak piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla kayısı çekirdeği kabuğuna 10 ve 50 °C/dk ısıtma hızında 400, 450, 500 ve 550°C piroliz sıcaklıklarında piroliz işlemi gerçekleştirildi. Sıvı ürün verimi 500°C 'de maksimum tespit edilmiştir. Kestane kabuğu için ise 10 ve 50 °C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında 350, 400, 450, 500 ve 550°C piroliz sıcaklıklarında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. 10 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, kestane için ise sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 400°C piroliz sıcaklığında ısıtma hızlarının ürün verimine etkisi incelenmiştir.

Sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini araştırmak amacıyla en yüksek katran veriminin elde edildiği kayısı numunesinde 50°C/dk ısıtma hızında 500°C 'de , kestane için 50°C/dk ısıtma hızında 400°C piroliz sıcaklıklarında 100, 150 ve 200 cm³/dk akış hızında piroliz deneyleri yapılmıştır.

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın yapısını aydınlatılabilmek 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. Katı ürünün SEM görüntüleri ve FTIR spektrumu alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş, ısı değeri belirlenmiştir. Ayrıca katran, sütun kromatografisinde alifatik, aromatik ve polar bileşikler olarak fraksiyonlara ayrılmış ve tüm FTIR spektrumları alınarak bunların enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

BÖLÜM 2

ENERJİ

Enerji, bilimsel anlamda, bir maddenin veya maddeler sisteminin iş yapabilme yeteneğidir. Bir insanda, bir maddede, hareket eden bir cisimde her an iş yapabilme gücü olduğuna göre, bunlardan enerji elde etme olanağı mevcuttur. Enerji temelde her durum için aynıdır. Yalnız duruma göre değişen enerjinin kaynağıdır.

Endüstride hem hammadde, hem de ısıtıcı güç olarak kullanılan enerji kaynakları endüstrileşme süreci içindeki ülkelerin ekonomilerinde önemli bir yer tutmaktadır. Bir ulusun varlığını sürdürülebilmesi ve geleceğinin güven içinde bulundurulması sağlıklı bir endüstriye sahip olması gerekir (Şensöz, 1994).

Bilim adamlarına göre dünyanın geleceğinin belirlenmesinde enerjinin büyük rolü olacaktır. Dolayısıyla yeni çağa damgasını vuracak olan güç enerji olacaktır.

2.1 Birincil Enerji Kaynakları

Günümüzde ihtiyaç duyulan enerjinin oldukça büyük bir kısmı fosil yakıtlardan (kömür, petrol ve doğal gaz) karşılanmaktadır. Türkiye’de tüketilen birincil enerjinin % 39’u petrol, % 27’si kömür, % 21’i doğal gaz ve % 13’ü büyük oranda hidroelektrik ve diğer yenilenebilir kaynaklardan karşılanmaktadır (Kılıç, 2007).

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 rasyonel şekilde kullanımını 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 (Angın, 2005).

Enerji gereksiniminin karşılanmasında yenilenemeyen yakıtların kullanılmasının bazı olumsuz yönleri vardır. Bu yakıtlar kullanıldığında, rezervlerin zamanla tükenmesi, hava kirliliği, asit yağmurları ve sera etkisi ortaya çıkmakta, bu da zamanla ekolojik dengenin bozulmasına neden olmaktadır.

Enerji 1970 öncesi dönemde, bol ve ucuz olması nedeniyle ülke ekonomilerine büyük oranda girmiş, 70'li yıllarda yaşanan petrol krizi nedeniyle arttan fiyatlar özellikle enerjilerini dışarıdan karşılayan ülkeler için sorun olmuştur.

Son yıllarda enerji gereksinimi ve ortaya çıkan çevre sorunları araştırmacıları yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulmaya yöneltmiştir (Atagündüz, 1994).

Bugün tüm dünyada, enerji sorununun uzun vadede çözümünün, fosil yakıtlardan, çevreyi kirletmeyen ve yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş ile olacağı gerçeği bilinmektedir (Angın, 2005).

Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme 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) ülkeleridir. Fosil kaynak rezervlerinin kullanılabilme sürelerine bakıldığında ise rezerv ömrü en fazla olan kaynak kömür, en az olan ise petroldür ([http1](http://)).

Çizelge 2.1. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri (http 1).

Dünya Fosil Yakıt Rezervleri (2010- BP Statistical Review of World Energy June 2011)			
Bölge	Petrol (Milyar Ton)	Doğal Gaz (Trilyon m ³)	Taşkömürü (Milyar Ton)
Kuzey Amerika	10,3	9,9	245,1
Orta ve Güney Amerika	34,3	7,4	12,5
Avrupa &Avrasya	19,0	63,1	304,6
Ortadoğu	101,8	75,8	1,2
Afrika	17,4	14,7	31,7
Asya Pasifik	6,0	16,2	265,8
Toplam Dünya	188,8	187,1	860,9
Dünya Fosil Yakıt Rezervlerinin Kullanılabilme Süreleri (Yıl)			
Bölge	Petrol	Doğal Gaz	Kömür
Kuzey Amerika	14,8	12,0	231
Orta ve Güney Amerika	93,9	45,9	148
Avrupa &Avrasya	21,7	60,5	257
Ortadoğu	81,9	-	-
Afrika	35,8	70,5	127
Asya Pasifik	14,8	32,8	57
Toplam Dünya	46,2	58,6	118

Çizelge 2.1.(Devam) Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri (http1).

Dünya Fosil Yakıt Üretimleri (2010- BP Statistical Review of World Energy June 2011)								
Bölge	Petrol (Mtep)		Doğal Gaz (Mtep)		Kömür (Mtep)		Toplam (Mtep)	
Kuzey Amerika	648,2		750,4		591,6		1990,2	
Orta ve Güney Amerika	350,0		145,1		53,8		548,9	
Avrupa &Avrasya	853,3		938,8		430,9		2223,0	
Ortadoğu	1184,6		414,6		1,0		1600,2	
Afrika	478,2		188,1		144,9		811,2	
Asya Pasifik	399,4		443,9		2509,4		3352,7	
Toplam Dünya	3913,7		2880,9		3731,4		10526,0	
Dünya Fosil Yakıt Tüketimleri								
Bölge	Petrol		Doğal Gaz		Kömür		Toplam	
	Mtep	%	Mtep	%	Mtep	%	Mtep	%
Kuzey Amerika	1039,7	25,8	767,4	26,9	556,3	15,6	2363,4	22,6%
Orta ve Güney Amerika	282,0	7,0	132,9	4,7	23,8	0,7	438,7	4,2%
Avrupa &Avrasya	922,9	22,9	1023,5	35,8	486,8	13,7	2433,2	23,3%
Ortadoğu	360,2	8,9	329,0	11,5	8,8	0,2	698	6,7%
Afrika	155,5	3,9	94,5	3,3	95,3	2,7	345,3	3,3%
Asya Pasifik	1267,8	31,5	510,8	17,9	2384,7	67,1	4163,3	39,9%
Toplam Dünya	4028,1	100	2858,1	100	3555,8	100	10442	100,0%

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 arttıracığı öngörülmektedir (Pamir, 2003).

AB'ye tam üyelik sürecinde Türkiye, ekonomik ve sosyal hayatın bütün alanlarında olduğu gibi, enerji konusunda da Avrupa Birliği'ne uyum sağlamayı amaçlamaktadır. Bu nedenle enerji yol haritalarının oluşturulduğu dünyadaki yapısal değişimin, ülkemizi coğrafi/stratejik konumu gereği çok yakından etkileyeceği ve Türkiye için çizilen, Avrupa Birliği müzakere süreci ile birlikte giderek netleşen; küreselleşme politikalarına tam uyum ve bunun devlet politikası haline gelmesi yönünde olacağına şüphe yoktur (Kılıç, 2007).

Ülkemiz enerji alanında kendi kendine yeterli bir ülke değildir. Ülkemizdeki enerji talebinin yaklaşık olarak %60'ı dış kaynak kullanımı ile karşılanmaktadır. Başta petrol olmak üzere ithal edilen bu enerji kaynaklarının, ülke ekonomisine olan yükü her geçen gün artmaktadır. Ülkemizin kalkınması, sanayileşmesi ve gelişmişliği enerji üretimiyle doğru orantılıdır. Bu nedenle enerji sektöründe temel amaç, gelişen ekonominin ve artan nüfusun enerji gereksinimlerini sağlıklı, güvenilir, sürekli, kesintisiz ve en ekonomik maliyetle karşılayabilmektir. Ulusal çıkarlarımız ise, petrol ve doğalgaz gibi ithal yakıtlara olan bağımlılığımızın azaltılması için yerel ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışlarını hızlandırmamızı gerekli kılmaktadır.

Türkiye'nin enerji politikası; ülke enerji ihtiyacının amaçlanan ekonomik büyümeyi gerçekleştirecek, sosyal kalkınma hamlelerini destekleyecek ve yönlendirecek şekilde, zamanında, yeterli, güvenilir ekonomik koşullarda ve çevresel etki de göz önüne alınarak sağlanması olarak belirlenmiştir. 2010 yılı itibarıyla Türkiye birincil enerji kaynakları rezervleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (http 4).

Son yıllarda Türkiye'de petrol aramaları giderek azaldığından, rezerv rakamları küçülmekte ve yapılan üretime karşılık yeterli yeni rezerv artışı sağlanamamaktadır. Bu olumsuz gelişimi ortaya çıkaran nedenleri arasında; TPAO'ya tanınan aşırı ruhsat hakkı ile olası petrol sahalarının kapatılarak bekletilmesi, TPAO'nun ise, arama çalışmalarını

yurtdışına kaydırması ve yurtdışında aramaların zayıflatılması, yabancı petrol şirketlerine gerekli kolaylığın sağlanmaması olarak belirlemek mümkündür (http3).

Türkiye'nin 2004 yılı itibarıyla birincil enerji kaynakları rezervlerine bakıldığında 11208 milyon ton (Mton) kömür (taşkömürü, linyit, asfaltit ve bitümler), 42,8 Mton ham petrol ve 8 milyar m³ doğalgaz olduğu görülmektedir. Bunlara ilaveten 127381 GW/yıl hidroelektrik enerji, 380000 ton nükleer kaynaklar, 31500 MW/yıl jeotermal ve 87 MTEP güneş enerjisi potansiyelimiz bulunmaktadır. Rezervlerimizin dünya rezervleri içerisindeki yeri incelendiğinde; kömür rezervi ile jeotermal ve hidrolik enerji potansiyeli dünya enerji varlığının %1'i civarındadır. Petrol ve doğalgaz rezervlerimiz ise son derece kısıtlıdır. Toryum rezervlerimiz dünya rezervinin %54'ünü oluşturmasına rağmen henüz değerlendirilmemektedir (http 4).

Çizelge 2.2. Türkiye enerji kaynakları rezervi (2004) (http 4)

KAYNAKLAR	GÖRÜNÜR	MUHTEMEL	MÜMKÜN	TOPLAM
Taşkömürü(Milyon ton)	550*	425	368	793
Linyit (Milyon ton)				
Elbistan	4274	---	---	4274
Diğer	3709	612	100	4421
Toplam	7983	612	100	8695**
Asfaltit (Milyon ton)	43	29	7	79
Bitümler (Milyon ton)	555	1086	---	1641
Hidroelektrik				
GWh/Yıl	127381	---	---	127381
MW/Yıl	36260	---	---	36260
Ham Petrol(Milyon ton)	42,8	---	---	42,8
Doğal Gaz (Milyar m ³)	8	---	---	8
Nükleer Kaynaklar(Ton)				
Doğal Uranyum	9129	---	---	9129
Toryum	380000	---	---	380000
Jeotermal (MW/Yıl)				
Elektrik	98	---	412	510
Termal	3348	---	28152	31500
Güneş (MTEP)				
Elektrik	---	---	---	---
Isı	---	---	---	87

* Hazır rezerv dahil.

** 300 milyon ton belirlenmiş ve potansiyel kaynakla 8965 milyon ton olmaktadır.

2009 yıl sonu itibariyle 172,5 milyon ton üretilebilir ham petrol rezervimiz bulunmaktadır. Bunun 133,1 milyon ton'u üretilmiş olup, kalan üretilebilir rezervimiz ise 44,4 milyon ton'dur. 2009 yıl sonu itibariyle kalan ham petrol rezervimiz bugünkü üretim ve yeni keşifler olmaması halinde 15 aylık ihtiyacımızı karşılayabilecek seviyededir (http 5). Türkiye yılda yaklaşık 25 milyon ham petrol tüketmekte, bunun %89'unu ithal etmektedir (Pamir, 2003).

2009 yıl sonu itibariyle 17,5 milyar m³ üretilebilir doğalgaz rezervimiz bulunmaktadır. Bunun 11,3 milyar m³'ü üretilmiş olup, kalan üretilebilir rezervimiz ise 6,2 milyar m³'tür. 2009 yılı sonu itibariyle kalan doğalgaz rezervimiz bugünkü üretim ve yeni keşifler olmaması halinde 2 aylık ihtiyacımızı karşılayabilecek seviyededir (http5).

2004 ve 2010 enerji raporlarının ikisinden de veriler alınarak incelenmiştir ki böylece rezervlerimizin durumu daha iyi gözlemlenerek yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi daha iyi anlaşılmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları incelenirken yine bu enerji raporundan yararlanarak günümüz verileri daha iyi yansıtılmaya çalışıldı.

2.2 Fosil Kaynaklı Yakıtların Çevresel Etkileri

Bugün "enerji ve çevre kirlenmesi" denilince, fosil yakıtların yanma emisyonları ve nükleer enerji fobileri anlaşılmaktadır. Ancak, tüm teknolojilerin bir değişiklik ve bir risk oluşturduğu gerçektir. Çünkü teknoloji, insanların çevreyi değiştirmek için uyguladıkları tekniklerin tümü olup, her teknolojinin olumlu ve olumsuz çevre değişiklikleri getirmesi kaçınılmazdır. Bunun en güzel örneği, çevre dostu ve yeşil enerjiler denilen yeni ve yenilenebilir kaynaklarının bile, olumlu yanlarının yanı sıra, karşı çıkılabilen olumsuz çevre etkilerinin bulunabilmesidir. Önemli olan teknik ve teknolojik önlemlerle bu olumsuzlukların azaltılması ve giderilmesidir (Ültanır, 1998).

Enerji üretiminde en önemli çevre sorunları termik santrallerden özellikle de linyite dayalı elektrik üretim santrallerden kaynaklanmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Elektrik Enerjisi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001). Termik santraller yakılan çeşitli fosil yakıtlardan (kömür, fueloil, doğalgaz v.b.) elde edilen ısı ile suyun ısıtılarak yüksek basınçlı buhar haline dönüştürülmesi ve buhar vasıtasıyla

elektrik jeneratörlerinin çok hızlı şekilde döndürülerek, jeneratörlerdeki magnetlerden oluşan elektrik impulslarının yoğunlaştırılması sonucu elektrik enerjisi üretimi esasına dayanır (Goncalol vd., 2000). Genelde kömür yataklarına yakın inşa edilirler (Kültür, 2004).

Termik santraller linyit kömürünün çıkarılmasından, yakılan kömürün oluşturduğu külün depolanmasına kadar geçen birbirine bağımlı birçok işlemle önemli çevre kirliliği oluşturdukları gibi bu kirlilikten insan, hayvan ve bitkiler de etkilenmektedir. Kömürün yakılması ile bölgesel ölçekte asit yağmurlarına, yerel ölçekte insan sağlığı, bitki ve malzemelere zararlı etkilere sebep olan SO₂ ve NO_x küresel ölçekte ısınmaya yol açan CO₂ gazlarının açılması gibi çevresel etkileri vardır (Goncalol vd., 2000; Kültür, 2004).

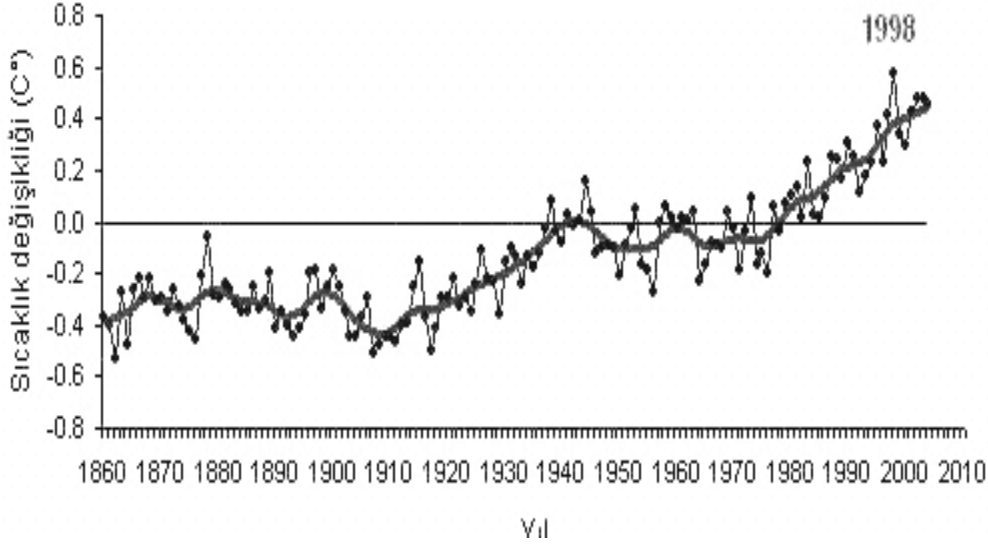
2.2.1 Hava kirliliği açısından değerlendirme

Termik santrallerde kullanılan kömürün kükürt içeriğinin yüksek ve ısı değerinin düşük olması halinde SO₂ ve partikül madde emisyonları yüksek olmakta ve önlem olarak santrallere elektro filtreler ve Baca Gazı Desülfürizasyon (BGD) tesislerinin kurulmasını gerekli kılmaktadır. Ancak tesiste filtre yoksa veya iyi çalıştıramıyorsa kirleticilerin ve uçucu küllerin atmosfere verilmesi sonucu önemli bir hava kirliliği oluşur. Uçucu küller huzme ile birlikte havaya yayılarak ağırlıklarına ve meteorolojik koşullara göre bacadan itibaren belirli mesafelerde yere çökerler. Bu esnada içerdikleri Co, Cd, Zn, Pb, Cu gibi metal bileşikler de hem yerel ölçekte alıcı ortamda (ormanlar, meralar, tarlalar vb.) tarla bitkileri veya meyve araçları üzerinde zehirli etki yapabilirler, hem de bölgesel ölçekte huzmede bulunan SO₂ ve NO_x gazlarının asit yağmurlarına dönüşmesinde katalizör etkisinde bulunurlar (Goncalol vd., 2000; Kültür, 2004). Doğalgaz kombine çevrim (DGKÇ) santrallerinde ise yanma sıcaklığının ve yanma sırasında kullanılan hava miktarının yüksek olması nedenleri ile NO_x oluşumu yüksek olabilmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Elektrik Enerjisi Özel ihtisas Komisyonu Raporu, 2001).

Fosil yakıt kullanımının dayandığı yanma teknolojisinin kaçınılmaz ürünü olan CO₂ yayılması sonucunda, atmosferdeki CO₂ miktarı, son yüzyıl içinde yaklaşık 1,3 kat

artmaktadır. Önümüzdeki 50 yıl içinde bu miktarın, bugüne oranla 1,4 kat daha artma ihtimali vardır. Atmosferdeki CO₂' in neden olduğu sera etkisi, son yüzyıl içinde dünya ortalama sıcaklığının 0,7 °C yükseltmiştir. Bu sıcaklığın 1 °C yükselmesi, dünya iklim kuşaklarında görünür değişimlere, 3 °C düzeyine varacak artışlar ise, kutuplardaki buzulların erimesine, denizlerin yükselmesine, göllerde kurumalara ve tarımsal kuraklığa neden olabilecektir (Ültanır, 1996 ; Varınca ve Varank, 2005).

Küresel ısınmanın, uzun vadede öngörülen sonuçları ise daha düşündürücüdür. Ortalama sıcaklık artışı bu hızla devam ederse, 2020 yılında deniz seviyesinin bir metreye kadar yükseleceği, bazı kentlerin sular altında kalacağı tahmin edilmektedir. Bu olumsuzluklardan dolayı yenilenebilir enerji kaynakları her geçen gün daha fazla önem kazanmaktadır (Pamir, 2003). Şekil 2.1. 'de küresel ısınmanın sıcaklık artışına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Küresel ısınmanın sıcaklık artışına etkisi ([http6](http://6))

2.2.2 Su kirliliği açısından değerlendirme

Termik santrallerin soğutma sularını deşarj ettikleri su ortamındaki normal sıcaklık derecesi zamanla yükselerek, termik santral kurulmadan önceki doğal halinden

farklı yeni bir sıcaklık dengesi oluşur. Sıcaklık sulardaki canlılar ve canlı metabolizması üzerinde hızlandırıcı, katalizleyici, kısıtlayıcı ve öldürücü gibi çeşitli etkilerde bulunur. Sıcaklık aynı zamanda sudaki çözülmüş oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır (Kültür, 2004).

Isı-su kütlelerinde biyolojik süreçleri hızlandırır, çözülmüş oksijen azalır. Su bitkilerinin büyümesini arttırarak suda tat ve koku problemine yol açar. Termik santrallerde kullanılmakta olan soğutma suyu pompalarla çekilerek arıtmadan geçirilmekte ve bu sırada geçici sertlik giderimi, çöktürme ve mikroorganizmaların yok edilmesi aşamalarında kimyasal maddeler ilave edilmektedir. Kullanılan bu kimyasallar soğutma suyunun bir alıcı ortama verilmesi durumunda alıcı ortamda kirliliğe sebebiyet vermektedir. Ayrıca santral bacasından çıkacak olan kirletici gazların oluşturacağı asit yağmurları da suların pH'ını değiştirebilmektedir. Uçucu küllerde bulunan Fe, Mn, Co Cu, Zn, Pb, U gibi ağır metaller de zamanla taban suları vasıtasıyla alıcı ortama varabilmektedir (Kültür, 2004).

2.2.3 Katı atık ve toprak kirliliği açısından değerlendirme

Katı atıklar, kömüre dayalı termik santrallerden atılan kül ve cüruf ile Baca Gazı Desülfürizasyon (BGD) tesisi atığı olan alçı taşıdır. Çıkan atık miktarının çok olması ve atığın bertarafı sorun olarak durmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Elektrik Enerjisi Özel ihtisas Komisyonu Raporu ,2001).

Termik santrallerin bacasından çıkan duman bileşenlerinin zamanla yere çökmesi, çevresindeki alanlarda toprak kirliliğine neden olabildiği gibi, yanma sonucu linyit kömüründe %35-%55 oranında bulunan küller de kül barajında toprak üzerinde depolanarak toprak kirliliği oluştururlar. Ayrıca, kömürün çıkarılması sırasında büyük alanlardan toprağın alınarak kömür olmayan alanlara yayılmasına da yanlış arazi kullanımına neden olduğu için bir nevi toprak kirliliği sayılmaktadır (Kültür, 2004).

2.3 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.

2.3.1 Güneş enerjisi

Güneş enerjisi günümüzde konut ve iş yerlerinin iklimlendirilmesi (ısıtma-soğutma), yemek pişirme, sıcak su temin edilmesi ve yüzme havuzu ısıtılmasında; tarımsal teknolojide, sera ısıtması ve tarım ürünlerinin kurutulmasında; sanayide, güneş ocakları, güneş fırınları, pişiricileri, deniz suyundan tuz ve tatlı su üretilmesi, güneş pompaları, güneş pilleri, güneş havuzları, ısı borusu uygulamalarında; ulaşım-iletişim araçlarında, sinyalizasyon ve otomasyonda, elektrik üretiminde kontrollü olarak kullanılmaktadır

Güneş enerjisi hem bol ve bedava hem de sürekli ve yenilenebilir bir enerji kaynak oluşumunun yanında insanlık için önemli bir sorun olan çevreyi kirletici atıkların bulunmayışı yerel olarak uygulanabilmesi, iletme kolaylığı dışa bağımlı olmaması, karmaşık bir teknoloji gerektirmemesi ve iletme masrafların az olması gibi üstünlükleri sebebiyle son yıllarda fosil yakıtlardan meydana gelen çevresel etiklerin azaltılması için kullanılan yaygın yenilebilir enerji kaynaklarından biridir (Bilir, 2004).

Ülkemiz, coğrafi konumu itibariyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Türkiye'nin en fazla güneş enerjisi alan bölgesi Güney Doğu Anadolu Bölgesi olup, bunu Akdeniz Bölgesi izlemektedir. Türkiye ısısal güneş enerjisi üretimi ve kullanımı açısından Çin, ABD. ve Japonya'dan sonra dünya dördüncüsü durumundadır. Ancak elektrik enerjisi üretim ve kullanımı açısından bakıldığında aşılması gereken birçok mali ve teknolojik engeller bulunmaktadır (Demircan ve Alakavuk, 2008).

Coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli yüksek olan Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2.640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışınım şiddeti 1.311 kWh/m²-yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m²) olduğu tespit edilmiştir. Güneş Enerjisi potansiyeli 380 milyar kWh/yıl olarak hesaplanmıştır. Ülkemizde kurulu olan güneş kolektörü miktarı yaklaşık 12 milyon m² ve teknik güneş enerjisi potansiyeli 76 TEP olup, yıllık üretim hacmi 750.000 m²'dir ve bu üretimin bir miktarı da ihraç edilmektedir. Bu kullanım miktarı, kişi başına 0,15 m² güneş kolektörü kullanıldığı anlamına gelmektedir. Güneş enerjisinden ısı enerjisi yıllık

üretimi 420.000 TEP civarındadır. Bu haliyle ülkemiz dünyada kayda değer bir güneş kolektörü üreticisi ve kullanıcısı durumundadır ([http2](#)).

Türkiye'nin brüt güneş enerjisi potansiyeli, 87,5 milyon ton petrole eşdeğer. Bu değerın 26,5'i ısı kullanımına, 8,75'i ise elektrik üretmeye uygundur. Türkiye, günümüzde bu potansiyelin yalnızca yüz binde 2'sinden yararlanıyor. Türkiye'de bulunan yaklaşık 18 milyon konuttan 4 milyonu, çeşitli şekillerde güneş enerjisinden yararlanıyor. Ücretsiz enerji sağlayan güneş enerjisinin enerji maliyetlerine katkısı ise 600 milyon dolar seviyesindedir. Uzmanlar, Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyelini yeterli seviyede kullanabilmesi durumunda, 3,5 milyar dolarlık bir tasarruf sağlanacağını belirtiyor ([http 7](#)).

Güneş enerjisinin en büyük dezavantajı sürekli olmamasından kaynaklanmaktadır, Geceleri yok oluşu yanında, gündüz boyunca da güneş ışınları şiddetinde parabolik bir değişme gözlenmesi, güneşlenme suresinde mevsimlere göre iki kata varan değişmeler olması güneş enerjisinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır (Yalçın vd., 1994; Terzi ve Güney, 1997).

2.3.2 Hidrolik enerji

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).

Hidrolik enerjiden yararlanmak için çeşitli santraller vardır. Bu santrallerin çevreye olumlu ve olumsuz etkileri vardır. Olumlu etkileri enerji üretimi, taşkın önlenmesi, ziraati geliştirme, balıkçılığı teşvik, ağaçlandırma ile çevrenin estetik

kalitesini yükseltmesidir. Hidrolik enerjinin mikroklimatik, hidrojeolojik ve biyolojik çevre etkileri vardır. Baraj gölünün geniş yüzey alanı buharlaşmayı artırır, tarım arazilerinde tuzlanma ve çoraklaşma olabilir, sudan kaynaklanan bazı hastalıklar artabilir, rezervuar altında kalacak bitki ve ağaçlar bir müddet su kalitesini düşürebilir. Güneş sayesinde toplanan su buharlaşır, daha sonra kar ve yağmur olarak yeryüzüne geri döner. Böylece barajlar çevresindeki bölgenin ekoloji isini de değiştirir. Barajlarda toplanan su akan suya göre daha soğuktur, bu yüzden bazı balıklar ölebilir. Baraj seviyesi, nehirlerin su seviyesini doğal ortamından daha aşağıya veya yukarıya çekebilir. Bu da nehir çevresindeki bitki gelişimini olumsuz etkiler (Gülen ve Pişkin, 2002).

Türkiye'de teknik olarak değerlendirilebilir hidroelektrik potansiyeli 140 GWh/yıl'dır. 2009 yılı sonu itibariyle işletmede bulunan 150 adet HES (hidroelektrik santrali) 14.417 MW'lık kurulu güce ve toplam potansiyelin yaklaşık %38'ine karşılık gelmektedir. 2009 yılında elektrik üretimimizin %18,5'i hidroelektrik santrallerden temin edilmiştir. Son yıllarda yaşanan kuraklıklar hidroelektrik santrallerinden beklenen katkının sağlanamamasına neden olmaktadır. Ancak hidroelektrik üretimi 2009 yılında 2008 yılına göre %7,8 oranında artarak 35.870 MW olarak gerçekleşmiştir. Teknik ve ekonomik olarak değerlendirilebilecek tüm hidroelektrik potansiyelin 2023 yılına kadar elektrik enerjisi üretiminde kullanılması hedeflenmektedir ([http 2](http://2)).

2.3.3 Jeotermal enerji

Jeotermal enerji yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş olan ısının oluşturduğu, sıcaklıkları atmosfer sıcaklığının üstünde olan sıcak su, buhar ve gazlar olarak tanımlanır. Çevre dostudur, temizdir, suyun ısıtılması ve buharlaştırılması için fosil enerjiye gereksinimi yoktur. Yer altı sularının, paslanmaya, çürümeye, kireçlenmeye neden olması ve içerdiği bor, H₂S, CO₂ gibi maddeler nedeniyle uygulamada bazı teknolojik önlemlerin alınması gerekmektedir. Jeotermal kuyular CO₂ üretimi için kaynak olarak kullanılabilir. Kabuklaşma sorunu akışkana kimyasal inhibitör katılmasıyla çözülmüştür. Kullanılan jeotermal akışkanın çevreye zararlı etkisini azaltmak için yeraltına geri verme (reenjeksiyon) uygulaması geliştirilmiştir.

