

**EUPHORBIA RIGIDA'NIN
SABİT YATAK REAKTÖRDE
KATALİTİK PİROLİZİ**

Funda Ateş
Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Eylül 2001

**EUPHORBIA RIGIDA'NIN SABİT
YATAK REAKTÖRDE KATALİTİK PİROLİZİ**

**FUNDA ATEŞ
DOKTORA TEZİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Eylül-2001**

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonunca
desteklenmiştir. Proje No:990226**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Funda Ateş'in "*Euphorbia rigida*'nın Sabit Yatak Reaktörde Katalitik Pirolizi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 15.10.2001 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye(Tez Danışmanı): Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

Üye :Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

Üye :Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye :.....

Üye :.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...17.10.2001..... tarih ve 32/1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET**Doktora Tezi****EUPHORBIA RIGIDA'NIN SABİT YATAK REAKTÖRDE KATALİTİK
PİROLİZİ****FUNDA ATEŞ****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN****2001, 152 sayfa**

Yapılan bu çalışmada *Euphorbia rigida* biyokütle örneğinin sabit yatak Heinze reaktöründe değişik koşullarda katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 3 farklı tipte katalizör (Doğal zeolit, Criterion-534 ve Aktive edilmiş alümina) kullanılmıştır. Tüm deneyler 7°C/dak'lık ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığı ve ortalama 0.55 mm partikül boyutunda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde hammaddeye değişik yüzdelerde katalizör eklenerek; önce statik ortamda, daha sonra azot gazı (50; 100; 200 ve 400 cm³/dak) ve son olarak da su buharı geçirilerek (0.6; 1.3 ve 2.7 cm/s) piroliz işlemleri yürütülmüş ve katalizör yüzdesi ile değişik ortamların piroliz ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen sıvı ürünlerin IR ve ¹H-NMR spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmıştır. Daha sonra sıvı ürünler sütun kromatografisinde fraksiyonlara ayrılmış, fraksiyonların IR spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmış, n-pentan fraksiyonunun ise gaz kromatogramı alınmıştır. Sonuç olarak alternatif enerji kaynağı olarak kullanılan *Euphorbia rigida*'nın katalitik piroliz çalışmaları sonucunda elde edilen sıvı ürünün incelenmesinden umut verici sonuçlar saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: *Euphorbia rigida*, katalitik piroliz, sentetik yakıt

ABSTRACT

PhD. Thesis

CATALYTIC PYROLYSIS OF EUPHORBIA RIGIDA IN FIXED BED
REACTOR

FUNDA ATEŞ

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

2001, 152 pages

In this study, the catalytic pyrolysis of *Euphorbia rigida* as a biomass sample was carried out at different conditions in fixed bed reactor (Heinze retort). The experiments were performed by using 3 different catalysts namely Natural zeolite, Criterion-534 and Activated alumina. All the experiments were carried out with a heating rate of 7°C/min, pyrolysis temperature of 550°C and mean particular size of 0.55 mm. Pyrolysis experiments which were performed by adding different percentages of catalyst to the feedstock were carried out in three different atmospheres namely static, nitrogen with the flow rates of 50; 100; 200 and 400 cm³/min and finally steam with the velocity of 0.6; 1.3 and 2.7 cm/s. The effect of the amount of the catalyst and the atmospheres, on the pyrolysis product yields and structures were investigated. The pyrolysis oils were examined by using elemental analysis, IR and ¹H-NMR spectroscopy. The liquid products were also fractionated by column chromatography. The spectroscopic and chromatographic analysis of the fractions including the gas chromatographic analysis of n-pentane eluates were performed. According to the results obtained in this study, it is possible to produce petroleum-like liquid pyrolysis products by catalytic pyrolysis of *Euphorbia rigida* as an alternative energy source.

Keywords: *Euphorbia rigida*, catalytic pyrolysis, synthetic fuels

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, doktora çalışmalarım sırasında önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, anlayış ve yardımını gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Değerli zamanlarını benim için ayıran, çalışmalarına görüş ve önerileriyle katkısı olan, ilgi ve desteğini gördüğüm hocam Doç. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Her zaman desteğini ve yardımını gördüğüm hocam Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a,

Spektrumların alınmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Sedat Hakkı BEİS, Araş. Gör. Özlem ONAY ve Araş. Gör. Levent HOŞGÜN'e

Doğal zeolitin ve ticari katalizörlerin sağlanmasında yardımcı oldukları için Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na ve İbrahim KAYA'ya

Bugünlere gelmemde büyük katkıları bulunan aileme ve çalışmalarım da bana her zaman destek olan eşim İsmail Haşim ATEŞ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Funda ATEŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. ENERJİ.....	3
2.1. Birincil Enerji Kaynakları.....	3
2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	5
2.2.1. Güneş enerjisi.....	7
2.2.2. Hidrolik enerji.....	8
2.2.3. Hidrojen enerjisi.....	9
2.2.4. Jeotermal enerji.....	10
2.2.5. Rüzgar enerjisi.....	11
2.2.6. Biyokütle enerjisi.....	12
3. BİYOKÜTLE.....	13
3.1. Biyokütle Oluşumu ve Fotosentez.....	14
3.2. Biyokütle Potansiyeli.....	14
3.3. Biyokütlenin Fiziksel Özellikleri.....	15
3.4. Biyokütlenin Yararları.....	16
3.5. Biyokütle Bileşenleri.....	17
3.6. Biyokütle ve Sera Etkisi.....	17
3.7. Biyokütle Kaynakları.....	20

İÇİNDEKİLER

3.7.1. Orman ve odun biyokütlesi.....	20
3.7.2. Tarımsal atıklar.....	21
3.7.3. Hayvansal atıklar.....	23
3.7.4. Evsel ve kentsel atıklar.....	24
3.7.5. Enerji bitkileri.....	25
3.7.6. Su bitkileri.....	26
3.8. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Biyokütle Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması.....	26
4. BİYOKÜTLEDEN YAKIT VE KİMYASALLARIN ÜRETİMİ.....	31
4.1. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri.....	32
4.2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri.....	33
4.2.1. Yanma.....	34
4.2.2. Gazlaştırma.....	35
4.2.3. Sıvılaştırma.....	37
4.2.4. Piroliz.....	38
5. PİROLİZ.....	40
5.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....	42
5.1.1. Birincil ürünler.....	43
5.1.1.1. Sıvı ürün.....	43
5.1.1.2. Katı ürün.....	46
5.1.1.3. Gaz ürün.....	47
5.1.2. İkincil ürünler.....	47
5.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	47
5.2.1. Sıcaklık.....	48
5.2.2. Isıtma hızı.....	50
5.2.3. Parçacık büyüklüğü.....	50
5.2.4. Piroliz ortamları.....	50

İÇİNDEKİLER

5.3. Biyokütlenin Pirolizi İle Yapılan Çalışmalar.....	52
6. KATALİTİK PİROLİZ.....	57
6.1. Zeolitler.....	58
6.1.1. Zeolitlerin özellikleri.....	60
6.1.2. Zeolitlerin ana uygulama alanları.....	60
6.1.2.1. Adsorpsiyon.....	61
6.1.2.2. İyon değişimi.....	61
6.1.2.3. Kataliz.....	61
6.1.3. Doğal ve sentetik zeolitler.....	62
6.2. Aktive edilmiş alümina.....	65
6.3. Criterion-534.....	65
6.4. Katalitik Piroliz İle Yapılan Çalışmalar.....	66
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	70
7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	70
7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	71
7.1.2. Nem miktarı tayini.....	71
7.1.3. Kül miktarı tayini.....	71
7.1.4. Uçucu madde miktarı tayini.....	72
7.1.5. Ham selüöz miktarı tayini.....	73
7.1.6. Hammaddenin elementel analizi.....	73
7.2. Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri.....	73
7.3. Isıl Değerin Belirlenmesi.....	75
7.4. Hammaddenin Katalitik Pirolizi.....	75
7.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	76
7.5.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi.....	76
7.5.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Infrared (IR) spektrumları.....	76

İÇİNDEKİLER

7.5.3. Piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.....	77
7.5.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.....	77
7.5.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri.....	78
7.5.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının IR spektrumları.....	78
7.5.4.3. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının gaz kromatogramı.....	78
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	79
8.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	79
8.2. Katalitik Piroliz Sonuçları.....	80
8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	103
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.....	103
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Infrared (IR) spektrumları.....	105
8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.....	105
8.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması.....	112
8.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.....	113
8.3.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının IR spektrumları.....	116
8.3.4.3. n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramları.....	121
9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	125
10. KAYNAKLAR.....	136

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Sera etkisinin şematik sunumu	19
5.1. Biyokütlenini ısıtma prosesleri ve bileşenleri	43
5.2. Biyokütlenin pirolizi ve elde edilen ürünler	48
7.1. Piroliz deney düzeneği (statik ortam)	75
8.1. Farklı doğal zeolit yüzdelilerinin piroliz dönüşümü, katı, sıvı ve gaz ürün verimlerine etkisi	84
8.2. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızları ile değişimi	84
8.3. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında katı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	85
8.4. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	85
8.5. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	86
8.6. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında piroliz dönüşümünün buhar akış hızları ile değişimi	86
8.7. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında katı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi	87
8.8. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında sıvı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi	87
8.9. Farklı Criterion-534 katalizör yüzdelilerinin piroliz dönüşümü, katı, sıvı ve gaz ürün verimlerine etkisi	92
8.10. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızları ile değişimi	92
8.11. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile katı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	93
8.12. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	93

8.13. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile gaz ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	94
8.14. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile piroliz dönüşümünün buhar akış hızları ile değişimi	94
8.15. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile katı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi	95
8.16. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile sıvı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi	95
8.17. Farklı aktive edilmiş alümina katalizör yüzdelерinin piroliz dönüşümü, katı, sıvı ve gaz ürün verimlerine etkisi	99
8.18. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızları ile değişimi	100
8.19. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile katı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	100
8.20. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	101
8.21. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile gaz ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi	101
8.22. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile piroliz dönüşümünün buhar akış hızları ile değişimi	102
8.23. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile katı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi	102
8.24. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile sıvı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi	103
8.25. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün, (a) azot ortamındaki, (b) su buharı ortamındaki IR spektrumları	106
8.26. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit katalizörü ile (a) azot ortamında, (b) su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları	107
8.27. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion-534 katalizörü ile (a) azot ortamında, (b) su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları	108

- 8.28. *Euphorbia rigida*'nın Aktive Edilmiş Alümina katalizörü ile
(a) azot ortamında, (b) su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünlerin
¹H-NMR spektrumları 109
- 8.29. *Euphorbia rigida*'nın (a) azot ortamı, (b) su buharı ortamı katalitik
piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının IR
spektrumları 117
- 8.30. *Euphorbia rigida*'nın (a) azot ortamı, (b) su buharı ortamı katalitik
piroliz sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonlarının IR
spektrumları 119
- 8.31. *Euphorbia rigida*'nın (a) azot ortamı, (b) su buharı ortamı katalitik
piroliz sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonlarının IR
spektrumları 120
- 8.32. *Euphorbia rigida*'nın katalizörsüz statik ortamda elde edilen sıvı ürünün
n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı 121
- 8.33. Doğal zeolit ile (a) statik ortamda, (b) azot ortamında, (c) su buharı
ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının gaz
kromatogramları 122
- 8.34. Criterion-534 ile (a) statik ortamda, (b) azot ortamında, (c) su buharı
ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının gaz
kromatogramları 123
- 8.35. Aktive edilmiş alümina ile (a) statik ortamda, (b) azot ortamında,
(c) su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının
gaz kromatogramları 124

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Güneş, dünya ve ay kaynaklı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması	6
2.2. Dünya enerji bütçesinde yenilenebilir enerji kaynakları oranı	7
3.1. Dünya biyokütle potansiyeli	15
3.2. Bazı maddelerin kalorifik değerleri	16
3.3. Bazı biyokütle bileşenleri	18
3.4. Ana gaz kirleticileri ve etkileri	19
3.5. Türkiye'nin orman potansiyeli	21
3.6. Türkiye'nin önemli tarımsal ürünleri tahmini kalıntı miktarları	23
3.7. Biyogaz elde etmek amacıyla kullanılacak maddeler	25
4.1. Dönüşüm teknolojilerinin bazı biyokütle kaynakları üzerindeki uygulanabilirlikleri	31
4.2. Termokimyasal teknolojilerin bazı özellikleri	34
5.1. Çeşitli piroliz teknikleri ve koşulları	41
5.2. Termokimyasal dönüşümlerle elde edilen birincil ürünler ve üretim teknolojileri	44
5.3. Termokimyasal proseslerle elde edilebilecek ikincil ürünler	49
6.1. Zeolitlerin endüstriyel kullanım miktarları	59
6.2. Doğal, sentetik tüm zeolitlerin bilinen ticari uygulama alanları	62
7.1. Deneyleerde kullanılan aktive edilmiş alüminanın fiziksel ve kimyasal özellikleri	74
7.2. Deneyleerde kullanılan Criterion 534 katalizörünün fiziksel ve kimyasal özellikleri	74
8.1. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın kısa analiz ve ısıl değer sonuçları	79
8.2. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın elementel analiz sonuçları	80
8.3. Statik ortamda <i>Euphorbia rigida</i> 'nın katalitik olmayan piroliz sonuçları	80
8.4. Statik ortamda <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları	81

8.5. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları	81
8.6. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları	81
8.7. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları	82
8.8. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları	82
8.9. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları	82
8.10. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları	83
8.11. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları	83
8.12. Statik ortamda <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion-534 ile katalitik piroliz sonuçları	88
8.13. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion 534 ile katalitik piroliz sonuçları	88
8.14. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion 534 ile katalitik piroliz sonuçları	89
8.15. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion 534 ile katalitik piroliz sonuçları	89
8.16. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion 534 ile katalitik piroliz sonuçları	89
8.17. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion 534 ile katalitik piroliz sonuçları	90
8.18. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion 534 ile katalitik piroliz sonuçları	90
8.19. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion 534 ile katalitik piroliz sonuçları	90
8.20. Statik ortamda <i>Euphorbia rigida</i> 'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları	96

8.21. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları	96
8.22. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları	97
8.23. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları	97
8.24. Azot ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları	97
8.25. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları	98
8.26. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları	98
8.27. Su buharı ortamında <i>Euphorbia rigida</i> 'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları	98
8.28. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın statik ortamda katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün elementel analizi	104
8.29. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın doğal zeolit ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri	104
8.30. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion-534 ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri	104
8.31. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Aktive edilmiş alümina ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri	104
8.32. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Doğal zeolit ile azot ve su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	110
8.33. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Criterion-534 ile azot ve su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	111

- 8.34. *Euphorbia rigida*'nın Aktive edilmiş alümina ile azot ve su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları 111
- 8.35. *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri 112
- 8.36. *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri 112
- 8.37. *Euphorbia rigida*'nın Aktive edilmiş alümina ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri 112
- 8.38. *Euphorbia rigida*'nın Doğal zeolit ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri 113
- 8.39. *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri 113
- 8.40. *Euphorbia rigida*'nın Aktive edilmiş alümina ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri 113
- 8.41. *Euphorbia rigida*'nın Doğal zeolit ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının elementel analizleri 114
- 8.42. *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının elementel analizleri 114
- 8.43. *Euphorbia rigida*'nın Aktive edilmiş alümina ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının elementel analizleri 114
- 8.44. *Euphorbia rigida*'nın Doğal zeolit ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin metanol alt fraksiyonlarının elementel analizleri 115

- 8.45. *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin metanol alt fraksiyonlarının elementel analizleri 115
- 8.46. *Euphorbia rigida*'nın Aktive edilmiş alümina ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin metanol alt fraksiyonların elementel analizleri 115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
AHK	: Ağır Hidrokarbonlar
ASTM	: American Society for Testing and Materials
CFC	: Kloroflorakarbon
DID	: Düşük ısı değer
EJ	: Exa Joule
F.T.	: Fischer Tropsch
GJ	: Giga Joule
GWh	: Giga watt saat
ha	: hektar alan
kkb	: Kuru külsüz baz
MHz	: Mega Hertz
MOBD	: Mobil Olefin-benzin ve Distilat Prosesi
MTB	: Mobil Metanol-benzin Prosesi
MTEP	: Milyon ton eşdeğer petrol
MW	: Mega Watt
MJ	: Mega Joule
TWh	: Tera watt saat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
nm	: nanometre
OID	: Orta ısı değer
OECD	: Organization for Economic Cooperation and Development
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
TEP	: Ton eşdeğer petrol
TPAO	: Türk Petrolleri Anonim Ortaklığı
TS	: Türk Standartları
ÜİD	: Üst ısı değer
ZSM-5	: Mobile shape-selective zeolite catalyst

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkelerin gelişmişliğini gösteren en önemli ölçüt, o ülkenin ekonomik ve sosyal düzeyidir. Bu gelişmişliğin sağlanmasında ise enerji önemli etkenlerden biridir.