Jeotermal enerji günümüzde ekonomik olarak, enerji-dönüşüm teknolojileri ile elektrik üretiminde veya doğrudan ısıtmacılıkta, kağıt, dokuma, kerestecilik ve ağaç kaplama endüstrilerinde kullanılır ([http 8](#)).

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).

Dünyada jeotermal enerji kurulu gücü 9.700 MW, yıllık üretim 80 milyar kWh olup, jeotermal enerjiden elektrik üretiminde ilk 5 ülke; ABD, Filipinler, Meksika, Endonezya ve İtalya şeklindedir. Elektrik dışı kullanım ise 33.000 MW'tır. Dünya'da jeotermal ısı ve kaplıca uygulamalarındaki ilk 5 ülke ise Çin, Japonya, ABD, İzlanda ve Türkiye'dir. Türkiye, Alp-Himalaya kuşağı üzerinde yer aldığından oldukça yüksek jeotermal potansiyele sahip olan bir ülkedir. Ülkemizin jeotermal potansiyeli 31.500 MW'tır. Ülkemizde potansiyel oluşturan alanlar Batı Anadolu'da (%77,9) yoğunlaşmıştır. Türkiye'deki jeotermal alanların %55'i ısıtma uygulamalarına uygundur. Ülkemizde, jeotermal enerji kullanılarak 1200 dönüm sera ısıtması yapılmakta ve 15 yerleşim biriminde 100.000 konut jeotermal enerji ile ısıtılmaktadır. Jeotermal enerji arama çalışmaları son yıllarda canlandırılmış, 2003 yılından itibaren 840 MW jeotermal enerji kaynağı tespit edilmiştir. Jeotermal enerji potansiyelimizin 1.500 MW'lık bölümünün elektrik enerjisi üretimi için uygun olduğu değerlendirilmekte olup kesinleşen veri şu an için 600 MWE'dir. 2009 yılı sonu itibari ile jeotermal enerjisi kurulu gücümüz 77,2 MW düzeyine ulaşmıştır ([http2](#)).

2.3.4 Hidrojen enerjisi

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 $500-600 \times 10^9 \text{ m}^3$ 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, yenilenebilen 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).

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

Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama %33 daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi örneğin toplu taşıma amaçları için- yakıt pileline dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır. Şu anda dünyada her yıl yaklaşık 50 milyon ton/500 milyar m³ hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir.

2.3.5 Rüzgar enerjisi

Rüzgâr, güneş enerjisinin dünyanın oldukça değişken olan yüzeyini eşit ısıtmamasından kaynaklanan sıcaklık, yoğunluk ve basınç farklarından dolayı oluşan yatay hava hareketleri olarak tanımlanmaktadır. Buradan hareketle, güneş var oldukça rüzgârın ve bunun neticesinde de gücünün var olacağı söylenebilir. Rüzgâr enerjisi ise hava kitlesinin sahip olduğu kinetik enerjinin mekanik enerjiye dönüştürülmesi ile oluşur. Rüzgâr enerjisi, dönüşüme uğramış güneş enerjisidir (http 9).

Rüzgâr, önüne bir engel konulması veya sabit bir engelle karşılaşması halinde, onun üzerine bir basınç uygular. Böyle bir engelin harekete müsait olması durumunda, rüzgâr, o engelin hareket etmesine de sebep olur. İşte bu mantıktan hareketle, bir mil etrafında dönebilecek bir pervanenin (türbin) rüzgâr etkisi ile o mil etrafında dönmesi mümkün olabilmektedir. Bu fikir günümüzdeki rüzgâr türbinleri ile eski çalardaki yel değirmenlerinin ilk çalışma ilkelerini teşkil eder (http 9).

Rüzgâr santrallerinin avantajları; hammaddelerinin atmosferdeki hava olması, kurulumlarının diğer enerji santrallerine göre daha hızlı oluşu, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynağı olmaları, enerjide dışa bağımlılığı azaltmaları, fosil yakıt tüketimini azaltmaları neticesinde sera etkisinin azaltımına katkıları, her geçen gün güvenilirliklerinin artması ile maliyetlerinin ucuzlaması, bunun yanında rüzgâr türbinlerinin kurulduğu arazinin tarım alanı olarak kullanılabilmesi gibi sıralanabilir.

Rüzgâr enerjisinin hammaddesi tamamen atmosferdeki hava hareketleri olduğundan hava veya çevre kirlenmesi ekinde bir kirlenici etkisi bulunmamaktadır. Rüzgârdan enerji eldesi için kullanılan 1 MW kapasiteli bir türbin, aynı enerji kömür ile çalışan bir santralden karşılanmak istendiğinde yakılacak olan ve 135.000 ağacın üretebileceği oksijeni tasarruf etmek demektir. Herhangi bir radyoaktif ışınım tahribatı yapmamaları, atık üretmemeleri, hammadde için dışarıya bağımlı olmamaları, teknolojilerinin basitliği, atmosfere ısı emisyollarının olmaması, iletmeye alınma sürelerinin kısalığı gibi avantajlar rüzgâr türbinlerini günden güne tüm dünyada daha da popüler yapmaktadır (http 9).

Rüzgâr kaynaklı enerji üretim sistemlerin sahip olabileceği muhtemel olumsuzluklar ise öyle sıralanabilir. Büyük arazi kullanımı, gürültü, görsel ve estetik

etkiler, doğal hayat ve habitata etki, elektromanyetik alan etkisi, gölge ve titreşimler olarak sıralanabilir. Ayrıca kesikli bir enerji kaynağı olması da dezavantaj olarak söylenebilir (http 9).

Dünya rüzgâr kaynağı 53 TWh/yıl olarak hesaplanmakta olup, günümüzde toplam rüzgâr enerjisi kurulu gücü 40.301 MW'tır. Bunun üçte biri Almanya'da bulunmaktadır. 2020 yılında 1,245 GW dünya rüzgâr gücü hedefine ulaşmak için gereken yatırım miktarı 692 milyar Euro'dur. Bu süre içinde üretim maliyetlerinin 3,79 E-cents/kWh'dan 2,45 Euro-cents/kWh'a düşmesi beklenmektedir. Rüzgâr türbinlerinde küresel piyasa 2020 yılına kadar şimdiki 8 milyar Euro'dan 80 milyar Euro yıllık iş hacmine çıkacaktır. Toplam potansiyeli en az 48.000 MW olan, yıllık ortalaması 7,5 m/s 'nin üzerindeki bölgelerde günümüz fiyatlarıyla ekonomik olabilecek yatırımlar yapmak mümkündür.

2007 yılında gerçekleştirilmiş olan Türkiye Rüzgâr Enerjisi Potansiyel Atlası (REPA) ile ülkemizde yıllık rüzgâr hızı 8,5 m/s ve üzerinde olan bölgelerde en az 5.000 MW, 7,0 m/s'nin üzerindeki bölgelerde ise en az 48.000 MW büyüklüğünde rüzgâr enerjisi potansiyeli bulunduğu tespit edilmiştir.

2004 yılı itibariyle sadece 18 MW düzeyinde olan rüzgâr enerjisi kurulu gücünün artırılmasında aşama kaydedilmiştir. 2009 yılı sonu itibariyle rüzgâr kurulu gücümüz 802,8 MW düzeyine ulaşmıştır. Yenilenebilir Enerji Kanununun yürürlüğe girmesinden sonra 3.363 MW kurulu gücünde 93 adet yeni rüzgâr projesine lisans verilmiştir. Bu projelerden yaklaşık 1.100 MW kurulu gücünde santrallerin yapımı devam etmektedir (http 2).

2.3.6 Deniz enerjisi

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 vd., 2002).

2.3.7 Biyokütle

Biyokütle ve biyokütle enerjisi Bölüm 3'te ayrıntılı olarak incelenmiştir.

BÖLÜM 3

BİYOKÜTLE

Sürekli artan dünya nüfusu, artan sanayileşme, endüstri devrimi ve insanoğlunun konfor isteği, enerjiye olan gereksinimi giderek arttırmaktadır. Buna karşılık, enerji gereksinimini %90 oranında karşılayan, petrol, kömür, linyit gibi fosil yakıtların kaynakları çok hızlı bir şekilde azalmaktadır. Gelişmiş ülkeler, enerji yönünden başka ülkelere bağımlı kalmamak veya bağımlılıklarını en aza indirmek, çevre sorunlarının çözümü için yapılan uluslararası antlaşmalara uymak gibi nedenlerle enerji tutumluluğuna büyük önem vermektedir. Bunların sonucu olarak, çevre sorunlarının çok büyük boyutlara ulaştığı günümüzde, fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi beklenilmeden, çevre dostu yeni enerji kaynaklarının devreye girmesine ve varolan kaynakların daha verimli kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (Keçeci, 2006).

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan enerji kaynaklarından birisi de biyokütledir. Biyokütle yenilenebilir enerji kaynakları arasında olmakla beraber, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo ekonomik gelişme sağlaması, çevre korumasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır. Dünyada petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla, biyokütle, enerji probleminin çözümünde giderek önem kazanmaktadır. Bilindiği gibi enerji sektöründe en büyük problem depolamadır. Enerji politikaları açısından tüm bu sıkıntılar göz önüne alındığında, biyokütle çok büyük avantaj sağlamaktadır (Şimşek, 2006).

1970'lerin ortasından beri enerji krizi biyokütle kaynakların önemi dikkate alındı. Enerji tarımsal atıklardan veya yenilenebilir enerji kaynaklarının atıklarından elde edildi. Diğer biyokütle atıkları gibi tarımsal atıklar yüksek oranda organik bileşenler (selüloz, hemiselüloz ve lignin) ve yüksek enerji bileşenine sahiptir. Bu yüzden hem enerji iyileştirmesi hem de çevreyi korumanın faydaları üzerinde yenilebilir

enerjinin bir potansiyel kaynak olduğu kabul edilir. Biyokütle atıklarında sülfür ve azotun daha düşük içeriğinden dolayı enerji kullanımı her zaman fosil yakıtların yanmasından daha az çevre kirlenmesi ve sağlık riski yaratır. Biyokütle enerjisi, lignoselülozik biyokütleden biyoyakıt üretmek için çeşitli termokimyasal süreçlerin gelişimine götürür (Tsai, et al., 2006).

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 vd.,1994; Hein and Spliethoff, 1995; Minkowa, et al., 1998).

Nem miktarı yanma verimini düşürür. Gazlaştırma ya da pelet yapımı gibi bazı yakıt üretme teknolojilerinde ise biyokütlenin belirli oranda bir nem içermesi istenir. Bununla birlikte ne kadar kuru olursa olsun biyokütle, her zaman fosil yakıtlardan daha az enerji yoğunluğuna sahiptir. Diğer bir deyişle, aynı miktarda ısı elde edebilmek için fosil yakıtlara göre daha fazla biyokütle kullanmak gerekir. Bu durum toplama, depolama ve taşıma masraflarını artıracığından, ekonomik çözümler için en doğru olanı biyokütlenin bulunduğu yerde tüketilmesi ya da sadece kısa mesafelere taşınmasıdır (Beck, 2003).

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

Biyokütle biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Biyoyakıtlar kısa süre önce yaşamış organizmalar ya da onların metabolik çıktılarında elde edilir. Petrol, kömür gibi doğal yakıtlar ya da nükleer yakıtlardan farklı olarak, yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyoyakıtların bir diğer tanımı ise, "içeriklerinin hacim olarak en az %80'ni son on yıl içerisinde toplanmış canlı organizmalardan elde edilmiş her türlü yakıt"tır. Genel anlamda biyoyakıt yani biyokütle enerjisi;

Doğada yaygın olarak mevcut tarımsal kökenli ürünlerden değişik fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle üretilen, ticari özelliğe sahip, temel ve belirli özellikleri standartlaştırılmış olan katı, sıvı ve gaz haldeki bitkisel enerji kaynaklarıdır (Acaroğlu, 1998).

Biyokütle biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kitesidir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan artıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak tanımlanmaktadır (Acaroğlu, 1998).

Biyokütle de, petrol ve kömür gibi, güneş enerjisinin depolanmış halidir. Bitkiler güneş enerjisini fotosentez aracılığıyla tutarlar. Biyoyakıtların içerisindeki karbon, bitkilerin havadaki karbondioksiti parçalaması sonucu elde edildiği için, biyoyakıtların yakılması, dünya atmosferinde net karbondioksit artışına neden olmaz. Bu nedenle, pek çok insan, atmosferdeki karbondioksit miktarının artışına engel olabilmek için, fosil yakıtlar yerine biyoyakıtların kullanılması gerektiği görüşünü savunmaktadırlar. Henry Ford, biyoyakıtların "geleceğin yakıtı" olduğu görüşünü savunmuştur. Biyoyakıtların

artan enerji krizleri nedeni ile enerji ve diğer kullanım alanlarında ekonomik değeri de artmaktadır (Acaroğlu, 1998).

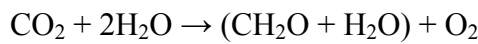
Biyokütle kullanımı ile üretilen enerji güçlü bir kalkınmaya yardımcı olurken, Kyoto Antlaşması'nın hedefleri ile örtüşmesi açısından oldukça gereklidir (Kurtuluş, 2004).

Avrupa Birliği'nin hedefi, 2010 yılındaki toplam enerji tüketiminin % 15'inin yenilenebilir kaynaklardan sağlanmasıdır (Gençoğlu, 2002).

3.2 Biyokütle Oluşumu ve Fotosentez

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

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



Güneşin dünya ya verdiği enerjinin yaklaşık 1.5×10^{18} kWh/yıl olduğunu ve bu konunun da dünyada tüketilen toplam enerjiden 10,000 kat büyük olduğu bilinmektedir. Dünya yüzeyine gelen bu enerjinin yaklaşık %0.1'i fotosentez olayıyla biyokütleye dönüştürülerek depolanmaktadır. Bu ise yaklaşık olarak dünyada kullanılan toplam enerjiden 10 kat daha fazladır.

Yukarıda ortalama olarak verilen fotosentez verimi ılıman bölgelerde %0.5-1.3, yarı tropik bölgelerde ise %0.5-2.5 dolaylarına kadar artmaktadır (http 10).

Fotosentez sonucu oluşan biyokütlenin enerjisi hakkında fikir verebilmek için bunun 100,000 büyük nükleer güç istasyonunun verdiği güce (9×10^7 MW) eşit olduğunu söylemek yeterli olacaktır. Fotosentez de üretilen organik madde esas olarak karbonhidrattır. Eğer bu kuru madde oksijenle yakılırsa açığa çıkan ısı, yaklaşık 16 MJ/kg veya 3800kcal/kg demektir. Bilindiği gibi biyokütle önce mayalanma yoluyla sonra da sıcaklık ve basınç etkisiyle fosil yakıtlara uzun bir süreç içerisinde dönüşebilmektedir (http 11).

3.3 Biyokütle Potansiyeli

1990 yılında dünyanın birincil enerji gereksiniminin %12' si biyokütle enerjisinden karşılanmıştır. Dünya genelinde ve özellikle Avrupa'da, gerek endüstriyel ve gerekse enerji amacına yönelik modern biyokütle teknolojisi hızla gelişmektedir (Acaroğlu ve Ültanır,1998).

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

Dünya birincil enerji tüketiminin 2020 yılında 11.4 - 15.4 milyar TEP arasında olması beklenmektedir. 2020 yılında dünya genelinde yenilenebilir kaynaklardan yapılacak üretim 2.3 - 3.3 milyar TEP sınırlarında bulunacaktır. 2000 li yıllarda dünya enerji bütçesinde yenilenebilir enerji kaynaklarının genel enerji talebi içindeki payı minimum %3-4, maksimum %8-12 dolayında olacaktır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının dağılımı açısından ise, modern biyokütle enerjisinin yenilenebilir enerji kaynaklarının toplamının %45 i oranında önemli bir yer tutacağı öngörülmektedir. Bu da modern biyokütle kullanımı ile sağlanacak enerjinin jeotermal enerjinin 6.4, rüzgar enerjisinin 2.6-3, güneş enerjisinin 1.6-2.2 katı olabileceği anlamına gelmektedir (Kırveli, 2007). Çizelge 3.1.'de Dünya biyokütle potansiyeline yer verilmiştir. Buna göre toplam biyokütle potansiyeli 1130 EJ (1 EJ= 10^{18} joule) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1 Dünya Biyokütle Potansiyeli (Acaroğlu, 2003)

Biyokütle	Biyokütle Potansiyeli Uzun süreli (EJ)
Büyük tarımsal alanlardaki biyokütle	0-988
Küçük tarımsal alanlardaki biyokütle	8-110
Tarımsal artıklar	10-27
Ormancılık Artıkları	10-16
Hayvansal atıklar	9-25
Organik atıklar (+ biyomateryal atıklar)	1-3 (+31)
Biyo materyal	(-) azalma 79-115
TOPLAM	100 – 1130

Biyokütlenin toplam enerji üretimindeki payı 1980 yılında %20 iken 2000 yılında %10'a düşmüştür. Diğer gelişmekte olan ülkeler ile karşılaştırıldığında Türkiye enerji ormanları açısından önemli bir alana sahiptir (Kaygusuz, 2004).

Biyokütle kaynaklarımız; tarım, orman, hayvan, organik şehir atıkları vb.'den oluşmaktadır. Atık potansiyelimiz yaklaşık 8,6 Milyon Ton Eşdeğer Petrol (TEP) olup bunun 6 milyon TEP'i ısınma amaçlı kullanılmaktadır. 2008 yılında biyokütle kaynaklarından elde edilen toplam enerji miktarı 66 bin TEP'tir (http 2).

Farklı yıllardaki rakamlar bir arada verilerek geçen zamanın biyokütleye verilen önemi daha artırdığı açıkça görülmektedir.

Türkiye'de klasik biyokütle, enerji üretiminde önemli rol oynamaktadır. Klasik biyokütle kaynakları içerisinde yer alan odun, hayvansal ve tarımsal atıklar ülkemizde çoğu kırsal bölgelerde doğrudan yakılmak suretiyle pişirme ve ısıtmada yıllardır kullanılırken, modern biyokütleden enerji üretimine yeni geçilmektedir. 2030 yılında toplam biyokütle enerji üretiminde, modern yöntemlerin kullanımının %60'lara yükselmesi tahmin edilmektedir (Acaroğlu, 2004).

3.4 Biyokütle Bileşenleri

Yapısında; selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler, lipitler, proteinler, basit şekerler, nişasta, su, hidrokarbonlar, kül ve diğer bileşenleri içeren her türlü

lignoselülozik yapıya "biyokütle" adı verilir (Bridgewater 1991; Bridgewater and Bridge, 1991). Lignoselülozik bileşikler kristal ve amorf bölgelerden oluşmuştur. Yapısındaki heterojen bölge ise çok çeşitli hücreler ve hücre duvarlarından oluşan, selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak adlandırılan biopolimerlerden meydana gelmektedir. Karmaşık yapıları nedeniyle ve ekonomik yollarla bileşenlerine ayrılması zor olduğundan, bu üç temel bileşenden oluşan lignoselüloziklerin birer kimyasal besleme olarak kullanılması oldukça zordur. Lignoselülozik yapıları kullanılabilir, değerli, diğer kimyasallara dönüştürmenin en eski ve en basit yolu ise termokimyasal yöntemlerden biri olan pirolizdir (Meier and Faix 1999; http 12).

Lignoselülozik biyokütlenin termal bozunması sırasında oluşan gaz ve sıvı ürünler; büyük bileşenli biyokütlenin direkt bozunması ile veya birincil reaksiyonlar sonucu elde edilen uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonları sonucu meydana gelmektedirler. Biyokütlenin yapısını oluşturan hem selüloz hem de hemiselüloz, polisakkarit polimerleridir ve her ikisinin bozunma mekanizmaları birbiriyle benzerlik gösterir. Bu bileşenlerden hemiselüloz zayıf kristal yapısından dolayı en önce bozunmaya başlamaktadır. Lignin ise üç fenil propan yapısının rastgele karşılıklı bağlanmasıyla oluşmuş bir polimerik yapıdır ve daha aromatik karakterde olduğu için daha karardır (http 13; Blanco, et al., 2002).

Biyokütlenin kükürt içeriği ise oldukça düşüktür. Bazı biyoküteller ise inorganik maddelerin değişik türlerini içerebilir. Biyokütle tipine bağlı olarak inorganik madde miktarı %1 ile %15 arasında değişiklik göstermektedir (Yaman, 2004).

Biyokütlenin yapısını oluşturan bu üç temel yapının farklı sıcaklıklardaki farklı davranışlara sahip olmaları, kimyasal yapıları ile açıklanabilir. Selüloz sahip olduğu daha basit kimyasal yapıya bağlı olarak, oldukça dar bir sıcaklık aralığında bozunabilmektedir. Daha az kararlı olan hemiselüloz ise, selüloza göre daha önce bozunmaya başlamaktadır. Hem selüloz, hem de hemiselüloza karşılık, lignin ise farklı türdeki fonksiyonel grupları ve güçlü bağları nedeniyle 400-700°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Morff, 2001). Biyokütle yapısında, kuru temel üzerinden, %88'den %99.9'a kadar birçok organik bileşeni içermektedir. Odunun yapısını oluşturan bileşenlerin kuru temel üzerinden ortalama % bileşimleri, ekstrakte edilenlerin %1'den %10'un üstündeki değerler arasında olduğu durumda; hem sert hem

yumuşak odun için %40-45 oranında selüloz, yumuşak odun için %25-35, sert odun için ise % 17-25 oranında lignin ve yine yumuşak odun için %20, sert odun için ise %15-35 oranında hemiselüloz olarak tespit edilmiştir. Bu değerler diğer biyokütle örnekleri için de belirlemiştir ve Çizelge 3.2.'te verilmiştir (Vigouroux, 2001).

Çizelge 3.2. Farklı biyokütle örneklerinin bileşimleri (Vigouroux, 2001).

Biyokütle	Selüloz (% ağırlık)	Hemiselüloz (% ağırlık)	Lignin (% ağırlık)	Ekstraktifler (% ağırlık)	Kül (% ağırlık)
İskandinav Kayın Ağacı ¹	40,0	39,0	21,0	X	0,3
Yumuşak Odun ¹	45,8	24,4	28,0	X	1,7
Sert Odun ²	45,2	31,3	21,7	X	2,7
İskandinav Çamı ²	40,0	28,5	27,7	3,5	X
Odun Kabuğu ¹	24,8	29,8	43,8	X	1,6
Küspe ²	41,3	22,6	18,3	13,7	2,9
Hindistan Cevizi Kabuğu ²	36,3	25,1	28,7	8,3	0,7
Mısır Sapı ²	42,7	23,6	17,5	9,8	6,8
Zeytin Kabuğu ¹	24,0	23,6	48,4	X	4,0
Buğday Samanı ²	30,5	28,9	16,4	2,4	11,2-6,6
Pirinç Kabuğu ²	31,3	24,3	14,3	8,4	23,5
Pirinç Samanı ²	37,0	22,7	2,6	2,1	19,8-16,1

¹Ağırlıkça kuru ve ekstrakte edilenlersiz temelde ²Kuru temelde X:Analiz edilmemiş

3.5 Biyokütle Kaynakları

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

Biyokütle kaynaklarını, enerji bitkileri ve atık biyokütle türleri olarak ikiye ayırabiliriz. Bu yakıt türleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Yanabilir biyokütle cinsi yakıtlar (Çubuk, 1999)

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

Çizelge 3.4.'te Avrupa Birliği ülkelerinin şimdiki ve gelecekteki biyokütle rezervleri gösterilmiştir (Veringa, 2005).

Çizelge 3.4. 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 3.4'te görüldüğü gibi enerji bitkilerinin rezervleri 2025 yılında hızla artmaktadır. Biyokütle enerji bitkilerinin verimi, çevresel etkiler, maliyetleri ve enerji kullanımına yönelik çalışmalar sürdürülmektedir (Veringa, 2005).

3.5.1 Tarımsal kalıntılar

Tarımsal kalıntılar, hasat işlemlerinden sonra tarlada kalan bitki parçaları, paketleme işlemlerinden üretilen kalıntılar, işlem süreçlerinden atılan maddeler olarak tanımlanır. Bu kalıntılar, en çok buğday samanı, mısır koçanları, soya fasulyesi tarla atıkları, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları, pamuk atıkları gibi atıklardan oluşur (Barrier and Bulls, 1992).

Türkiye dünyanın önde gelen tahıl üreticisi ülkelerinden biridir. Türkiye'nin yıllık bitki sapı üretimi 56 milyon ton olup bunun 36 milyon tonu buğday sapı, 8 milyon tonu arpa sapı, 2,5 milyon tonu mısır sapı, 3 milyon tonu pamuk sapı, 2,5 milyon tonu ayçiçeği sapı, 1,3 milyon tonu asma budama artığı, 200 bin ton pirinç sapı, 240 bin ton çavdar sapı, 300 bin ton tütün sapı, 2 milyon ton kendir-kenevir, 200 bin ton göl kamışdır. Dünyada azalan orman kaynaklarına alternatif olarak yıllık bitki lifleri,

özellikle ekin sapları, tarımsal üretim yapan ülkelerin üzerinde durduğu en önemli kaynaktır (http 14).

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

3.5.2 Orman biyokütlesi

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

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

Ülke yüzölçümünün %25.9'unu kaplayan 20,7 milyon hektar ormanlık alanımızın %44'ü orman vasfında olup, yakacak odun üretimi büyük oranda bozuk ve normal koru bataklıklardan, ayrıca enkaz ve ağaçlandırma yapmak üzere temizlenen sahalardan sağlanacak odun üretiminden elde edilmektedir (Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001 yılından alınan bu verilerin yanında Çizelge 3.5.' te Odun, tezek bitki artıkları üretim ve tüketimleri verileri verilmiştir. Çizelge 3.5.'teki veriler Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesinin verilerinden alınmıştır. Son yıllara ait veriler olduğundan dolayı günümüzde biyokütlenin önemi bir kez daha anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.5. Odun, tezek, bitki, artıkları, üretim ve tüketimleri (Bin Ton) (http 4).

Yıllar	Odun	Tezek	Bitki artıkları	Toplam
1990	17870	6434	1597	8031
1991	17970	6366	1551	7917
1992	18070	6060	1712	7772
1993	18171	5705	1673	7378
1994	18272	5373	1700	7073
1995	18374	5069	1696	6765
1996	18374	4922	1744	6666
1997	18374	4774	1800	6574
1998	18374	4620	1776	6396
1999	17642	4390	1793	6183
2000	16938	4170	1811	5981
2001	16263	3961	1829	5790
2002	15614	3763	1846	5609
2003	14991	3575	1864	5439
2004	14393	3396	1882	5279

3.5.3 Hayvansal atıklar

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu ile üretilen biogazın dünyada kullanımı da oldukça yaygındır. Herhangi bir atıktan metan meydana gelişi, bakteriler tarafından iki kademe gerçekleştirilir. Önce kompleks organikler, asit bakterileri tarafından uçucu yağlı asitlere dönüştürülür. Sonra üreyen asitler metan bakterileri tarafından metan haline getirilir. Elde edilen gaz % 55-70 metan, %30-45 karbondioksit, az miktarda hidrojen sülfür ve su bileşimine sahiptir. Biyogazın ısıl değeri, karışımdaki metan yüzdesine bağlı olarak 1900 ile 27500 kJ/m³ arasında değişmektedir. Biyogaz üretiminde genel olarak kesikli besleme metodunda, fermantasyon tankına taze çiftlik gübresi verilir. Tank hava almayacak şekilde kapatılır. Gübrenin havasız ortamda fermantasyonu sonunda meydana gelen biyogaz, bir boru ile gazometre denilen ikinci bir kaptan

toplanır. Kesikli besleme yönteminde, tanka ilk gübre beslemenin yapılmasından yaklaşık 15 gün sonra biyogaz üretimi başlamakta ve gazın sürekliliği 60 gün sürmekte, bu sürenin sonunda gaz verimi düşmektedir. Bu durumda fermantasyon tankı boşaltılarak tekrar taze çiftlik gübresi doldurulur. Biyogaz üretiminden sonra elde edilen fermente gübrenin, fermente olmamış gübreyle oranla %20-25 daha verimli olduğu belirtilmektedir. Ülkemizde biyogaz üretim potansiyeli 2.8 – 3.9 milyar m³ olarak belirlenmiştir (http 15).

3.5.4 Kentsel ve endüstriyel atıklar

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

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

3.5.5 Enerji bitkileri

Son yıllarda, yüksek büyüme hızlarına sahip ve oldukça verimsiz topraklarda bile yetişebilen enerji bitkileri üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu bitkilerle, günümüzde enerji tarımı olarak da tanımlanabilen yeni bir tarım türü geliştirilmiştir. Bu bitkiler arasında şeker kamışı, mısır, şeker pancarı gibi iyi bilinen ürünler yanında, ülkemizde fazla tanınmayan Miscanthus, sorgum gibi bazı ürünler de bulunmaktadır. Bu bitkilerin özellikleri C4 tipi bitki gurubu olarak adlandırılmaktadır (http 16).

C4 bitkilerinin en önemli özelliklerinden biri atmosferdeki her karbondioksit molekülünü soğurabilmesidir. Bunun anlamı, kuramsal olarak dünyanın her yanında çok

büyük alanlarda C4 bitkisi yetiştirildiğinde atmosferdeki karbondioksit oranının düşmesi nedeniyle sera etkisi azalacağından, dünyanın soğurma tehlikesi ile karşılaşma olasılığıdır (Türe, 2001).

Enerji bitkileri tarımının asıl amaçlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

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

3.5.6 Su bitkileri ve algler

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

Çok hücreli su yosunları içerisinde en önemlileri *Mazrocystis pyrifera*, *Rhodophyta* (kırmızı su yosunu) ve *Sargassum* olup, bunlardan sentetik yakıt ve kimyasal maddelerin üretiminde faydalanılmaktadır (Klass, 1980). Algler, denizden tatlı suya, çöl kumlarından kaynar yer altı kaynaklarına, hatta kar ve buz altına kadar her ortamda bulunan, fotosentez yapabilen organizmalardır. Doğal koşullarda alglerin yıllık verimi hektar başına 2 tondur. Azot, fosfor gibi bitki için besleyici olan maddelerin bol bulunduğu lağım arıtma tesislerinin havuzlarında, bazı alg çeşitleri son derece hızlı büyümektedir. Havuzlarda yetiştirilen bu algler toplanarak metan gazı üretiminde kullanılmaktadır (Türe, 2001).

3.5.7 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  kısıma 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 kspeden 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 kullanılabileceği gibi, transesterifikasyon (esterleşme, alkoliz) reaksiyonu ile biyodizele dönüştürülerek de kullanılabilmektedir (Angın, 2005).

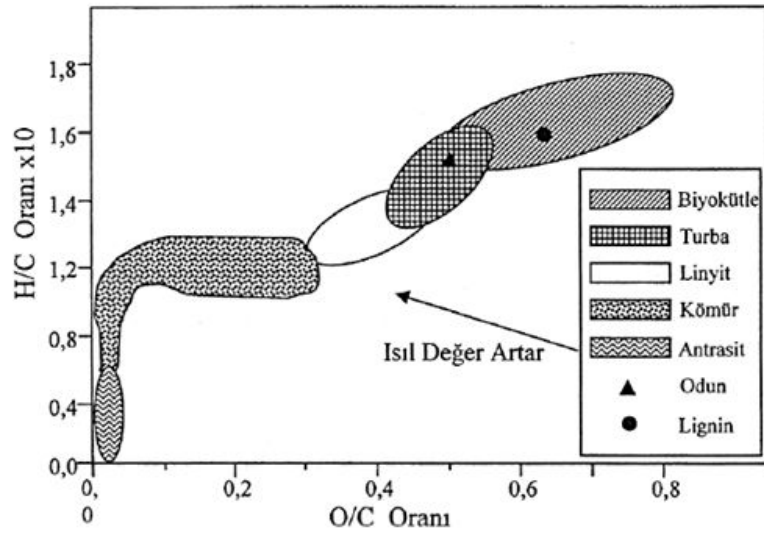
BÖLÜM 4

BIYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Bitkilerde güneş enerjisinin bir kısmı fotosentez için kullanılırken, bir kısmı da bünyelerinde depolanır. Biyokütle yakıldığında depolanan bu enerji açığa çıkar. Biyokütlenin depoladığı bu enerjinin açığa çıkması için direk yakılması ya da çeşitli süreçlerden geçirilmesi gerekir.

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 kaldırılabilmektedir. 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 ilgili 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).

Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıt elde etmek için çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanmaktadır. Bunlar; fiziksel, biyolojik-biyokimyasal, kimyasal ve ısıl süreçler olarak dört ana grupta incelenmektedir (Özdemir, 2001; Bridgewater and Bridge, 1991).

4.1 Fiziksel Süreçler

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

4.1.1 Kurutma

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

4.1.2 Parçacık boyutunun küçültülmesi

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).

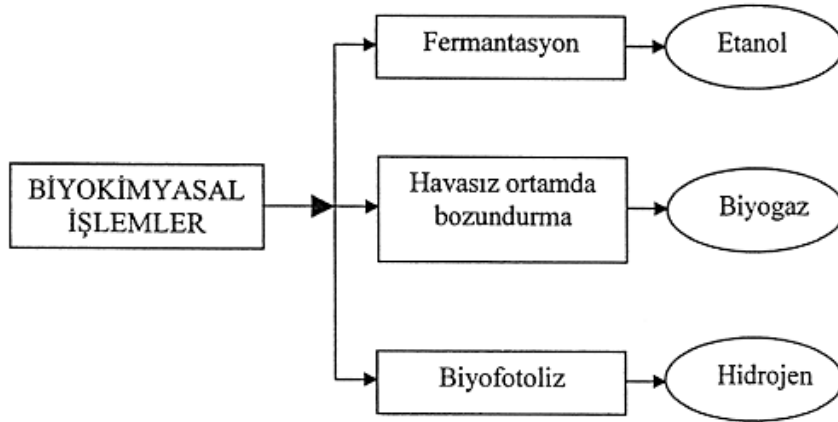
Birikleme küçük tanecikler haline getirilmiş bir yakıtın, yapıştırıcı kullanılsın veya kullanılsın, basınç altında biçimlendirilmesi yoluyla tek tür ve boyutta ürün elde edilmesidir. Birikleme teknolojisi ile elde edilen biyobiriket, taşıma ve depolamadaki kullanım kolaylığı ile yakıt olarak kullanımında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

4.1.3 Özütleme-ayırma

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

4.2 Biyolojik Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleyle uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler; fermantasyon, havasız ortamda bozundurma ve biyofotoliz başlıkları altında, incelenebilir. Bu süreçler ve elde edilen ürünler Şekil 4.2.'de gösterilmiştir (Şimşek, 2006).



Şekil 4.2. Biyolojik ve biyokimyasal işlemler ve elde edilen ürünler (Şimşek, 2006).

Fermantasyon, organik maddelerin mikro organizmalar yoluyla diğer maddelere dönüştürme işlemidir. Fermantasyon birçok ülkede genellikle şekerli (şeker kamışı, şeker pancarı vb. gibi) ve nişastalı (mısır, buğday gibi) bitkilerden etanol üretmek için kullanılır. Bu yöntem ile kuru bitkinin birim tonu başına yaklaşık 450 litre etanol üretebilmektedir. Fermantasyon işlemi sonucunda kalan katı atık, hayvan yemi olarak, kazanlarda yakıt olarak veya gazlaştırma işleminde hammadde olarak kullanılabilir. Fermantasyonla ve buna bağlı olarak yakıt eldesi, biyokütlenin en fazla değerlendirildiği alanlardan birisidir. Genellikle fermantasyon doğal yüksek şeker içerikli olan tahıllardaki nişasta gibi kolaylıkla hidroliz olabilen karbonhidratları içerebilen hammaddeler kullanılır. Fermantasyonda kullanılan bitkilerden ilk akla geleni şeker kamışı, tatlı-sorgum, şeker pancarı ve ananastır. Mısır, buğday, patates ve casava (bir tür euphorbia) gibi nişasta hammaddeleri, nişastaları şekerlere çevirmek için enzimli ya da asitli hidrolize girmeleri gerekir. Ağaç ve ürün kalıntılara gibi selülozik ve lignoselülozik hammaddeler daha güçlü ön işlem gerektirmektedir. Uygun bakteri kullanarak selülozu doğrudan etanol ve asetik aside dönüştürmek mümkündür. Havasız ortamda bozundurma da (anaerobik), biyokütle bakteriler yardımıyla metan, karbondioksit ve su olarak bozundurulmaktadır. Oluşan biyogaz metanca zengin olup, biyokütle içerisindeki sülfürlü bileşikler hidrojen sülfide ve azotlu bileşikler ise amonyaka mikrobiyolojik olarak dönüşmektedir. Bozundurma işleminde iki tip bakteriden söz edilebilir. Mezofilik bakteriler 30–40°C ve termofilik bakteriler 50-55°C dolayında bir üretim yaparlar. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama içeride kalış süreleri 12–

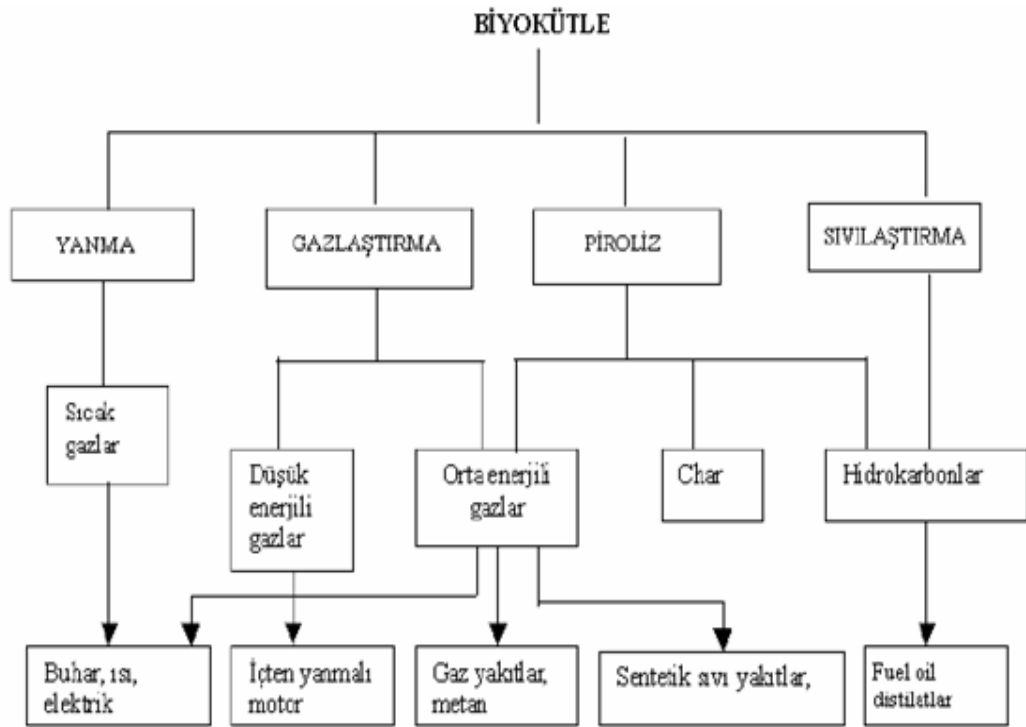
25 gün arasındadır. Havasız ortamında bozundurma yönteminde çevrim verimi, kullanılan biyokütle kaynağına, sistem büyüklüğüne, pH değerine ve sıcaklığına bağlı olarak %60 ila %70 arasında değişmektedir. Biyofotoliz, bazı mikroskobik alglerin güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde etmek işlemidir. Deniz suyu içindeki bu algler bir tür güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır. Önümüzdeki yirmi yıl içinde hidrojen enerjisi teknolojisini kullanmayı planlayan Japonya'da bu konu üzerinde yoğun araştırma yapılmaktadır. (Şimşek, 2006)

4.3 Termokimyasal Süreçler

Termokimyasal dönüşüm süreçleri, biyokütleden enerji içeriği yüksek katı (char), sıvı ve gaz yakıtlar ile önemli kimyasalların üretiminde kullanılan süreçlerdir. Bu tip süreçlerle elde edilen yakıtların taşınma ve depolanmasının kolay olması, yüksek verimlilikle külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanması bu süreçlerin önemli üstünlüklerini oluşturmaktadır (Raveendran, et al., 1995; Bridgwater and Bridge, 1991).

Günümüzde enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin büyük bir kısmı genelde doğrudan yakılarak termo kimyasal yöntemle ısı ve elektriğe dönüştürülmektedir (Rao and Sharma, 1999).

Biyokütleyle yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört temel termokimyasal yöntem uygulanabilir. Bu süreçlerden elde edilen ara ve son ürünler Şekil 4.3.'te verilmektedir.



Şekil 4.3. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler (Mckendry, 2002 b).

4.3.1 Yanma

Biyokütlenin hava ile yanması sonucunda, biyokütlerde 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).

Yanma sırasında tüm yakıtın yanması için gerekli oksijen sağlanmazsa tam yanma oluşmaz tam yanma sırasında hava girişi, yakıtın karıştırılması ve tutuşma sıcaklığı gibi parametreler etkilidir (Combustion Handbook). Doğrudan yakma biyokütleden ısı üretmek için en basit yöntemlerden biridir. Bu yöntemde verimli sonuçların alınması için küçük parçalara ayırmak, öğütmek, kurutmak veya briketlemek gibi bazı ön işlemlere tabi tutulmalıdır. Biyokütle fazla miktarda nem içeriğine sahip olduğundan yakma yapılmadan önce neminin giderilmesi gerekir. Biyokütle örneklerinin yoğunlukları küçük değerlerde olduğu için taşıma sırasında problemler de ortaya çıkabilir. Bu sebeple direk yakma çok pratik değildir (Yaman vd., 2001).

4.3.2 Gazlaştırma

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

Gazlaştırma işleminde biyokütle öncelikle ısıtılır, kurutulur ve sonra piroliz edilerek katı, sıvı, gaz ürünler elde edilir. Daha sonra katı üründen, hava veya oksijen gazlaştırıcısı ile ısı elde edilir. Sıvı ürün ve metan ise, ikincil tepkimelerle, düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüşürler (Özdemir, 2001; Blackadder and Rensfelt, 1984).

4.3.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık, yüksek basınç ve katalizör varlığında gerçekleştirilen bir ısıl süreç olup maksimum miktarda sıvı ürün verir (Matthew, 1989). Hammaddelerin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmadan elde edilen sıvı ürün, %15 oksijen içeriği ve 35-40 MJ/kg ısıl değeri ile yaklaşık %35 oksijen içeriğine ve 20-

25 MJ/kg ısı değere sahip olan piroliz sıvı ürününden daha kararlıdır ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur (Bridgwater, 1994). Yöntemin olumlu yönü, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu arttırıcı rol oynaması, olumsuz yönü ise kullanılan çözücü ve katı ürünün sıvı üründen ayrılmasının zorluğudur (Meiter and Rupp, 1991).

4.3.4 Piroliz

Piroliz süreci hakkında ayrıntılı bilgi Bölüm 5 'te verilmiştir.

BÖLÜM 5

PIROLİZ

Yunancadan türeyen piroliz, vakumda, inert ortamda ya da atmosferde organik içerikli maddelerin ısı bozunması anlamını taşımaktadır. Katı atıkların pirolizi esnasında seri ve paralel olmak üzere çok çeşitli ve oldukça kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu karmaşık tepkimeler, biyokütlenin ara ürünlere ayrılması ya da rafinasyonu olarak da ifade edilebilir (Iwasaki, 2003).

Daha açık bir tanımlama ile piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısı olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı ve gaz ürünlere (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 vb.) dönüştürülmesi işlemidir (Bridgwater, 2003). Piroliz, biyokütleden alternatif yakıt elde edilmesinde ısı bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz, ham maddenin oksijensiz ya da havasız bir ortamda, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği “tamamlanmamış ısı parçalanma” olarak tanımlanabilir. Piroliz sırasında hidrojen bakımından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride de karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır (Demirbaş, 2004a).

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 $500\text{ }^\circ\text{C}$ '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).

Biyokütlenin pirolizi sırasında suyun uzaklaştırılması, kramik, izomerleştirme, hidrojenin uzaklaştırılması, aromatikleştirme, koklaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelmektedir. Piroliz sonunda su, karbon oksitler, gazlar, kok, organik bileşikler, katran ve polimerler oluşmaktadır (Klass, 1998).

Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alıkonulma süresi ve katalizör kullanımı vb. parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere sebep olmuştur (Klass, 1998). Ayrıca, kolay taşınabilir ve depolanabilir sıvı ürünlerin yanı sıra ikincil ürün olarak adlandırılan önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilmesi pirolizin önemini daha da arttırmaktadır (Bridgwater and Grassi, 1991).

Temelde yavaş ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılır (Bridgwater and Grassi, 1991). 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 zamanı	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 ortamdan çabuk bir şekilde uzaklaştırılmaz. Geleneksel pirolizde ısıtma hızı tipik olarak hızlı pirolizde uygulananandan düşüktür (Bridgwater, 1994).

Flash piroliz genellikle 500 °C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde (1 s ya da 500 ms gibi) 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 içerisinde kalma süresi, soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden prosese son verme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ürün genellikle katran, biyoyakıt ya da biyo-ham-yakıt olarak adlandırılır ve hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Buradan elde edilen sıvı ürünler, kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak rahatlıkla kullanılabilir (Bridgwater, 1994).

Hızlı piroliz birkaç saniyeden daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Burada sadece kimyasal kinetik değil, aynı zamanda kütle ve ısı transferiyle fazlar arası geçiş olayları da rol oynamaktadır. Hızlı pirolizde önemli olan biyokütle parçacıklarının ara sıcaklıklarda birbirleri ile temasını mümkün olduğu kadar azaltmak ve katı ürün (char) oluşumunu engelleyebilmektir. Bunun için ya küçük parçacıkları akışkan yatakta piroliz yapmak ya da parçacık yüzeyi ile ısı kaynağı arasındaki ısı transferini hızlandırmak gereklidir (ablative pyrolysis) (Bridgwater and Peacocke, 2000; Bridgwater 2003; Elliott, 1988).

Biyokütlenin hızlı pirolizinde çoğunlukla piroliz buharları, aerosoller ve az bir miktar da char açığa çıkmaktadır. Soğutma ve yoğuşturmadan sonra ısı değeri, günlük hayatta kullanılan sıvı yakıtın (fuel oil) ısıl değerinin yaklaşık yarısı kadar ısıl değere sahip, koyu kahve renkli, viskoz bir sıvı elde edilmektedir. Geleneksel piroliz işlemi char üretimi için uygulanırken, geliştirilen teknolojilerle hızlı piroliz uygulanarak, sıvı yakıt üretilmektedir. Hızlı piroliz sürecinde kullanılan hammadde % 10'dan fazla su içermemeli; aksi takdirde, kurutulmalıdır. Hammadde öğütülmeli ve parçacık büyüklüğü 2 mm civarını aşmamalıdır. Yeterli seviyede küçük parçacık boyutuna sahip hammadde hızlı reaksiyona girmektedir. Hızlı piroliz işleminin merkezi kullanılan reaktördür. Entegre tesislerde, toplam maliyetin %10-15 civarındaki miktar reaktörün geliştirilmesine harcanmaktadır. Diğer kalan kısım ise, biyokütle temini, depolanması, işlenmesi, kurutulması, öğütülmesi ile piroliz ürünlerinin toplanması, depolanması ve iyileştirilmesidir. Son 10-15 yıldır dünyanın pek çok yerinde bulunan araştırma merkezlerinde ve ticari tesislerde hızlı piroliz süreçleri geliştirilmektedir (Bridgwater, 1999).

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).

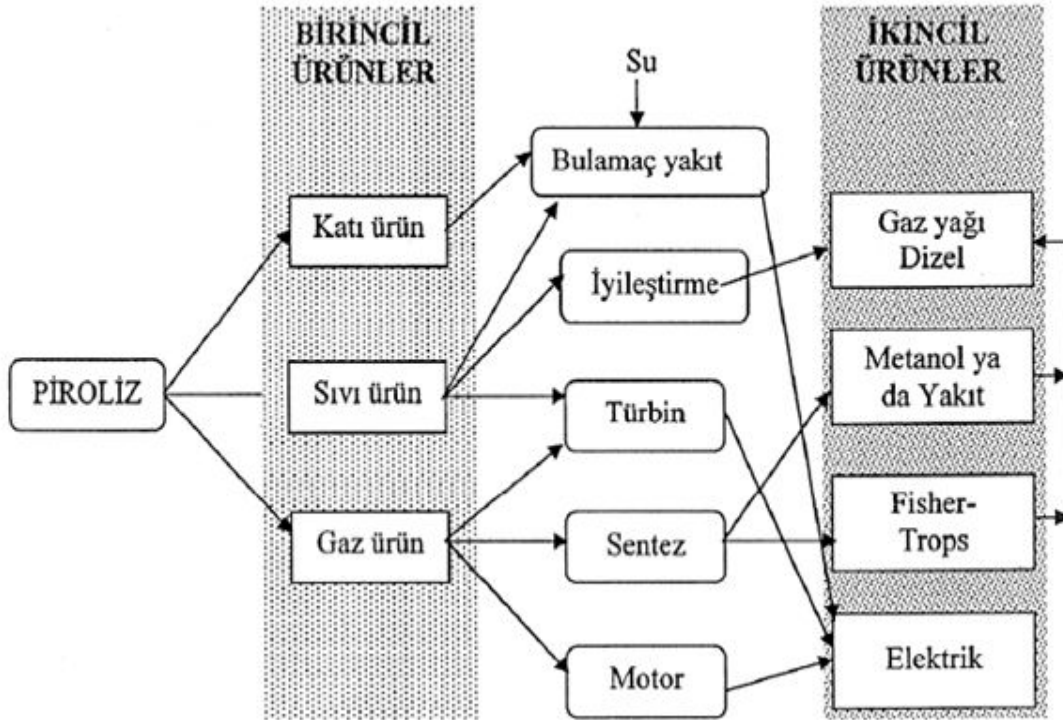
Hidropiroliz süreci hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen bir süreçtir. Biyokütlenin hidrokarbonlarca zenginleştirilmiş sıvılara dönüştürülmesinde yüksek bir uygulama potansiyeline sahiptir (Barth, 1999).

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. Piroliz 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 ısıl değer	26,3	18,3	16,3
Üst ısıl 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 ile elde edilen birincil ürünler, katı, sıvı ve gaz olabilir. Piroliz, aktif karbon olarak da adlandırılan katı ürün üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlayabilir.

Katı ürün: yavaş piroliz yolu ile günler yada saatler süren reaksiyonla elde edilmektedir. Torrifield odununda olduğu gibi ürün yüksek oranda uçucu içeriyorsa kısmi karbonizasyonda daha yüksek verim elde edilmektedir. Hızlı ve flash piroliz olarak da adlandırılan çok yüksek ısıtma hızlarında, bazı şartlarda sifıra yaklaşan, çok düşük char verimi elde edilmektedir. Maksimum enerji geri kazanımı için tamamlayıcı bir yaklaşım geliştirmek gerekse de char verimi, char-su bulamaçlarında gerekli madde için optimize edilebilir (Beenackers and Bridgwater 1989). Katı ürün (char) yakıt olarak

kullanıldığı gibi metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde de kullanılmaktadır. Çizelge 5.4'te charın kullanım alanları verilmiştir (Goldstein, 1992).

Çizelge 5.4. Char kullanım alanları (Goldstein, 1992)

Yakıt	Metalürji	Kimya Endüstrisi
*Doğrudan yakıt	* Bakır	* Aktif karbon
Pişirme	* Pirinç	* Karbon siyahı
Isınma	* Dökme demir	* Karbondisülfür
Tütün sertleştirme	* Çelik	* Kalsiyum karbid
* Karışım yakıt	* Nikel	* Silikon karbid
Char-su karışımları	* Alüminyum	* Potasyum siyanür
Char-fuel oil karışımları	* Elektro-manganez	* Karbonmonoksit
Char-bitkisel kökenli yakıt karışımları	* Zırhlı plaka	* İlaç
* Briketleme ile yakıt	* Dökme plaka	* Hayvan yemi
		* Pastel boya
		* Isıl işlem
		* Gaz adborbsiyonu
		* Su saflaştırma

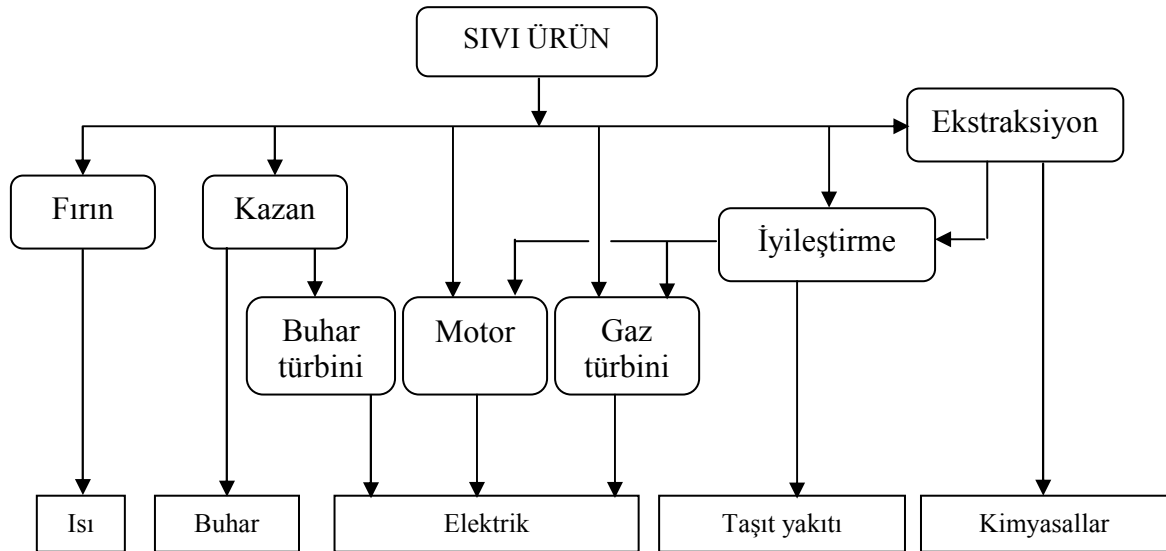
Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, biyo-yakıt olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Sıvı ürünün karmaşık yapısı, ligninin bozunması, fenolik bileşiklerin oluşması ve oluşan bileşiklerin karşılıklı etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Bridgwater, 2003).

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 1991; 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).

Piroliz sıvılarının yol açması muhtemel sağlık sorunları çok az bilinmektedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan piroliz sonucunda elde edilen piroliz sıvılarının çok fazla miktarda aromatik hidrokarbonlar içerdiği belirlendiğinden, piroliz sıvılarının kansorejenliği pirolizin yapıldığı reaksiyon koşullarına bağlıdır (Bridgwater, 1991; Esnouf et al., 1990). Şekil 5.2. 'de piroliz sıvı ürünü kullanım alanlarına yer verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi sıvı ürün ısı, buhar, elektrik, taşıt yakıtı, kimyasallar gibi pek çok kullanım alanına sahiptir.



Şekil 5.2. Piroliz sıvı ürünü kullanım alanları (Bridgwater et al., 2002).

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 yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır.

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılmaktadır.

Biyokütlenin külsüz kuru bazda ısı içeriği, yaklaşık 20 GJ/t'dur ve yüksek nem içeriği bu değerin düşük olmasında etkili olmaktadır. Kuru biyokütlenin düşük ısı değere sahip olmasının temel nedeni, yapının oksijen içeriği ve bu oksijenin, C ve H ile birleşerek oksitlenmesi ya da yanmasıdır. Bunun yanında biyokütleyle uygulanan ısı dönüşüm süreçleriyle veya biyokimyasal işlemlerle ısı değeri artırılabilir (Ekinci ve Okutan, 1991).

Biyokütle piroliz sıvı ürünün yakıt uygulamalarında kullanılmasındaki dezavantaj kimyasal ve fiziksel özelliklerindedir. Biyokütle piroliz sıvı ürünü yüksek oksijen içerikli, viskoz, düşük ısı değeri 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, parçacık boyutu, piroliz ortamı, basınç, katalizördür. Biyokütle genel olarak, her biri farklı mekanizma ve yöntemlerle piroliz olan ya da bozulan hemiselüloz, selüloz, lignin, yağ ve diğer organik maddelerin bir karışımıdır. Lignin, dar sıcaklık aralıklarının üzerinde kolaylıkla hızlı bir şekilde bozulan selüloz ve hemiselüloz ile kıyaslandığında daha geniş sıcaklık aralığının üzerinde bozunur. Bundan dolayı piroliz sırasında lignin ısıl kararlılık göstererek, daha fazla char ve sıvı üründe aromatik bileşik oluşmasını sağlar. Bu bileşenlerin her birinin bozunmasının oranı ve hızı, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, katalizör, alıkonma süresi ve basınç gibi piroliz parametrelerine bağlıdır (Gürleyik, 2006).

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 (Zanzi, 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 m²/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 Kaynak Tarama Çalışması

Bu bölümde, kayısı, kestane ve çeşitli biyokütle kaynaklarının pirolizi ile ilgili yapılan çalışmalardan bazılarına yer verilmiştir.

Miscanthus x giganteus (Fil otu, Çin Kamışı) azot gazıyla 550°C ‘de 13°C /dk akış hızında sabit yataklı reaktörde piroliz edilmiştir. Sonra bu sıcaklıkta 25°C /dk akış hızına çıkarılmıştır. 26 bar basınçta çalışılmıştır. Yakıttaki temel bileşenler su, fenol ve fenol türevleri olarak belirlenmiştir. Charın özellikleri elementel analiz, alan ölçüm

yöntemleri, BET, kalorimetrik bomba, Elektron mikroskobu ve NMR ile belirlenmiştir. Basıncın yüzey alanına etki ettiği görülmüştür. Char, atmosferik basınçta oluşmuştur ve 162 m² /g lik yüzey alanına sahiptir. Maksimum verim orta fraksiyonda 11 barda ve minimum verim aynı basınçta hafif fraksiyonda elde edilmiştir. (Melligan et al., 2011).

Fungisid (mantarı öldüren kimyasala verilen isim) katran üretimi ve fiziksel aktivasyonla şam fıstığı kabuğundan aktif karbon üretmek için şam fıstığı kabuğu farklı sıcaklıklarda (300-600°C) sabit yataklı reaktörde pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz ürünleri gaz, katran, sulu faz ve char olarak belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığı 300°C 'den daha yüksek olduğunda piroliz ürünlerinin dağılımında önemli bir değişiklik yoktur. Piroliz gazı yüksek oranda karbondioksit içerdiği için düşük kalorifik değere sahiptir. Yüksek oksijen içeriğinden dolayı katran bir yakıt olarak kullanışa elverişli olmaz. Bu nedenle mantarın dört farklı çeşidi için deneyler tekrar edilmiştir. 10-50 mg/ml derişimde mantar aktivitesi gözlenmiştir. Piroliz charı aktif karbon üretimi için ilk olarak değerlendirilmiştir. 900⁰C'de CO₂ aktivasyonu ile aktif karbon üretiminde yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla 708 m²/g ve 0,280 cm³/g olarak bulunmuştur (Okutucu vd., 2011).

Üzüm küspesi sabit yataklı reaktörde 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 farklı 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 ısıl 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, ısıl değeri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen katı ürünün fiziksel aktivasyon ile aktif karbon olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Farklı koşullarda elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde aktif karbonların mikro ve mezo gözenekler içerdiği sonucuna varılmıştır (Ayan, 2011). Bir başka çalışmada sırasıyla ortalama partikül boyutundaki üzüm küspesi ve kestane kabuğu örneklerinin biyочar 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 cm³/dk) ve ısıtma oranı (5 ve 20 K/dk) değişkenleri belirlenmiştir. Isıtma oranı ve gaz akış oranıyla karşılaştırma yapıldığında biyочar veriminde en güçlü etkiye sıcaklığın sahip olduğu bulunmuştur. Üzüm küspesi ve kestane kabuğunun biyочar verimi sıcaklık, ısıtma oranı ve sürükleyici gaz akış oranının artmasıyla azalmıştır. Atık maddeler ve biyочarın yakıt özellikleri arasında karşılaştırma yapılmıştır (Özçimen and Ersoy ,2008).