1973'de yaşanan Orta Doğu savaşından önce, dünya ülkeleri sanayileşmelerini ucuz ve bol enerji kaynağı olan kömür ve petrole dayamışlardır. Ancak bu savaşın ardından yaşanan petrol krizi, kömür ve petrol rezervlerinin tükenmekte olduğu gerçeği, atmosferde CO₂ seviyesinin yükselmesinin yarattığı sera etkisi, araştırmaları alternatif yakıtlara yöneltmiştir.

Günümüzde teknolojinin hızla gelişmesiyle talebe cevap veremeyecek duruma gelen fosil kaynaklı yakıtların şu andaki dünyada tüketim hızı oluşum hızının 300 bin katıdır. Diğer bir deyişle bir günde bin yıllık oluşum tüketilmektedir. Yani, rezervlerin yok olması kaçınılmaz bir hal almıştır. Bu nedenle ilgi yeni ve yenilenebilirler üzerinde toplanmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde biyokütle, günümüzde özellikle gelişmekte olan ülkelerde enerji gereksiniminin bir kısmını karşılamaktadır. Dünya genelinde kullanımı düşüktür. Ancak özellikle sera etkisine katkısının az olması nedeniyle; pekçok sanayileşmiş ülke, biyokütle kaynaklı enerji üretimini artırıcı projeler geliştirmektedir.

Biyokütle; uygulanan biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm süreçlerine bağlı olarak çok farklı şekillerde enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Piroliz; bu yöntemler içerisinde sentetik sıvı yakıt üretimi açısından en etkin yöntemlerden biri olarak düşünülmektedir. Biyokütleye uygulanan piroliz yöntemi ile proses şartlarına bağlı olarak katı, sıvı ve gaz ürünler ile kimyasal hammaddeler elde edilebilmektedir. Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün incelenmesinden ham petrole benzediği de yapılan çalışmalar sonucunda saptanmıştır.

Katalitik piroliz; pirolizin katalizör kullanılarak yapılmasıdır. Hammaddeye katalizör direkt karıştırılarak yapıldığı gibi, iki kademeli bir reaktörde, oluşan piroliz buharlarının bir katalizör ortamından geçirilmesiyle de yapılabilir.

Gelişmekte olan ülkelerde olduğu gibi, Türkiye de enerji açısından dışa bağımlıdır. Ülkemizde ihracattan kazanılan gelirlerin %30-80'i petrol ithalatına harcanmakta ve bu oran her geçen gün artmaktadır. Bu büyük ithalat bağımlılığı, enerji üretimi ve korunması yöntemleri etkin biçimde gerçekleştirilirse önemli ölçüde azaltılabilir.

Türkiye biyokütle potansiyeli açısından zengin bir ülke konumundadır. İleride enerjinin biyokütlesel kaynaklı yakıtlara bağımlı olması Türkiye'nin işine yarayacaktır. Özellikle tarımsal ürünler ve atıkları bol olan ülkemizde bunların alternatif yakıt olarak değerlendirilmesi olumlu sonuçlar verecektir.

Bu çalışmada ülkemizde büyük bir potansiyele sahip olan, kıraç arazilerde yetişen, besin ve endüstriyel kullanım alanına sahip olmayan, hidrokarbonca zengin lateks içerdiğinden sıvı yakıt üretimi için bir potansiyel oluşturacağı düşünülen *Euphorbia rigida*'nın farklı katalizörler (Doğal zeolit, Criterion-534, Aktive edilmiş alümina) ve farklı ortamlarda (statik, azot ve su buharı) pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiş, diğer petrol ürünü sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılarak enerji ve sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. ENERJİ

Ekonomik ve toplumsal kalkınmanın en önemli girdilerinden olan enerji, 70'li yıllardan bu yana tüm dünya ülkelerinin gündemini ağırlıklı olarak işgal etmektedir [1].

Dünya enerji tüketimi; nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmeye paralel olarak baş döndürücü bir hızla artmakta ve adeta enerji soğuran bir toplum ortaya çıkmaktadır. Artan nüfus yoğunluğu beraberinde daha fazla enerji tüketimini de getirmektedir [2]. Dünya Bankası da 2025 yılında dünya nüfusunun 8.3 milyar olacağını tahmin etmektedir [3].

IAE yeni önlemler alınmadığı takdirde dünya enerji gereksiniminin 1995-2020 yılları arasında %65 ve CO₂ yayınımlarının ise %70 artacağını ortaya koymuştur [4]. 1995-2020 yılları arasındaki enerji gereksinimindeki bu 2/3'lük artış Çin ve diğer gelişmekte olan ülkelere gelmektedir [5].

2.1. Birincil Enerji Kaynakları

Birincil enerji kaynakları olarak bilinen fosil yakıtların dünyadaki rezerv dağılımları petrol eşdeğeri olarak %68 kömür, %18 petrol, %14 doğal gaz olarak hesaplanmaktadır [6]. Günümüzde dünya enerji gereksiniminin %80'i kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtlardan, geri kalan %20'si de yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Buna göre bilinen petrol rezervlerinin ömrü 45 yıl, doğal gazın 65 yıl, kömürün ise 240 yıldır [7,8].

2000 yılı verilerine göre nüfusun, buna bağlı olarak sanayi ve tüketimin hızla arttığı dünyada enerji tüketiminin değeri 8639.6 MTEP'dir [9].

Fosil yakıtların 1995-2020 yılları arasında dünya enerji gereksiniminin %95'ini karşılayacağı beklenmektedir. Petrol; yol ve hava taşımacılığı için hızla büyüyen yakıt gereksinimini karşılamak için artan bir hızla kullanılmaktadır. Kömür; gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelere üretim alanının yanına kurulduğu zaman düşük maliyeti nedeniyle güç üretiminde önemini korumaktadır [5].

Türkiye'deki birincil enerji kaynaklarının, bugün için saptanan rezervleri; 8.3 milyar ton linyit, 1.3 milyar ton taşkömürü, 37.2 milyon ton petrol ve 13 milyar m³ doğal gaz düzeyindedir [7].

Halen ülkemizde fosil kökenli kaynakların enerji gereksiniminin yaklaşık yarısını karşılamakta olduğu bilinmektedir. Türkiye'nin taşkömürü, linyit, asfaltit, petrol, doğal gaz, hidrolik, jeotermal, güneş, odun ve tezek ile karşılanan birincil enerji tüketimi 71.367 MTEP olduğu [10,11] ve bu değer 2010 yılında 167 MTEP'e, sonra ikiye katlanarak 2020 yılında ise 300 MTEP'in üzerine çıkması beklenmektedir. Görüldüğü gibi Türkiye enerji gereksinimi hızla artan bir ülkedir. Birincil enerji gereksinimimiz yılda ortalama %6,7 oranında artmaktadır. Elektrik enerjisi tüketimindeki artış hızı ise yaklaşık %9,5 olarak saptanmıştır [12].

1998 yılı itibariyle Türkiye'deki enerji kaynakları üretiminde, kömür %48.3, petrol ve doğal gaz %13.3, hidrolik ve jeotermal elektrik %12.8, ticari olmayan yakıtlar %24.5 ve yenilenebilir kaynaklar ise binde 9 oranında yer almaktadır [13].

Türkiye'de kişi başına enerji tüketimi dünya ortalamasının altında, Avrupa ortalamasının 1/3'ü düzeyinde, Kuzey Amerika ortalamasının ise yaklaşık 1/6'sı kadardır.

1997 yılında birincil enerji kaynaklarına göre üretim yaklaşık 27.687 MTEP (1.189 EJ) olup, üretilen bu enerji ülkemizdeki talebin ancak %38'ini karşılamıştır. 2010 yılında bu oranın %30 ve 2020'de ise %25 olacağı tahmin edilmektedir [1,10,11].

Modern ve gelişmiş dünyanın bir parçası olmayı hedefleyen ülkemizde günümüzün teknolojik ürünlerine olan talep artışı, halkımıza daha iyi bir yaşam kalitesi sunmak için sanayi üretimindeki gelişmeler, nüfus artış hızındaki düşme trendine rağmen artan nüfus yoğunluğu, enerji sektörünü her yıl birincil enerjide %6-7, elektrik enerjisinde ise %8-10 artışla karşı karşıya getirmektedir [2]. Yüksek büyüme hızlarına rağmen birincil enerji ve elektrik tüketimi OECD ülkelerinin altındadır.

Petrol, doğal gaz ve kömür dış alımlarının 1996 yılında 41 MTEP'den yaklaşık üç kat artarak 2010 yılında 117 MTEP'e, 2020 yılında 227 MTEP'e ulaşacağı var sayılmaktadır. Türkiye 2020 yılında enerji gereksiniminin 3/4'ünü dış alım yoluyla karşılayacaktır.

Petrol, birincil enerji tüketiminin ana kaynağıdır. 1995'de birincil enerji kaynaklarındaki yeri %42 olup, aynı yıl yerli petrol üretimi, gereksinimin sadece

%15'ini karşılamıştır. 1996 yılında geri kalan %85'lik kısmı 12.4 milyon tonla Suudi Arabistan'dan, 5.2 milyon tonla İran'dan, 2.3 milyon tonla Birleşik Arap Emirliklerinden ve Libya, Suriye, Mısır, Rusya gibi ülkelerden temin edilmiştir. Türkiye'de petrol tüketimi son yıllarda artmakta olup, gelecek yıllarda da %2-3'lük bir oranla artmaya devam edeceği beklenmektedir. Petrol, Türkiye'nin toplam enerji gereksiniminin yaklaşık yarısını karşılamaktadır [14].

Güç santrallerinde, çelik üretiminde ve çimento üretiminde en fazla kullanılan kömür; Türkiye'nin ana yakıt kaynağıdır. Türkiye'de kömür tüketimi son on yılda sabit kalmıştır ve toplam enerji tüketiminin %24'ünü karşılamaktadır. Türkiye özellikle güneybatı ve güneydoğudaki Afşin-Elbistan'da oldukça bol bulunan büyük bir linyit üreticisidir [14].

Yerli doğal gaz üretimi çok düşüktür ve hemen hemen hepsi ithal edilmektedir. 1995'de doğal gaz ithalatı 6.8 milyar ton iken üretimi 183 milyon m³ seviyesindeydi [15]. Türkiye'deki bugünkü gaz üretimi yerel tüketim gereksiniminin %2.8'ini karşılamaktadır. Önemli gaz üreticileri Arco, TPAO ve Shell'dir.

Bugün Türkiye, istatistik verilerden de anlaşıldığı üzere enerji açısından yurt dışındaki ülkelere bağımlıdır ve gelecekte de bu bağımlılığın sürüleceği tahmin edilmektedir. Bu büyük ithalat bağımlılığı eğer enerji üretimi ve korunması yöntemleri etkin biçimde gerçekleştirilirse önemli ölçüde azaltılabilir [16].

2.2.Yenilenebilir Enerji Kaynakları

1973 petrol krizinden sonra gündeme gelen yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi, 1980 yılında petrol fiyatlarının düşmesiyle tekrar azalmıştır. Ancak 1990'larda artan çevre problemleri ve çevre bilinci yenilenebilir enerji kaynaklarının yeniden önem kazanmasına neden olmuştur [17].

Yenilenebilir enerji kaynakları; enerjinin ana kaynağına göre, güneş kaynaklı, dünya kaynaklı ve ay kaynaklı olarak üç grupta incelenebilmektedir (Çizelge 2.1.) [18].

2020 yılında dünyadaki birincil enerji tüketiminin 11.4-15.4 GTEP arasında olması beklenirken, yenilenebilir kaynaklardan yapılacak üretim 2.3-3.3 milyar TEP arasında bulunacaktır [1.10]. Çizelge 2.2'de yenilenebilir enerji

Çizelge 2.1. Güneş, dünya ve ay kaynaklı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması [18].

YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI				
<i>Ana Kaynak</i>	<i>Birincil Enerji Kaynakları</i>	<i>Doğal Enerji Dönüşümü</i>	<i>Teknik Enerji Dönüşümü</i>	<i>Kullanım Enerjisi</i>
<i>GÜNEŞ</i>	Su	Buharlaştırma, Yağış	Su Güç Tesisleri (Hidroelektrik Santralleri)	Elektrik Enerjisi
	Rüzgar	Atmosferdeki Hava Hareketi	Rüzgar 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
<i>DÜNYA</i>	Yer Merkezi Isısı	Jeotermal Enerji	Jeotermal Güç Tesisleri	Isı ve Elektrik Enerjisi
<i>AY</i>	Ay Çekimi Gücü	Gel-Git Olayı	Gel-Git Güç Santralleri	Elektrik Enerjisi

kaynaklarının 2020 yılında tahmin edilen enerji değerleri verilmiştir. Bu durumda yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde biyokütle, toplam enerjinin %45'ini oluşturur.

Ülkemiz yenilenebilir enerji kaynakları açısından büyük bir potansiyele sahip olmasına karşılık, bunların genel enerji üretimindeki payı düşüktür.

Çizelge 2.2. Dünya enerji bütçesinde yenilenebilir enerji kaynakları oranı [10,19]

	2020 yılında minimum		2020 yılında maksimum	
	MTEP	Toplamın %si	MTEP	Toplamın %si
Modern biyokütle	243	45	561	42
Güneş	109	20	355	26
Rüzgar	85	15	215	16
Jeotermal	40	7	91	7
Küçük hidrolik	48	9	69	5
Deniz enerjileri	14	4	54	4
TOPLAM	539	100	1345	100
Genel enerji talebinin %si		3-4		8-12

2.2.1. Güneş enerjisi

Güneşin günlük yaşamın ayrılmaz bir parçası olması nedeniyle verimli olarak kullanılabilmesi amacına yönelik araştırma, geliştirme çalışmaları son 20 yılda yoğunlaştırılmıştır. Gerek doğrudan, gerekse dolaylı elektrik üretimi, sıcak su üretimi, alan ısıtma ve soğutma, sanayi kuruluşları için proses ısı enerjisi, sera ısıtması konularında çok sayıda proje ve uygulama gerçekleştirilmiş olup bunların yaygın olarak kullanılmaları için düşük maliyetli olarak işletilmeleri konusundaki çalışmalara devam edilmektedir.

Güneş enerjisi çevre kirliliğine yol açmayan tükenmez bir enerji kaynağıdır. Son yıllarda görülen yakıt fiyatlarındaki yüksek artışlar nedeniyle birkaç yıl öncesine kadar ekonomik görülmeyen güneş enerjisi bazı kullanım alanlarında oldukça ekonomik duruma gelmiştir.

Güneşten dünyaya gelen enerjinin yoğunluğu atmosferin üzerinde m^2 başına 1.35 kW kadardır. Bu yoğunlukta dünyanın kapladığı alan başına gelen güneş gücü 178×10^9 MW düzeyindedir. Dünyanın tüm yüzeyine 1 yılda düşen güneş enerjisi 0.814×10^{14} TEP gibi görkemli bir boyuttadır. Bir başka anlatımla bir yılda gelen güneş enerjisi miktarı bilinen kömür rezervinin 800 katı kadardır [20].

Güneş pilleri (fotovoltaik, PV, diiodlar) güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektronik aygıtlardır. Fotovoltaik güneş pillerinin yakın

gelecekte buhar makinesinin enerji çevrimlerindeki yaptığı önemli değişime benzer bir biçimde elektrik enerjisi üretiminde yer alacağına inanılmaktadır.

Türkiye güneş potansiyeli açısından oldukça zengin bir ülkedir. Ülkeye gelen yıllık ortalama güneş enerjisi 1315 kWh/m^2 'dir. Buna göre Türkiye'nin tüm yüzeylerine gelen enerji miktarı $1.025 \times 10^{15} \text{ kWh}$ olmaktadır. Bu miktar Türkiye'nin 1996 yılında ürettiği toplam elektrik enerjisinin yaklaşık 11000 katına denk düşmektedir. Türkiye'nin bütün yüzeyine bir yılda düşen güneş enerjisi kuramsal biçimde hesaplanmış ve $8.0 \times 10^{10} \text{ TEP}$ bulunmuştur. Bir varsayım olarak bu enerjinin binde birinin %30 verimle toplanması koşuluyla yılda kullanılacak enerji miktarı da $23 \times 10^6 \text{ TEP}$ olarak belirlenmiştir [20].

Güneş termalin kullanımı yaygındır. 1995'de 52000 TEP güneş termal ısınma amaçlı üretilmiştir. Araştırmalar bunun gelecek 15 yıl içerisinde 6 kat artacağını göstermiştir [14].