Piroliz sıvı ürünü ve char, hızlı pirolizle laboratuvar ölçeğinde üretilen pirinç kabuklarından hazırlanmıştır. Piroliz verimine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, alıkonma süresi, azot gazının akış hızı yoğunlaşma sıcaklığı ve parçacık boyutu gibi parametrelerin etkisi ve kimyasal bileşimi incelenmiştir. Maksimum piroliz sıvısı verimi hazırlanan piroliz koşullarında %40 'ın üzerinde elde edilmiştir. Isıl, spektroskopik ve kromatografik çalışmalarla yapılan kimyasal karakterizasyonu göstermiştir ki düşük pH ve düşük sıcaklık değerlerinde pirinç kabuğunun hızlı pirolizinden oluşan piroliz sıvısı önemli ölçüde karbonil grup ve/veya oksijen içerir. Piroliz sıvısının optimum verimi piroliz sıcaklığı 500° C'den yüksek sıcaklıklarda, ısıtma hızı 200 °C/dk 'dan yüksek olduğunda, alıkonma zamanı 2 dk'dan daha uzun zamanlarda , yoğunlaşma sıcaklığı -10 ° C'den az olduğunda ve parçacık boyutu 0,50 mm'den küçük olduğunda başarılı olmuştur. Bunun ötesinde azot gazının akış hızının piroliz sıvısı verimine etkisi görülmemiştir. Elementer analiz yöntemiyle analiz edilen yağ ve char içeren bütün analitik sonuçlar FTIR, GC, MS ile incelenmiştir. Düşük pH ve düşük ısıtma sıcaklığında çoğunun bileşimde aromatik ve karbonil yapıların olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek oksijenle doyrulmuş yağlar endüstiriyel yakıtlarda kullanılacaklar zaman ısıtma ısılarını artırmak için iyileştirilmeleri gerektiği öngörülmüştür (Tsai et al., 2007).

Pirinç kabuğundan, şeker kamışı küspesinden ve hindistan cevizi kabuğundan değerli bir ürün elde etmek için sabit yataklı reaktörde hızlı piroliz kullanılmıştır. Piroliz ürünlerinin ve kimyasal bileşimlerinin üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve alıkonma zamanı gibi proses parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elementel (CHNO), kalorifik, FTIR spektroskopisi ve gaz kromatografisi/ kütle spektroskopisi (GC-MS) ile yapılan kimyasal karakterizasyon piroliz ürünleri büyük oranda su içerdiği (>65 –ağırlıkça-) gözlenmiştir. Aynı zamanda arta kalan katı da bu çalışmada karakterize edilmiştir. Katının verimi 400⁰ C’ den 800⁰ C ye artan sıcaklıklarda bir eğri çizmiştir. Diğer taraftan piroliz sıcaklığının aralığında sıvı ürünün toplam verimi artar. Sıvı ürünün toplam verimi piroliz sıcaklığı gibi önemli ölçüde artmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki besleme örneğinden uçucu piroliz ürünlerinin çoğu, 500⁰C ‘den daha düşük sıcaklıklarda gelişmiştir (Tsai et al., 2006).

Dört çeşit biyokütlenin (baklagil sapı, tütün sapı, çam talaşı ve kayısı çekirdeği kabuğu) hızlı pirolizi serbest düşüslü reaktörde gerçekleştirilmiştir. Araştırmada hidrojen açısından zengin gaz üretimine odaklanılmıştır. Deneysel sonuçlar serbest düşüslü reaktörlerde yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızlarında biyokütlenin birincil pirolizi sırasında katranın buhar ile anında(yerinde) reforming tepkimesi verdiğini, charın buhar ile gazlaşma tepkimesi verdiğini ve su-gaz dönüşüm tepkimelerinin meydana geldiğini doğrulamıştır. Bu tepkimeler hızlı piroliz sırasında ve özellikle de yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımını ve kuru gaz kompozisyonunu büyük oranda etkilemiştir. Piroliz işlemi 0,20mm. parçacık(partikül) boyutunun üstündeki parçacıklar için kütle ve ısı transferiyle ve 20 mm.nin altında ise kinetik olarak kontrol edilmiştir. Hızlı piroliz işleminde yüksek miktarda selüloz ve hemi-selüloz içeren biyokütller zengin hidrojen içeren gaz üretimini yüksek miktarda lignin içeren biyokütllerden daha fazla artırmaktadır. Biyokütllerin her birinin piroliz özellikleri kendi kimyasal bileşimlerine göre açıklanmaktadır (Wei et al.,2006).

Hızlı piroliz hızlı ısıtma gerektirdiği için talaş 0,1- 0,2 mm parçacık boyutuyla akışkan yatak reaktöre hammadde olarak kullanılmıştır. Biyokütlenin pirolizi sıvı verimini maksimum yapmak amacıyla bir akışkan yatakta uygulanmıştır (5 kg/saat).

Pirolizde ayrılan sıvı ürün 2 faza ayrılmıştır: sıvı faz ve katran bir basınçlı kapta katran Co- Mo- P kataliziyle süflitlenerek iyileştirilmiştir. Ürün dağılımı üzerine reaksiyon koşullarının etkisi araştırılmış ve optimum koşullar buna bağlı olarak sonuçlandırılmıştır. Karşılaştırma ham gaz fazı ve iyileştirilmiş sıvı yakıtlar arasındaki analizlerle yapılmıştır. Ham piroliz yağı ve iyileştirilmiş sıvı arasındaki önemli fark, ikincisi yağda çözünebilirken birincisi metanolde çözünebilir olmasıdır. Düşük sıcaklıklarda dönüm ve yağ veriminin her ikisi de düşük fakat artan reaksiyon sıcaklığı ile çok azla bir değişim göstermemiştir. Sıcaklık attıkça gaz verimi düzenli olarak artmıştır. Fakat charın verimi sıcaklık 360° 'nin üstüne çıktığında char verimi ani olarak düşmüştür. Bunun nedeni düşük sıcaklıkta kararsız bileşenler olduğu belirlenmiştir. Hidrojen basıncı arttıkça char verimi azalmıştır. Bu değişim çözücü (solvent) olarak tetralin kullanımıyla açıklanır. Tatalin iyi bir hidrojen vericidir ve aktif hidrojen transferinde bir araç olarak kullanılır (Zhang, et al., 2005).

Yapılan bir başka 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 kademede 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 (Uzun ,2005).

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 H- 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 (Angın, 2005).

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

Baklagil samanı ve kayısı çekirdeğini serbest düşmeli reaktörde pirolizini incelenmiştir. Çalışmanın amacı parçacık boyutunun, ısıtma hızı ve sıcaklığın ürün dağılımına etkisini incelemektir. Bu amaçla kullanılan parçacık boyutu, baklagil samanı için 0.45-0.90 mm; kayısı çekirdeği için 0.20-0.30, 0.30-0.45, 0.45-0.90, 0.90-2.00 mm'dir. Kayısı çekirdeği için farklı parçacık boyutunda yapılan deneylerde, parçacık boyutunun azalmasıyla; sıvı ürün %48.3'ten %17.8'e ve katı ürün %30.7'den %3.2'ye azalırken, gaz ürün %16.3'ten %71.3'e artmıştır. 0.20-0.30 mm parçacık boyutunda yapılan denemelerde ise hidrojen zengin gaz karışımı elde edilmiştir. Parçacık boyutunun azalmasıyla (0.90-2.00'dan 0.20-0.30'a) gaz üründen elde edilen H₂-CO miktarı %40.8'den %60.6'ya; H₂/CO (mol/mol) miktarları ise %0.09'dan %0.57'e artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla her iki biyokütle atığı içinde gaz ürün içinde ki H₂ miktarı artmıştır. Sıcaklığın 500 °C'den 800 °C'ye artmasıyla kayısı çekirdeği ve baklagil samanından elde edilen gaz ürün içindeki H₂/CO (mol/mol) sırasıyla %0.11'den %0.76'ya; %0.10'dan %0.47'e artmıştır. Aynı sıcaklıkta hızlı pirolizden elde edilen uçucu ürün verimi yavaş pirolize göre daha fazladır. Hızlı piroliz sonrası elde edilen ürünler ve hidrojen zengin gaz karışımının bileşimleri kullanılan biyokütle atığının özelliklerine göre değişmektedir. Selüloz ve hemiselülozdan, lignine oranla daha fazla hidrojen zengin gaz karışımı elde edilmiştir (Li et al., 2004)

Endüstriyel atık olan fındık küspesinin akışkan yataklı reaktörde yapılan piroliz çalışmasında, piroliz değişkeni olarak seçilen sıcaklık ve akışkanlaştırıcı gaz akış hızının piroliz ürün verimine etkileri incelenmiştir. 500 °C' de %11 olarak elde edilen sıvı ürün verimi ile 550 °C 'de 7-25 arasında değişen gaz akış hızı ile elde edilen sıvı

ürün veriminde önemli bir değişme gözlenmemiştir. Gaz ürün verimi ise sıvı ürün verimine oranla daha belirgin bir artış göstermiştir (Yılmaz, 2004).

Malatya yöresinde gittikçe artan kayısı üretimi ve bunun sonucunda çevreye atık olarak bırakılan kayısı çekirdeklerinin iyi gelişmiş gözenek yapısına sahip aktif karbon olarak değerlendirilebilme olasılığının araştırılması amacıyla kayısı çekirdeklerinden fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle aktif karbonlar elde edilmiş ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Fiziksel aktivasyon yöntemi olarak, su buharıyla tek adımlı fiziksel aktivasyon metodu kullanılmıştır. Daha yüksek yüzey alanına sahip A.K. 'lar elde edebilmek amacıyla uygulanan kimyasal aktivasyon işlemleri için 4'ü asidik (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$) 5'i bazik (KOH , $NaOH$, K_2CO_3 , K_2SO_4 , Na_2CO_3) olmak üzere 9 farklı kimyasal madde kullanılmış ve kayısı çekirdeklerine çeşitli ön işlem veya doyurma işlemleri uygulanarak farklı şartlarda aktif karbonlar elde edilmiştir. Seçilen fiziksel aktivasyon metodunda aktivasyon sıcaklığı ($650-850^\circ C$), aktivasyon süresi (1-6saat), buhar akım hızı (10, 30, 50 ve 70 g/dak), ısıtma hızı ($10^\circ C/dak$) ve tanecik boyut aralığı gibi parametrelerin elde edilen A.K.'ların gözenek yapıları üzerine etkisi incelenmiştir. Malatya yöresinde yetiştirilen 5 tür kayısı çekirdeği ve kükürt odalarında kurutulmuş kayısı çekirdekleri, yüksek kükürt içeriğinin etkisini saptayabilmek için, hammadde olarak seçilmiştir. $0.37\text{ cm}^3/g$ mikrogözenek hacmi kısmen daha iyi yüzey özelliklerine sahip aktif karbonlar, kükürt içeriği düşük Kabaaşı türü kayısı çekirdeklerinden $800^\circ C$ ve 4 saatlik aktivasyon süresinde elde edilmiştir. Bu şartlarda aktif karbon verimi % 9.4 olarak belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyon yönteminde, hem verimi artırmak hem de daha iyi gelişmiş gözenek yapısında A.K. 'lar elde edebilmek amacıyla kayısı çekirdekleri, seçilen kimyasal maddelerle çeşitli ön işlemlere tabii tutulmuş veya doyurma işlemi uygulanmıştır. Sonuçlar, kimyasal maddelerle yapılan ön işlemlerin, gözenek yapısına olumsuz bir etkisi olduğunu göstermiştir. Ancak, K_2CO_3 ve KOH ile yapılan impregansyon işlemiyle kayısı çekirdeklerinden elde edilen A.K.'ların yüzey alanlarının artırılabilceği uygulanan iyot adsorpsiyonuyla saptanmıştır. Sonuç olarak, Malatya yöresinde düşük kükürt içeriğine sahip ($\leq 0,04$) kayısı çekirdeklerinin A.K. olarak değerlendirilebileceği saptanmıştır. Literatürde, yüksek kükürt içeriğinin ve farklı buhar akım hızlarının A.K.'ların gözenek yapısı

üzerine etkisini inceleyen ve kayısı çekirdeklerinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle A.K. hazırlanmasına yönelik çalışmalara rastlanmamıştır (Şentorun, 2003).

Ayçiçeği küspesinin sabit yataklı reaktörde pirolizini incelemiştir. Isıtma hızı, piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve basıncın piroliz ürünlerine ve ürün bileşimine etkisi araştırılmıştır. Bu parametreler incelendiğinde maksimum sıvı ürün verimi 550 °C sıcaklık, 7 °C/dk ısıtma hızında N₂ atmosferinde %23 olarak elde edilmiştir. 7 °C/dk ısıtma hızında sıcaklığın 400 °C'den 700 °C'ye artmasıyla ürün dönüşüm oranının %70.1'den %73.9'a arttığı gözlenmiştir. 400 °C'de %19.8 olan sıvı ürün verimi ise sıcaklığın 500-550 °C'ye artmasıyla %21.5'e artarken, sıcaklığın 700 °C'ye artmasıyla ise %21.0'a azalmıştır. Sıvı ürünün kimyasal karakteristiği incelendiğinde ise ayçiçek küspesinin değerli bir yakıt ve kimyasal ürün kaynağı olarak kullanılabilceği görülmüştür (Yorgun vd., 2001).

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

BÖLÜM 6

BİYOKÜTLE KAYNAĞI : KAYISI VE KESTANE

6.1 Kayısı ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu

Tarihi kaynaklara göre Türkistan, Orta Asya ve Batı Çin'i içerisine alan çok geniş bir bölgenin kayısının (*Prunus armeniaca*), ana vatanı olduğu sanılmaktadır. Günümüzden 5000 yıl gibi çok uzun bir zaman önce kayısı bu bölgede bilinmekte ve tarımı yapılmaktaydı. Büyük İskender'in seferleri sırasında kayısı M.Ö. IV yy' da Anadolu'ya getirilmiş yetişmesi için uygun iklim ve toprakları Anadolu'da bulunduğundan Anadolu kayısının ikinci vatan olmuştur. MÖ. 1. yy' da Roma ve Pers savaşları sırasında Ermeni tüccarlar tarafından önce İtalya'ya, sonra da Yunanistan'a götürülmüştür. İtalya ve Yunanistan'dan diğer Avrupa ülkelerine geçişi uzun yıllar almış 13. yy' da İspanya ve İngiltere, 17. yy' da Fransa ve Amerika'ya da götürülmüştür (http 17).

Öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğu ise ülkemizde Tank fabrikalarında ve Metal temizliği gerektiren sanayi kuruluşlarında başarıyla kullanılmaktadır. Ürün, yurt dışında A.B.D ve birçok Avrupa ülkelerinde uçak motorlarının temizliğinde ve bakır, alüminyum gibi metallerin bakımında da kullanılmaktadır. Günümüzde yüzey temizleme işlemi, silika kumu, steel grid, mineral curuflar ile yapılmaktadır. Öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğu daha önce kullanılan kimyasal içerikli diğer kumlama ürünlerinden avantajlı olup tamamen doğaldır (http 18).

Kayısı çekirdeği kabuğunun uygulama alanları şöyledir ;

- İlaç Sanayi
- Kozmetik Sanayi
- Şampuan
- Kumlama Alanları
- Uçak Sanayileri
- Daha Teferruatlı Sanayi Alanları
- Binalar
- Tamir İşleri
- Alüminyum ve Fiberglas Levhalar
- Diğer Çelikler
- Depolama Tankları

- Petrol Tankları
- Petrol Ham Boru Alanları
- Tersaneler
- Gözlük Çerçeve Taşlama
- Gümüş, Altın ve Değerli Taşların Parlatılması
- Rafineriler
- Köprü ve Bant Kapakları
- Vagon
- Konteyner

Şekil 6.1. ve 6.2. 'de kayısı meyvesinin ve kayısı ağacının fotoğraflarına yer verilmiştir. (http 18).



Şekil 6.1. Kayısı meyvesi

Şekil 6.2. Kayısı ağacı

6.1.1 Dünyada ve Türkiye'de kayısı üretimi

Dünyada yılda toplam yaklaşık 3.500.000 ton taze kayısı üretilmekte olup, bu miktarın yaklaşık 700.000 tonu Türkiye tarafından üretilmektedir. Bu üretim miktarıyla Türkiye, dünya kayısı üretiminde yaklaşık %20'lik payla 1. sıradadır. Türkiye'yi Pakistan, İran, Özbekistan ve İtalya takip etmektedir. Dünya kayısı üretimi yıllar itibariyle düzenli olarak artış göstermiştir. 1990 yılından 2008 yılına kadar gerçekleşen artış yaklaşık % 40'tır (http 14).

Kayısı üreticisi ülkelerden Fransa, İspanya, İtalya, Macaristan ve Yunanistan taze kayısı ihracatçısıdır. Türkiye, Avustralya, İran ve Orta Asya ülkeleri daha çok kuru kayısı ihracatçısı ülkelerdir. Güney Afrika, Çek Cumhuriyeti, Bulgaristan

ve Romanya konserve kayısı ihracatçısı ülkelerdir. ABD ise Avrupa kıtasına kuru kayısı ve konserve ihraç etmektedir. Genel olarak kayısı üretimi yıllar geçtikçe gelişmiş ülkelere gelişmekte olan ülkelere kaymaktadır (Kayısı Araştırma Raporu, 2010). Çizelge 6.1. 'de Dünya kayısı üretiminde önemli üretici ülkelere yer verilmiştir. Çizelge 6.2. 'de ise Dünya kayısı üretiminde önemli ülkelerin toplam üretimdeki paylarına yer verilmiştir. Çizelgelerden de açıkça görülmektedir ki Türkiye kayısı üretiminde önemli bir paya sahiptir. Bu pay yaklaşık %19 civarlarındadır (http 14).

Çizelge 6.1. Dünya Kayısı Üretici Ülkeler (ton) (FAO, 2010).

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Türkiye	517.000	352.000	499.000	350.000	860.000	460.182	557.572	716.415	695.364
Pakistan	124.675	129.700	210.882	214.800	197.239	177.266	240.192	325.779	193.936
İran	282.890	284.000	285.000	166.373	275.578	280.000	280.000	280.000	397.749
Özbekistan	85.000	97.000	82.000	162.000	170.000	235.637	230.000	265.000	290.000
İtalya	187.700	200.110	108.320	213.425	232.882	221.994	214.573	205.493	233.600
Cezayir	67.724	73.733	106.469	87.991	145.097	167.017	116.438	145.000	202.806
Fas	104.300	86.200	97.950	85.000	103.600	129.440	105.234	113.216	122.798
Suriye	66.023	100.902	104.900	75.700	65.513	98.538	112.738	112.738	98.913
Mısır	71.191	103.070	70.424	72.523	73.000	100.799	101.139	106.165	100.000
Fransa	103.164	169.418	123.814	166.136	176.950	179.812	126.409	94.526	190.382
Ukrayna	43.711	68.500	110.500	99.300	94.200	28.000	55.600	88.900	115.800
İspanya	134.767	127.549	143.840	121.486	137.167	156.872	87.700	87.700	97.100
Çin	83.956	72.218	81.874	96.509	90.937	83.001	75.834	77.812	89.890
Yunanistan	70.771	70.272	59.854	89.538	84.135	71.748	79.188	77.400	77.000
ABD	74.840	81.647	88.541	91.716	74.070	40.530	80.070	74.040	61.980
Afganistan	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	40.000	40.000	25.000	46.895
Diğer	624.610	607.978	676.525	739.681	688.497	713.663	661.508	678.526	713.870
Dünya Toplam	2.680.322	2.662.297	2.887.893	2.870.178	3.506.865	3.184.499	3.164.195	3.473.710	3.728.083

Çizelge 6.2. Dünya Kayısı Üretiminde Önemli Ülkelerin Toplam Üretimdeki Yüzde Payı (FAO, 2010).

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Türkiye	19,30	13,20%	17,30%	12,20%	24,50%	14,50%	17,60%	20,60%	18,65
Pakistan	4,70	4,90	7,30	7,50	5,60	5,60	7,60	9,40	5,20
İran	10,60	10,70	9,90	5,80	7,90	8,80	8,80	8,10	10,67
Özbekistan	3,20	3,60	2,80	5,60	4,80	7,40	7,30	7,60	7,78
İtalya	7,00	7,50	3,80	7,40	6,60	7,00	6,80	5,90	6,27
Cezayir	2,50	2,80	3,70	3,10	4,10	5,20	3,70	4,20	5,45
Fas	3,90	3,20	3,40	3,00	3,00	4,10	3,30	3,30	3,29
Suriye	2,50	3,80	3,60	2,60	1,90	3,10	3,60	3,20	2,65
Mısır	2,70	3,90	2,40	2,50	2,10	3,20	3,20	3,10	2,68
Fransa	3,80	6,40	4,30	5,80	5,00	5,60	4,00	2,70	5,1
Ukrayna	1,60	2,60	3,80	3,50	2,70	0,90	1,80	2,60	3,11
İspanya	5,00	4,80	5,00	4,20	3,90	4,90	2,80	2,50	2,60
Çin	3,10	2,70	2,80	3,40	2,60	2,60	2,40	2,20	2,41
Yunanistan	2,60	2,60	2,10	3,10	2,40	2,30	2,50	2,20	2,07
ABD	2,80	3,10	3,10	3,20	2,10	1,30	2,50	2,10	1,66
Afganistan	1,40	1,40	1,30	1,30	1,10	1,30	1,30	0,70	1,26
Diğer	23,30	22,80	23,40	25,80	19,60	22,40	20,90	19,50	19,15
Dünya Toplam	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Türkiye yaş kayısı üretimi yıllara göre büyük dalgalanma göstermekle birlikte üretimde artış trendi devam etmektedir. Ülkemiz kayısı üretiminde meydana gelen bu dalgalanmaların en önemli nedeni dünyanın birçok yerinde olduğu gibi ilkbahar geç donlarıdır. Kayısı ağaçları ilkbahar geç donlarından karasal iklimin hüküm sürdüğü Doğu ve İç Anadolu bölgelerinde daha çok, buna karşılık kış ve ilkbahar mevsiminin ılık geçtiği Akdeniz ve Ege bölgelerinde daha az etkilenmektedir (Kayısı Araştırma Raporu, 2010).

Dünya yaş kayısı üretiminin yukarıdaki Çizelgeye göre yaklaşık % 12-25'inin yapıldığı Türkiye'de 6 kayısı bölgesi bulunmaktadır.

Bu bölgeler;

- Malatya,
- Baskil, Elazığ
- Erzincan bölgesi

- Kars, Iğdır bölgesi,
- Akdeniz (Mersin, Mut, Antakya) bölgesi
- Marmara Bölgesi,
- Ege Bölgesi.
- İç Anadolu Bölgesi

Bu bölgeler içerisinde Malatya, Elazığ, Erzincan bölgesi dışındaki bölgelerin üretimleri sofralık tüketime yöneliktir. Birinci bölgedeki kayısıların çoğunluğu kurutulmakta ve bu bölge dünya kuru kayısı üretiminin yaklaşık % 85-90'ını karşılamaktadır. Halen dünyada en yaygın olarak Anadolu'da (özellikle Malatya ve çevresinde) bulunur. Yağmurlama sistemiyle 10-12 gün aralıklarla sulanan kayısının % 85 gibi büyük kısmı kuru kayısı olarak dünya piyasasına verilir. Türkiye'de en erken hasat Mersin İli Mut İlçesinde yapılır. İlk ürünler mayıs ayının ikinci ya da üçüncü haftalarında olgunlaşır. Haziran sonuna kadar devam eder (http 19).

Çizelge 6.3. Son 5 yılda Malatya yaş kayısı üretimi (Kayısı Araştırma Raporu, 2010)

Yıl	Üretim(ton)	Ağaç başına ortalama verim(kg)	Meyve veren yaşta ağaç sayısı	Meyve vermeyen yaşta ağaç sayısı	Toplam ağaç sayısı
2005	500.269	78	6.400.300	466.290	6.866.590
2006	242.871	37	6.648.770	428.313	7.077.083
2007	267.733	40	6.740.050	471.490	7.211.540
2008	362.873	53	6.803.250	486.480	7.289.730
2009	340.085	49	6.889.000	501.280	7.390.280

Dünya kuru kayısı ihracatında Türkiye liderdir. Önemli ithalatçı ülkeler ise Rusya, ABD, İngiltere ve Almanya'dır. Fransa, yaş kayısında olduğu gibi kuru kayısında da yüksek fiyatlarla satış yapıp sahip olduğu tonaj payının çok üzerinde ekonomik getiri elde etmektedir. Türkiye'de üretilen kayısının önemli bir bölümünden yaklaşık 100.000 ton kuru kayısı üretimi gerçekleştirilmektedir. Elde edilen kuru kayısının tamamına yakını ihraç edilmektedir. Diğer bir ifadeyle dünya yaş kayısı üretiminin %20'si, dünya pazarlarına konu olan kuru kayısının ise yaklaşık %80'i Türkiye tarafından sağlanmaktadır (Kayısı Araştırma Raporu, 2010).

6.2 Kestane ve Kestane Kabuğu

Bilimsel adı “*Castanea Sativa*” olan ve Kuzey Yarım Küre’nin tüm ılıman bölgelerinde yetişen kestane ağacı kayıngiller familyasındandır. Çeşitli kaynaklara göre dünyada kültüre alınmış kestane yetiştiriciliğinin 6.000 yıl öncesinde başladığı tahmin edilmektedir. Kestane ağacı, gövdesi dik, kırmızımtrak kabuklu ve sert yapraklı bir ağaçtır. Yaşadığı coğrafyaya göre farklılık gösterir. Bugün bilinen 16 ayrı türü vardır. Ülkemizin de dahil olduğu Akdeniz Havzası içinde yer alan ülkelerde yetişen kestane türü “*castanea sativa mill*”dir. 30 m’ye ulaşan görkemli bir yapıya sahip kestane ağacının 500-1000 yıl arası değişen bir yaşam süresi vardır. Aşılandıktan 5 yıl sonra meyve vermeye başlayan ve en yüksek verimine 60. yılında ulaşan ağacın hasadına eylül ortalarında başlanır. Meyveleri sarımtarak-yeşil renkte, denizkestanesi şeklindeki dikenli kestane kabuğu (kupula) içinde tek ya da ikili üçlü toplar halinde bulunur. Hasat zamanı dikenli kupulası sararıp çatlamaya başlar ve ağaçtan yere düşer. Düşüş esnasında kestane meyveleri dikenli toplarından ayrılır. Doğal yolla düşmeyen kestaneler ise ağaca çıkan köylüler tarafından uzun bir sılıkla dal uçlarına vurulmak suretiyle düşürülür. Ege bölgesinde, dikenli kapsülleriyle yere düşen kestaneler ağaçların altında yığınlar halinde toplanarak üzerleri eğrelti otlar benzeri bitkilerle örtülerek saklanır. Gömü ya da yığın olarak tabir edilen bu işlem sayesinde üreticiler meyvelerini kış ortasına kadar saklayabilmektedir. Karadeniz Bölgesinde ise bir çuval veya plastik torba içindeki kestane, kazılan toprağın içine gömülerek depolanır. Son yıllarda kestane soğuk hava depolarında da saklanmaya başlamıştır (Kestane Sektör Profili, 2004). Şekil 6.3.’te kestane ağacı Şekil 6.4. ‘te ise kestane meyvesinin resimlerine yer verilmiştir.



Şekil 6.3. Kestane ağacı

Şeki 6.4. Kestane meyvesi

Kestanenin odunu düzgün yapılı ve çürümeye dayanıklıdır. Bir çok yapı işlerinde, elektrik direklerinde ve demiryolu raylarının döşenmesinde kullanılıyordu. A.B.D.'de büyük kıtlık esnasında başlıca yiyecek kestane olmuştur. Bu dönemde evcil ve yabani hayvanların beslenmesinde çok önemli bir yiyecek idi. Sert kabuklu meyvelerde genellikle yağ oranı yüksek olduğu halde kestanede karbonhidratlar daha fazladır. Kestane meyvesi normal koşullarda %40-45 su, %3-6 protein, %3-5 yağ, %40-45 karbonhidrat, %1,3 kül içerir. Kestane içeriğinde C ve A vitaminlerinin de olduğu kaydedilmektedir. Kestanelerin kimyasal bileşimi genel olarak diğer sert kabuklu meyvelere göre daha uygundur. Çoğu sert kabuklu meyvelerde yağ miktarı ezme güçlüğü yaratır ve ekşime sebebi olarak gösterilir. Diğer taraftan kestanelerin yağ oranı düşük kültür çeşitleri kızartma ve haşlama ile kolaylıkla hazmedilebilir. Bu nedenle birçok rejim reçetelerinde kestane bulunmaktadır. Kestanelerin; meyve, şekerleme ve kereste olarak kullanımının yanı sıra meyve kabukları tanin üretiminde, yaprak ve çiçekleri ilaç ve kozmetik sanayinde kullanılmaktadır (http 21).

6.2.1 Dünya’da ve Türkiye’de kestane

Dünya kestane üretiminde Türkiye, Çin, Güney Kore, Bolivya, İtalya Japonya, Portekiz, Yunanistan, Fransa gibi ülkeler yer almaktadır. 2009 yılı verilerine göre kestane üretiminde Çin birinci sırayı almaktadır. Daha sonra Güney Kore ve Türkiye yer almaktadır. Türkiye’deki üretim yıllara göre sürekli artış göstermektedir. İtalya, Japonya, Portekiz gibi ülkelerde ise yıllara göre üretim miktarları dalgalanmalar göstermektedir. Üretimdeki % pay değerlerine bakıldığında ilk sırada Çin yer almaktadır. Dünya kestane üretiminde önemli üretici ülkelere Çizelge 6.4. ‘te yer verilmiştir. Çizelge 6.5. ‘te ise Dünya Kestane üretiminde ülkelerin toplam üretimdeki paylarına yer verilmiştir. Türkiye 2009 yılında %4,38 lik pay ile 4. Sırada yer almaktadır. Tüm yıllarda Çin ilk sırada yer almaktadır.

Çizelge 6.4. Dünya Kestane Önemli Üretici Ülkeler (ton) (FAO, 2010).

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Türkiye	47.000	47.000	48.000	49.000	50.000	53.814	55.100	55.395	61.697
Çin	599.077	701.684	797.168	922.735	1.031.860	1.139.660	925.000	1.000.000	1.085.000
Güney Kore	94.130	72.405	60.017	71.795	79.447	82.450	77.524	75.171	73.000
Bolivya	40.000	46.000	50.000	52.752	57.057	55.000	42.801	58.442	53.577
İtalya	51.959	54.315	42.416	39.976	52.000	53.000	50.000	55.000	52.146
Japonya	29.000	30.100	25.100	24.100	21.800	23.100	22.100	25.300	21.700
Portekiz	26.118	31.385	33.267	31.051	22.327	30.900	22.000	21.990	20.752
Yunanistan	14.935	15.200	16.800	18.712	19.086	17.442	14.999	9.800	14.000
Fransa	13.032	11.223	10.118	12.431	8.144	9.670	8.284	6.290	8.692
Diğer	22.485	22.911	30.766	24.310	25.265	22.788	28.746	22.988	17.765
Dünya Toplam	937.736	1.032.223	1.113.652	1.246.768	1.363.986	1.487.824	1.246.554	1.330.376	1.408.329

Çizelge 6.5. Dünya Kestane Üretiminde Ülkelerin Toplam Üretimdeki Yüzde Payı (FAO, 2010).

Ülkeler	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Türkiye	5,01	4,55	4,31	3,93	3,67	3,62	4,42	4,16	4,38
Çin	63,89	67,98	71,58	74,01	75,65	76,60	74,20	75,17	77,04
Güney Kore	10,04	7,01	5,39	5,76	5,82	5,54	6,22	5,65	5,18
Bolivya	4,27	4,46	4,49	4,23	4,18	3,70	3,43	4,39	3,80
İtalya	5,54	5,26	3,81	3,21	3,81	3,56	4,01	4,13	3,70
Japonya	3,09	2,92	2,25	1,93	1,60	1,55	1,77	1,90	1,54
Portekiz	2,79	3,04	2,99	2,49	1,64	2,08	1,76	1,65	1,47
Yunanistan	1,59	1,47	1,51	1,50	1,40	1,17	1,20	0,74	0,99
Fransa	1,39	1,09	0,91	1,00	0,60	0,65	0,66	0,47	0,62
Diğer	2,40	2,22	2,76	1,95	1,85	1,53	2,31	1,73	1,26
Dünya Toplam	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelgelerden de açıkça görüldüğü gibi Türkiye'nin kestane üretiminde de payı oldukça yüksektir. Kestane üretiminde payı en az olan ülke ise Fransa'dır.

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kayısı çekirdeği kabuğunun ve kestane kabuğunun pirolizi gerçekleştirilerek, elde edilen katranların biyoyakıt olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

İlk olarak hammaddeler açık havada kurutulmuştur .Nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz, hemiselüloz, ekstraktif madde ve lignin tayinleri yapılmış. Elementel analizi gerçekleştirilmiş, ısıl değerleri belirlenmiştir. Hammaddenin elektron mikroskop cihazı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Daha sonra sabit yataklı reaktörde farklı piroliz sıcaklıkları, ısıtma hızları, ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında iki hammaddenin de piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piroliz ürünlerinin verimleri belirlenmiş ve denenen koşullar içerisinde her iki numuneye ait 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, ısıl değeri belirlenmiş, FTIR ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) spektrumları alınmıştır. Daha sonra katran, sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılarak bu fraksiyonların verimleri hesaplanmış, elde edilen fraksiyonların FTIR spektrumları çekilmiştir. Katı ürünün FTIR spektrumu alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş ve ısıl değeri belirlenmiştir.

7.1 Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan kayısı çekirdeği kabuğu 2010 yılında Konya’ da küçük bir atölyeden temin edilmiştir. Bu işletme dışarıdan satın aldığı kayısı çekirdeği kabuklarını ısınma amacıyla diğer tesislere, evlere, köylere satmaktadır. Kestane kabuğu ise 2010 yılının Mayıs ayında İlka Şekerleme (Kardelen Kestane Şekeri) firmasından temin edilmiştir. Kardelen Kestane Şekeri markası adı altında üretim yapan firma İlka Şekerleme Mamulleri ve Gıda San. Ltd. Şti.1991 yılında

Bursa'da üretime başlamıştır. Şirket 2007 yılında taşındığı yeni tesiste makineler ile üretim yapmaktadır.

Laboratuvarda gölgede kurumaya bırakılan hammaddelerden kayısı kabukları öğütülmüştür. Kestane kabukları ise lifli bir yapıya sahip olduğu için öğütülememiştir. Kestane kabukları küçük parçacıklar halinde parçalanarak piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.1. ve 7.2.de sırasıyla kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun resimleri verilmiştir.



Şekil 7.1. Kayısı çekirdeği kabuğu

Şekil 7.2. Kestane Kabuğu

7.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Kayısı kabukları, “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.

7.1.2 Nem tayini

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında nem tayini gerçekleştirilmiştir. Analiz için hazırlanan örneklerden, saat camının üzerine, %0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103 ± 2 °C'a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir, iki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanmıştır. Nem miktarı, ağırlık yüzdesi olarak 7.1 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (7.1)$$

Burada;

g_1 = Hamaddenin başlangıç ağırlığı (g)

g_2 =Hamaddenin fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

7.1.3 Kül miktarı tayini

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında kül tayini gerçekleştirilmiştir. Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C'deki fırına konulmuş, fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddelerden yaklaşık 2 g tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş krozeye konularak, üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105°C' ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutularak tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar ve soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorblamasına dikkat edilerek devam edilmiştir. Kroze ve kapağı ile hammaddelerin beraber tartımından kroze-kapak ağırlığı çıkartılmış ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Isıtma işlemi yavaş olmalı ve yakından örneğin alev almaması gerekmektedir. Fırın sıcaklığı, 580-600°C arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmıştır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kuru temelde kül miktarı ağırlık yüzdesi olarak 7.2 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times 100 \quad (7.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı (g)

g_2 =Fırındaki kuru hamaddenin ağırlığı, (g)

7.1.4 Uçucu madde miktarı tayini

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında uçucu madde miktarı tayini yapılmıştır. Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C±20°C' deki fırına konulmuştur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk. bekletildikten sonra, fırından çıkarılmış ve desikatörde soğutulmuş tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı 7.3 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 - M \quad (7.3)$$

Burada;

g_1 = Kullanılan hamaddenin ağırlığı, (g)

g_2 = Hamaddenin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M= Kullanılan hamaddenin nem (%) si

7.1.5 Sabit karbon tayini

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

7.1.6 Ham selüloz miktarı tayini

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında öğütülmüş örneklerden 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılarak, 200 ml 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılmış ve daha sonra süzümüştür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzümüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanarak etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınarak 103±2 °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra, 550±15°C' de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak 7.4 eşitliğinden hesaplanmıştır (TS 324).

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_0} \right] \times 100 \quad (7.4)$$

Eşitlikte ;

g_0 = Hamaddenin ağırlığı, (g)

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

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

7.1.7 Ekstraktif madde tayini

Hammaddelerin içerdiği ekstraktif madde miktarı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında belirlenmiştir. Öğütülmüş örneklerden 1g tartılarak Soxhlet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Alkol-benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 4 saat süre ile özütlenmiştir. Etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmış ve %95 etil alkol ile 4 saat tekrar özütlenmiştir. Örnek 1 litrelik kaba aktararak yaklaşık 100 °C' deki su banyosunda, 1 saat süre ile birer litrelik distile su kullanılarak üç kez arka arkaya özütlenmiştir. Üçüncü özütlemeyen sonra örnek bir huniye alınarak

süzülmüş ve 500 ml sıcak su ile yıkanmıştır. Örnek havada kurumaya bırakılmış ve ekstraktif miktarı ağırlıkça yüzde olarak 7.5 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1105-56).

$$\text{Ekstraktif madde miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (7.5)$$

Burada ;

g_1 = Kuru hamaddenin miktarı, (g)

g_2 = Özütleme işleminden sonraki ağırlığı kalan madde miktarı, (g)

7.1.8 Lignin miktarı tayini

Hammaddelerin içerdiği lignin miktarı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında belirlenmiştir. Nem miktarı belirlenmiş olan örneklerden 1 gram tartılarak Soxhlet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir, önce %95'lik etil alkol ile 4 saat, daha sonra etil alkol- benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 6-8 saat özütlenmiştir. 50 ml etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmıştır. Örnek 400 ml sıcak su bulunan kaba aktarılarak 3 saat süre ile yaklaşık 100 °C' deki su banyosu içinde bozundurulmuş, süzülür, önce 100 ml sıcak su daha sonra 50 ml etil alkol ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır.

Kuruyan örnek kaba bir kaba alınmış, 15 ml %72'lik H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek, 2 saat süre ile 18-20 °C sıcaklıkta tutulmuştur, Daha sonra yaklaşık 560 ml distile su ilave edilerek asit derişimi %3'e düşürülmüş ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır, 105 °C' de kurutulup tartılmış olan filtre kağıdından süzülerek 500 ml sıcak su ile yıkanmış ve örnekteki asit giderilmiştir. 100-105 °C' deki etüvde 2 saat kurutulmuş tartılmıştır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak 7.6 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1106-56).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \left[\frac{g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (7.6)$$

Eşitlikte ;

g_1 = Kuru hamaddenin ağırlığı, (g)

g_2 = İşlemler sonucunda kalan madde miktarı, (g)

7.1.9 Hemiselüloz tayini

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

7.1.10 Elementel analizi

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

7.1.11 Fourier transform infrared rezonans (FTIR) spektrumu

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

7.2 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 yapılmıştır (ASTM D 240).

7.3 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.

7.4 Hammaddelerin Pirolizi

Kayısı çekirdeği kabuğunun ve kestane kabuğunun piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ hacmindeki retort ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Piroliz buharlarını yoğuşturmak amacıyla buz- su karışımı kullanılmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 7.3’te gösterilmiştir.

Piroliz deneyleri için kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğundan 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 alınmış, sulu faz dekantasyon yöntemi ile katrandan ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Katran içerisindeki suyu tamamen uzaklaştırmak amacıyla sodyum sülfattan (Na₂SO₄) süzülükten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden ayrılarak verimi hesaplanmıştır. Retortta kalan katı ürünün (char) verimi tartılarak, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkleğinden bulunmuştur.

Organik madde miktarı (OMM);

$$OMM = \left[MM - \left(\frac{KY + NY}{100} \right) \times MM \right] \quad (7.7)$$

Sulu faz ürün verimi;

$$\% \text{ SULU FAZ} = \left[\frac{SM - \left(\frac{MM \times NY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (7.8)$$

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

$$\% \text{ KATI} = \left[\frac{KM - \left(\frac{MM \times KY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (7.9)$$

Katran verimi;

$$\% \text{ KATRAN} = \left(\frac{LM}{OMM} \right) \times 100 \quad (7.10)$$

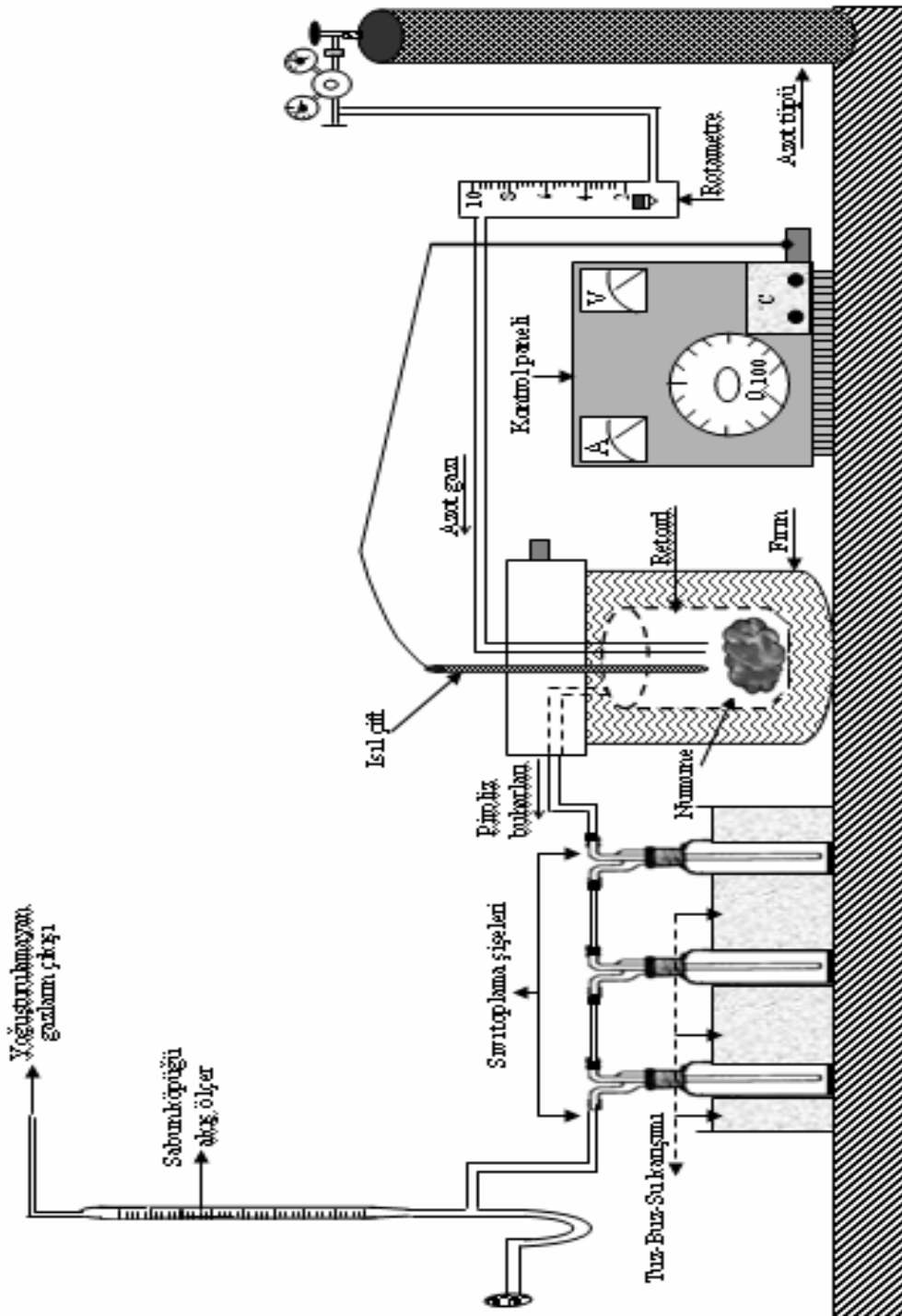
Gaz verimi;

$$\% \text{ GAZ} = [100 - (\% \text{ SULU FAZ} + \% \text{ KATI} + \% \text{ KATRAN})] \quad (7.11)$$

Piroliz dönüşümü;

$$\% \text{ DÖNÜŞÜM} = 100 - \% \text{ KATI} \quad (7.12)$$

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).



Şekil 7.3. Piroliz deney düzenegi.

Hammaddelerin piroliz deneyleri farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 0,600-0,850 mm parçacık boyutundaki kayısı çekirdeği kabuğu kullanılmıştır. Kestane kabukları için ise herhangi bir tanecik boyut aralığında çalışılmamıştır. Çünkü kestane kabukları lifli yapıya sahip olduğu için tanecik boyutlarına ayıramamıştır. Deneyler öncelikle 10 °C/dk ve 50 °C/dk olmak üzere iki ayrı ısıtma hızında; kayısı çekirdeği kabuğu için 400, 450, 500 ve 550 °C, kestane kabukları için ise 350 , 400, 450, 500 ve 550 °C, piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilerek, ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığının katran verimine etkileri incelenmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğu için en yüksek katran veriminin elde edildiği 500 °C, kestane kabukları için ise 400 °C piroliz sıcaklıklarında 10 °C/dk ve 50 °C/dk ısıtma hızlarında piroliz ürün verimleri incelenmiştir.

Daha sonraki aşamalarda, katran verimi açısından en uygun olarak belirlenen kayısı çekirdeği kabuğu için 500°C piroliz sıcaklığı ve 50 °C/dk ısıtma hızında, sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisini belirlemek amacıyla 50, 100, 150 ve 200 cm³/dk azot akış hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kestane kabuğu için ise katran verimi açısından en uygun koşul olarak belirlenen 400° C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızında, sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisini belirlemek amacıyla 100, 150 ve 200 cm³/dk azot akış hızlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tüm piroliz deneyleri sonunda, Bölüm 8'de açıklandığı şekilde piroliz dönüşümü, katı, sıvı (katran+sulu faz) ve gaz ürün verimleri hesaplanmıştır.

7.5 Piroliz Katranlarının İncelenmesi

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

7.5.1 Katranın elementel analizi

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

7.5.2 Proton nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) spektrumları

Piroliz katranlarının yapılarında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nde (BİBAM) , “JEOL-JNM-EX90A FT-NMR System” cihazlarında alınmıştır.

7.5.3 Fourier transform infrared rezonans (FTIR) spektrumları

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

7.5.4 Sütun kromatografisinde fraksiyonlanma işlemi

Piroliz sıvı ürününün içerdği 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 cam sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, katrandan yaklaşık 1 g tartılmış ve 100 ml n-pentanda 24 saat bekletilmiştir. Pentanda çözünmeyen kısım (asfaltlar) 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 son olarak polar bileşikler alınmıştır.

7.5.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonların FTIR spektrumları

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

7.6 Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi

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

7.6.1 Elementel analiz

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin elementel analiz işlemi ODTÜ Merkez Laboratuvarında, "LECO CHNS 932" cihazında yaptırılmıştır

7.6.2 Elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

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

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Deneysel olarak kullanılan biyokütle örneği olan kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun nem, kül ve 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 tanımlanmıştır. Hammadde 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 değeri çizelgeler halinde verilmiştir. Sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları ve sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumları ile fiziksel özellikleri verilmiştir. Ayrıca katı ürünlerin ve hammaddelerin her ikisi için de SEM görüntüsü de eklenerek katı ürünün yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

8.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

Öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğu ve küçük parçacıklar halinde kırılan kestane kabukları üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ekstraktif madde, ham selüloz, hemiselüloz, lignin ve ısı değeri sonuçları Çizelge 8.1’de, elementel analiz sonuçları Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun analiz ve ısı değer sonuçları (kt)*

Analiz	Kayısı çekirdeği kabuğu (Ağırlıkça %)	Kestane kabuğu (Ağırlıkça %)
Nem	8,3	10,68
Uçucu madde	75	64
Sabit karbon	15,75	24,07
Kül	0,95	1,25
Ekstraktif madde	5,45	20
Ham selüloz	29,57	21,63
Hemiselüloz**	17,01	36,86
Lignin	47,97	21,51
Isıl Değer (MJ/kg)	20,58	19,44

*kuru temel, **farktan

Kayısı çekirdeği kabuğu ekstraktif madde, ham selüloz ve lignin değerleri incelendiğinde lignin içeriğinin ağırlıklı olduğu görülmektedir. Çünkü kayısı çekirdeği kabuğu daha odunsu bir yapıya sahiptir. Kayısı kabuğunun kısa analiz ve ısı değer sonuçları literatürde ilgili yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında birbirine yakın olduğu görülmektedir (Şentorun, 2003). Yapılan bir çalışmada baklagil sapı, tütün, çam kabuğu ve kayısı çekirdeği kabuklarının analiz sonuçları verilmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğunun sonuçlarının incelendiği bu çalışmada sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir (Wei et. al.,2006).

Kestane kabuğu için yapılan çalışma da literatürde yapılan bir çalışma ile karşılaştırıldığında sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir (Özçimen and Ersoy-Meriçboyu, 2008).

Çizelge 8.2. Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun elementel analiz sonuçları

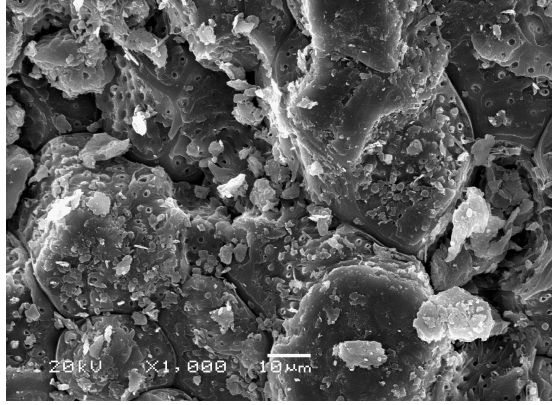
Bileşen	Kayısı çekirdeği kabuğu (Ağırlıkça %)	Kestane kabuğu (Ağırlıkça %)
C	47,33	44,01
H	6,37	5,70
N	0,37	1,43
O*	45,93	48,86
H/C Mol Oranı	1,62	1,55
Molar Gösterim	CH _{1,62} N _{0,01} O _{0,73}	CH _{1,55} N _{0,03} O _{0,86}

*farktan

Kayısı çekirdeği kabuğunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin %47,33 karbon, %6,37 hidrojen ve %45,93 oksijen içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Analiz sonuçlarına göre karbon ve oksijen içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında sonuçlar benzerdir (Şentorun, 2003; Lee et. al.,2004). Yapılan çalışmada kayısı çekirdeği kabuğunun %0,37 gibi çok düşük bir miktarda azot içerdiği tespit edilmiştir (Lee et al.,2004).

Kestane kabuğunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin %44,01 karbon, %5,70 hidrojen ve %48,86 oksijen içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Analiz sonuçlarına göre oksijen içeriğinin en yüksek olduğu görülmektedir. Literatürde yapılan bir çalışmada kestane kabuğunun %48,70 karbon, %6 hidrojen, %1,43 azot ve %2,20 kükürt içerdiği bilgilerine ulaşılmıştır (Memon, et al., 2007). Bu çalışmada kükürt içeriğine rastlanmamıştır. Fakat diğer sonuçların birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Şekil 8.1. ve 8.2.'de kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun SEM görüntülerine yer verilmiştir.



Şekil 8.1. Kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü

Şekil 8.1. 'de görülen kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin genellikle gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 8.2. Kestane hammaddesinin SEM görüntüsü

Şekil 8.2. 'de görülen kestane kabuğunun SEM görüntüsü incelendiğinde kayısı çekirdeği kabuğuna göre daha az gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Kestane kabuğu daha lifli bir yapıya sahiptir. Lifli yapıda olduğu için gözenekleri çok azdır.

8.2 Piroliz Sonuçları

Bu bölümde piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Veriler şekiller halinde sunulmuştur.

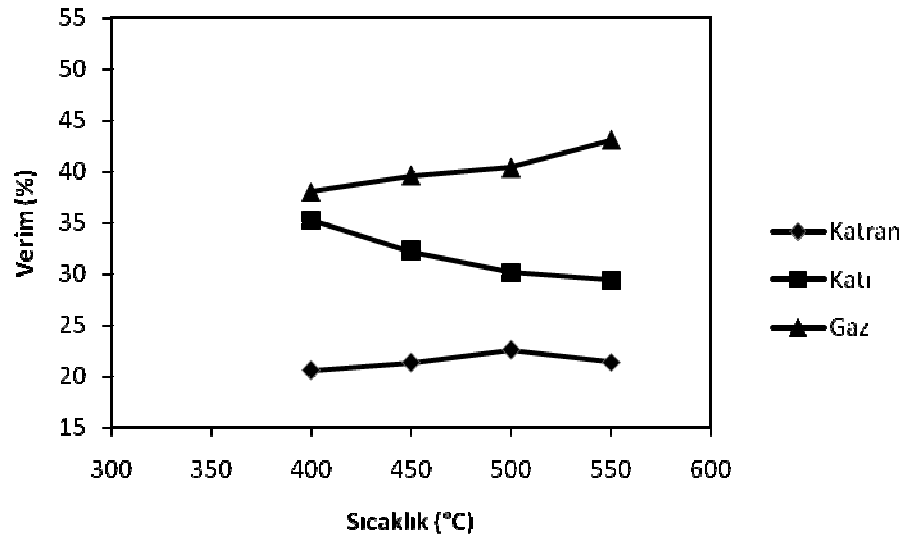
8.2.1 Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla kayısı çekirdeği kabuğu örneğine 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 ürün verimlerine ait hesaplamaların tümü kuru külsüz temel üzerinden yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen kayısı çekirdeği kabuğu piroliz ürün dağılımları Çizelge 8.3, 8.4, 8.5'te bunların grafik olarak gösterimleri ise Şekil 8.3, 8.4, 8.5 ve 8.6'da verilmiştir.

Kestane kabuğu piroliz ürünleri ise Çizelge 8.6., 8.7., 8.8.'de; bunların grafik olarak gösterimleri ise Şekil 8.7., 8.8., 8.9., 8.10.'da verilmiştir.

Çizelge 8.3. Kayısı çekirdeği kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.

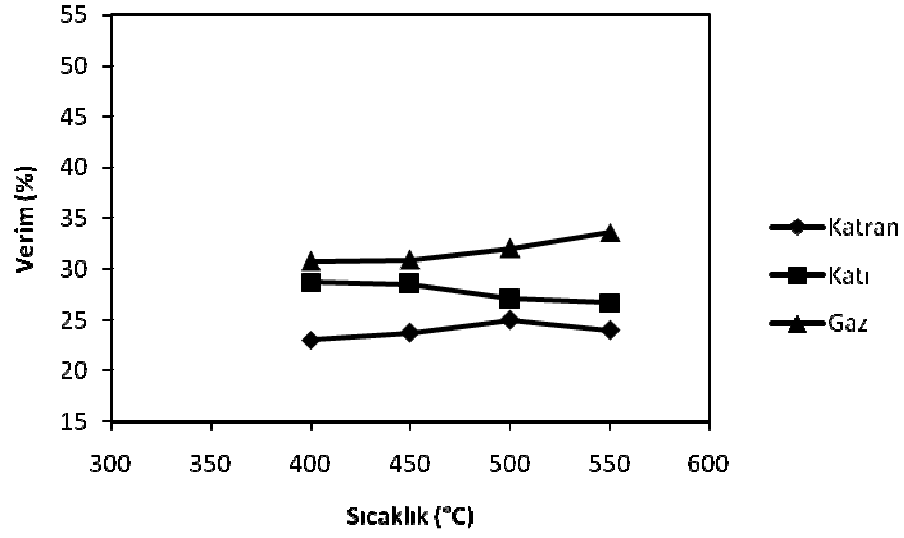
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Kati	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
400	64,76	20,57	6,20	26,77	35,24	37,99
450	67,84	21,30	7,02	28,32	32,16	39,52
500	69,90	22,55	7,02	29,57	30,10	40,33
550	70,63	21,38	6,22	27,60	29,37	43,03



Şekil 8.3. Kayısı çekirdeği kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri

Çizelge 8.4. Kayısı çekirdeği kabuğunun 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.

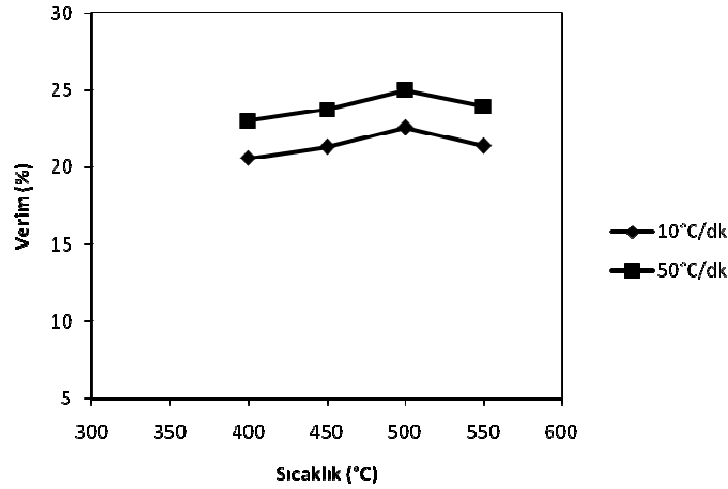
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
400	71,29	22,99	17,53	40,52	28,71	30,77
450	71,52	23,73	16,90	40,63	28,48	30,89
500	72,98	24,98	16,00	40,98	27,02	32,00
550	73,35	23,95	15,83	39,78	26,65	33,57



Şekil 8.4. Kayısı çekirdeği kabuğunun 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri

Çizelge 8.5. Kayısı çekirdeği kabuğunun 500 °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	69,90	22,55	7,02	29,57	30,10	40,33
50	72,98	24,98	16,00	40,98	27,02	32,00



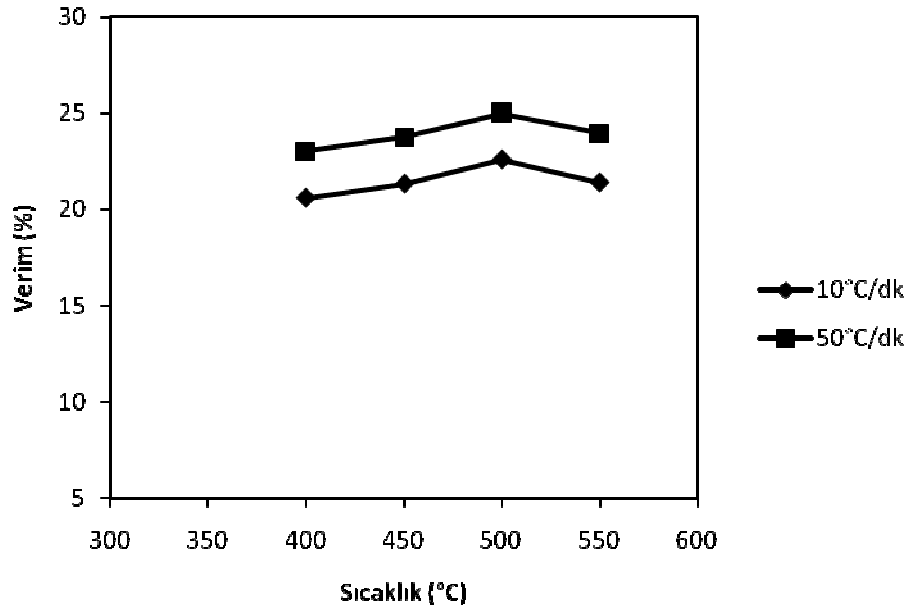
Şekil 8.5. Kayısı çekirdeği kabuğunun farklı ısıtma hızında (10 °C/dk ve 50 °C/dk) piroliz ürün verimleri

Kayısı çekirdeği kabuğu ile 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan piroliz deneyleri, katran verimi açısından değerlendirildiğinde; Şekil 8.3'den de görüldüğü gibi 400 °C piroliz sıcaklığında %20,57 değerine sahipken, 450°C'de %21,30, 500 °C' de %22,55 ile en yüksek değerine ulaşmış, bu sıcaklıktan sonra azalarak 550 °C'de %21,38 değerine düşmüştür. 400°C'de katı ürün verimi %35,24 iken 550°C'de katı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş ve %29,37 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün verimleri ise 400°C' de %37,99 değerini gösterirken, 550 °C' de %43,03 değerine yükselmiştir.