2.2.2. Hidrolik enerji

Hidroelektrik düzenekler güneş enerjisi tarafından harekete geçirilen hidrolik çevrimin bir kısmındaki enerjiyi açığa çıkarmaktadır. Karalarda yağın yağmur miktarı genellikle buharlaşın miktardan daha fazladır. Bu fazlalık denizlere doğru akışa geçer. Bu akarsu enerjisi su türbinlerini çevirmek suretiyle elektriğe dönüştürülür. Her ne kadar küçük çaplı tesislerde akarsular üzerinde kurulu türbinler kullanılsa da Türkiye gibi enerji açığı fazla ülkelerde öncelikli olan büyük tesislerdir ve bu tesislerde suyun enerjisini artırmak amacıyla derin barajlar yapılarak su göllendirilir.

Dünya çapında düşünüldüğünde sadece %14 civarında olan hidroelektrik potansiyeli ülkemizde bunun çok üstündedir. 1998 itibariyle elektrik kurulu gücümüzün %44'ü su gücüne dayalıdır [21].

Ortalama yağış koşullarında Türkiye'nin brüt hidrolik potansiyeli 433 TWh/yıldır . Bu potansiyelin 216 TWh/yılı teknik olarak 125 TWh/yılı da ekonomik olarak üretilebilir. Ülke ekonomik olarak üretilebilir 125 TWh/yılı elektriği üretmek için toplam 34455 MW 'lık kurulu güçte 510 adet hidrolik santral kurmayı planlamaktadır. Ayrıca bu veriler dışında kalan küçük su

kaynaklarının değerlendirilmesi halinde ekonomiye büyük bir katkı sağlanabilir. Bazı uzmanlar bu potansiyelin 25 TWh civarında olabileceğini belirtmektedirler [20].

Türkiye’de yıllık yağış yaklaşık 643 mm ortalama ile 220 mm ile 2500 mm arasında değişir ve hidrolik güç tesislerinin pek çoğu yıllık yağışı 500 mmden daha fazla alan yerlerdedir [22]. Türkiye’nin elektrik üretiminin ekonomik olarak kullanılabilirlik potansiyeli yılda 125000 GWh olarak tahmin edilmektedir. Nehir bölgesinde Türkiye’nin su ve toprak kaynakları 779452 km²’dir. Türkiye’nin 1997’de toplam hidrolik güç kapasitesi 35309 MW’a ulaşmıştır [23].

Potansiyelinin yaklaşık %95’i barajlardan ve hidroelektrik güç tesislerinden, geri kalanı ise nehirlerden ve hidroelektrik güç tesisleri kanallarından açığa çıkar. Barajların, nehirlerin ve kanalların toplam yerleşim kapasitesi 8820 MW’dır. Barajlardan, nehirlerden ve kanallardan yıllık üretilen elektrik 27969 GWh’dır.

2.2.3. Hidrojen enerjisi

Hidrojen enerjisi tüm birincil ve yenilenebilir enerji kaynaklarından veya değişik hammaddelerden üretilen bir yakıttır [24].

Hidrojen, endüstrinin ısı gereksiniminde, konut ısıtmasında, fırınlarda doğrudan doğruya yakıt olarak kullanılabilir. Kağıt, kimya endüstrisi, süt fabrikaları, konserve fabrikaları, kükürt ve tekstil, şeker fabrikaları gibi su buharına gereksinim duyulan yerlerde su ısıtılarak değil, hidrojenin oksijenle yakılmasından elde edilir ve verim %100’dür.

Hidrojen çok verimli bir enerji taşıyıcısıdır. Uzaklığı 320 km’den fazla olan yerler arasında enerjiyi hidrojen olarak nakletmek, elektrik olarak nakletmekten daha ekonomiktir. Hidrojenin diğer bir avantajı da depolanabilir olmasıdır. Oysa elektrik enerjisi nakledildiği anda kullanılmazsa ziyan olur.

Henüz fazla bir deneyimin olmadığı hidrojen enerjisi şimdilik çok pahalıya gelmekte ve aktif olarak sadece uzay yolculuğunda roket yakıtı olarak kullanılmaktadır

2.2.4. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji; yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş olan ısının oluşturduğu, sıcaklığı 20°C'den fazla olan ve çevresindeki normal yeraltı ve yerüstü sularına oranla daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içerebilen elektrik üretmede, ısıtmada, soğutmada, çeşitli sanayii tesislerinde enerji hammaddesi olarak kullanılabilen sıcak su, buhar ve gazlardır.

Jeotermal kaynaklardan doğrudan doğruya yada başka enerji türlerine dönüştürülerek faydalanılmaktadır. Dünyada ilk jeotermal etkinlikler 1904-1905 yıllarında elektrik üretimine yönelik başlamıştır. Daha sonra elektrik dışı kullanımlar bu etkinliğe eşlik etmiştir.

Jeotermal akışkanı oluşturan sular meteorik kökenli olduklarından yeraltındaki haznelere sürekli beslenmekte ve kaynak yenilenebilmektedir. Bu nedenle pratikte beslenmenin üzerinde kullanım olmadıkça jeotermal kaynakların tükenmesi söz konusu değildir. Ükelere ve kökenlerine göre değişik sınıflandırmalar olmasına rağmen jeotermal enerji sıcaklık içeriğine göre kabaca 3 gruba ayrılır.

- Düşük entalpili sahalar (20-70°C sıcaklık)
- Orta entalpili sahalar (70-150°C sıcaklık)
- Yüksek entalpili sahalar (150°C'den yüksek)[25].

Ülkemiz jeotermal enerji potansiyeli açısından dünyadaki zengin ülkeler arasında yer almaktadır. 100°C ve daha yüksek sıcaklıklarda 600'den fazla sıcak kaynak bulunması Türkiye'nin önemli jeotermal enerji potansiyelini göstermektedir. Bununla beraber mevcut potansiyelimizin ancak yaklaşık olarak %2'sinden yararlanılabilmektedir [26].

Türkiye'de toplam 1000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağı ile jeotermal akışkan çıkan kuyu noktası vardır. Bilinen jeotermal alanlarının %95'i ısıtmaya uygundur. Türkiye'de az sayıda da olsa yüksek entalpili jeotermal alanlar da keşfedilmiştir. Ancak ülkemizde jeotermale dayalı elektrik üretimi düşük seviyede kalmıştır. Halen 20.4 MW brüt kurulu güce sahip Denizli-Kızıldere santrali günümüzde zaman zaman 15 MW'a çıkmasına rağmen net ortalama 12 MW'a elektrik üretmektedir [25].

Türkiye'nin jeotermal kaynak potansiyelinin 31500 MW dolaylarında olduğu rapor edilmiştir [27].

1962'den beri alınan verilerde yüksek entalpili bölgelerde elektrik gücü üretmek için jeotermal enerji kullanımının yaklaşık 4500 MW olduğu bulunmuştur [28].

2.2.5. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi ilk kez M.Ö. 5000'li yıllarda Nil nehrinde kayıkları hareket ettirmek için kullanılmıştır. Aynı tarihte Çin'de basit yel değirmenlerinin su pompalaması için kullanıldığı bilinmektedir. İlerleyen tarihlerde rüzgar türbinleri uygulamaları artmış, fakat benzin ve dizel motorların yaygınlaşması ve elektrik üretimindeki gelişmeler nedeniyle rüzgar enerjisi geri plana itilmiştir. Ekonomik açıdan ise fosil yakıtlarla rekabet edebilecek durumdadır.

Rüzgar enerjisinin en büyük sakıncası, değişken özellikte bir enerji şekli olmasıdır. Bu nedenle zamana bağlı olarak elde edilen yararlı güç her an farklılıklar gösterebilmektedir. Bu sakıncayı ortadan kaldırmak için bugün rüzgar enerjisinden yararlanarak çalışan tesisler yardımıyla elde edilen elektriğin depolanması yoluna gidilmektedir.

Rüzgar enerjisi tükenmeyen, yakıt gereksinimi olmayan, çevresel etkileri az olan emniyetli bir enerji kaynağıdır. Rüzgar enerjisinin pek çok avantajının yanı sıra rüzgar enerjisi kullanım amacıyla rüzgar türbini ve rüzgar tarlaları kurulması sırasında görsel ve estetik olarak kişileri ve çevreyi olumsuz etkilemesi, gürültü oluşturması, kuş ölümlerine neden olması, haberleşmede parazitler meydana getirmesi gibi olumsuz yanları da vardır [20].

Dünyada 1990 yılında 2160 MW olan rüzgar enerjisi kapasitesi 1998 yılı sonu itibarıyla 9839 MW düzeyine ulaşmıştır. Temmuz 1999 tarihinde ise toplam kurulu güç 11285 MW değeri civarındadır. Dünyadaki kurulu gücün %64.2 kadarı Avrupa, %21.9 kadarı ise Kuzey Amerika'dadır [29].

Beurskens'a göre rüzgar enerjisi üretiminde ilk dört sırada ABD, Almanya, Hindistan ve Danimarka yer almaktadır [30]. Rüzgar türbinleri Türkiye ile iklim ve coğrafi koşullar açısından benzerlik gösteren İspanya, Fransa ve Yunanistan gibi Akdeniz ülkelerinde de kurulmuştur.

Marmara, Güneydoğu Anadolu ve Ege bölgeleri bu bölgelerde rüzgar hızı 3m/s'yi aştığı için rüzgar gücü üretimi için oldukça uygundur. Marmara ve Ege bölgelerinde bulunan eski rüzgar değirmenleri bu bölgelerin rüzgar enerjisi potansiyelinin iyi bir göstergesidir [31].

Türkiye'nin büyüyen rüzgar enerjisi potansiyeli 400 milyar kWh den daha fazladır, bunun 124 kWh'i teknik olarak uygun potansiyeldir ve bazı özel yerleşimler için net ekonomik potansiyeli 14 milyar kWh'a ulaşır [32].

2.2.6. Biyokütle enerjisi

Dünya enerji tüketiminin sadece %14'lik bir kısmının biyokütleden sağlandığı, ancak bu oranın gelişmekte olan ülkelerde %43'lere ulaştığı bilinmektedir. Bu yüzyılın ortalarında dünya nüfusunun %90'ının gelişmekte olan ülkelerde yaşayacağı varsayılırsa, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde biyokütle enerjisi büyük bir olasılıkla önemli bir enerji kaynağı olacaktır[33,34]. Biyokütle yakıtlarının atmosferde sera etkisinin az olmasından dolayı birçok sanayileşmiş ülke biyokütle kaynaklı enerji üretimini artırıcı planlar yapmaktadır [35,36]

1990 yılında dünyanın birincil enerji gereksiniminin %12'si bu enerjiden karşılanmıştır. Tek tek ülkelere bakıldığında bu oran daha da büyümektedir. Örneğin Nepal enerji gereksiniminin %95'ini, Kenya %75'ini, Hindistan %50'sini, Çin %33'ünü, Brezilya %25'ini, Mısır ve Fas %20'sini biyokütleden karşılamaktadır [19].

3. BİYOKÜTLE

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. Biyokütle 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan artıkları, besin endüstrisi atıkları ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak da tanımlanmaktadır [10].

Biyokütle kaynağı; kimyasal bağlarda depolanan güneş ışığı enerjisindeki organik maddeler olarak düşünülebilir. Karbon, hidrojen, ve oksijen molekülleri arasındaki bağlar solunum, yanma yada bozunmayla kırıldığı zaman depolanan enerji açığa çıkar [37].

Yenilenebilir enerjiler gelecekte dünya enerji dengesi üzerinde çok önemli bir rol oynayacaktır. Biyokütle sabit karbonlu olan tek yenilenebilir enerji kaynağıdır. Son yıllarda yenilenebilir enerji kaynağı olarak büyük dikkat çekmektedir [38]. Ayrıca kısmen fosil yakıtların yerine geçebilen yanabilen gaz, sıvı ve katı ürünler verir. Bunun da ötesinde biyokütle kaynağı olan atıklar; enerji, kimyasal ürün ve aktif kömür üretmek için hammadde olarak kullanılmaktadır [39-41].

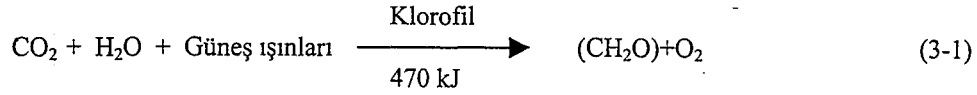
Marland ve çalışma arkadaşları (1997) şimdiki dönüşüm etkinlikleri ile biyokütlerdeki 1 kg karbonun fosil yakıttaki 0.6 kg karbonun yerini alabileceğini belirtmişlerdir [42].

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütlenin toplam enerji eşdeğeri 65376 MTEP olup bu değer 1997 dünya enerji tüketiminin yaklaşık 8 katına eşittir. Günümüzde ise ancak %7'si kullanılabilir [43, 36]. Bugün ABD'de tüketilen tüm enerjinin yaklaşık %4'ü ve yine ABD'de kullanılan yenilenebilir enerjinin %45'i biyokütle enerjisinin çeşitli şekillerinden oluşmaktadır. [44].

Dünya enerji tüketiminin %14'ü biyokütleden sağlanmakta olup, bu oran gelişmekte olan ülkelerde % 90'a kadar çıkabilmektedir. Gelişmiş ülkeler içerisinde ilk iki sırayı %16-18 ile İsveç ve Finlandiya almaktadır [36].

3.1. Biyokütle Oluşumu ve Fotosentez

Bitkilerin esas bileşeni olan karbonhidratlar (CH₂O), aşağıdaki tepkimeye göre güneş enerjisini kullanarak fotosentez ile oluşurlar.



Karbonhidratlar, bitkide diğer reaksiyonların tümü için hammadde ve enerji kaynağı olarak kullanılırlar. Böylece insanoglu için yiyecek, yakıt sağlanır. Buna rağmen bu fotosentez 3000 milyar GJ/yıllık enerji içerikli karada ve sudaki biyokütle için güneş enerjisinin sadece % 1 gibi küçük bir kısmını kullanır [45].

Biyokütleden türeyen enerji bizim şimdiki ve gelecekteki enerji gereksinmemiz için büyük rol oynayacaktır.

3.2. Biyokütle Potansiyeli

Biyokütle, dünya çapında büyük rezervleri olan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır [46].

Toplam enerji kullanımının 8762 MTEP olduğu 1990'ların ortasında biyokütlesel kaynaklar, bunun 1249 MTEP'ini oluşturmaktaydı. Dünya enerji konseyi, Shell, IIPC gibi çeşitli organizasyonlardan verilen verilere göre biyokütle kullanımının bu yüzyılın sonunda 2-4 kat artacağı beklenmekte olup, bu noktada biyokütle ana enerji kaynağı olacaktır [47]. Çizelge 3.1'de dünya biyokütle potansiyeli yüzdeleri verilmiştir. Buna göre en fazla yüzdeyi okyanuslar kapsamaktaysa da bunlardan faydalanma kısıtlıdır, en fazla kullanılanlar ise orman biyokütlesidir.

Biyokütlenin bir şekli olan odun, Afrika'da kullanılan tüm enerjinin 1/3'ünü, Etyopya ve Nepal'de ise neredeyse tümünü karşılar. Hindistan, enerji gereksiniminin yarısını, Çin ise yaklaşık 1/3'ünü biyokütleden sağlar. Güney Amerika'da biyokütle Brezilya'nın enerji gereksiniminin 1/3'ünü karşılamak için kullanılır. Ortadoğuda Mısır'ın enerjisinin 1/5'i biyokütleden sağlanır. 1980'lerde daha az gelişmiş ülkelerde biyokütle toplam enerjinin %43'ünü karşılar

Çizelge 3.1. Dünya biyokütle potansiyeli(% olarak) [10]

(karasal alan 510 milyon km²-Biyokütle üretimi 2880 EJ)

Alan(%)	Biyokütle	Üretimi(%)
Ormanlar	11	44
Koruluklar	5	1
Otlak-çayır	5	9
Tarıma uygun alanlar	3	5
Çöl	5	0
Göl ve nehirler	1	3
Okyanuslar	70	38

gelişmiş ülkelerdeki toplam enerji kullanımının %1'ini ya da daha azını karşılamaktaydı.

Ülkemizde biyokütle enerjisinin birincil enerji kaynakları içerisinde tüketimi VII. 5 yıllık kalkınma planında da belirtildiği gibi 1989'da %15.2; 1994'de %12.4 oranında olmuştur. 2000'li yıllarda ise bu değerin %8.5 olması beklenmektedir. 1996 verilerine göre yerli enerji üretiminin %20.5'i odundan, %0.2'si güneş enerjisinden ve %5.7'si hayvan ve bitki atıklarından karşılanmıştır [10].

Evde tüketilen enerji, toplam enerji tüketiminin %37'sidir. Bunun da %52'si biyokütle esaslı yakıtlardır [48].