Kayısı çekirdeği kabuğu ile 50 °C/dk ısıtma hızında yapılan piroliz deneylerinde katran verimlerinin, 10 °C/dk ısıtma hızındaki değerlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. 400°C'deki katran verimi %22,99 iken, 450 °C'de %23,73, 500 °C'de verim %24,98'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 8.4 incelendiğinde 500 °C'de maksimum verime ulaşıldığı daha sonra katran veriminin azalarak 550 °C'de %23,95'e düştüğü görülmüştür. Katı ürün verimi sıcaklığın artmasıyla yine azalma göstermiştir. Gaz ürün verimi ise en yüksek değer 550 °C'de ulaşarak %33,57 olmuştur.

Her iki ısıtma hızında da maksimum verimin elde edildiği sıcaklık 500 °C'dir. Çizelge 8.5'te görüldüğü gibi 500 °C'de, farklı iki ısıtma hızı karşılaştırılmıştır. Burada

10, ve 50 °C/dk ısıtma hızlarında ve 500 °C’de gerçekleştirilen piroliz deneylerine göre, katran verimi 50 °C/dk’da %24,98 ile maksimum değerine ulaşmıştır.

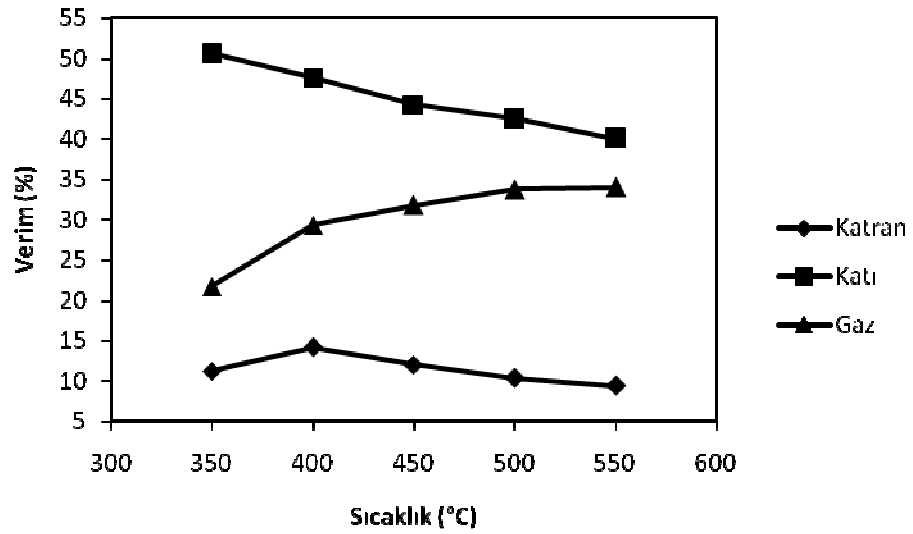


Şekil 8.6. Kayısı çekirdeği kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarında farklı ısıtma hızlarının (10 °C/dk ve 50 °C/dk) katran verimine etkisi

Şekil 8.6’da da görüldüğü gibi ısıtma hızının artışı ile katran veriminde bir artış gözlenmiştir. Her iki ısıtma hızında da en yüksek katran verimine 500 °C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Yapılan deneylere göre katran açısından en yüksek katran verimi, 50 °C/dk ısıtma hızında ve 500 °C piroliz sıcaklığında %24,98 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.6. Kestane kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.

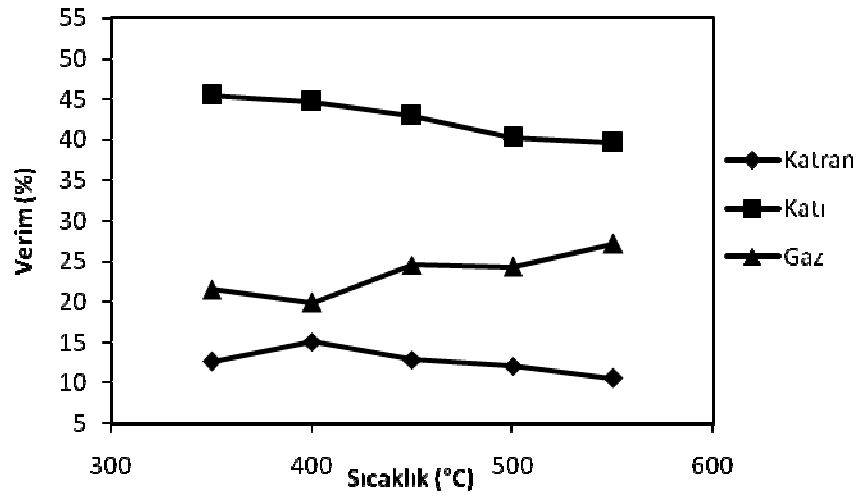
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
350	49,49	11,20	16,64	27,84	50,51	21,65
400	52,44	14,08	9,07	23,15	47,56	29,29
450	55,77	11,96	12,10	24,06	44,23	31,72
500	57,59	10,29	13,61	23,91	42,41	33,69
550	60,01	9,39	16,64	26,02	39,99	33,99



Şekil 8.7. Kestane kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri

Çizelge 8.7. Kestane kabuğunun 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz deney sonuçları.

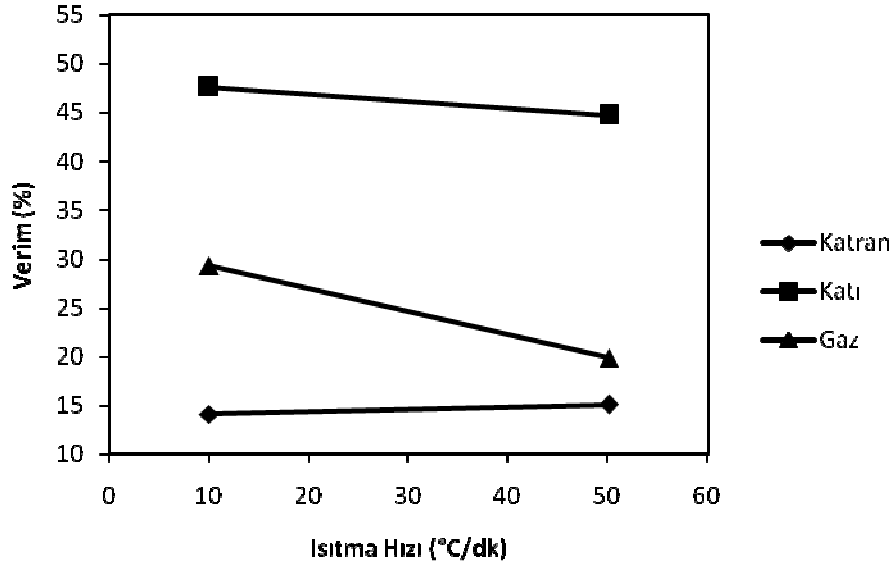
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
350	54,56	12,64	20,42	33,06	45,44	21,50
400	55,32	15,06	20,42	35,49	44,68	19,83
450	57,06	12,87	19,67	32,53	42,94	24,53
500	59,79	12,04	23,45	35,49	40,21	24,30
550	60,39	10,60	22,69	33,29	39,61	27,10



Şekil 8.8. Kestane kabuğunun 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimleri

Çizelge 8.8. Kestane kabuğunun 400°C’de (optimum) farklı ısıtma hızlarında piroliz deney sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
10	52,44	14,08	9,07	23,15	47,56	29,29
50	55,32	15,06	20,42	35,49	44,68	19,83



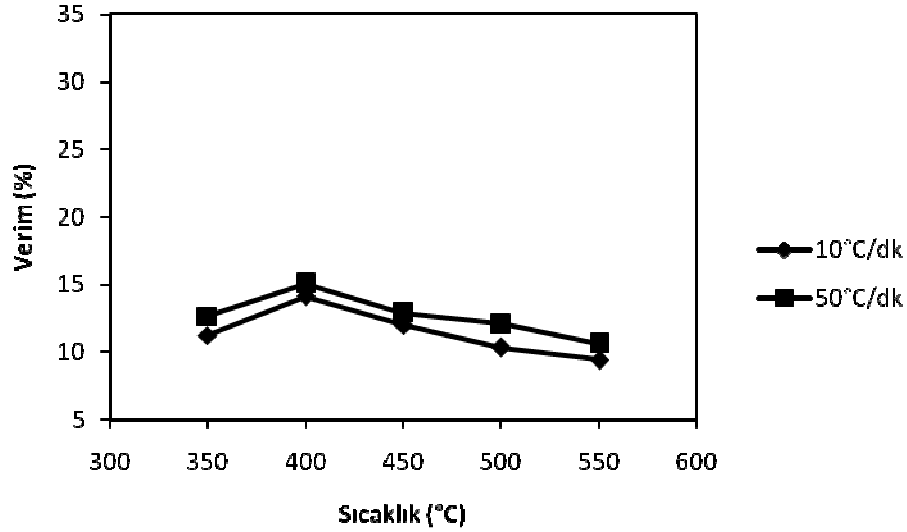
Şekil 8.9. Kestane kabuğunun 400 °C sıcaklıkta farklı ısıtma hızında (10 °C/dk ve 50 °C/dk) piroliz ürün verimleri

Kestane kabuğu ile 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan piroliz deneyleri, katran verimi açısından değerlendirildiğinde; Şekil 8.8'den de görüldüğü gibi 350 °C piroliz sıcaklığında %11,20 değerine sahipken, 400 °C' de %14,08 ile en yüksek değerine ulaşmış, bu sıcaklıktan sonra azalarak 550 °C'de %9,39 değerine düşmüştür. 400 °C'de katı ürün verimi %50,51 iken 400 °C'de katı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş ve %47,56 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün verimleri artan sıcaklıklarla artmıştır.

Kestane kabuğu 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 %12,64 iken, 400 °C'de verim %15,06'ya çıkmıştır. Bu ısıtma hızında en düşük sıcaklıktaki verim, 10 °C/dk ısıtma hızındaki maksimum verimden biraz daha yüksektir. Bu da bize ısıtma hızının katran verimini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Şekil 8.9 incelendiğinde 400 °C'de maksimum verime ulaşıldığı daha sonra katran veriminin azalarak 550 °C'de %10,60'a düştüğü görülmüştür. Katı ürün verimi sıcaklığın artmasıyla azalma göstermiştir. Gaz ürün verimi ise en yüksek değerini 550 °C'de ulaşılarak %27,10 olmuştur.

Her iki ısıtma hızında da maksimum verimin elde edildiği sıcaklık 400 °C'dir. Çizelge 8.8'de görüldüğü gibi 500 °C'de, farklı iki ısıtma hızı karşılaştırılmıştır. Burada

10, ve 50 °C/dk ısıtma hızlarında ve 400 °C’de gerçekleştirilen piroliz deneylerine göre, katran verimi 50 °C/dk’da %15,06 ile maksimum değerine ulaşmıştır.



Şekil 8.10. Kestane kabuğunun farklı piroliz sıcaklıklarında ısıtma hızlarının (10 °C/dk ve 50 °C/dk) katran verimine etkisi

Şekil 8.10’ dan da görüldüğü gibi kestane kabuğu için ısıtma hızı artışının katran veriminde az da olsa bir artış gözlenmiştir. Yapılan deneylere göre katran açısından en yüksek katran verimi, 50 °C/dk ısıtma hızında ve 400 °C ‘de 15,06 olarak bulunmuştur.

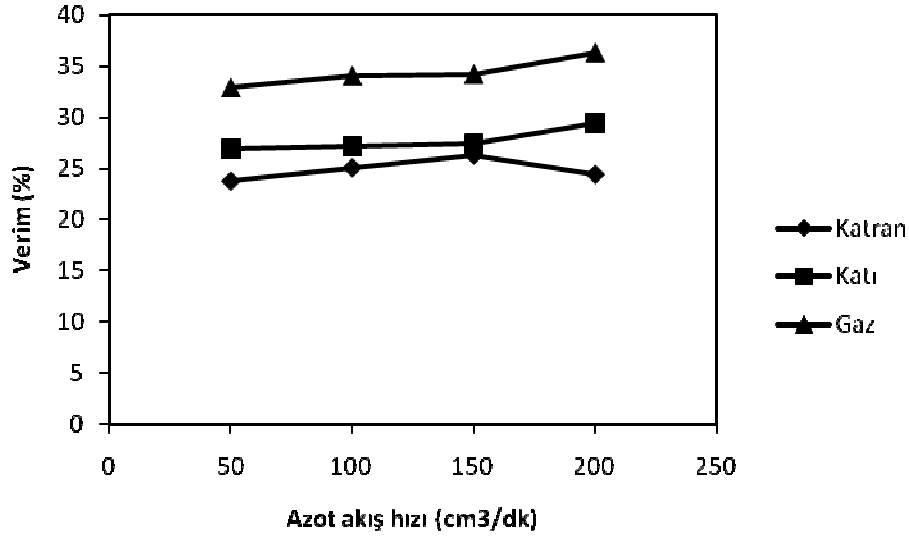
Sonuçlar piroliz ürün verimleri açısından değerlendirildiğinde, katı ürün verimindeki azalma ve gaz ürün verimindeki artışın, piroliz sıcaklığının artmasıyla hammaddenin birincil bozunmasına katı ürünün ikincil bozunmasına bağlı olabileceği söylenebilir. Bunlara bağlı olarak piroliz dönüşümü de artan 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).

8.2.2 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 kayısı çekirdeği kabuğu için en yüksek katran veriminin elde edildiği $500\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığı, $50\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ve farklı sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kestane kabuğu için ise en yüksek katran veriminin elde edildiği $400\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığı, $50\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı farklı sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları her iki hammadde için Çizelge 8.9. ve Çizelge 8.10.'da grafik olarak gösterimi ise Şekil 8.11've Şekil 8.12.'de verilmiştir

Çizelge 8.9. Kayısı çekirdeği kabuğun farklı azot akış hızlarında piroliz deney sonuçları ($50\text{ }^\circ\text{C/dk}$; $500\text{ }^\circ\text{C}$)

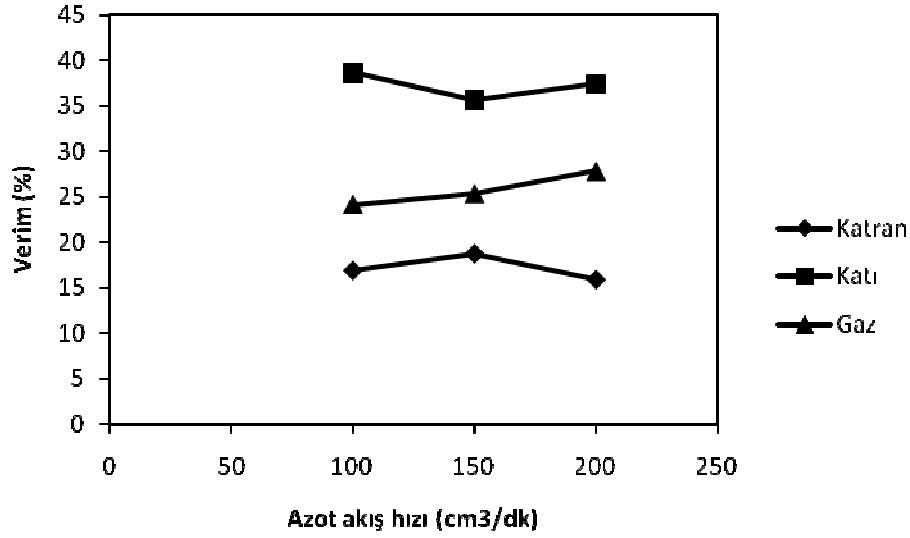
Azot akış hızı (cm_3/dk)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Kati	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
50	73,13	23,73	13,57	37,30	26,87	32,83
100	72,91	25,05	12,85	37,90	27,09	34,01
150	72,62	26,30	12,16	38,46	27,38	34,16
200	70,63	24,39	9,95	34,34	29,37	36,29



Şekil 8.11. Kayısı çekirdeği kabuğu farklı azot akış hızlarında piroliz ürün verimleri (50°C/dk 500°C)

Çizelge 8.10. Kestane kabuğunun farklı azot akış hızlarında piroliz deney sonuçları (50°C/dk 400°C)

Azot akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
100	61,38	16,88	20,42	37,30	38,62	24,08
150	64,40	18,70	20,42	39,12	35,60	25,28
200	62,59	15,90	18,91	34,81	37,41	27,78



Şekil 8.12. Kestane kabuğunun farklı azot akış hızlarında piroliz ürün verimleri (50°C/dk 400°C)

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

Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğu için Çizelge 8.9 ve 8.10.'dan da görüldüğü gibi farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan piroliz çalışmaları sonucunda, piroliz dönüşüm verimleri yaklaşık sırasıyla olarak %70-73 ve %60-63 aralığında gerçekleşmiştir. Sonuçlar katran verimi açısından irdelendiğinde ise her iki hammadde için de, 150 cm³/dk azot akış hızında katran verimi maksimumdur. Sırasıyla %26,30 ve 18,70 ile maksimum değerine ulaşmıştır. Azot akış hızları 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, 150 cm³/dk azot akış hızının üzerindeki sürükleyici gaz akış hızlarında yeterli olamaması nedeniyle, uçucu bileşenlerin yoğunlaştırulamadan sistemi terk ettiği düşünülmektedir. Su+buz karışımı yerine aseton+kuru buz karışımı kullanılarak yeterli soğutma sağlanıp daha yüksek katran verimleri elde edilebilir (Şimşek, 2006).

Kestane kabuğu ile yapılan deneylerden de açıkça görüldüğü gibi bu hammadde daha çok katı ürün üretiminde daha verimlidir. Fakat hammadde gazlaştırma işlemlerinde de kullanılabilir.

Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğundan elde edilen sulu faz miktarlarının farklı olduğu görülmektedir. Literatürde farklı hammadelerden elde edilen sulu faz kısmında Aspir tohum pres küspesi sulu fazında %82,48, zeytin küspesi sulu fazında ise %83,94 su içerdiği tespit edilmiştir. Su miktarı, ürünlerin ısıl değerlerinin ve viskozitelerinin düşmesine, fiziksel-kimyasal kararlılığın değişmesine ve saflaştırma işlemleri sırasında bazı olumsuzluklara neden olabilmektedir (Bridgwater, 1999).

Literatürde yapılan çalışmalarda kestane kabuğu aktif karbon üretiminde kullanılmıştır. Bir çalışmada kestane kabuğundan hazırlanan aktif karbon kullanılmış, sulu çözeltiden metilen mavisi boyar maddesinin giderimi araştırılmıştır. Temas süresi, sıcaklık, pH, metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Çalışmanın sonuçları kestane kabuğundan hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi giderimine uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir (İskeçeli, 2010).

Yapılan bir başka çalışmada da kimyasal aktivasyon yöntemi uygulanarak kestane kabuğundan aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir; sıcaklık, ısıtma hızı, bekleme süresi gibi değişkenlerin aktif karbon üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların katı ürün verim değerleri hesaplanmıştır (Döşemen, 2009).

Sonuç olarak, kayısı çekirdeği kabuğu pirolizinde katran verimi göz önüne alındığında; 500 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı ve 150 cm³/dk azot akış hızının denenen piroliz koşulları içerisinde en uygun piroliz koşullarını sağladığı görülmüştür. Kestane kabuğu katranı için ise 400 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı ve 150 cm³/dk azot akış hızının denenen piroliz koşulları içerisinde en uygun piroliz koşullarını sağladığı görülmüştür.

8.3 Piroliz Katranlarının İncelenmesi

Bu kısımda, kayısı çekirdeği kabuğu için 500 °C piroliz sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızı, ve 150 cm³/dk azot akış hızında, kestane kabukları için ise 400° C piroliz

sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızı, ve 150 cm³/dk azot akış hızında, yani en uygun şartlarda elde edilen katran spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile incelenerek yapıları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

8.3.1 Piroliz katranının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Piroliz deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen katranın elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 8.11’de verilmiştir.

Çizelge 8.11. Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun katranlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Kayısı çekirdeği kabuğu katranı (Ağırlıkça %)	Kestane kabuğu katranı (Ağırlıkça %)
C	64,45	55,69
H	8,24	6,38
N	0,81	0,76
O*	26,50	37,17
H/C Mol Oranı	1,53	1,37
Molar Gösterim	CH _{1,53} O _{0,31} N _{0,01}	CH _{1,37} O _{0,50} N _{0,01}
Isıl Değer (MJ/kg)	27,19	23,03

*farktan

Kayısı çekirdeği kabuğu için hammaddenin ısı değeri ile elde edilen sıvı ürünün ısı değeri karşılaştırıldığında ısı değerinde %32,12 bir artış olduğu saptanmıştır. Elde edilen katranın ısı değeri 27,19 MJ/kg olup, benzin (47 MJ/kg), dizel yakıt (43 MJ/kg) ve petrol (42 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında ısı değerinin bir miktar daha düşük olduğu; kömür (32-37 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında ise yakın sayılabilecek değerlere sahip oldukları söylenebilir (Şensöz et al., 2000). Katranın C içeriği %64,45 olup,

hammadenin C içeriğinden (%47,33) oldukça yüksektir. Elde edilen sıvının karbonlu bileşiklerce zengin olduğu görülmüştür. Hammadde ve katranın H değerleri %6-9 aralığındadır. Katranın O içeriğinin ise %26,50 değerinde olduğu ve hammaddeye (%46,30) göre büyük oranda bu değer azaldığı görülmüştür. Sıvı ürünlerin oksijen içeriklerinin yüksek olması, iyileştirme yapılmadan doğrudan kullanılmalarına engel olmaktadır. Katranın H/C oranı ise 1,53 değerinde olup, bu değer ham petrol verilerine (1,5-1,9) oldukça yakın bir değer olduğu söylenebilir (Whitehurst et al., 1980).

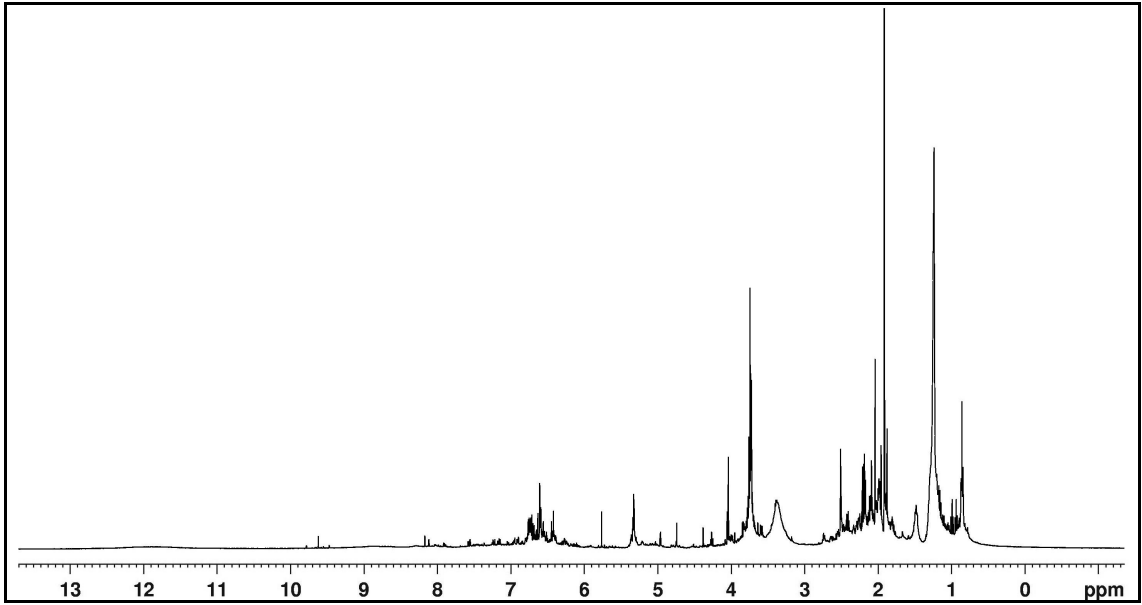
Kestane kabuğu katranının ısı değeri 23,03 MJ/kg'dır. Kestane kabuğu hammaddesinin ısı değeri ile elde edilen sıvı ürünün ısı değeri karşılaştırıldığında ısı değerinde %18,46 bir artış olmuştur. Kestanenin ısı değeri kayısı çekirdeği kabuğuna göre daha da düşüktür. Petrol ve kömür ile karşılaştırıldığında ise kömürün ısı değerine daha yakın olduğu görülmektedir. Katranın C içeriği %55,69 olup, hammaddenin C içeriğinden (%44,01) yüksektir. Elde edilen sıvının karbonlu bileşiklerce zengin olduğu görülmüştür. Hammadde ve katranın H değerleri %5-7 aralığındadır. Katranın O içeriğinin ise %37,17 değerinde olduğu ve hammaddeye (%50,29) göre bu değer azaldığı görülmüştür. Katranın H/C oranı ise 1,37 değerinde olup, bu değer ham petrol verilerine (1,5-1,9) yakın bir değer olduğu söylenebilir (Whitehurst et al., 1980).

8.3.2 Piroliz katranlarının proton nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) spektrumları

Piroliz deneyleri sonucunda optimum koşulda elde edilen katranların ¹H-NMR spektrumları kayısı çekirdeği kabuğunun katranı ve kestane kabuğunun katranı için sırasıyla Şekil 8.13 ve Şekil 8.14'te, spektrumdaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 8.12' de verilmiştir.

Çizelge 8.12. Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğundan elde edilen katranların ¹H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin % değerleri.

Hidrojen Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Kayısı çekirdeği kabuğu katranı(%)	Kestane kabuğu katranı (%)
Aromatikler	0,5-1	9,53	2,15
Fenolik ve olefinik yapı	1-1,5	6,72	5,10
Halka birleştiren metilen (Ar-CH ₂ -Ar)	1,5-2	23,20	10,26
Aromatik halkaya α konumunda bağlı alkil grupları (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2-3	19,44	19,78
Aromatik halkaya (naftanik) bağlı CH ₂ ve CH	3-4	28,41	33,79
Aromatik halkaya β konumunda bağlı alkil grupları (CH ₃ , CH ₂ , CH)	4-6	5,80	7,03
Aromatik halkaya γ konumunda bağlı CH ₃ ya da parafinik CH ₃	6-9	6,90	22,39



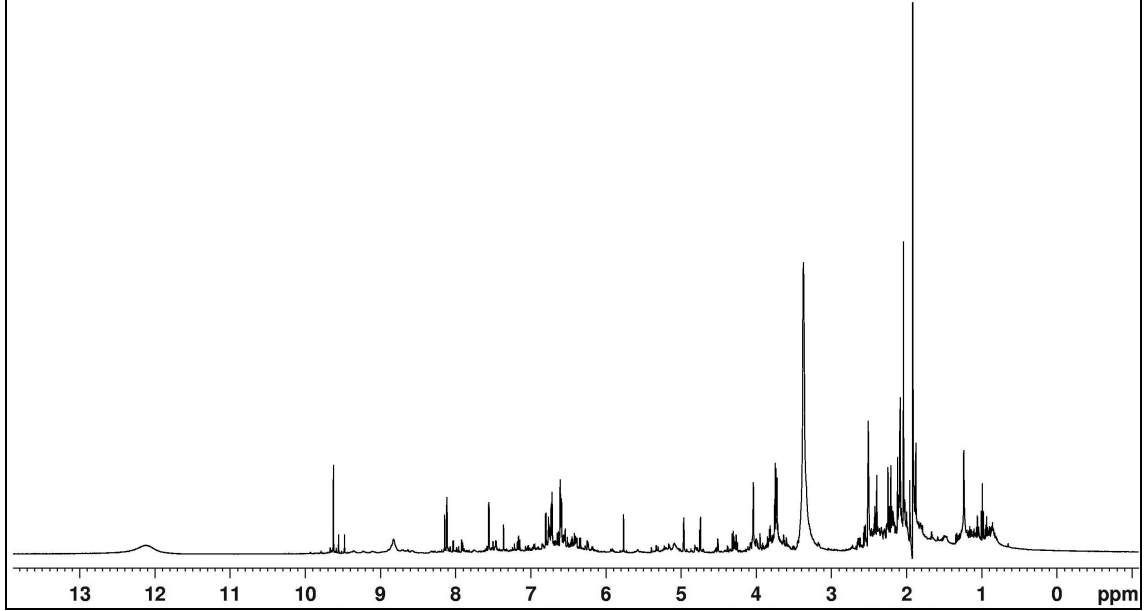
Kimyasal kayma, ppm

Şekil 8.13. Optimum koşulda elde edilen kayısı çekirdeği kabuğu katranının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (500°C , 50°C/dk ısıtma hızı, $150\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı).