3.3. Biyokütlenin Fiziksel Özellikleri

Biyokütlenin fiziksel özellikleri bir üründen diğerine farklılık göstermektedir. Biyokütle yakıtları atmosferdeki CO₂ derişimini etkilemeyen, temiz yanabilen maddeler olup, kükürt, azot derişimleri düşüktür ve H/C oranları genellikle yüksektir [49]. Karbon, hidrojen ve oksijen oranları sırasıyla %41.78-%47.80, %4.63-6.40, %40.77-45.46 arasında değişmektedir. Biyokütlerde kükürt oranının düşük olması bir avantaj oluşturmaktadır. Bunun yanında kül oranı (%1.61-16.24) ve ısı değeri (3944-4398 kcal/kg) bakımından biyokütlenin özellikle linyit kömürlerine (%18.59-55.51 ve 1315-3466 kcal/kg) göre belirgin bir üstünlüğü vardır. Biyokütle linyite göre daha iyi kalorifik yakıt özelliğinin

yanında (Çizelge 3.2.) önemli sayılabilecek düzeyde düşük kükürt ve kül içeriğine sahiptir [50-53].

3.4. Biyokütlenin Yararları

Her yıl bitkiler yıllık enerji tüketiminin 10 katını depolarlar. Enerjinin bu büyük miktarı sadece ülkenin enerji kaynaklarına katkıda bulunmaz, aynı zamanda organik kimya endüstrisi için geniş aralıkta besleme sağlar, böylece yenilenebilir olmayan petrol ürünlerinin tüketimini azaltır. Bunun da ötesinde çevre dostu olup, ekolojik denge sağlar.

Biyokütle enerjisi özellikle CO₂ açısından fosil yakıtlardan daha az hava kirleticileri üretir [54, 55]. Biyokütle enerjisi aynı zamanda binlerce iş olanağı yaratır ve kırsal kesimi yeniden canlandırır [56].

Biyokütlenin çeşitleri arasında odunsu biyokütleler enerji kaynağı olarak geleneksel biçimde kullanılırlar [57, 58].

Biyokütle petrol ve kömür ile kıyaslandığında daha az kükürt komponenti içerir. Biyokütle yanmasından kaynaklanan kontrol altına alınmamış SO_x derişimi petrol yada kömürün yanmasında kaynaklanan kontrol altına alınmamış SO_x'e oranla oldukça azdır [59].

Ayrıca taşınabilir ve depolanabilir olmasıyla birlikte her ülkede bol bulunabilmesi de önemli avantajları arasındadır.

Çizelge 3.2. Bazı maddelerin kalorifik değerleri [60].

Madde	Kalorifik değer(kcal/kg)
Buğday sapı	4722
Odun	5000
Antrasit kömür	7156
Linyit kömürü	3889
Petrol	10506

3.5. Biyokütle Bileşenleri

Biyokütle; hemiselüloz, selüloz, lignin ve farklı mekanizmalar ile farklı hızlarda kolayca piroliz olabilen yada indirgenen az miktarda diğer organik maddeleri içerir. Lignin; daha dar sıcaklık aralığında hızlıca indirgenebilir ve selüloz, hemiselüloza göre daha yüksek sıcaklıklarda ayrışır, bu da ligninin piroliz sırasındaki ısıl kararlılığını gösterir. Bu bileşenlerin bozunma hızı reaktör sıcaklığına, ısıtma hızına ve basıncına bağlıdır. Gaz, buhar ürünlerinin ikincil reaksiyon derecesi ise zaman-sıcaklığa bağlıdır [61].

Biyokütlenin kimyasal bileşimi türleri arasında değişir, fakat biyokütlenin %25'ini lignin, %75'ini karbonhidratlar yada şekerler oluşturur (Çizelge 3.3.). Gerçekte bu ikisinin dışında bazılarında da %5 gibi küçük bir yüzdede özütlenebilenler olarak isimlendirilen küçük moleküllü bileşenler bulunur.

Önemli iki karbonhidrat selüloz ve hemiselülozdur. Lignin fraksiyonu şeker olmayan moleküllerin birbirlerine bağlanmasıyla oluşur.

Doğa uzun selüloz polimerlerini, bitkiye gücünü veren lifleri yapmak için kullanır. Lignin ise selüloz liflerini birarada tutan bir tutkal gibi davranır [44].

Farklı biyokütle yakıtları değişik miktarlarda mineral madde içerirler. Örneğin odun ve hindistan cevizi kabuğu <%1, saman ve kabuklar %25'in üzerinde mineral madde içerirler. Genel olarak biyokütle minerallerinin ana elementel bileşenleri Si, Ca, K, Na, Mg ve eser miktarlarda S, P, Fe, Mn, Al'dir, bu bileşenler oksitler, silikatlar, karbonatlar, sülfürler, klorürler ve fosfatlar halinde bulunurlar [62].

3.6. Biyokütle ve Sera Etkisi

Büyük oranda CO₂ gazının oluşturduğu sera gazlarının atmosferdeki artan derişimleri dünya yüzeyinden yansıyan ısıyı tutarak dünya yüzey sıcaklığını arttırmaktadır. Bu çevresel problem sera etkisi yada küresel ısınma olarak adlandırılır. Bu ise enerji kullanımıyla ilgili en önemli çevresel sorundur.

Şekil 3.1'de bu global iklim değişikliği problemi şematik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Bazı biyokütle bileşenleri [63].

Örnek	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin	Kül
Fındık kabuğu	29.9	25.9	42.5	1.3
Fındık tohumu	15.7	29.6	53.0	1.4
Yumuşak odun	24.4	45.8	28.0	1.7
Sert odun	31.3	45.2	21.7	2.7
Atık madde	29.2	50.6	24.7	4.5
Çay atığı	19.9	30.2	40.0	3.4
Ağaç kabuğu	29.8	24.8	43.8	1.6
Buğday sapı	39.1	28.8	18.6	13.5
Mısır koçanı	32.0	52.0	15.0	1.0
Kurutulmuş mısır	30.7	51.2	14.4	3.7
Tütün sapı	28.2	42.4	27.0	2.4
Tütün lifi	34.4	36.3	12.1	17.2
Zeytin kabuğu	23.6	24.0	48.4	4.0
Ladin ağacı	21.2	50.8	27.5	0.5
Kayın ağacı	31.8	45.8	21.9	0.4

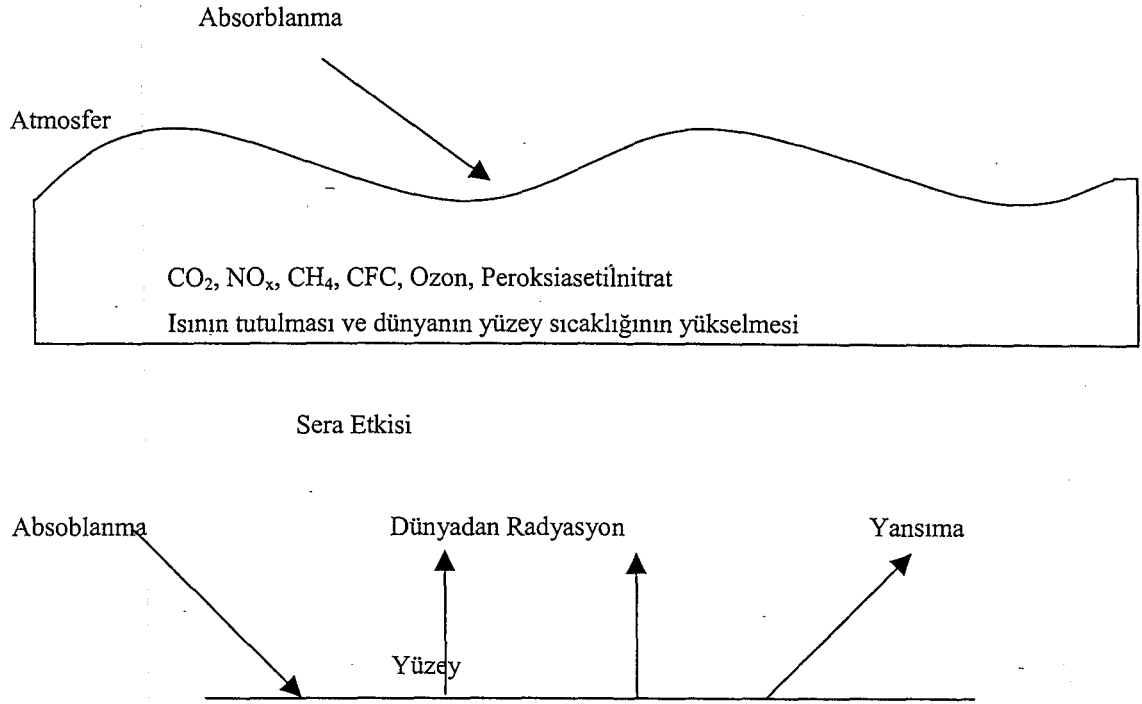
Küresel ısınma CO₂ dağılımıyla ilgili olarak artmaktadır. Son zamanlarda CO₂'in sera etkisinden %50 sorumlu olduğu düşünülmektedir. Dünyada 20 milyar metrik ton CO₂'in her yıl atmosfere yayıldığı tahmin edilmektedir [64].

Dünya yüzeyinin sıcaklığı geçen yüzyılda yaklaşık 0.6°C artmış ve bunun sonucunda da deniz seviyesi 20 cm yükselmiştir [65].

Pekçok bilim adamı dünya sıcaklığının bu şekilde artmaya devam etmesi halinde sıcaklığın bu yüzyılda 2°C ve buna bağlı olarak deniz seviyesinin de 21. yüzyılın sonundan önce 30-60 cm arasında yükseleceğini tahmin etmektedirler.

Bilim adamları bu değişikliklere sera gaz yayınımları, güneş aktivitesi ve aerosol derişimlerinin neden olduğunu söylemektedirler. Bunlardan sadece sera gazları ve aerosol derişimleri insanoğlu tarafından kontrol edilebilir.

CO₂'den başka endüstriyel ve evsel aktiviteler sonucu üretilen çeşitli gazlar, CH₄, CFC'lar, N₂O, ozon, peroksiasetilnitrat sera etkisinin oluşmasına neden olurlar (Çizelge 3.4.). Radyoaktif gazların da önemli miktarlarının kömürün yanması sonucunda yayıldığı rapor edilmiştir [66].



Şekil 3.1. Sera etkisinin şematik sunumu [5].

Çizelge 3.4. Ana gaz kirlenmeleri ve etkileri [67].

Gaz kirlenmesi	Sera etkisi	Stratosferik ozon tahribatı	Asit yağmuru	Sis
Karbonmonoksit(CO)				
Karbondioksit(CO ₂)	+	+/-		
Metan(CH ₄)	+	+/-		
Azotmonoksit(NO) ve azot dioksit(NO ₂)		+/-	+	+
(N ₂ O)	+	+/-		
Kükürtdioksit(SO ₂)	-	+		
Kloroflorokarbon(CFC)	+	+		
Ozon(O ₃)	+			+

3.7. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları; odun ve odun atıkları, tarımsal ürünler ve onların atık yan ürünlerini, hayvansal atıkları, evsel ve endüstriyel atıkları ile su bitkileri ve algleri içerirler.

Aslında fosil yakıtlar da milyonlarca yıl önce büyüyen bitki kalıntılarının fosilleşmesinden oluştuğu için biyokütle terimi olarak geçebilir [56].

Biyokütle atıkları hem ekonomik, hem de ekolojik açıdan enerji beslemeleri için oldukça uygundur. Sıvı yakıt yada elektrik üretmek için uygulaması olan en ucuz hammaddedir.

Enerji üretimi için özel yetiştirilen ağaçlar ve bitkilerin de gelecek birkaç yıl içerisinde önemli bir yer kazanacağı umulmaktadır.

3.7.1. Orman ve odun biyokütlesi

Ormanlar, dünya biyokütle potansiyelinin yaklaşık %70'ini oluştururlar. Bu nedenle ağaç ve türevleri biyoyakıt endüstrisinde önemli bir potansiyeldir. Günümüzde ABD enerji gereksiniminin %3.7'sini ağaçtan karşılamaktadır [68].

ABD'de elde edilen odunun yaklaşık 1/3'ü enerji alanında kullanılmaktadır. Orman atıklarının bir kısmı sıvı ve gaz yakıt, bir kısmı elektrik üretiminde hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir [69].

Günümüzde biyokütle kaynağı olarak yetiştirilen ormanlar, kısa sürede büyümesi ve yenilenebilir olması nedeniyle tercih edilmektedir [70]. Bunlardan yaygın olarak yetiştirilenleri, Eucalyptus (sıtma ağacı) ve kızıl kavak ağaçlarıdır. Bu ağaçlar 2-5 yıl arasında 3-6m yüksekliğe ulaşmakta ve daha sonra kesilerek yakıt olarak kullanılmaktadırlar [71, 72].

Toplam enerjiyle karşılaştırıldığında orman biyokütlesi tüketimi son on yıl içerisinde %22'den 14'e azalmıştır, çünkü LPG tüketimi sürekli artmaktadır. LPG pahalı değildir temiz bir yakıt olmasına ek olarak taşınması ve yakılması kolaydır. Türkiye'nin orman potansiyeli yaklaşık 28 milyon m³'lük yıllık artışla 935 milyon m³ dolaylarındadır. Ormanların yıllık büyüme hızı ortalama %3'tür. Bu potansiyelin yaklaşık %90'ı yüksek verimli ormanlar ve odunsu alanlar, diğerleri

ise düşük verimli ormanlar ve odunsu alanlardır (Çizelge 3.5). Türkiye'deki toplam orman alanları, ülke topraklarının %26'sını kaplamaktadır [56].

Çizelge 3.5. Türkiye'nin orman potansiyeli[56].

Orman potansiyeli	Kaynaklar(binm ³)	Yıllık büyüme(binm ³)
Yüksek verimlilik(toplam)	847032	26605
Orman	88300	4813
Diğer odunsular	758732	20792
Düşük verimlilik(tpolam)	88479	2459
Orman	34129	1115
Diğer odunsular	54350	1344
Toplam	935511	28064

Ormanlar orman köylülerinin büyük ölçüde kullandığı yakacak odun gereksinimini karşılamak için yetersizdir. Türkiye'de bunların kullanılabilirlikleri tehdit altındadır. Böylece önlemler sadece koruma bazında değil, yakıt briketleri ve alternatif enerji ormanları gibi alternatif enerji kaynakları da düşünülmelidir. Enerji ormanları; büyüyen orman ürünleri, hasat kalıntılarını, bütün ağaçları içerir [48] ve 5 milyon hektar verimli orman alanları Türkiye'de enerji ormanları olarak kullanılmaktadır [56].

Biyokütle kaynağı odunun bileşiminde yaklaşık %50 selüloz, %20 hemiselüloz ve %30 lignin bulunmaktadır [73, 74]. Yapıları hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşmuş, odun ve odunsu bitkilere "lignoselülozik bileşikler" denir. Bunların bileşimlerinde ise %50 karbon, %40 oksijen, ve % 5 dolaylarında hidrojen bulunmaktadır [75].

Türkiyede yakacak odun kırsal kesimin ve kentte yaşayan fakir insanlar için birincil yakıt olduğu için geleneksel bir özelliği vardır [76]. Odun Türkiye'de 6.5 milyon evde ana ısıtma yakıtıdır.

3.7.2. Tarımsal atıklar

Biyoyakıt üretimi için diğer bir potansiyel hammadde kaynağı da tarımsal atıklardır. Bu atıklar ucuz hammadde kaynağı kabul edilebilirler. Bu tür atıkların

sürekli depolanması durumunda depolanma maliyeti yüksek olacağından hemen kullanılmaları gerekmektedir.

Yaygın olarak bilinen tarımsal atıklar; buğday samanı, mısır sapları, soya fasülyesi tarla atıkları, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları ve pamuk saplarıdır [71].

Tarımsal atıklardan saman da enerji için uygun potansiyel oluşturmaktadır. Palz ve Chartier 1980 yılında yaptıkları ve 9 Avrupa ülkesini kapsayan araştırmada, bu ülkelerde oluşan saman miktarının %25'inin enerji için kullanıldığını göstermişlerdir. Şeker pancarı da Avrupa'nın en önemli bitkilerinden biridir. Almanya'da 420000 ha, Fransa'da 530000 ha, İtalya'da 210000 ha alanda yetiştirilmektedir. Pancar verimleri ise 34t/ha ile 48t/ha arasında değişmektedir. Şeker pancarı atıkları ise pancar üretimiyle artmaktadır [73].

Kıraç arazilerde yetişen bazı bitkiler de sıvı yakıt üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Hızla büyüyen ve selülozik yapıya sahip olan kenaf, kağıt; sorghum ise etil alkol üretiminde kullanılmaktadır [77]. Yabani ot olarak yetişen besin ve endüstriyel açıdan değerlendirilmeyen *Euphorbia* bitkisi ise hidrokarbonca zengin, lateks yapısında triterpenlerden oluşmaktadır. *Euphorbia*'dan elde edilen sıvı hidrokarbonlar benzin ve benzer yakıtlara dönüştürülmektedir [78, 79].

Ülkemizde tarımsal ürünlerin atıkları önemli bir biyokütle potansiyelidir. Türkiye'de 1997 yılı itibariyle buğdayın 9.4 milyon hektar alanda üretimi yapılmakta ve yılda 18 milyon ton buğday elde edilmektedir. Arpada bu değer 7.5 milyon ton olmaktadır. Yulaf, çavdar, pirinç ve kuş yeminde ise sırasıyla 250000, 240000, 150000 ve 275 ton ürün sağlanmaktadır

Türkiye için hububat bitkilerinin katı atık miktarları ise sap-dane oranları dikkate alındığında toplam 39.21-52.28 milyon ton olmaktadır. Mısır bitkisi 515 bin hektar alana ekilmekte ve yılda 1.9 milyon ton ürün elde edilmektedir. Atık miktarı ise 3.8-4.75 milyon ton kadardır. Şeker pancarı ve patatesin yıllık üretim miktarları 11.171 ve 4.75 milyon tondur. Elde edilebilecek atık miktarları ise, şeker pancarında 1.34-1.45 milyon ton ve patatesten 522-617 bin ton olmaktadır (Çizelge 3.6)

Çizelge 3.6. Türkiye'nin önemli tarımsal ürünleri tahmini kalıntı miktarları [80].

Ürün	Ekilmiş Alan(1000 ha)	Üretim (1000 ton)	Ürün(kg/ha)	Tahmini kalıntı miktarları (1000 ton)
Tahıl				
Buğday	9400	18000	1915	27000-36000
Arpa	3525	7500	2128	11250-15000
Yulaf	148	250	1689	375-500
Çavdar	146	240	1644	360-480
Pirinç	50	150	3000	225-300
Yağlı Tohumlar				
Mısır	515	1900	3689	3800-4750
Aspir	585	900	1538	2700-3150
Keten	741.407	837	1129	2511-2929.5
Diğerleri				
Patates	200	4750	23750	522.5-617.5
Şeker Pancarı	312	11171	35774	1340.5-1452.2

Ağaç ve peyzaj bakımı atıklarını oluşturan biyokütle; bozulan bağlardan, ağaç korularından, eski ağaçlardan, zeytin, elma, armut ağaçlarından ve üzüm bahçelerindeki asmaların budanmasından elde edilir. Bağcılıkta ülkemizde 545000 hektar alanda üretim yapılmaktadır. Üzüm budaması ve asmalarda 0.8175 milyon ton kuru atık tahmin edilmektedir. Bu atıkların pek çoğu kırsal alanlarda evlerin enerji gereksinimini karşılamak amacıyla kullanılır [80].

3.7.3. Hayvansal atıklar

Hayvan atıklarının enerji amaçlı kullanımında en uygun yöntem atıktan biyogaz üretimidir. Ancak kullanımı sınırlıdır ve genellikle tarımda gübre olarak kullanılır [56].

Hayvansal atıklar Türkiye'de yakıt olarak da kullanılırlar. Yıllık hayvansal atık miktarı 11.05 milyon tondur. Enerji cinsinden biyogaz olarak enerji sağlanabilseydi; 1 ton hayvansal atıktan 200 m³ biyogaz sağlanmış olacaktı (1 m³ biyogazın alt ısıl değeri 22.7 MJ) [80, 81].

3.7.4. Evsel ve kentsel atıklar

Son yıllarda katı atıkların ısı değerini belirlemeye yönelik çalışmalar sonucu evsel katı atıkların alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceği ortaya çıkmıştır. Konuyla ilgili literatür bilgilerine bakıldığında %20-50 oranında nem, %20-40 oranında kül içeren evsel katı atık için enerji içeriği 2500-2800 kcal/kg olarak verilmektedir. Ayrıca atık türüne bağlı olarak örneğin kağıt için ısı değeri 4300 kcal/kg, plastik, tahta ve organik maddeler için sırasıyla 10000, 4400 ve 1100 kcal/kg'dır [82]. Belirtilen değerler esas alınarak %35 kağıt, %10 plastik, %10 oranında organik madde içeriğine sahip atık bileşiminin ısı değeri yaklaşık 2500 kcal/kg olarak hesaplanabilir. Evsel ve endüstriyel katı atıkların ısı değerinden yararlanılarak bir yandan atık giderilmesini, öte yandan enerji kazanımını sağlayan uygulamalar arasında yakma, piroliz, arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesi yada depolama alanlarında oluşan gazın geri kazanılarak kullanılması gibi örnekler sayılabilir. Bu işlemlerden elde edilecek enerji miktarında atığın bileşimi çok önemli olmaktadır. Bu noktada ülkemizde katı atıkların yakılması yoluyla enerji elde edilebileceği yönünde bazı çalışmalar yapılmaktadır [83].

Kentlerde oluşan katı atıkların organik bölümü azımsanmayacak düzeydedir. Bu nedenle kentsel katı atıkların çürütülüp biyogaz eldesi ve bu gazdan ısıtma, elektrik üretimi gibi amaçlarla yararlanılması önemli bir konudur. Biyogaz üretim potansiyeli olan atık maddeler (Çizelge 3.7.) hayvan dışkıları, yüksek organik kirlilik içeren endüstriyel atıklar (örneğin maya veya şeker fabrikası atıkları), atık su arıtma tesislerinin biyolojik arıtma süreci sonunda elde edilen çamurlar, katı atıkların organik özellik taşıyan bileşenleri v.b. şeklinde sıralanabilir [84, 85].

Yine kentler için yok edilmesi büyük sorun olan çöplerden enerji kaynağı olarak yararlanılması olasıdır. Bu amaçla özellikle gelişmiş ülkelerde ve Avrupa Birliğine üye ülkelerde çöpten elektrik enerjisi üreten termik santraller kurulmuştur. Türkiye'de bu konuda Ankara'da 40 MW, İstanbul'da 125 MW, ve İzmir'de 30 MW'lık çöp santrallerinin kurulması VII. 5 yıllık kalkınma planlarında istenmiştir. Ayrıca 45 MW güçte ve net enerji üretimi 302 milyon

Çizelge 3.7. Biyogaz elde etmek amacıyla kullanılabilir maddeler [83].

Ürün atıklar	Şeker kamışı, mısır, saman, yabani otlar, bozulmuş hayvan yemi gibi maddeler
Hayvansal kaynaklı atıklar	Koyun dışkıları, kümes pisiği, keçi dışkısı, mezbaha atıkları, balık ve yün endüstrisi atıkları
İnsan kaynaklı atıklar	Dışkılar, üre ve çöp
Tarıma dayalı endüstrilerin yan ürünleri veya atıkları	Keten veya pamuk tohumu posası, üzüm ve patlıcan posası, tütün atıkları, meyve ve sebze işleminden gelen atıklar, şeker, çay, pamuk gibi tekstil endüstrisinden gelen atıklar
Orman çöpleri	İnce dallar, yapraklar, ağaç kabukları
Sudaki yaşamın atıkları	Deniz yosunu, su sümbülü

kWh/yıl olacak Adana çöp santralının sözleşmesi imzalanmıştır. Yine Ankara Mamak, Mersin, Bursa ve Tarsus'da çöp santralleri ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Türkiye'de 2027 belediyece günde toplanan çöp miktarı ortalama 57432 tondur. Bunun yıllık toplamı 21 milyon ton olmaktadır.

Çöpler (ortalama alt ısıl değeri 3585 kcal/kg varsayımıyla) 7150 MTEP enerji eşdeğeri bir potansiyel göstermektedir. Bitkisel, hayvansal atık ve çöp toplamında Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli incelenen kaynaklar bazında toplam 28.588-32.796 MTEP olmaktadır. Tüm ürünler dikkate alındığında ise tahmini biyokütle potansiyeli 135 MTEP'dir. Bunun 65 MTEP'i teknik ve ekonomik olarak değerlendirilmesi mümkün görülmektedir [10,11].

3.7.5. Enerji bitkileri

Enerji üretimi için pek çok bitki önerilmiştir. Bunların içerisinde yaklaşık 900 türü bulunan *Euphorbia*, petrol üretimi için hidrokarbonca zengin lateks içermektedir. Optimum koşullarda bu bitkiden her yıl 0.404 dönümde 10 varil petrole eşdeğer hammadde üretilebilir [86].

Capaifera langdarfi, *Simonfria chinensis*, *Parthenum argentatum* da dizel motorlarında kullanılabilir petrol üretimi için uygun bitkilerdir. Birçok bitki türünün de enerji üretimine uygunluğu araştırılmaktadır [87, 88].

3.7.6. Su bitkileri

Suda yetişen bitkilerin başlıca 4 türü enerji kaynağı olarak düşünülebilir. Tek hücreli yosunlar, çok hücreli yosunlar, su yüzünde yüzen bitkiler ve su yüzüne çıkan bitkiler. Çok hücreli yosunların kütleleri %90 oranında hidrokarbon içerirler. Algler yüksek büyüme hızına sahiptirler ve anaerobik bozunma ile değerli yan ürünlere ve metana dönüşebilen önemli miktarlarda karbonhidrat üretirler.

Su bitkilerinden enerji kaynağı olarak yararlanmak üzere genellikle tek ve çok hücreli su yosunları kullanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarından olan *Chlorella* ve *Scenedesmos*, fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilebilirler. Bunun yanında tek hücreli su yosunlarının fazla su içeriği bunların enerji üretiminde kullanılmasını zorlaştırmaktadır [77].

Çok hücreli su yosunlarının yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi üzerinde değişik çalışmalar yapılmaktadır. En önemli çok hücreli su yosunları *Mazrocystis pyrifera*, *Rhodophyta* (kırmızı su yosunu) ve *Sargassum* olup, bunlardan sentetik yakıt ve kimyasal maddelerin üretiminde faydalanılmaktadır [89].

3.8. *Euphorbia rigida*'nın Biyokütle Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması

Biyoyakıt için iyi bir potansiyel kaynak olan *Euphorbia*, dünyanın ılıman iklimli ve tropikal bölgelerinde yayılan lateksli otlar familyasına dahil, küçük ağaççık topluluklarıdır. Pekçok türü kalın ve kuru yerlere alışık bitkilerdir. Görünüşte kaktüse benzerler fakat sütlü lateksinden dolayı bunlardan farklıdır. Özellikle tropik bölgelerde yaklaşık 300 türü rapor edilmiştir. Diğer akrabaları *Asclepiadaceae* ve *Convolvulaceae*'dir [90].

Dünyada lateks (süt benzeri özsu) üretebilen 2000'den fazla bitki türü olduğu bilinmektedir. Bunlardan 900 tanesi bir veya çok yıllık büyüyen *Euphorbia* olup, bazıları yenilenebilir enerji kaynağı olarak halen dünyada yaygın olarak incelenmektedir. Türkiye'de de 80 kadar *Euphorbia* türünün bulunduğu bilinmektedir.

Euphorbia'nın farklı türleri besin ve endüstri bitkilerinin yetiştirilmesine elverişli olmayan verimsiz, çölümsü, kıraç yada yarı kıraç arazilerde yetişmektedir. En çok görüldüğü yerler Kuzey Afrika, Batı Amerika, İtalya, Yunanistan, Kıbrıs, Türkiye ve Japonya'dır [91].

Euphorbia hidrokarbonca zengin lateks içerdiğinden sıvı yakıt üretimi için uygun bir potansiyel oluşturmaktadır. *Euphorbia*'dan özütlenen sıvı hidrokarbonlar benzin ve benzer yakıtlara dönüştürülebildiği gibi belirli kimyasal işlemlerden sonra da petrokimya ve ilaç endüstrisinde kullanılabilir [78, 92].

Euphorbia türlerinin herbirinin lateks bileşenlerinde yapılan analizler lateks ağırlığının yaklaşık %25-30'unu oluşturan düşük molekül ağırlığa sahip kısmının önemli derecede enerji içerdiğini göstermiştir. Bunların %95'den fazlasını steroidal triterpenoidler oluşturmakta olup, ısıl değerleri 9800 kcal/kg'dır. Lateks taşıyan bitkilerin içinde bulunan gliseritler ve steroidal triterpenoidler, kuru temelde tüm bitki ağırlığının %15'ine kadar ulaşabilmektedir [93].

Euphorbia türlerinin sütü tahriş edici ve kuvvetli bir müshil etkiye sahiptir. Tohumlarında bulunan yağ da müshil özelliindedir. Bu nedenle eskiden bu bitkilerin sütü veya yağı müshil olarak kullanılırdı. Çok tahriş edici olduklarından halen dahilen kullanılışı terkedilmiştir. Haricen sütü sigillere karşı kullanılmaktadır [94].

Tohumlarında kuruyucu bir yağ, sütünde reçine, euphorbon, kauçuk, zank, nişasta, tanen, fermentler ve anorganik tuzlar bulunmaktadır [95].

Euphorbia türlerinin toksik yapıları diterpene bağlı olarak kompleks esterler olarak bilinir [96].

Kauçuk, sabit yağ yada karbonhidrat içeriklerinden dolayı *Euphorbia* ailesinin pekçok türü büyük ekonomik öneme sahiptir. Buna ek olarak bu aile geniş kimyasal içeriğe sahiptir. Toksik özelliklerinden sorumlu ana bileşenleri lektinler ve diterpen esterlerdir.

Lektinler karbonhidratlara bağlı proteinlerdir. Bunların bazıları ribozomalın protein sentezini engellemesi sonucu insan ve hayvanlar için oldukça toksindirler.

Rahatsız edici diterpen esterlerinde ise zehir etkisi taşıyan latisler körlüğe kadar götürebilir [97].

Dünya üzerinde coğrafi olarak çok değişik bölgelerde yetişmekte olan *Euphorbia* türleri, *Euphorbia tirucalli*'den *Euphorbia lathyris*'e kadar uzanmaktadır. *Euphorbia tricalli*, tropik çöl arazilerinde suya gereksinim olmadan kendiliğinden yetişmektedir. *Euphorbia lathyris* ise Kuzey Amerika'da yetiştirilmektedir. Calvin ve arkadaşları bu bitkilerin tarımı konusundaki çalışmalarını Los Angeles'da sürdürmektedirler [98-100].

E. macroclada; 70 cm kadar yükselebilen çok dallı, yaprakları uzunca oval şekilli, çok yıllık otsu bir türdür. Orta ve Güney Anadolu'da yaygın bir bitkidir [101].

Euphorbia rigida, bir yada iki yıllık, belirgin mavimsi-yeşil renkli bir bitkidir. Odunsu depo kökten, 3-4 cm'li dar mızrak şeklinde sık yapraklar ise gövdedendir. Gövde yaprakları 2-7x0.5-1.7 cm büyüklükte, kalın ve etli, meyveleri ovoid-konik, üç köşeli, 6-7 mm. çapında seyrek papillidir. Tohumlar ovoid-silindirik 3.5-4 mm çapında, açık gri veya beyaz renklidir. Çiçeklenme zamanı Mart-Ağustos ayları arasında olup, deniz seviyesi ile 2000 m yükseklikler arasında yetişmektedir [91,102]. Türkiye'nin kuzey batısında, güney doğusunda, Orta Anadolu'da, Tekirdağ, Çanakkale, İstanbul, Amasya, Tokat, Manisa, Aydın, Muğla, Antalya'nın güney batısında, Bursa Mudanya'da, Kastamonu Taşköprü'de, Kayseri ve Niğde'de, Mersin Toroslar'da ve Aladağ'da yetişir [103].

Euphorbia rigida *Euphorbiaecea* familyasına ait bir bitkidir. Bu türlerin hepsi terpenlerin suda yaklaşık %30'luk emülsiyonu olan ve petrol gibi parçalanarak yüksek oktanlı benzine dönüşebilen C₃₀ triterpenlerden oluşan lateks içerir [104].

Euphorbia türlerinden *Euphorbia lathyris* CO₂ ve hidrokarbonlara doğrudan dönüşebilmektedir [105]. Bu bitkinin özütünün çeşitli tetra ve pentasiklik tri-terpenler, alkoller, ketonlar ve %11 oksijen içeren yağ asit esterleri içerdiği anlaşılmıştır [106].

Gerçel ve arkadaşları [107, 108] yaptıkları deneylerde yaklaşık %41'lik *Euphorbia rigida* sıvı ürün verimine iyi sürüklenmeli sabit yataklı reaktörde 150

bar ile ulaşımlar ve piroliz sıvısının hidrokarbon içeriğinin hammaddeye oranla daha büyük olduğunu saptamışlardır. Ayrıca sıvı ürünün bir kısmının selülozik maddenin aromatikleştirilmesiyle üretildiği sonucunu çıkarmışlardır.