Kayısı çekirdeği kabuğunun katranı $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, katran numunesi için 2-3 ppm aralıklarında gözlenen piklerin yüksek değerde olduğu ve bunların aromatik halkaya sırasıyla α konumunda bağlı alkil gruplarını temsil ettiğini söyleyebiliriz. 3-4 ppm aralığında gözlenen pikler de naftanikliği göstermektedir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde kayısı çekirdeği kabuğu katranında fenolik (-OR) ya da olefinik yapı kestane kabuğundan elde edilen katrana göre artış göstermektedir. Katranlardaki saptanan β protonları yapılar da aromatik halkaya bağlı alkil gruplarının bulunduğunu göstermektedir. Kestane kabuğu katranında bu değerler kayısı çekirdeği katranına göre bir artış göstermiştir. Aromatik halkaya γ konumunda bağlı grupların ise kayısı kabuğu katranına göre kestane kabuğu katranında önemli sayılabilecek bir artış göstermiştir. Diğer biyokütle kaynaklarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ile karşılaştırıldığında ise kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğu piroliz katranında sırasıyla 0,5-1ppm arasında %9,53 ve %2,15 olan aromatik yapının kayısı çekirdeği kabuğunda daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Aromatik halkaya γ (konumunda

bağlı CH₃ kayısı çekirdeği kabuğu piroliz katranında yaklaşık %7 ve kestane kabuğu piroliz katranlarında yaklaşık %23'tür



Kimyasal kayma, ppm

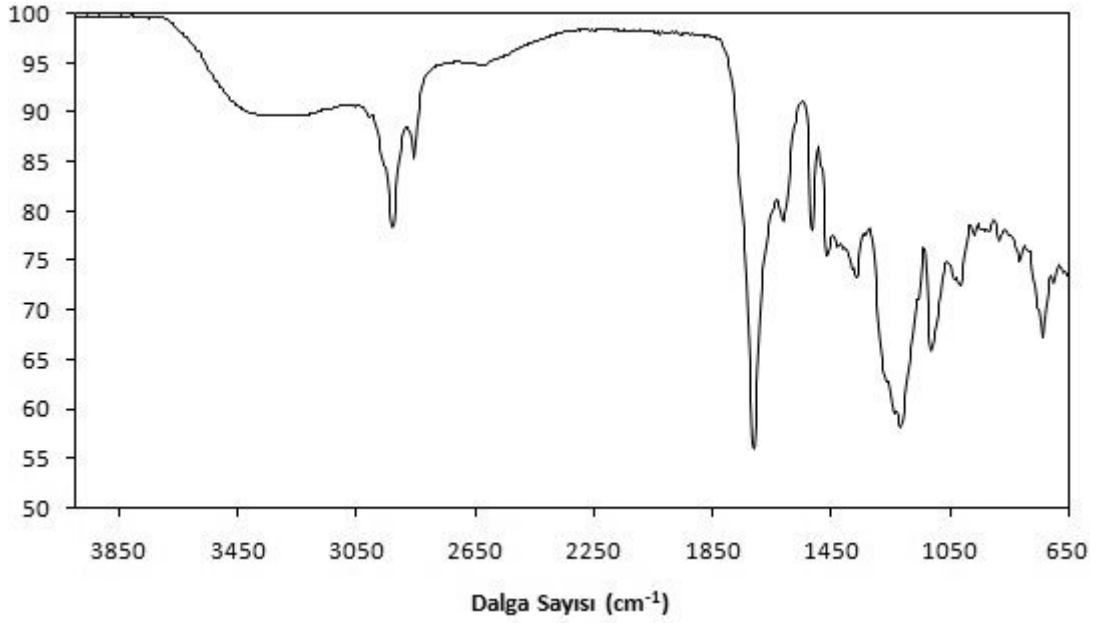
Şekil 8.14. Optimum koşulda elde edilen kestane kabuğu katranın ¹H-NMR spektrumları (400°C , 50°C/dk ısıtma hızı , 150 cm³ /dk azot akış hızı).

Kestane kabuğunun katranı ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, katran numunesi için 2-2,5 ppm ve 3-4 ppm aralıklarında gözlenen piklerin yüksek değerde olduğunu ve bunların aromatik halkaya sırasıyla α konumunda bağlı alkil gruplarını temsil ettiğini söyleyebiliriz. 3-4 ppm aralığında gözlenen pikler de naftanikliği göstermektedir.

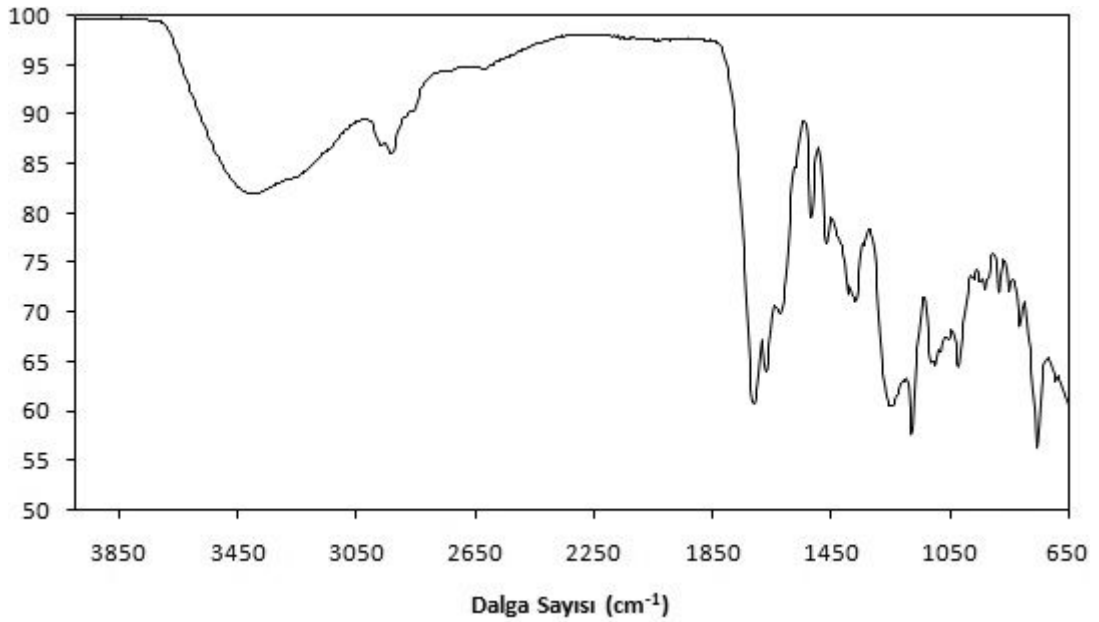
8.3.3 Piroliz katranlarının fourier transform infrared rezonans (FTIR) spektrumları

Piroliz deneyleri sonucunda 500 °C, 50 °C /dk ısıtma hızında, 100 cm³ /dk azot akış hızı koşullarında elde edilen kayısı çekirdeği kabuğu katranın FTIR spektrumları Şekil 8.15'te verilmiştir. Kestane kabuğu için ise 500 °C, kestane kabuğunun 50 °C /dk

ısıtma hızında, $100 \text{ cm}^3 / \text{dk}$ azot akış hızı koşullarında elde edilen katranın FTIR spektrumları Şekil 8.16'da verilmiştir.



Şekil 8.15. Kayısı çekirdeği kabuğu katranının FTIR spektrumu.



Şekil 8.16. Kestane kabuğu katranının FTIR spektrumu.

Elde edilen katranların FTIR spektrumu incelendiğinde, 3200-3400 cm^{-1} 'de O-H gerilim titreşimleri kestane kabuğunda daha fazla gözlenmiş olup, bu bantın alkollerini temsil ettiği söylenebilir. 2850-2950 cm^{-1} aralığında, hem kayısı çekirdeği kabuğu hem de kestane kabuğu katranında alifatik CH_3 gruplarının asimetric ve simetric C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, bu banttaki titreşimlerin alkenleri temsil ettiği söylenebilir. Her iki katranda da 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 bantın ise metil gruplarının belirlenmesinde oldukça önemli olduğu söylenebilir (Serrano et al., 1996). 1300-900 cm^{-1} arasındaki pikler ise alkol ve fenollerden dolayıdır.

8.3.4 Piroliz katranlarının sütun kromatografisi sonuçları

Kayısı çekirdeği kabuğu için en uygun piroliz koşullarında (500 °C, 50 °C/dk, 150 cm^3/dk) yapılan deneyler sonucunda elde edilen katrana sütun kromatografisi uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdeleri belirlenmiştir. Katranın sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 8.13.'de verilmiştir.

Çizelge 8.13. Kayısı çekirdeği kabuğu katranının sütun kromatografisi sonuçları

n-Pentanda Çözünenler (%)	Asfaltanlar (%)	Verim (Ağırlıkça %)		
		n-Pentan Eluati	Toluen Eluati	Metanol Eluati
65,80	34,20	9,32	68,96	21,72

Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında, kayısı çekirdeği kabuğu için deneylerden elde edilen sıvı ürünün %65,80'inin n-pentanda çözündüğü, geri kalanının

asfaltten olduğu, *n*-pentanda çözünenlerin %9,32'sinin alifatik, %68,96'sının aromatik ve %21,72'sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır.

Kestane kabuğu için en uygun piroliz koşullarında (400 °C, 50 °C/dk, 150 cm³/dk) yapılan deneyler sonucunda elde edilen katrana sütun kromatografisi uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdeleri belirlenmiştir. Katranın sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 8.14'te verilmiştir.

Çizelge 8.14. Kestane kabuğu katranının sütun kromatografisi sonuçları

n-Pentanda Çözünenler (%)	Asfaltlenler (%)	Verim (Ağırlıkça %)		
		n-Pentan Eluati	Toluen Eluati	Metanol Eluati
43,58	56,42	6,36	61,72	31,92

Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında, kestane kabuğu için deneylerden elde edilen sıvı ürünün %43,58'inin *n*-pentanda çözüldüğü, geri kalanının asfaltten olduğu, *n*-pentanda çözünenlerin %6,36'sının alifatik, %61,72'sinin aromatik ve %31,92'sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır.

Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun piroliz katranların, *n*-pentanda çözünen kısımları sırasıyla %65,80 ve %43,58, asfaltlen yüzdeleri ise %34,20 ve %56,42 olarak bulunmuştur. Pentanda çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucu, alifatik, aromatik ve polar yapısındaki alt fraksiyonlar elde edilmiştir. *n*-pentan alt fraksiyonlarının yüzdesi kayısı çekirdeği kabuğu için %9,32, kestane kabuğu için ise %6,36 olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde kayısı çekirdeği kabuğunun daha alifatik hidrokarbon yapı içerdiği görülmüştür.

Toluen alt fraksiyonları yüzdeleri ise kayısı çekirdeği kabuğu için %68,96, kestane kabuğu için ise %61,72 olarak bulunmuştur. Kayısı çekirdeği kabuğunun piroliz katranının daha fazla aromatik hidrokarbon içerdiği belirlenmiştir.

Metanol alt fraksiyon yüzdelerine bakıldığında kayısı çekirdeği kabuğu için %21,72, kestane kabukları için ise %31,92 değerleri bulunmuş olup; bu sonuçlara göre kestane kabuğu katranının daha polar yapıda olduğu saptanmıştır.

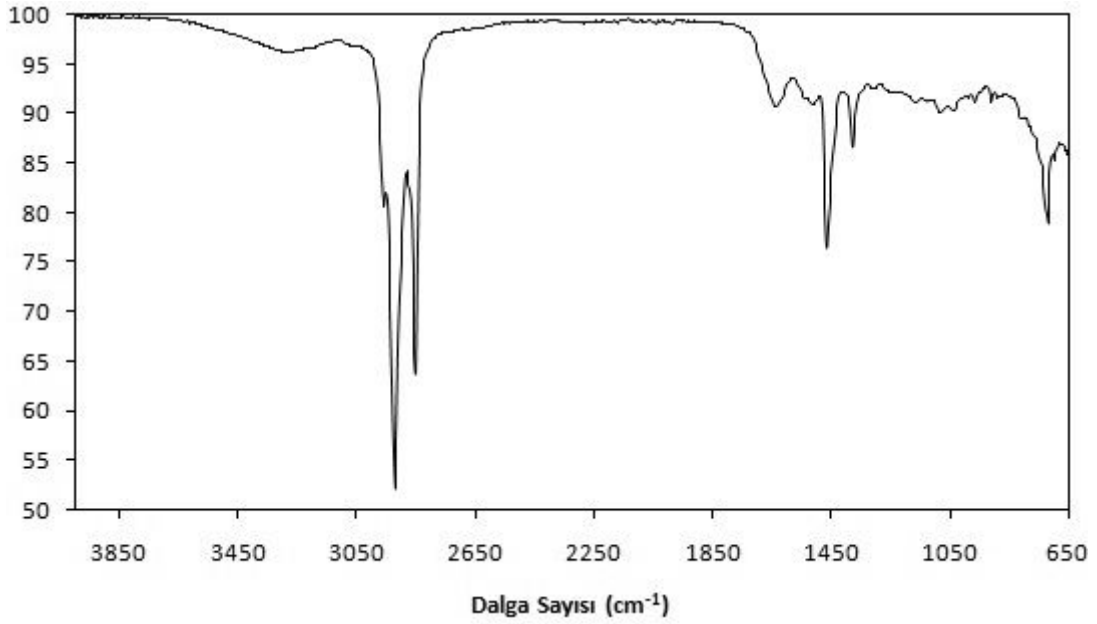
Farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen katran örneklerinin sütun kromatografisi sonuçları karşılaştırıldığında, üzüm küspesinin deneylerden elde edilen sıvı ürünün %76,74'ünün *n*-pentanda çözündüğü, geri kalanının asfalten olduğu, *n*-pentanda çözünenlerin %27,27'sinin alifatik, %40,91'inin aromatik ve %31,82'sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır (Ayan, 2011). Çam kozalağı için pentanda çözünen kısım %54, çözünmeyen kısım (asfaltenler) ise %46 olarak bulunmuştur. Ardından pentanda çözünenler silikajel ile hazırlanan kolona yüklenmiş ve alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlara ayrılmıştır. Sıvı ürünün %14 oranında alifatik fraksiyon içerdiği görülmüştür. Soya küspesinden elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi ile sıvı ürünün %17 alifatik, %34 aromatik ve %49 polar fraksiyon içerdiği görülmüştür. Mısır sapının pirolizinden elde edilen sıvı ürün için pentanda çözünen kısım %58, çözünmeyen kısım ise %42 olarak bulunmuştur. Sütun kromatografisi sonrasında sıvı ürünün % 19 alifatik, %37 aromatik ve %44 polar fraksiyon içerdiği görülmüştür. Yer fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürünün ise %56 oranında asfalten, %22 alifatik, %31 aromatik ve %47 polar bileşikler içerdiği yapılan sütun kromatografisi ile belirlenmiştir (Apaydın Varol,2007). Kayısı çekirdeği kabuğu piroliz katranının değerlerinde *n*-pentanda çözünme yüzdesinin üzüm küspesinden düşük, mısır saplarından ise yüksek olduğu görülmüştür. Kayısı çekirdeği kabuğunda aromatiklik yer fıstığından oldukça fazladır. Soya fasülyesi, kayısı çekirdeği kabuğuna göre daha polar bir yapı gösterir. Mısır saplarının kestane kabuklarından daha aromatik olduğu görülmüştür. Aromatik özelliklere bakılacak olursa buradaki çalışmalar içerisinde kestane kabuğu daha aromatik bir yapıya sahiptir diyebiliriz. %31,91 polar yapıda olan kestane kabuklarının bu değeri mısır saplarının polar yapısından daha azdır.

8.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

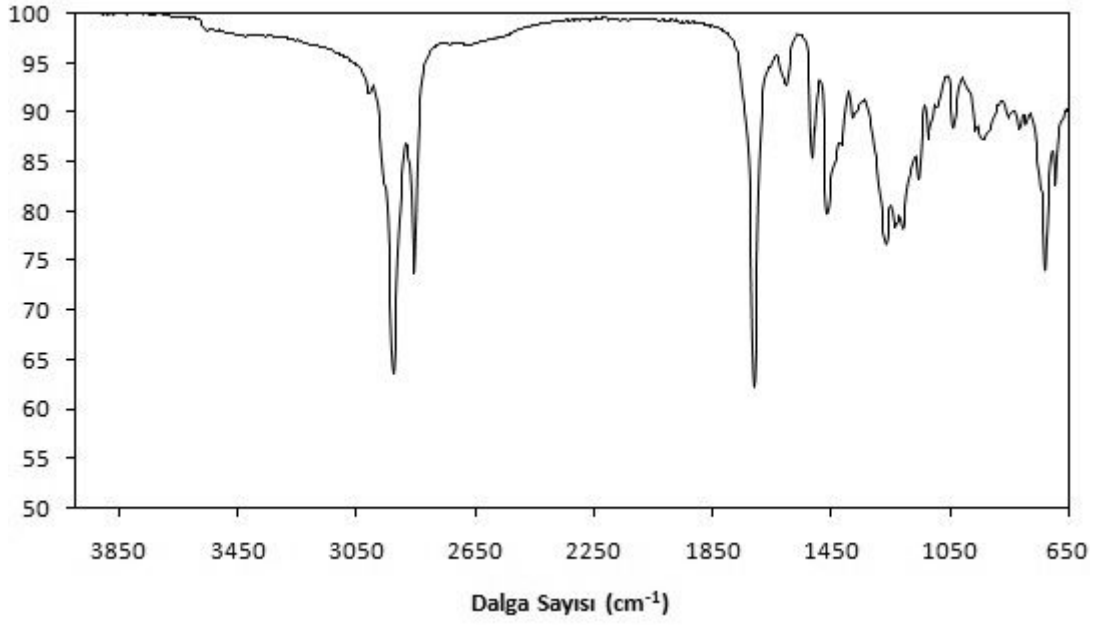
Bu bölümde en uygun piroliz koşullarında elde edilen kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğu katranlarının sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları verilmiştir. Buna göre kayısı çekirdeği kabuğu *n*-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları Şekil 8.17'de; toluen alt fraksiyonlarının FTIR

spektrumu Şekil 8.18’de ve metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu ise Şekil 8.19’da verilmiştir.

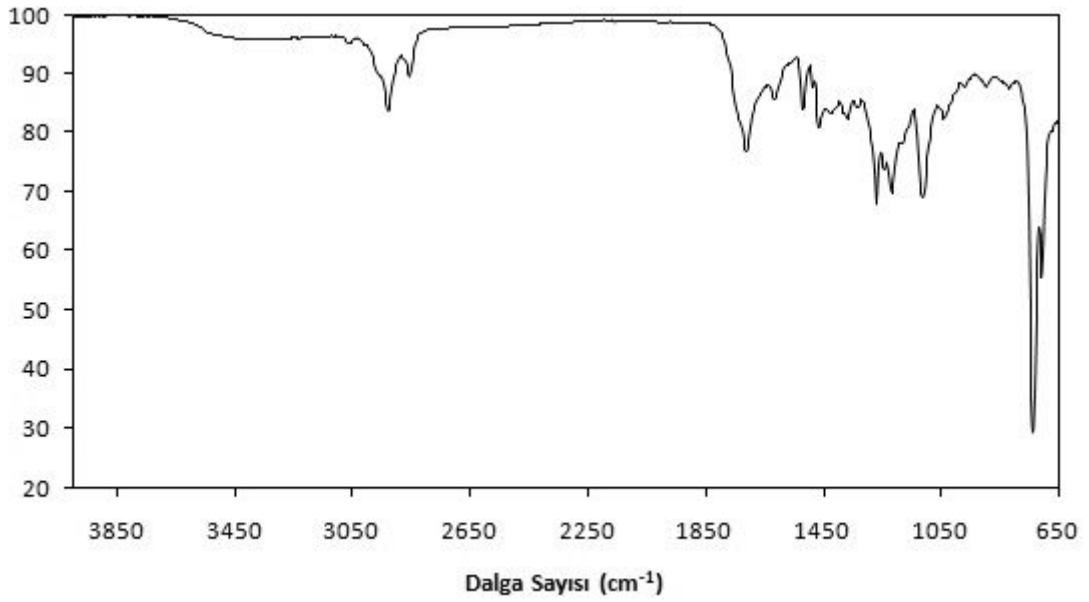
Kestane kabuğu için göre *n*-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu Şekil 8.20’de; toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu Şekil 8.21’de ve metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu ise Şekil 8.22’de verilmiştir



Şekil 8.17. Kayısı çekirdeği kabuğu *n*-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu

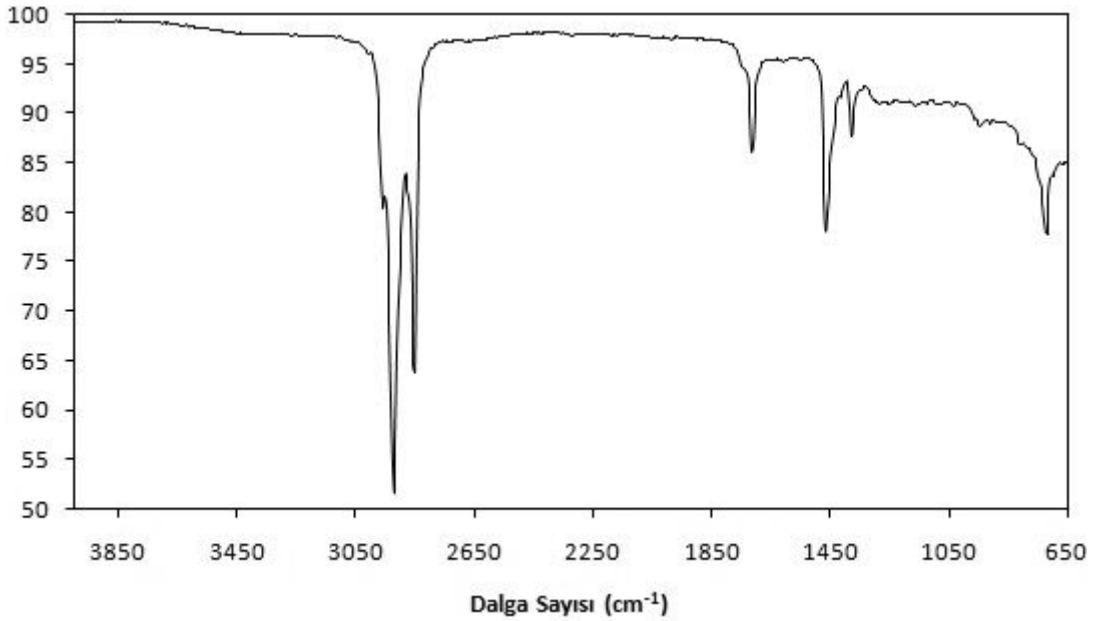


Şekil 8.18. Kayısı çekirdeği kabuğu toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu

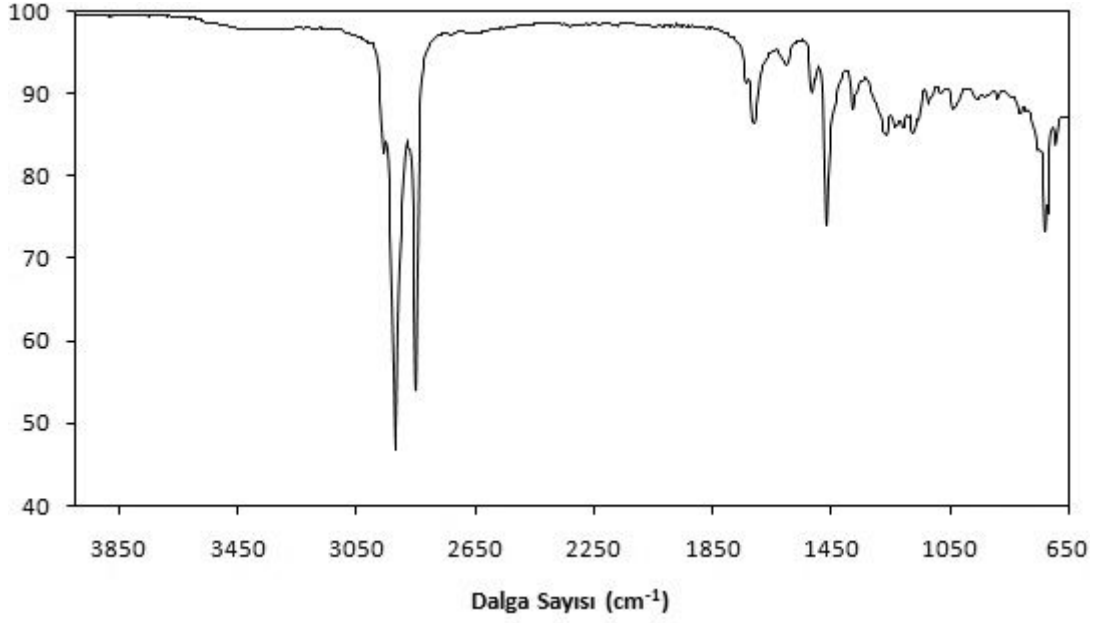


Şekil 8.19. Kayısı çekirdeği kabuğunun metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu

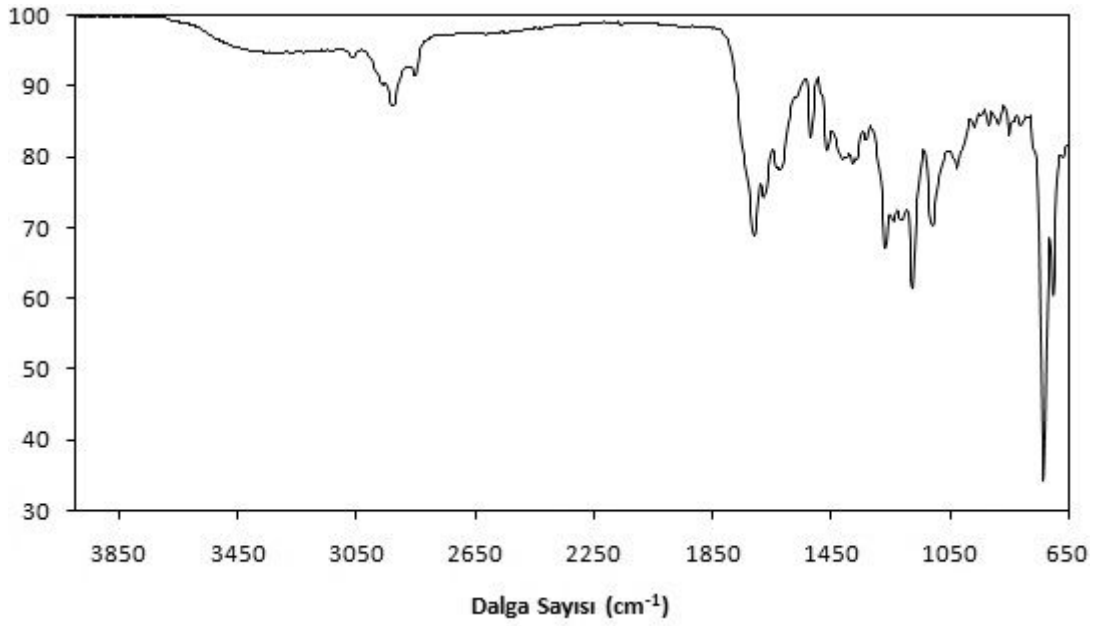
Şekil 8.17 'de kayısı çekirdeği kabuğu piroliz katranının alt fraksiyon FTIR spektrumlarına bakıldığında *n*-pentan alt fraksiyonunda en keskin pikler 2920 ve 1460 noktalarında yer almaktadır. Bu aralıktaki pikler C-H gerilim bandını temsil eder ve alifatik, olefinik ve aromatik yapılar bulunduğunu göstermektedir. Çok keskin olmamakla birlikte 720 cm^{-1} düzlem dışı bükülme bantı aromatik yapıyı gösterir. 2920 cm^{-1} de yer alan bant alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik C-H gerilimini gösterir. Şekil 8.18. 'de toluen alt fraksiyonunda ise en keskin pikler 2920 cm^{-1} ve 1710 ve 730 cm^{-1} bantlarında gözlenmektedir. 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 8.19.'da metonol alt fraksiyonu ise 730 cm^{-1} keskin bir bant bulunur ve buna göre metonol alt fraksiyonu düzlem dışı C-H bükülme bantı aralığındadır ve aromatik yapıdır.



Şekil 8.20. Kestane kabuğu katranının *n*-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu



Şekil 8.21. Kestane kabuğu toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu



Şekil 8.22. Kestane kabuğu metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu

Şekil 8.20. 'de kestane kabuğu piroliz katranının alt fraksiyon FTIR spektrumlarına bakıldığında n-pentan alt fraksiyonunda en keskin pikler 2960, 1415 cm^{-1} noktalarında yer almaktadır. Bu aralıktaki pikler sırasıyla C-H gerilim bandı, alifatik, olefinik ve aromatik yapılar; Düzlem dışı C-H bükülme bandı, aromatik yapıyı içerir. Şekil 8.21 'de toluen alt fraksiyonunda ise en keskin pikler 2945, 2815 cm^{-1} bantlarında gözlenmektedir. C-H gerilim bandı, aromatik yapı içerir. FTIR spektrumu incelendiğinde 2850-2950 cm^{-1} aralığındaki pikler pentanla aynı özelliği taşımaktadır. Fakat pentanda 1415 cm^{-1} dalga boyundan sonra başlayan pikler, toluende 2800 cm^{-1} dalga boyundan itibaren başlamaktadır. Bu da bize C=O gerilmelerinin varlığını göstermektedir. Şekil 8.22.'de metanol alt fraksiyonu ise 740 cm^{-1} keskin bir bant bulunur ve buna göre metanol alt fraksiyonu düzlem dışı C-H bükülme bandı aralığındadır ve aromatik yapıdır.

8.4 Piroliz Katı Ürünlerinin İncelenmesi

Bu bölümde, kayısı çekirdeği kabuğu için 500 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı, 150 cm^3/dk azot akış hızında, kestane kabuğu için 400 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı, 150 cm^3/dk azot akış hızında elde edilen katı ürünün elementel analizi yapılmış, ısıl değeri belirlenmiştir. Ayrıca katı ürünün SEM görüntüsü çekilmiştir.