Beşler ve arkadaşları [109] çalışmalarında su gideriminin ürün ve kalorifik değer üzerindeki etkisini *Euphorbia rigida* ve *Euphorbia macroclada* için araştırmışlardır. Su giderimi, oda sıcaklığında, ılık etüvde 50°C ve sıcak etüvde 105°C'de olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Herbir kategoride kalorifik değerler *Euphorbia rigida* için 4006-4226 kcal/kg ve *Euphorbia macroclada* için 4035-4445kcal/kg arasında değişen miktarlarda gözlenirken, su giderimi sıvıların kalorifik değerlerini *Euphorbia rigida* için 8952-9142'ye *Euphorbia macroclada* için 9022-9178kcal/kg'a çıkarmıştır.

Pütün ve arkadaşları [110] ürün verimleri ve karakteristikleri üzerinde farklı sıcaklıkların, ısıtma hızlarının ve basınçların etkilerini araştırmak için *Euphorbia rigida*'nın sabit yataklı reaktörde pirolizi ve hidropirolizini araştırmışlardır. 15 MPa hidrojen atmosferinde ve 550°C'de çalışılmış ve kömür ve bitümlü şiste göre üründe farklılık bulunmuş ve sıvı ürün verimi açısından 2 kat fazla verim artışı sağlanmıştır. Yüksek basınç kullanılmasıyla bu meydana gelen artış katranın azalan oksijen içeriğine bağlanmış ve karbon dönüşümü de yine aynı statik ortama göre %25 artmıştır.

Ege ve arkadaşları [111] statik retortta yürüttükleri deneylerde 0.55 mm ortalama parçacık boyutundaki *Euphorbia rigida* numunesinde 400;450;500;550;700°C piroliz sıcaklıklarında düşük (7°C/dak) ve yüksek (40°C/dak) ısıtma hızlarında çalışmışlardır. Düşük ısıtma hızıyla en yüksek sıvı ürün verimine 500-550°C'de %21.2-22 ile ulaşılmıştır. Yüksek ısıtma hızıyla yapılan deneylerde sıvı ürün verimi %17.4-18 seviyesinde kalmıştır.

Pütün ve arkadaşları yaptıkları [60] ekstraksiyon deneylerinde *Euphorbia rigida* ve *Euphorbia macroclada*'yı kullanarak sıvı ürün verimlerini araştırmışlardır. *Euphorbia rigida*'nın hekzan ekstraksiyonu sonucu sıvı ürün %9.4, *Euphorbia macroclada*'nın %4; aseton ekstraksiyonu sonucu *Euphorbia rigida* için %7.8, *Euphorbia macroclada* için %6.8; hekzan ekstraksiyonundan sonra metanol ekstraksiyonu ile *Euphorbia rigida* %15, *Euphorbia macroclada*

%11 ve aseton ekstraksiyonundan sonra metanol ekstraksiyonu uygulandığında *Euphorbia rigida* için %9.5, *Euphorbia macroclada* için % 8 olarak saptanmıştır.

4. BİYOKÜTLEDEN YAKIT VE KİMYASALLARIN ÜRETİMİ

Biyokütleden yakıt ve değerli bazı kimyasalların üretimi için geliştirilen süreçler kullanılan biyokütlenin özelliklerine göre farklılıklar göstermektedir. Bu teknolojilerin seçiminde biyokütlenin bileşimi, yoğunluğu, nem içeriği, ısı değeri ve fiziksel özellikleri rol oynamaktadır. Biyokütlenin kullanılabilir maddelere ve enerjiye dönüştürülmesi için geliştirilen süreçleri iki ana grupta toplamak mümkündür [112].

- Biyokimyasal dönüşüm süreçleri
- Termokimyasal dönüşüm süreçleri

Biyokütle enerji yoğunluğu termokimyasal yada biyokimyasal süreçlerin kullanılmasıyla artırılabilir.

Günümüzde bu amaçla geliştirilmiş olan teknolojilerin önemli bir bölümü ekonomik açıdan uygulanabilir olmalarına rağmen bu konulardaki endüstriyel uygulamaları sınırlıdır. Bazı biyokütle kaynakları ve dönüşüm süreçlerinin bu maddelere uygulanabilirlikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi değerlendirilen biyokütlenin cinsi dönüşüm süreçlerinin uygulamalarını sınırlamaktadır.

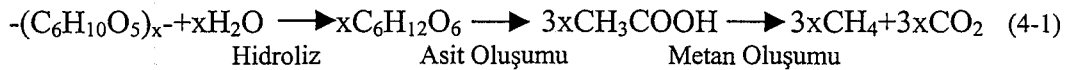
Çizelge 4.1. Dönüşüm süreçlerinin bazı biyokütle kaynakları üzerindeki uygulanabilirlikleri [112].

Biyokütle	Yakma	Termokimyasal dönüşüm	Biyokimyasal dönüşüm
Atıklar			
Kentsel katı	Çok iyi	Çok iyi	İyi
Endüstriyel	İyi	İyi	İyi
Gübre	Kötü	Vasat	Mükemmel
Karasal bitkiler			
Ağaçlar	Mükemmel	Çok iyi	Vasat
Şekerli bitkiler	Kötü	Kötü	Mükemmel
Bitki atıkları	Çok iyi	İyi	İyi
Su bitkileri	Kötü	Kötü	Çok iyi

4.1. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokimyasal dönüşüm süreçleri, biyokütlenin oksijensiz (anaerobik) ortamda mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik olarak parçalandığı süreçlerdir. Bu dönüşümlerde önemli kimyasallar ve yapay yakıtlar üretilmektedir. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri ile elde edilen en önemli ürünler metan, etanol, hidrojen, CO₂ ve biyogaz'dır.

Tüm biyokütle kaynakları selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi polimerik maddeler içermektedir. Bu polimerik maddelerin hiçbiri biyokimyasal süreçler kullanılarak tek bir kademede yararlı kimyasallara ve monomerlerine dönüştürülemez. Selüloz, monomeri glikoz olan bir polisakkarittir. Hemiselüloz ise bir kısmı altı karbonlu ve çoğunluğu beş karbonlu olan şekerler ve üronik asitten meydana gelmiştir. Fermentasyon prosesleri, bu maddelerin çok sayıda değerli ürünlere dönüştürülmesi için uygulanır. Biyokütlenin sulu veya çözelti halinde havasız bir ortamda fermentasyonu uzun yıllardan beri çöplerin kararlaştırılmasında kullanılmaktadır. Anaerobik fermentasyondaki reaksiyonlar biyokütlenin tamamının selüloz olduğu kabul edilerek aşağıdaki gibi açıklanabilir[77,112].



Görüldüğü gibi kompleks organik yapılar önce asidojenik bakteriler ile karboksilli asitler gibi çözünebilir küçük moleküllü ürünlere, daha sonra metanojenik bakteriler yardımı ile ısıl değerleri 19.6-29.6 MJ/m³ arasında değişen gaz ürünlere dönüşürler. Lignin hidrolizlenmeye karşı büyük direnç gösterir.

Bu işlemler sonunda elde edilen gaz ürün esas olarak metan ve CO₂ içerirken, geri kalan gazlaştırılmayan katı artık bol miktarda azot, fosfor ve potasyum içermektedir. Dönüşüm süreci sonucunda elde edilen gaz ürün enerji kaynağı olarak veya çeşitli organik sentezlerde hammadde olarak değerlendirilirken, atık olarak elde edilen katı ise hayvan yemi veya gübre olarak kullanılır. Biyokimyasal dönüşüm süreçlerinde sıcaklık (35-55°C), besin ortamı, inhibitörler, pH (6.8-7.2), reaktörde kalma süresi, yükleme hızı ve biyokütlenin çeşitli özellikleri önemli rol oynamaktadır [113].

Alkolik fermentasyonda ise, yine sulu bir ortamda ve özel bir maya ve diğer organizmalarla anaerobik olarak nişastalı biyokütle etanole dönüştürülür. Alkolik fermentasyon yüksek oranda selüloz içeren biyokütlede uygulanabilir. Ancak burada polisakkaridin önce asidik veya enzimatik hidroliz ile monosakkaride dönüştürülmesi gerekmektedir [114].

4.2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Termokimyasal dönüşüm süreçleri, biyokütleden enerji içeriği yüksek katı, sıvı ve gaz yakıtlar ile önemli kimyasalların üretiminde kullanılan süreçlerdir.

Hammaddenin doğası ve karakteristikleri termokimyasal dönüşüm süreçlerinin dizaynında önemli bir rol oynamaktadır. Termokimyasal süreçler için besleme olarak çeşitli atıkların kullanılabilirliği; beslemenin kül içeriği, yoğunluğu ve partikül boyutu önemlidir [115].

Biyokimyasal prosesler ile su içeriği yüksek biyokütle kaynakları değerlendirilirken, termokimyasal süreçler suyun yüksek buharlaşma ısısı nedeniyle daha çok kuru biyokütle kaynaklarına uygulanmaktadır. Ayrıca biyokimyasal süreçlerde elde edilen ürünlerin sayısı oldukça kısıtlı iken, termokimyasal yöntemlerle çok çeşitli ürünler elde etmek mümkündür. Termokimyasal süreçlerle elde edilen yakıtların taşınma ve depolanmasının kolay olması, ayrıca yüksek verimlilikle külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanması bu süreçlerin diğer önemli üstünlüklerini oluşturmaktadır.

Biyokütlede uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçlerini dört ana grupta toplamak mümkündür:

1. Yanma
2. Gazlaştırma
3. Sıvılaştırma
4. Piroliz[62,116].

Tüm bu termokimyasal süreçlerle biyokütlenin değerlendirilebilir ürünler haline dönüştürülmesi mümkündür. Termokimyasal süreçlerin uygulamalarında kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak bazı sınırlamalar bulunmaktadır.

Bu proseslerin temel özellikleri ve uygulama koşulları Çizelge 4.2'de görülmektedir.

4.2.1. Yanma

Biyokütle yakıtları; bitki ve hayvanlardan türeyen karbonlu maddeler oldukları için bu maddeler ısı ile CO₂ ve suya dönüşürler. Bu süreç yanma olarak bilinir. Yanma süreci elektrik üretiminde de kullanılmaktadır.

Biyokütledeki enerji ya yanma sistemlerinde doğrudan kullanılabilir, yada daha değerli ve kullanılabilir yakıt, gaza yada kimyasal endüstri için oldukça değerli ürünlere iyileştirilebilirler. Doğrudan yanma biyokütlenin kendisinin yakıt olarak kullanılması nedeniyle tam bir dönüşüm süreci değildir. Biyokütleden

Çizelge 4.2. Termokimyasal teknolojilerin bazı özellikleri [116].

	Piroliz		Sıvılaştırma	Gazlaştırma
	Yavaş	Flaş		
Ham madde				
Boyut	Herhangi	Küçük	Çok küçük	Karışık, büyük
Su miktarı	Düşük	Çok düşük	Çok düşük	Mak. %50
Koşullar				
Sıcaklık°C	400-600	450-900	250-400	1000-1500
Basınç, bar	0,01-1	1	100-200	20
Maksimum kuru besleme, ton/s	5	0,05	0,1	40
Ürünler				
Gaz ürün;				
verim (%ağırlık)	40	70	20	
ÜİD (MJ/Nm ³)	5-10	10-20	2-6	5-15
Sıvı ürün;				
verim (%ağırlık)	30	70	50	3
ÜİD (MJ/kg)	23	23	30	23
Katı ürün;				
Verim (%ağırlık)	30	15	25	0(kül)
ÜİD (MJ/kg)	30	30	30	-

yanma ile elde edilen, enerjinin geleneksel şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlasına enerji sağlamaktadır [117].

Doğrudan yanma sürecinin verimliliği biyokütlenin içerdiği neme, yanmanın tamamlanmasına ve kullanılacağı yere, iletilen ısının verimliliğine bağlıdır. Doğrudan yanma için hammaddenin kuru (yaklaşık %85 kuru) olması gerekir. Sulu hammaddeler de yanabilir, ancak üretilen enerjinin bir kısmı hammaddenin nemini buharlaştırmada kullanılacağı için yanma verimi düşer.

Doğrudan yanmada ucuz hammadde kullanılmalıdır. Bunlar birincil ürünlerin işletilmesi için ısı sağlayan sistemlerdir. Örneğin şeker üretiminde şeker kamışı küspesinin yakılmasıyla şeker veya etanol üretimi için ısı sağlanmaktadır.

Biyokütlenin yakıt olarak doğrudan kullanımındaki en büyük sıkıntı onun fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında düşük enerji içeriğidir. Bu nedenle bu yöntemle elde edilen enerji sınırlı kullanım alanına sahiptir. Diğer bir deyişle biyokütleden doğrudan yanmayla elde edilen ısı; enerjinin daha değişik şekillerine dönüştürülerek kullanılmasını gerektirmektedir.

Yapılan araştırmalar biyokütlenin yanmasının ekonomik olmadığını da göstermektedir.

Yanmanın düşük etkinliğinden dolayı piroliz, sıvılaştırma ya da gazlaştırmayla iyileştirme daha çekici bir hal almıştır [38].

4.2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma karbonlu maddenin tümünün bir yakıt gazına tamamen dönüştürülmesi için katı yakıtın sınırlı miktarlarda oksijen yada hava ile reaksiyona girdiği bir yüksek sıcaklık sürecidir [118].

Gazlaştırma süreci dönüşümlü olarak şu adımlardan oluşmaktadır:

Kurutma: Su buharını açığa çıkarmak için yapılır. Bu kademedен sonra;

Piroliz: Gaz, katran ve katı ürün elde etmek için yapılır. Son olarak ise;

Gazlaştırma: Katı ürünün, piroliz katranlarının ve gazlarının kısmi oksidasyonu meydana gelir [119].

Biyokütlenin gazlaştırılmasında esas amaç; beslemenin mümkün olabildiğince gazlı bir ürüne dönüştürülebilmesidir. İkinci bir amaç da pirolizde elde edilen gazın H_2/CO oranını arttırabilmektir.

Gazlaştırma sonucunda elde edilecek en önemli bileşik yüksek ısıl değere sahip, doğal gaz yerine geçebilecek gazdır. Ayrıca orta ısıl değerli CO ve H_2 karışımı olan sentez gazı da gazlaştırma sonucunda üretilen önemli bir bileşiktir. Sentez gazı kimyasal süreçler, H_2 üretimi ve piroliz sıvılarının iyileştirilmesi için gereklidir. Gazlaştırma sonucu üretilebilecek düşük değerli gaz ise elektrik üretimi için gerekli buhar ve kimyasal proseslerde kullanılmaktadır.

Gazlaştırmada oksijen, buhar, hidrojen gibi bir yada daha fazla bileşen sisteme dahil edilmektedir. Katı ürün tüketilirken gaz ürünün artması için bu kimyasal bileşenler daha yüksek gazlaştırma sıcaklıklarında katı karbon ile reaksiyona sokulmaktadır.

Gazlaştırma işlemi, düşük enerji gazları veren hava gazlaştırması, sentez gazı üreten oksijen gazlaştırması ve sentetik doğal gaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olmak üzere üç ana grupta toplanabilen ısıl dönüşüm süreçlerini içermektedir [120].

Hava ile gazlaştırma düşük ısıl değerli gazın oluşmasına yol açar. Eğer ısı yada buhar istenilen ürün ise hava gazlaştırması kirlilik kontrolü ile ilgilenilene kadar doğrudan yanmanın küçük avantajlarını göstermek amacıyla ortaya çıkmıştır [119].

Hava gazlaştırmasından elde edilen düşük enerjili gazlar genellikle elektrik ve ısı üretimi için kullanılmaktadır. Küçük ölçekli hava gazlaştırıcıları çeşitli hammaddeler için geliştirilmiştir. Pirolize bağlı olarak eğer daha iyi bir ısıl değer yada daha değerli bir sentez gazı arzulanıyorsa, olabildiğince saf bir oksijen kaynağı gerekir ve gazlaştırma normal olarak bir buhar kaynağı hazırlanmasını gerektirir. Gazlaştırmayı uygulayabilmek için oksijen ve buhar maliyeti; artan gaz ürünleri ve istenmeyen katı ve sıvı ürünlerin giderilmesi ile karşılanmalıdır [119].

Hammaddedeki karbon yığını oksijenli ekzotermik reaksiyonla gaz şekline dönüştürülür. Oksijen ya saf olarak yada havadan sağlanabilir. Göreceli olarak yüksek sıcaklıklar ($800-1000^{\circ}C$)'de hava ile $1000-1400^{\circ}C$ 'de oksijen ile çalıştırılır

[118]. Buhar reaksiyon sıcaklığını azaltmak ve sıcaklık kontrolü için oksijenli gazlaştırmada gazlaştırıcıya eklenir.

Oksijen gazlaştırıcıları yüksek basınç gerektiren, endüstriyel ölçekte metanol üretimi için kullanılan süreçlerdir. Biyokütle oksijen ve hava varlığında ısıtıldığında yanma tam gerçekleşmez ve gaz oluşumu maksimum düzeydedir. Oksijen gazlaştırma ile elde edilen gaz orta derecede enerji yoğunluğuna sahip olup, ısıl değeri ise 11-19 MJ/m³'tür. Ancak maliyet ve güvenlik problemlerini bir araya getiren bir oksijen kaynağı gerektirir [118]. Oksijen yerine hava kullanıldığında ise ısıl değeri 4-8 MJ/m³ olan gaz ürün elde edilmektedir. Bu gaz metanol ve sentez gazı üretimi için uygun değildir.

Gazlaştırma için kullanılan hammaddeler genellikle odun ve tahıl atıkları gibi selülozik maddelerdir. Doğrudan yanmada olduğu gibi daha yaş hammaddeler üzerinde yapılan çalışmalar geliştirilmesine rağmen hammaddenin genellikle kuru olması gerekmektedir [120]. Sentez gazı verimi hammaddedeki nem miktarı ile arttığından oksijen gazlaştırmada diğer ısıl proseslere göre daha nemli hammaddeler kullanılabilir. Eğer gaz sıcak kullanılacak ise etkinlik katranların ve makul oranda ısının etkisiyle %90'a ulaşabilir [118].

Biyokütlenin gazlaştırılması ve kullanılan reaktörlerin etkileri yapılan çalışmalarda geniş ölçüde ele alınmıştır [121-125].

4.2.3. Sıvılaştırma

Enerji gereksiniminin birçoğu sıvı yakıtlara bağlandığından bu yana, sıvı yakıtlara yada kimyasal hammaddeler için katı maddeleri sıvıya dönüştüren diğer bir ısıl süreç olan sıvılaştırmaya karşı ilgi önemli derecede artmıştır. Sıvılaştırmanın esas amacı doğal gaz ve fuel oil yerine kullanılan ürünleri elde etmektir [126].

Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürünlerinden daha karardır. Ayrıca hidrokarbonların saflaştırılmasına gerek yoktur. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminde elde edilen ürünlerden daha düşük oksijen içeren ürünler vermektedir. Yüksek basıncın

maliyeti arttırması ve biyokütlenin besleme işleminin zorluğu, ayrıca kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir [118, 127-129].

Yüksek basıncın ekonomik güçlükleri nedeniyle daha düşük basınçlarda çalışma yolları araştırılmaktadır. Buna rağmen katalitik yüzeyde kalan karbonu minimumda tutacak aktif ve kararlı bulunan katalizörü korumak için ise yüksek basınca bir alternatif bulunamamıştır.

Hidrojenle sıvılaştırmada %4-5 yada daha fazla hidrojen ilavesi gerekmektedir. Kül, reaksiyona girmemiş hammadde ve katalizörün ayrılması tüm süreçlerde önemli bir işlem olmaktadır.

4.2.4. Piroliz

Piroliz; Pyro:yüksek sıcaklık ve lysis:atomlar arası bağların kırılması anlamında Yunan kökenli sözcüklerden türemiştir [130].

Katı karbonlu maddelerde atomlar birbirlerine iyice kenetlenmişlerdir. Ancak, sıcaklık arttığında atomların titreşimleri artar ve sıcaklığın kademeli artışıyla maddeler bileşenlerine ayrılırlar.

Piroliz, organik maddelerin oksijen yokluğunda ısıyla bozunması olarak da tanımlanmaktadır. Ancak uygulamada tamamen oksijensiz ortam oluşturmak mümkün değildir. Gerçek pirolitik sistemler oksijenin gerekli stokiyometrik miktarından daha düşük miktarda işletilirler. Pirolitik sistemlerde biraz bulunan oksijen önemsiz sayılabilecek oksidasyonu meydana getirmektedir [131].

Biyokütle pirolizi yüzyıllardır odun kömürü(char coal) üretimi için yapılmakta olup, son zamanlarda fiziksel ve kimyasal süreçler de araştırılmaktadır [38, 132-133].

Pirolizden elde edilen ürünlerin kullanım alanlarının çeşitlilik kazanması da sağlanabilir. Piroliz mekanizmasına göre ısıl indirgenme reaksiyonlarıyla ilişkilendirilen ısı değişkenleri pirolizin ilerleyişini etkileyebilir. Deneysel çalışmalar selülozik pirolizin endotermik [134, 135], lignin pirolizinin ekzotermik [136, 137] olduğunu ortaya koymuştur.

Biyokütle piroliz işlemi ile, gazlaştırmaya (800-1000°C) göre daha düşük sıcaklıklarda (500-800°C) ve havasız ortamda, uygulanan yöntem ve koşullara bağlı olarak farklı oranlarda katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebilir. Piroliz biyokütle ve katı atıklar gibi değerlendirilmesi zor ve pahalı olan kaynakların değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Elde edilen sıvı ürünlerin taşınma, depolanma ve yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pek çok ikincil sentezlerde de kullanılabilir olmaları pirolizin önemini daha da artırmaktadır [114].

Biyokütlenin cinsine ve yapısına bağlı olmaksızın ısı dönüşüm süreçlerinden piroliz yöntemi ile yüksek verimle elde edilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonucunda kalorifik değeri yüksek, kolay depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir özellikleri ile petrol türevi sıvı yakıtlar için iyi bir seçenek oluşturmaktadır [138, 139].

5. PİROLİZ

Piroliz işleminin mekanizması oldukça karmaşıktır. Isıl işlem önce zayıf alifatik bağları kırıp, bileşenleri açığa çıkartır. Bu bileşenler, bazıları parçalanma ve yeniden polimerizasyon gibi çeşitli ikincil reaksiyonlara uğrayan oldukça reaktif serbest radikallerdir. Benzer biçimde hidroksil ve karboksil gibi çeşitli fonksiyonel gruplarda düşük molekül ağırlıklı gaz ürünlere dönüşürler [140].

Yaygın olarak kabul edilen bir kurama göre, ısıtma hızının etkisine bağlı olarak birincil ürünlerin oluştuğu ve bu ürünlerin yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonlar için yeterli bir süre bulmaları durumunda parçalanarak katran ve gaz ürüne dönüştüğü düşünülmektedir. Oluşan ikincil ürünlerin bileşim ve özellikleri uygulanan sıcaklık ve reaktörde kalma süresine bağlı olarak değişmektedir [116].

Pirolizde ürünlerin yanıp tahrip olmaması için havanın bulunmaması zorunludur. Ürün bileşenleri oda sıcaklığına soğutulduğunda 3 yeni özellik oluşur:

- Yanabilir gazlar (4 karbon atomundan daha azını içeren küçük bileşenler)
- Sıvı biyoyakıtlar (20'nin üzerinde karbon atomlu bileşenler) ve;
- Odun kömürü (uzun karbonlu bileşenler)

Piroliz için hızlı piroliz reaktörü, sürüklemeli akış reaktörü, vorteks geleneksel reaktörü ve dönen konik reaktör gibi gelişmiş piroliz reaktörleri mevcuttur [141].

Temel piroliz teknikleri ve koşulları ile bu uygulamalarda elde edilen ürünler Çizelge 5.1.'de görülmektedir.

Biyokütle pirolizine sıcaklık, ısıtma hızı ve alıkonma zamanının etkisi olduğu bilimektedir. 10^4 K/s'nin üzerinde ve 650°C 'den düşük sıcaklıklarda hızlı işleme sıvı ürünlerin oluşumunu tercih edip, katı ve gaz ürün oluşumunu azaltan proses koşulları flash piroliz olarak bilinir. 650°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, yüksek ısıtma hızları sıvı ürün verimini azaltırken, gaz ürünlerin oluşumunu artırır. Düşük sıcaklıklı yavaş ısıtma hızları katı ürün verimini 2 katına çıkartır [142].

Çizelge 5.1. Çeşitli piroliz teknikleri ve koşulları [116].

Piroliz	Kalma Süresi	Isıtma hızı	Maksimum sıcaklık, °C	Temel ürün
Karbonizasyon	Saat-Gün	Çok Düşük	400	Odun kömürü
Basit	5-30 dak.	Düşük	600	Sıvı, kok, gaz
Hızlı	0.5-5 s.	Oldukça Yüksek	650	Sıvı yakıt
Flash				
Sıvı	<1 s.	Yüksek	<650	Sıvı yakıt
Gaz	<1 s.	Yüksek	>650	Kimyasal, gaz yakıt
Ultra	0.5 s.	Çok Yüksek	1000	Kimyasal, gaz yakıt
Vakum	2-30 s.	Orta	400	Sıvı yakıt
Hidropiroliz	<10 s.	Yüksek	<500	Sıvı yakıt, kimyasal
Metanopiroliz	<10 s.	Yüksek	>700	Kimyasallar

Flash piroliz sürecinden elde edilen sıvı ürünler düşük viskoziteli ve homojen görünümlüdür. Bununla beraber kimyasal olarak yüzlerce değişik bileşenlerden oluşmuş karışık bileşiklerdir [142].

Piroliz işleminde sıvı ürün verimi reaksiyon hızına bağlıdır. Genellikle 450-650°C gibi düşük sıcaklıklarda çok yüksek ısıtma hızları (1000-10000°C/s) ile kısa sürelerde gerçekleştirilen flash ve hızlı piroliz tekniklerinde, sıvı ürün verimi yüksek olmaktadır [116].

Hızlı piroliz havanın yokluğunda beslemenin hızlıca ısıtıldığı, uçuculaştırıldığı, ısı değeri fuel-oil'inin yaklaşık yarısı kadar olan koyu kahve renkli mobile yoğunlaşan bir yüksek sıcaklık prosesidir.

Hızlı pirolizin önemli özellikleri; biyokütlenin ince öğütülmesini gerektiren yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları, 500°C civarında dikkatli sıcaklık kontrolü ve biyoyakıt ürünü için piroliz buharlarının hızlı soğutulmasıdır. Hidrokarbon sıvılarıyla karışmaması nedeniyle sıvılar biyoyakıt olarak isimlendirilebilirler [143].

Hızlı pirolizin olumlu yanı doğrudan sıvı yakıt üretmektir. Yavaş piroliz iyi bilinmesine rağmen, hızlı piroliz hala gelişme aşamasındadır.

Hızlı ve yavaş piroliz arasındaki farkın nitel bir açıklaması verimlerin ikincil dekompozisyon ve yeniden polimerizasyon reaksiyonları ile ilgili olmasıdır. Zamana bağlı ve izotermal olmayan bir piroliz reaksiyonunda bozunma tüm bir sıcaklık aralığında devam eder. Piroliz yeteri kadar yavaş ise oluşan katran ikincil reaksiyonlara girerek kok ve gaz oluşturur. Bu 500 °C piroliz sıcaklığında, yavaş pirolizde, hızlı pirolizden niye daha çok gaz oluştuğunu açıklar. 500 °C da hızlı pirolizin niye daha çok katran verdiği açıklaması ise bunun tam tersidir. Çünkü katranın kok oluşturmak için yeniden polimerize olmak için süresi yoktur. Bu durum hızlı piroliz katranlarının daha yüksek yoğunluğa sahip olmasıyla uygunluk sağlamaktadır [119].

Isıtma hızlarının çok daha yüksek olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda (1000°C) gerçekleştirilen ultra piroliz tekniği ile de gaz ve sıvı ürün verimlerinin artması sağlanmaktadır [116].

Ayrıca hidropiroliz ve metanopiroliz tekniklerinde farklı reaksiyon ortamlarından (hidrojen ve metan varlığında) yararlanılarak piroliz mekanizmasının değiştirilmesi ile, farklı özelliklerdeki ürünlerin elde edilmesi sağlanabilmektedir.

Biyokütlenin ısıl bozunmasında sıcaklık önemli bir değişken olup, özellikle ürün dağılımını etkilemektedir. Piroliz endotermik bir süreçtir. Bu süreçte düşük sıcaklıkların kullanılması enerji girdisini azaltır. Bununla beraber sıcaklık düşürüldüğünde gaz ürün verimi azalırken sıvı ürün verimi artar. Bu durum biyokütlenin buhar gazlaştırılmasında da gözlenmiştir [141].

5.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Ürünlerin verimi ve özellikleri hammaddeye ve piroliz koşullarına bağlıdır. En etkili piroliz koşulları; ısıtma hızı ve sıcaklıktır. Uygun bir biyokütle kullanılarak, ısıtma hızları ve reaksiyon süreleri değiştirilerek istenen özelliğe sahip ürünlerin elde edilmesi olanaklıdır.

Pirolizden elde edilen ürünler, birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Çizelge 5.2. Termokimyasal dönüşümlerle elde edilen birincil ürünler ve üretim teknolojileri [116].

Ürün	Biçim	Bileşenler	Kaynak
Gaz	DİD	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , N ₂	Piroliz, Gazlaştırma(hava)
Yakıt	OID	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , AHK	Piroliz, Gazlaştırma(O ₂)
Sıvı	Sıvı, Birincil	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, flaş
	Sıvı, İkincil	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, yavaş
	Sıvı, Sıvılaştırma	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Sıvılaştırma
	Kok-Sıvı yakıt	Kok(char), sıvı yakıt	Piroliz, flaş
	karışımı	Kok(char), su, stabilizör	Piroliz
Kok-Su karışımı			
Sulu faz	Atık su	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler(asetik asit gibi)	Piroliz, Sıvılaştırma, Gazlaştırma
Katı	Kok(char)		Piroliz
Isı	Sıcak Gaz		Yanma

AHK: Ağır hidrokarbonlar

Biyokütlenin yakıt olarak hafif sıvı ürünlere dönüşebilmesi için, içerdiği lignin ve selüloz gibi büyük moleküllerin oksijensiz ortamda ısıl işlemlerle kırılması gerekmektedir [144].

Yüksek sıvı ürün verimleri alıkonma süresinin azaltılmasıyla artırılabilir. Yüksek sıcaklıklardaki katran kaybı ise, gaz verimini yükselterek, H/C oranının artmasına neden olacaktır.

Pek çok biyokütle türevi piroliz katranlarının bazıları kanserojen özellikler gösteren polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) içerirler. Biyokütle türevi sıvılar fenol içerirler ve bunlar reçine üretiminde oldukça sık kullanılırlar. Buna ek olarak fenolik bileşikler yiyecek endüstrisinde tatlandırıcı olarak kullanıldıklarından değerlidirler. Pirolitik sıvıların düşük ısıl değerli oldukları bilinmektedir. Buna rağmen beslemedeki potansiyel enerjinin %63'ünü içerdiği ve orijinal biyokütleden daha yoğun olduğu bulunmuştur [142].

Piroliz işlemi ile elde edilen sıvı üründe su ve organik asit gibi yüksek oranda oksijen içeren hidrokarbonlar da bulunmaktadır. Bu bileşiklerin miktarı hammaddenin nemine bağlıdır.

Piroliz Sıvılarının Özellikleri:

Su; Üründeki su miktarı, parçalanma ve ikincil reaksiyon süresinin de dahil olduğu parametrelere ve sıvı toplama sistemini terk eden gazların sıcaklığına bağlıdır. Sıvı ürünün içerdiği su miktarının ürün özelliklerine önemli etkisi vardır. Artan su genellikle viskoziteyi ve pH'ı düşürür, kararlılığı etkiler, ısı değeri azaltır, korozyon hızını etkiler [143, 61]. Piroliz işleminde oluşan suyun miktarının saptanması ve sıvı üründen suyun uzaklaştırılması oldukça zordur. Çünkü 100°C veya daha yüksek sıcaklıklarda suyun buharlaşması ve distilasyonu sırasında sıvı ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde istenmeyen değişiklik meydana gelir [116].

PH; Selülozik maddelerden üretilen biyoyakıtlar formik ve asetik asit gibi düşük pH'lı organik asitler içerirler. Bunlar güçlü asitler olamamalarına rağmen, depolama paslanmaz çelik yada poliolefinler gibi aside dayanıklı maddelerden yapılmalıdır.

Yoğunluk; Piroliz sıvılarının yoğunluğu 1.2 kg/l civarında oldukça yüksektir.

Viskozite; Ham biyoyakıtın viskozitesi 10 cp'den 10000 cp'ye , uzun bir süre kötü şartlarda saklanıyorsa daha da fazlasına, kadar değişebilir. Viskozite, su içeriğinin, proses koşullarının, hammaddenin, depolama koşullarının ve zamanın bir fonksiyonudur.