8.4.1 Katı ürünün elementel analiz sonuçları

En uygun koşullarda elde edilen piroliz katı ürününün elementel analiz ve ısıl değer Çizelge 8.15'te verilmiştir.

Çizelge 8.15. Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Kayısı çekirdeği kabuğu (Ağırlıkça %)	Kestane kabuğu (Ağırlıkça %)
C	75,72	73,42
H	3,17	3,5
N	1,27	0,61
O*	19,84	22,47
H/C Mol Oranı	0,50	0,57
Molar Gösterim	CH _{0,50} O _{0,20} N _{0,01}	CH _{0,57} O _{0,23} N _{0,01}
Isıl Değer (MJ/kg)	30,00	25,21

*farktan

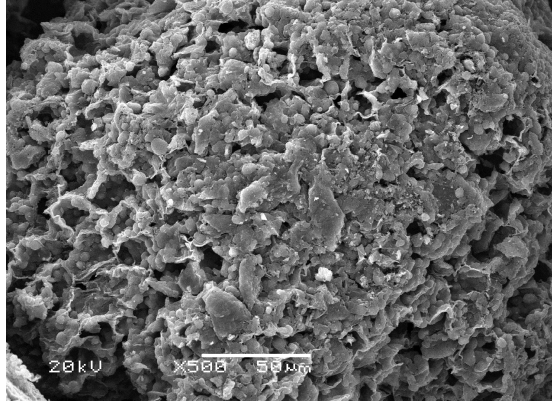
Katı ürünün elementel analiz sonucu incelendiğinde; kayısı çekirdeği kabuğunun katı ürünün C içeriğinin %75,72, H içeriğinin %3,17, N içeriğinin %1,27, O içeriğinin ise %19,84 olduğu görülmüştür. H/C oranı 0,50, ısı değeri ise 30 MJ/kg'dır. Kestane kabuğunun katı ürünün C içeriğinin %73,42, H içeriğinin %35, N içeriğinin %0,61, O içeriğinin ise %22,47 olduğu görülmüştür. H/C oranı 0,57, ısı değeri ise 25,21 MJ/kg'dır.

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 ;Özçimen and Meriçboyu, 2008) .

8.4.2 Katı ürünün elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

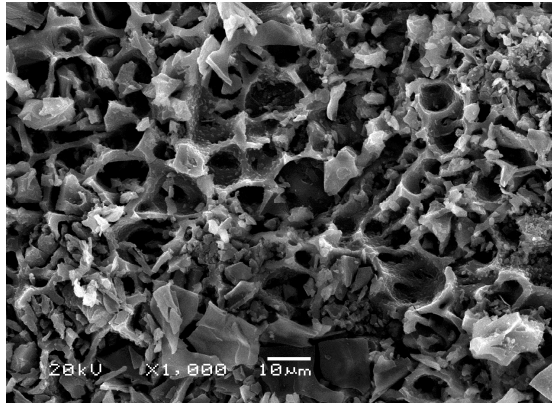
Kayısı çekirdeği kabuğu için 500 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı ve 150 cm³/dk azot akış hızında elde edilen katı ürün farklı kısımlarından taramalı elektron

mikroskobu ile çekimleri yapılmıştır. Optimum koşullarda elde edilen kayısı çekirdeği kabuğunun katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 8.23'te verilmektedir.



Şekil 8.23. Kayısı çekirdeği kabuğu katı ürünün SEM görüntüsü

Kestane kabuğu için 400 °C piroliz sıcaklığı, 50 °C/dk ısıtma hızı ve 150 cm³/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 8.24'te verilmektedir



Şekil 8.24.Kestane kabuğu katı ürünün SEM görüntüsü

Hem kayısı hem de kestanenin katı ürünün SEM görüntüleri hammaddeyle karşılaştıracak olursak, katı ürünlerin hammaddelere göre daha girintili çıkıntılı ve daha homojen olduğu söylenebilir. Katı ürünler gözeneklidir ve aktif karbon üretiminde adsorban olarak kullanımı yaygındır.

BÖLÜM 9

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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

Ülkemiz tükettiği enerji bakımından bütünüyle kendi öz kaynaklarını kullanabilen ve bu kaynaklardan tüm enerji ihtiyacını karşılayabilen bir ülke konumunda değildir. Türkiye'nin enerji sektörü, ülke koşulları, gereksinimleri, ekonomik ve uluslar arası ilişkiler ile enerji politikaları nedeniyle dışa bağımlı bir haldedir. Bu nedenle ülkemizde enerji elde edebilecek ve öz kaynakların kullanıldığı her türlü seçenek dikkatle ve özenle araştırılmalı, üzerinde çalışmalar yapılmalıdır. Enerjiyi ucuza üretmek ve kullanmak kadar çevre ve insan sağlığını gözeterek enerji üretimi yapmak, sürdürülebilir kalkınma anlayışı içinde kaçınılmaz olmuştur. 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 ısı değeri yüksek, kolaylıkla depolanabilir ve taşınabilir özellikleri nedeniyle petrol türevi sıvı yakıtlar için uygun bir seçenek oluşturmaktadır.

Yapılan çalışmada, biyokütle hammaddesi olarak kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğu seçilmiştir. Ülkemizde kayısı üretiminin fazla olduğu kayısı çekirdeği kabuğunun enerji kaynağı amaçlı kullanımının araştırılmasının doğru bir seçim olduğu düşünülmektedir. Kestane üretimi kayısı kadar çok olmamakla beraber kestane kabuklarının değerlendirilmesi için de enerji kaynağı amaçlı her iki hammaddenin de araştırılmasının doğru bir seçim olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğunun sabit yataklı reaktörde değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiş, elde edilen sıvı ürünler karakterize edilmiş.

İlk olarak her iki hammaddenin de özellikleri araştırılmıştır. Kayısı çekirdeği kabuğu için ekstraktif madde, ham selüloz ve lignin değerleri incelendiğinde lignin içeriğinin ağırlıklı olduğu görülmüştür. Kayısı kabuğu daha odunsu bir yapıdadır. Kestane kabuğu incelendiğinde ise lignin, selüloz değerlerinin birbirine daha yakın olduğu gözlenmiştir. Kestane kabuğu kayısı çekirdeği kabuğuna göre daha lifli bir yapıya sahiptir. Kayısı çekirdeği kabuğunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin %47,33 karbon, %6,37 hidrojen, %0,37 azot, %45,93 gibi yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Kestane kabuğunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin %44,01 karbon, %5,70 hidrojen, %1,43 azot, %48,86 gibi yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

Hammaddelerin SEM görüntülerinden, kayısının gözenekli bir yapıya sahip olduğu kestane ise daha lifli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla kayısı çekirdeği kabuğu 400, 450, 500, 550,°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 500 °C'ye kadar bir artış gözlenmiştir. Kestane kabuğu 350, 400, 450, 500, 550,°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. 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.

Sürükleyici gaz (N_2) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini araştırmak amacıyla; denenen ısıtma hızları ve sıcaklıkları arasında kayısı çekirdeği kabuğu için en yüksek katran veriminin elde edildiği $500\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığı, $50\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızıdır. Kestane kabuğu için ise en yüksek katran veriminin elde edildiği $400\text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığı, $50\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızıdır.

Kayısı çekirdeği kabuğu ve kestane kabuğundan elde edilen sulu faz miktarlarının farklı olduğu görülmektedir. Literatürde farklı hammaddelerden elde edilen sulu faz kısmında Aspir tohum pres küspesi sulu fazında %82,48, zeytin küspesi sulu fazında ise %83,94 su içerdiği tespit edilmiştir. Su miktarı, ürünlerin ısı değerlerinin ve viskozitelerinin düşmesine, fiziksel-kimyasal kararlılığın değişmesine ve saflaştırma işlemleri sırasında bazı olumsuzluklara neden olabilmektedir (Bridgwater, 1999).

Katranın elementel analiz sonuçları incelendiğinde kayısı çekirdeği kabuğunun katranının H/C oranı 1,53 olarak hesaplanmış olup bu değer H/C oranı 1,5-1,9 arasında değişen ham petrole benzerlik gösterdiği görülmüştür. Kayısı katranının ısı değeri ise $27,19\text{ MJ/kg}$ olarak belirlenmiştir. Kestane kabuğu için ise H/C ise 1,37 olarak hesaplanmıştır. Kestanenin H/C oranı kayısınınkinden düşüktür. Kestane kabuğunun katranının ısı değeri $23,03\text{ MJ/kg}$ olarak belirlenmiştir. Isı değeri ise yine kayısıya göre daha düşüktür. Bu sonuçların literatürde kömür için verilen $32\text{-}37\text{ MJ/kg}$ 'lık aralığa çok uzak olmadığı görülmektedir. Bu veriler göz önüne alınarak kayısı çekirdeği ve kestane kabuğunun katranının yakıt olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Kayısı çekirdeği kabuğunun katranı $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, katran numunesi için aromatik halkaya sırasıyla α konumunda bağlı alkil gruplarını temsil ettiğini söyleyebiliriz. Kestane kabuğunun katranı $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, katran numunesi unların aromatik halkaya sırasıyla α konumunda bağlı alkil gruplarını temsil ettiğini söyleyebiliriz.

Elde edilen katranın FTIR spektrumu incelendiğinde, alifatik CH_3 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.

Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında, kayısı çekirdeği kabuğu için deneylerden elde edilen sıvı ürünün %65,80'inin *n*-pentanda çözündüğü, geri kalanının asfalten olduğu, *n*-pentanda çözünenlerin %9,32'sinin alifatik, %68,96'sının aromatik ve %21,72'sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Kestane kabuğu için deneylerden elde edilen sıvı ürünün %43,58'inin *n*-pentanda çözündüğü, geri kalanının asfalten olduğu, *n*-pentanda çözünenlerin %6,36'sının alifatik, %61,72'sinin aromatik ve %31,92'sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır.

Katranın alt fraksiyonları için FTIR spektrumları incelendiğinde piklerin alifatikliği doğruladığı, alifatiklikle birlikte aromatikliği de gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Kayısı çekirdeği kabuğunun katı ürünün elementel analiz sonucu incelendiğinde; C içeriğinin %75,72, H içeriğinin %3,17, N içeriğinin %1,27, O içeriğinin ise %19,84 olduğu görülmüştür. Katı ürünün ısı değeri 30,00 MJ/kg olarak belirlenmiştir.

Kestane kabuğunun katı ürünün elementel analiz sonucu incelendiğinde; C içeriğinin %73,42, H içeriğinin %3,5, N içeriğinin %0,61 O içeriğinin ise %22,47 olduğu görülmüştür. Katı ürünün ısı değeri 25,61 MJ/kg olarak belirlenmiştir.

Katı ürünün SEM görüntüleri incelendiğinde her ikisi içinde hammaddeye göre daha girintili, çıkıntılı ve düzensiz bir yapısı olduğu görülmüştür. Katı ürünün adsorban olarka kullanımını yaygındır.

Kayısı çekirdeği kabuğu gerçekleştirilen piroliz çalışmaları sonucu, %24,98 (500 °C, 50 °C/dk ısıtma hızı) katran verimine ulaşılmış olup, bu sonucun umut verici olduğu düşünülmektedir. Kestane kabuğu için ise %15,06 (400 °C, 50 °C/dk ısıtma hızı) katran verimi bulunmuştur. 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

Acaroğlu, M. ve Ültanır, M.Ö.,1998, 21. Yüzyıla girerken Türkiye'nin enerji stratejisinin değerlendirilmesi, TÜSİAD-T/98- 12/239, 98s.

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., 2003, Biyokütle Enerjisinin Global potansiyeli, bionerji politikaları, Avrupa Birliği ve Türkiye", I.Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi, Denizli.

Acaroğlu, M., 2004, Türkiye'de Biyokütle enerjisi uygulamaları gelecek senaryoları ve beklentiler, Biyoenerji Sempozyumu, İzmir, 76-86.

Acaroğlu, M., Öğüt, H., ve Örnek, N., 2002, Biyokütlenin biriketlenmesi ve biyokütle biriketlerinin fiziksel özellikleri üzerine bir araştırma, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 819-832.

Açıkgöz, Ç., 2001, Keten tohumunun alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 25-34.

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. Ş. ve Acaroğlu, M., 1995, Biyokütleden enerji üretiminde enerji bitkileri, Tarımsal Mekanizasyon 16. Ulusal Kongresi, Bursa, 63s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Angın, D., 1999, Kolza tohumundan piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt üretiminin incelenmesi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, , Eskişehir, 165s.

Angın, D., 2005, Aspir tohumu pres küspesinin pirolizi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 7-140

Apaydın Varol, E., 2007, Farklı biyokütlelere değişik ısıl işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 56-95.

Atagündüz, G., 1994, Yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanılabilmesi için yerel ve merkezi politikalar, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (4), İzmir, 152-166.

Ayan, E.A., 2011, Üzüm küspesinin pirolizi ve elde edilen ürünlerin analizi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 59-102.

Aytek, A., Özger, M. ve Altunkaynak, A., 2002, Dalga enerjisi için gerekli parametreler, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 589-601.

Barrier, J. W. and Bulls, M. M., 1992, Feedstocks avability of biomass and wastes, Emerging Technologies For Materials and Chemimical Society, Washington, D:C., 410-42.

Barth, T., 1999, Similarities and differences in hydrolysis and source rocks, Organic Geochemistry, 30, 1495-1507.

Beck, R.W., 2003, Review of Biomass Fuels and Technologies, Biomass Report Doc. Yakima County Public Books. Solid Waste Division, Washington. 21.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Beenackers, A.A.C.M. ve Bridgwater, A.V., 1989, Gasification and pyrolysis of biomass in Europe, proceeding of an International conference of pyrolysis and gasification, Luxembourg, 125-155.

Bilir, Ş., 2004, Alternatif Enerji Sistemleri, Mimar ve Mühendis Dergisi, 33, 56-58,

Blackadder, W. H. and Rensfelt, E., 1984, Synthesis gas from wood and peat-the mino process, Thermochemical processing of Biomass, A.V. Bridgwater (Ed.) ve Butterworths, UK, 137-149.

Blanco Lopez, M.C., Lanco, C.G., Martinez-Alonso, A. and Tascon, J.M.D., 2002. Composition of gases released during olive stones pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 65,313-322.

Bozkurt, Y. ve Göker, Y., 1986, Orman ürünlerinden faydalanma, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul, 379s.

Bridgewater, A. V. and Bridge S.A. , "A review of pyrolysis Technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization", eds A. V. Bridgewater and G. Grassi, pp. 11-93, New York, Elsevier Applied Science, 1991.

Bridgewater, A.V., Meier, D. and Radlein, D., 1999, An overview of fast pyrolysis of biomass, Organic Geochemistry, 30, 1479-1493,

Bridgewater, A.V.and Grassi, G., 1991."Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization", Elsevier Applied Science, England,

Bridgwater A. V. and Meier ,D. , Radlein D., 1999, An overview of fast pyrolysis of biomass, Organic Geochemistry, 30, 1479-1493.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bridgwater, A.V., 1990, Biomass pyrolysis technology, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (eds.), Elsevier Applied. Sci., London and New York, 2, 489-496.

Bridgwater, A. V. and Bridge, S. A., 1991, Pyrolysis liquids upgrading and utilisation, Elsevier app., 11p.

Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A., 1991, A.V. Bridgwater (ed.), Pyrolysis liquids upgrading and utilization, Elsevier Applied Science, 12, 145-165.

Bridgwater, A.V. and Cottom, L.M., 1992, Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, Energy & Fuels, 6, 113-120.

Bridgwater, A.V. and Grassi, G., 1991, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, Elsevier Applied Science, 12-30, Londra, İngiltere.

Bridgwater, A.V., 1996, Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, Catalysis Today, 29, 285-295.

Bridgwater, A.V., 2003, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal, 91, 87-102.

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., 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bridgwater, B, A. V. and Peacocke, G. V. C., 2000, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1- 73.

Budak N., Bayındır H., Yücel L.H., 2009, Dizel motorlarda biyodizel kullanımının performans ve egzoz emisyonları açısından değerlendirilmesi, V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 123-130.

Williams, P. and Nugranad, N., 2000, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husk, *Energy*, 25, 493-513.

Çubuk, M., 1999, Orhaneli linyiti-biyokütle karışımının akışkan yatakta yakılmasında çevre kirliliğinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul, 1-4.

Demiral, İ., 2004, Gıda sanayi atıklarından biyoyakıt eldesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 85-134.

Demirbaş, A. 2004, Combustion characteristics of different Biomass Fuels, progress in energy and Combustion Science, 30, 219-230.

Demirbaş, A. and Arın, G., 2004, Hydrogen from biomass via pyrolysis: Relationships between yield of hydrogen and temperature, *Energy Sources*, 26, 1061-1069.

Demircan N. and Alakavuk Z., Aralık 2008, Fotovoltaik Prensibiyle Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 17-19

Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Elektrik Enerjisi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2569 ÖK: 585, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Döşemen Y., 2009 , Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 29-67,

Ekinci, E. ve Okutan, H., Piroliz düşük sıcaklık karbonizasyonu, Kömür, O.Kural (Ed.), İstanbul, 632-652, 1991.

Elliott, C., 1988, Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils, Pyrolysis oils from biomass: producing, analyzing and upgrading, ACS symposium series, 55-65.Elsevier app., 11p.Emerging Technologies For Materials and Chemimical Society, Washington, D:C., 410-42.

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 temperature, 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 Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 6-8, 27-35.

Erdik, E., 1993, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 532s.

Esnouf, C., Francois, O. and Churin, E., 1990, A review of pyrolysis product characteristics and upgrading technologies to liquid fuels, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, Lo ndon, Vol 2, 482-489.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fay, J.A. and Golomb, D.S, 2002, Energy and Environment, Oxford University Pres, New York, 143-183.

Fogler, H.S., 1996, Elements of chemical reaction engineering, John Wiley and Sons Inc., London, 241-249.

Gülen J. ve Pişkin S., 2002, Türkiye'nin Hidrolik enerji potansiyeli ve çevre etkileri, 4. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Cilt 1, 549-556.

Goldstein, I.S., 1992, Chemicals and fuels from biomass: review and preview, Emerging Technologies for Materials and Chemicals From Biomass, American Chemical Society, Washington, D.C., 332-339.

Goncalolu B., Ertürk F. ve Erdal A., 2000 , "Termik Santrallerle Nükleer Santrallerin Çevresel Etki Değerlendirmesi Açısından Karşılaştırılması, Ekoloji Çevre Dergisi, Sayı:34.

Gillen, J. ve Piskin, S., 2002, Türkiye'nin hidroelektrik potansiyeli ve çevresel etkileri, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 549-556.

Gürleyik E., 2006, Fosil kaynakların yağlı tohumlar ile birlikte pirolizi ve ürünlerin incelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir , 75-80.

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.

Hoffman, J. J., 1983, Arid lands plant as feedstocks for fuels and chemicals, CRC crit. Rev. Plant Sci., 95s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Işıkdağ M., 2007 , Değişik biyokütle kaynaklarından piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi ve elde edilen ürünlerin incelenmesi, , Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,Eskişehir, 28 s.

Iwasaki, W. 2003, A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass. International Journal of Hydrogen Energy, 28, 939-944

İskeçeli M., 2010 , Kestane Kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlanması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması , Yıldız Teknik Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul , 31-62

Karaosmanoğlu, F. and Tetik, E., 1999, Charcoal from the pyrolysis of rape seed plant straw-stalk, Energy Sources, 21, 6, 503-510.

Kaygusuz, K., 2004, The role of renewables in future energy directions of Turkey, Energy Sources, 26, 1131-1140.

Keçeci, A., 2006, Haşhaş yağ endüstrisi yan ürününden sıvı yakıt üretiminin incelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 13-34.

Kılıç N.,2006, Avrupa Birliği sürecinde enerji sektörünün konumu ve enerji yol haritaları, ARGE Bülteni, İzmir Ticaret Odası, İzmir.

Kırveli, Ş., 2007, Biyokütle enerji kaynağı olarak pirinanın doğrudan yakılmasında klinoptilolit kullanımının ısıl davranış ve emisyon değerlerine etkilerinin incelenmesi, Ege Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi ,İzmir, 12-22.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kirk-Othmer, 1980, Encyclopedia of chemical technology, John Wiley and Sons Inc., New York, Vol.11, 995p

Klass, D. L., 1980, Fuels from waste, encyclopedia of chemical technology, K. Other(Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 11, 334-392.

Klass, L.D. 1998, Biomass for Renewable Energy Fuels and Chemicals, Academic Press, 225-270, N.Y, ABD.

Koçkar, Ö. M., 1989, At keşanesi ekstraksiyonu ve esin izolasyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s.

Kültür, Ö. F., "Enerji ve Çevre ilişkisi, 2004. Mimar ve Mühendis Dergisi, Sayı: 33.

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.

Li, S., Xu, S., Liu S., Yang C. and Lu, Q., 2004, Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, Fuel Processing Technology 85, 1201– 1211.

Matthew, R. J., 1989, Biomass for energy, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, 97-107.

Matthew, R.J., 1990, Biomass for energy, Biomass Handbook Gordon and Breacher Science Publisher Amsterdam, 97-107.

Mckendry, P., 2002, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, Bioresource Tech., 83,37-46,(a).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mckendry, P.,2002, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, Bioresource Tech., 83, 47-54,(b).

Meier, D. and Faix, O., State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review", Bioresource Technology, 68, 71-77,1999.

Meier, D. and Rupp, M., 1991, Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, A. V.Bridgwater ve G. Grassi (Eds), Elsevier Applied Science, London, 155-176.

Melligan, F., Auccaise, R., Novotny, E.H., Hayes, M.H.B. and Kwapinski, W., 2011, Pressurised pyrolysis of Miscanthus using a fixed bed reactor, Bioresource Technology, Brazil, 102, 3466–3470.

Memon, Z., G., Bhangar, M.I. and Akhtar M., 2007, The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 315, 33-40.

Minkova, T., Kondo, T. and Sudirjo, S.T., 1998, Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues, Biomass Bioenergy, 14, 517-524.

Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov, L., Angelova, G., 1990, Effect of water vapour on the pyrolysis of fuels, Fuel, 70, 713-719.

Morff, P.O., 2001, Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion, Doktora tezi, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nokkosmaki, M.I., Kuoppala, E.T., Leppamaki, E.A. and Krause, A.O.I., 2000, Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 55, 119-131.

Okutucu, Ç., Uçar, S., Yaşa, İ. and Yanika, J., 2011 , Production of fungicidal oil and activated carbon from pistachio shell, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , 91, 140–146.

Özçimen D. and Meriçboyu Ersoy A., 2008, A study on the carbonization of grapeseed and chestnut shell, Fuel Processing Technology 89, Istanbul Technical University, Chemical-Metallurgical Engineering Faculty, Istanbul, 1041–1046.

Özdamar, A., 2001, Rüzgar enerjisi ve rüzgar türbinlerine genel bakış, yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir, 242-254

Özdemir, İ.A., 2001, Yenilenebilir enerji kaynağı olarak pirinanın araştırılması, Anadolu Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, , Eskişehir, 89 s.

Pamir, A.N., 2003, Dünyada ve Türkiye'de enerji, Türkiye'nin enerji kaynakları ve Politikaları, Metalurji Dergisi, 3, 6-9.

Ramage, J. and Scurlock, J., 1996, Biomass, Chapter 4, Renewable energy, power for a Sustainable Future, Ed. Golfred Boyle, Oxford University, Newyork, 479s.

Rao T.and Sharma A., 1999, Kinetics of pyrolysis of rice husks, Bioresource Technology, 67/1, 53-59, 1999.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilar, K. C., 1995, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, 74, 1812-1821.

Saraçoğlu, N., 2004, Türkiye'nin enerji üretiminde biyokütle kaynaklarından yararlanma olanakları, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 485s.

Sarıoğlu N., 2007, Mısır saplarının hızlı ve katalitik piroliz ile ürünlerinin karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 4-25.

Serrano, V.G., Villegas, J.P., Florindo, A.P., Valle, C.D., and Calahorro, C.V., 1996, FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 36, 71-80 .

Subaşı, B., 2004, Kestane Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası Etüt ve Araştırma Şubesi, 5-18.

Şensöz S., 1994, Bitümlü Şist ve linyitlerden birlikte piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 6-50.

Şensöz, S., Angın, D. and 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.

Şensöz, S., Angın, D. ve Demiral, İ., 2001, Kızılçam odun kabuğunun pirolizi ve ürünlerinin incelenmesi, Yenilebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir, 147-151.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Şensöz, S., Koçkar, Ö.M., Yorgun, S. and Pütün, E., 1997, Effect of sweeping gas and steam on the copyrolysis Göynük oil shale and lignites, European Coal Conference, İzmir, 1-10.

Şentorun Ç., 2003, Malatya yöresindeki kayısı çekirdeklerinden aktif karbon Üretilmesi, İnönü Ü., Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, Malatya, 5-50.

Şimşek Y.E , 2006, C₃ Bitkisi olan Enginar (Cynara Cardunculus l.) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 17 s

Terzi, O. ve Güney, 1., 1997, Ülkemiz enerji kaynaklarının değerlendirilmesi, Türkiye 7.Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, I.cilt, Ankara, 351-364.

Tiftik E., 2006 , Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara 1-15.

Tsai W.T. , Lee M.K. and Chang Y.M., 2007, Fast pyrolysis of rice husk : product yields and compositions , *Bisource Tecnology* , 22-28.

Tsai W.T. , Lee M.K. and Chang Y.M., 2007, Fast pyrolysis of rice husk : product yields and compositions , *Bisource Tecnology* , 22-28.

Tsai, W.T., Lee M.K. and Chang Y.M., 2006, Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76 , 230–237.

Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang Y.M., 2006, Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *Journal of Ana. And Appl. Pyrolysis*, 76, 230-237.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Türe, E., 2001, Hidrojen Enerjisi Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara, 8-17.
- Türe, S., 2001, Biyokütle enerjisi, Temiz Enerji Vakfı, Ankara, 28-30.
- Türe, S., Özdoğan, S. ve Saygın, Ö., 1994, Biyokütleden enerji üretimi, Türkiye VI. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği (1), İzmir, 486-493.
- Uzun, B.B., 2005, Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 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.
- Ültanır, M.Ö., 1998, 21. Yüzyıla girerken Türkiye'nin enerji stratejisinin değerlendirilmesi, Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği, TÜSİAD-T/98 12/239, 316 s.
- Ünal, M.R., 2010, Kayısı Araştırma Raporu, T.C. Fırat Kalkınma Ajansı, Malatya, 11-63.
- 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.
- Veringa, H.J., 2005, Advanced techniques for generation of energy from biomass and Vigouroux, R. Z., 2001, Pyrolysis of biomass, Kungl Tekniska Högskolan, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Doktora tezi, 144, 1104-3466, Stockholm.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M. and 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.

Vitolo, S., Seggiani, M., Frediaini, P., Ambrosini, G. and Politi, L., 1999, Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites, *Fuel*, 78, 1147-1159.

Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, S. and Liu, S., 2006, characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor, *Fuel Processing Technology* 87, 863–871.

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. and 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 pyrolysis of rice husk, *Energy*, 25, 493-513.

Yalçın , H., Koc, T. ve Sancak, F.Z., 1994, Fotovoltatik pillerle İzmir Çamaltı tuzlasi salamura elektroliz yoluyla hidrojen ve brom üretimi, Türkiye 6.Enerji kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, II.cilt, Ankara, 328-339.

Yalınkılıç M. K. ve Türker, M. F., 1992, Yakacak oduna alternatif enerji kaynağı, I. Ulusal Orman Ürünleri Endüstri Kongresi Bildiriler Kitabı, Trabzon, 159-176.

Yaman S., Şahan M., Haykırı-Açma, H., Şeşen, K., Küçükbayrak S., 2001 Fuel briquettes from biomass-lignite blends, *Fuel Processing Technology*, .1-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion & Management*, 45, 651–671.

Yılmaz, S., 2004, Fındık küspesinin akışkan yatakta pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir,10-40.

Yorgun, S., Şensöz, S. and Koçkar, Ö.M. 2001. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. *Biomass and Bioenergy*, 20, 141-148.

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

Zaror, C.A. and Pyle, D.L., 1982, The pyrolysis of biomass: A general review, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 5, 269-285.

Zhang S. , Yan Y., Li T. and Ren Z. , 2005, Upgrading of Liquid Fuel From the Pyrolysis of Biomass , *Bisource Tecnology*, 545- 550.

http1

http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf

http 2 www.enerji.gov.tr.

http3 <http://www.ntvmsnbc.com/news/333124.asp>

http 4 <http://www.dektmk.org.tr/incele.php?id=MTQ3>

http 5 www.dektmk.org.tr/upresimler/Enerji_Raporu_20106.pdf

http 6 <http://www.cevreonline.com>

http 7 http://www.kobifinans.com.tr/tr/sector/2180506/22_823

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- http 8 http://tr.wikipedia.org/wiki/Yenilenebilir_enerji
- http 9 www.yildiz.edu.tr
- http 10 <http://www.eia.doe.gov>
- .http 11 <http://www.fizik.us/alternatif-enerji/6.-biyokutle-enerjisi.html>
- http 12 http://oew.rmit.eduINR/rdonlyres/Chernieal-EugineeringII0-39IISpring200517277D04E-6424-443486IF9E9EAI913C42/01033_i_s05bioeuergy.pdf
- http 13 Anonim, Understanding biomass as a source of sugars and energy, U.S. Department of Energy- Energy Efficiency and Renewable Energy, 2006.
http://wwwI.eere.energy.gov/biomass/printable_versions/uuderstanding_biomass.html.12
2
- http 14 http 8 Energy, www.fao.org.
- http 15 <http://www.fizik.us/alternatif-enerji/6.-biyokutle-enerjisi.html>
- http 16 Enerji/Biyokütle/Kaynaklar, www.youthforhab.org.tr
- http 17 <http://malatyatb.tobb.org.tr/kayisi/kayisi-hakkinda/>
- http 18 http://www.akpatarim.com.tr/cekirdek_kabugu.aspx
- http 19 <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kay%C4%B1s%C4%B1>
- http 20 FAO, Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, (2010). <http://www.fao.org/>
- http 21 www.kestane-arastirmagrubu.com/arastirmalar/genel/KT.pdf