Yanma; Biyoyakıtın ısı değeri fosil yakıtlardan daha düşük olmasına ve önemli ölçüde su içermesine rağmen, test denemelerinde ve ticari alanlarda pek çok organizasyon tarafından yakıt olarak başarılı biçimde kullanılmaktadır. Yüksek viskozite sorun olarak rapor edilmiş olmasına rağmen, alkol eklenmesiyle ya da ön ısıtma ile önlenmiştir [143].

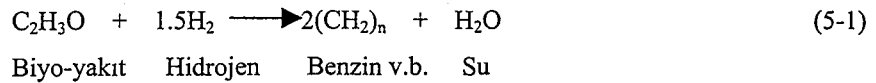
Piroliz Sıvılarının İyileştirilmesi;

Piroliz sıvıları fonksiyonel gruplar içeren organik bileşiklerin kompleks karışımlarıdır. Genellikle bir miktar su da içerirler [145]. Yakıt olarak doğrudan kullanılmaları; yüksek viskoziteleri, düşük ısı değerleri, korozifliği ve kararlı olmamaları nedeniyle bazı güçlülere neden olmaktadır. Uçucu olmamaları ve yüksek düzeyde oksijen içermeleri, yüksek viskozite ve korozifliğin başlıca

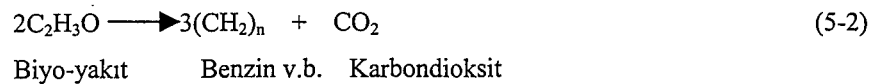
nedenidir. Piroliz sıvılarının iyileştirilmesindeki esas amaç, oksijenin uzaklaştırılmasıdır. Son zamanlarda iki yöntem önerilmektedir. Bunlardan ilki yüksek basınç altında hidrojen ve CO ile veya sadece hidrojen ile katalitik hidrojenleme, diğeri ise hidrojen verici çözücülerin varlığında hidrojenlemedir. Katalizörün yokluğunda ısı işlem önemli bir iyileştirme yapmaz. Buna alternatif olarak iyileştirme, parçalama (kraking) katalizörleri ile (zeolit, silika-alümina ve moleküler elek) yapılabilir. Bu işlem hidrojenin gerekmediği atmosferik basınç altında yapılır [55].

Sıvı piroliz ürünlerinden oksijen içeriği düşük yakıtların elde edilmesi amacıyla geliştirilen alternatif yöntemler arasında, sıvı ürünün ticari yakıtlarla belirli oranlarda karıştırılması veya bentonit gibi aktive edilmiş kil üzerinde yapılan basit distilasyon işlemleri de bulunmaktadır. Sıvı ürünün hidrojenle işleme teknolojisi petrol endüstrisindeki uygulanan prensiplere dayanmaktadır. Hidrojenle işleme ve zeolit teknolojisinde gerçekleştirilen reaksiyonların prensipleri aşağıda açıklanmıştır [116].

Hidrojen teknolojisi(Laboratuvar ölçekli)



Zeolit teknolojisi(Temel araştırma)



Yukarıda değinildiği gibi bu denli çeşitli ürünlerin elde edilebildiği piroliz tekniğinin biyokütlenin dönüşüm teknolojileri arasında en ümit verici yöntemlerden biri olduğu düşünülmektedir. Günümüzde çeşitli piroliz tekniklerinin pekçok biyokütle kaynağı üzerindeki uygulamaları araştırılmaktadır.

5.1.1.2. Katı ürün:

Termokimyasal süreçlerle elde edilen ve kok (char) olarak adlandırılan katı ürün gelişmiş ülkelerde sınırlı ölçüde metalurji endüstrisinde

kullanılmaktadır. Ayrıca bu katı ürün suyla veya sıvı yakıtlarla karıştırılarak bir sıvı yakıt alternatifi olarak da değerlendirilebilir.

5.1.1.3. Gaz ürün:

Termokimyasal süreçler sonucunda elde edilen düşük ($4-8 \text{ MJ/m}^3$) ve orta ısı değere ($15-22 \text{ MJ/m}^3$) sahip gaz ürünler ısıtma veya güç üretiminde kullanılabilirler. CO, CO₂, H₂, CH₄ ve az miktarda metandan daha büyük moleküllü doymuş ve doymamış hidrokarbonları içeren bu gaz ürünler ayrıca çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçler ile daha yüksek ısı değerli ürünlerin (metanol, benzin v.b.) üretiminde de kullanılabilirler.

5.1.2. İkincil ürünler:

Yukarıda açıklanan bu temel birincil ürünlerden yine çok geniş kullanım alanı bulan değerli ikincil ürünlerin elde edilmesi de mümkündür. Şekil 5.2'de biyokütleden elde edilen birincil ve ikincil ürünler akım şeması ile gösterilirken, üretilmesi mümkün olabilen ikincil ürünlerin bazıları da Çizelge 5.3'de verilmektedir. Bu ikincil ürünlerin pek çoğu ticari uygulama alanları bulurken, çok az bir bölümü de henüz laboratuvar aşamasında değerlendirilmektedir [116].

5.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık büyüklüğü, piroliz ortamı ve katalizör kullanımındır.

Çizelge 5.3. Termokimyasal proseslerle elde edilebilecek ikincil ürünler[116].

İkincil Ürünler	Kaynak	Prosesler
Hidrokarbon yakıtlar		
Benzin	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Gazlaştırma(metanol)	Hidrojen ile iyileştirme+arıtma Zeolit +arıtma Hidrojen ile işleme+arıtma MTB
Dizel Yakıt	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Gazlaştırma(metanol)	Hidrojen ile işleme+arıtma Zeolit+MOBD Hidrojen ile işleme+arıtma MOBD
Fuel-oil	Piroliz Sıvılaştırma	Stabilizasyon Stabilizasyon
Oksijenli Yakıtlar		
Metanol	Gazlaştırma	Sentez
Alkol Yakıtlar	Gazlaştırma	Sentez
Güç	Piroliz Gazlaştırma Yakma	Türbin Motor, türbin, rankin çevrimi Rankin çevrimi
Kimyasallar		
Hidrojen	Gazlaştırma	Dönüşüm
Amonyak	Gazlaştırma	Sentez
Özel Kimyasallar	Piroliz Sıvılaştırma	Ekstraksiyon ve/veya dönüşüm Ekstraksiyon ve/veya dönüşüm

MTB: Mobil metanol-benzin prosesi

MOBD: Mobil olefin-benzin ve distilat prosesi

Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağlantı vardır. Sıcaklık arttıkça yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır [148].

5.2.2. Isıtma hızı

Uçucu verimi için önemli bir parametre de ısıtma hızıdır. Genellikle hızlı ısıtma hızlarında daha yüksek verimlere ulaşılmıştır. Literatürde hızlı ısıtma hızının 10^3 ile 10^5 °C/s olduğu görülmektedir. Ancak bu hızlarda yapılan çalışma çok azdır. Bugünkü çalışmalarda çoğunlukla ısıtma hızları °C/dak olarak verilmektedir [119].

5.2.3. Parçacık büyüklüğü

Bu etki de ısıtma hızıyla ilgilidir. Büyük parçalar çok daha yavaş ısınacağından, ortalama partikül büyüklüğü sıcaklıkları daha düşük olacaktır. Böylece uçucu verimlerinin de daha düşük olması beklenir. Partikül büyüklükleri yeteri derecede küçük ise düzgün bir sıcaklık dağılımı görülecektir [119].

Başka bir deyişle küçük parçacık boyutundaki biyokütle örneklerinin pirolizinde sıvı ürün oluşumu, büyük parçacık boyutundaki örneklerin pirolizinde ise katı ürün oluşumu maksimum olmaktadır.

5.2.4. Piroliz ortamları

Biyokütlenin pirolizi; normal, sürükleyici gaz (N_2 , He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir. Farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir [149].

Sıvı ürün veriminin *normal piroliz ortamına* göre *sürükleyici gaz ortamında* arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimeleri önlemesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır. İkincil tepkimelerin oluşumu ya katı yüzeyde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde yada ortamdan hızla uzaklaştırılamayan ürünlerin çok düşük molekül ağırlıklı ürünlere dönüşümü şeklinde olmaktadır [150].

Pirolizde etkin bir soğutma yapmak için kuru buz kullanılmaktadır [151].

5.3. Biyokütlenin Pirolizi İle Yapılan Çalışmalar

Zabaniotou ve arkadaşları [46] yaptıkları pamuk çiğid atığı pirolizini kesikli reaktörde 1 bar helyum atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. 80-100°C/s ısıtma hızlarında ve 350-850°C arası sıcaklıklarda çalışılmıştır. Pirolizde gaz ve katı ürünler elde edilirken, sıvı ürün düşük seviyelerde kalmıştır. Artan sıcaklıkla gaz ürünlerde katı ürünün aksine bir artış saptanmıştır.

Pütün ve arkadaşları [154] selülozik biyokütleden sabit yataklı piroliz ve hidropiroliz deneyleriyle sağlanan sıvı ürün verimi ve kalitesi üzerinde hidrojen basıncının ve kütle transferinin etkisini 450-650°C arası sıcaklıklarda araştırmışlardır. Kömür ve bitümlü şistlerin aksine ayçiçek küspesinden sağlanan sıvı ürünün partikül boyutundan ve sürükleyici gaz akış hızından bağımsız olduğu bulunmuştur. 50 bardan yüksek basınçların kullanılması sıvı ürün veriminde bir miktar artış sağlamıştır.

Pütün ve arkadaşları [155] yaptıkları başka bir çalışmada, sabit yataklı borusal reaktörde fındık kabuklarının pirolizini yapmışlardır. %23.1'lik en yüksek sıvı ürün verimi azot atmosferinde, 500°C sıcaklıkta ve 7°C/dak'lık ısıtma hızında elde edilmiştir. Biyoyakıtın kimyasal karakterizasyonundan fındık kabuklarının ham petrole benzer yapıda olduğu saptanmıştır.

Onay ve arkadaşları [156] tarafından yapılan kolzanın hızlı pirolizi çalışmasında ise en yüksek sıvı ürün verimine %68 ile, 550°C sıcaklıkta 100 cm³/dak'lık azot gazı akış hızında, 300°C/dak'lık ısıtma hızında, 0.6<Dp<0.85 mm partikül boyutu aralığında ulaşılmıştır.

Encinar ve arkadaşları [39] *Cynara cardunculus* biyokütlesini 300-800°C sıcaklık aralığında 0.4 ve 2 mm çapında 2.5 ve 10 g örneklerle 100 ve 300 cm³/dakikalık azot gazı akış hızlarında çalışmıştır. Bu çalışma şartlarında partikül boyutu ve azot akış hızının etkili olmadığı, ancak sıcaklığın çok etkili olduğunu açıklamışlardır. Uçucu madde ve katı ürünler sıcaklıktaki artışla azalmıştır. Katı fazın ve gazın ısı değerleri elementel analizden belirlenmiştir. Odun kömürünün kalitesi ve ısı değer için optimum sıcaklığın 600-700°C arasında olduğu saptanmıştır.

Zabaniotou ve arkadaşları [115] zeytin atıklarının pirolizini 300-600°C arasında helyum atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. 200°C/s'lik ısıtma hızında piroliz sıcaklığına bağlı olarak gaz, sıvı ve katı ürünler belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürün azalmış, gaz ve sıvı ürün miktarları ise artmıştır. Sıvı ürün verimi 450-550°C sıcaklıklarda yaklaşık %30'a ulaşmıştır.

Liang ve Kozinski tarafından [157] termogravimetrik sistemde selülozik biyokütlenin yanması ve pirolizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar biyokütlenin tutuşmasının piroliz başlamadan önce olduğunu ve bu esnada uçucuların serbest kaldığını göstermiştir. Katı ürünün ikincil tutuşması ise piroliz tamamlandıktan sonra meydana gelmiştir. Uçucu ve katı ürünün tutuşma sıcaklığı ısıtma hızı ve biyokütle hacmi ile artarken, biyokütle porozitesiyle azaldığı saptanmıştır.

Pan ve arkadaşları [158] çam cipsleri, siyah kömür, atık kömür ve çeşitli biyokütle-kömür karışımlarını atmosferik basınçta pirolizlemişlerdir. Deneysel sıcaklığın 110°C'den 900°C'ye artırılmasıyla akışkan yatak gazlaştırıcısında 100K/dakikalık ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlarda atık kömür, çam cipsinden ve siyah kömürden çok zayıf davranışlar göstermiştir.

Raveendran ve arkadaşları [159] orijinal biyokütle içerikleri oranlarında hazırlanmış oldukları hemiselüloz, selüloz, lignin, ekstrakte edilen bileşenler, külün piroliz çalışmalarını termogravimetrik analizde ve dolgu yatak reaktöründe gerçekleştirmişlerdir ve sonuçlarını;

1. bölgede (<373K) nem açığa çıkması,
 2. bölgede (373-523K) ekstrakte edilen kısımların bozunmaya başlaması
 3. bölgede (523-623K) hemiselülozunun bozunması
 4. bölgede (623-773K) selüloz ve ligninin bozunması
 5. bölgede (>773K) özellikle lignin bozunması
- şeklinde açıklamışlardır.

Özbay ve arkadaşları [160], biyokütlenin atmosferik basınç altında sabit yataklı reaktörde yapısı ve verimi üzerine su buharının etkisini araştırmışlardır. İlk aşamada 7K/dakikalık ısıtma hızında 400;500;550;700°C'lerde deneyler yapılmış ve sıcaklığın katı, sıvı ürün ve dönüşüm üzerine etkisi araştırılmıştır. En yüksek verime 550°C'de %73.55'lik dönüşüm, %24.47'lik sıvı ürün ve %26.45'lik katı ürün verimiyle ulaşılmıştır. İkinci aşamada yine 7K/dakikalık ısıtma hızında

550°C'lik sıcaklıkta 0.6; 1,3; 2.7 cm/saniyelik buhar akış hızlarının katı, sıvı ürün ve dönüşüm üzerine etkileri araştırıldığında en yüksek verimlere 2.7 cm/s'lik buhar akış hızıyla ulaşılmış ve dönüşüm, sıvı, katı ürün verimleri sırasıyla %78.96; %39.33; %21.07 olarak elde edilmiştir.

Uzun [161]; pamuk çiğidi pres küspesinin katalitik piroliz deneylerinde su buharının ürün verimlerine etkisini araştırmıştır. 0.6; 1.3; 2.7 cm/s buhar akış hızlarını kullanmış ve en yüksek sıvı ürün verimine %20 oranında doğal zeolit kullanılmasıyla 550°C sıcaklık ve 1.3 cm/s'lik buhar akış hızında %40.58 ile ulaşmıştır. Statik ortama göre %33'lük bir artış sağlanmıştır.

Pindoria ve arkadaşları [162], yaptıkları çalışmalarda biyokütlenin (Eucalyptus wood) ısıl süreci esnasında reaktif gazlar kullanmışlardır. Buhar ve hidrojen; partiküllere ısı transferini arttırmış ve 10 barın üzerinde hidrojenin buhardan daha reaktif olduğunu saptamışlardır.

Minkova ve arkadaşları [40] tarafından buhar ortamında biyokütlenin yavaş pirolizi sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Farklı ormansı ve tarımsal atıklar, kayın odunu, zeytin çekirdeği, tabletlenmiş saman ile çalışılmıştır. Son piroliz sıcaklığı 700-800°C arasında değişmektedir. Biyokütle örneklerinin içeriği ve piroliz ürünlerinin kalitesinde, su buharının etkisi bu araştırmanın ana temasını oluşturmuştur. Buhar ortamının ürün özellikleri üzerine güçlü bir etki yaptığı saptanmıştır. Sıvı ürünün önemli kısmının uçucuların yoğunlaşmasından sonra sağlanan buhar fazında çözündüğü bulunmuştur. Buhar ortamında elde edilen katı ürünler aktif karbon özelliklerine sahip olduğu da saptanan bulgular arasındadır.

Jones ve arkadaşları [163], kömürün pirolizini akışkan yataklı reaktörde önce buhar, sonra da azot kullanarak yapmışlar ve atmosferik basınçta 500-700°C arasında katran ürün veriminin azot yerine buhar kullanıldığında daha yüksek olduğunu saptamışlardır.

Duraiswamy ve arkadaşları [164], buharı ve buhar ile CO₂ karışımını kömürün pirolizinde kullanmışlardır. 650°C'de buhar yada taşıyıcı gaz olarak buhar+CO₂ kullanıldığında azota göre daha yüksek katran ürün elde edilmiştir.

Sharma ve arkadaşları [165], kömürün buhar, hidrojen ve inert gaz atmosferlerindeki pirolizlerinin karşılaştırmasını yapmışlar ve buharın, inert gaz

atmosferine göre daha yüksek piroliz ürünleri verdiğini bulmuşlardır. Bu etki basınç yükseldikçe artmıştır. Kömürün su buharı ve hidrojen atmosferinde 650°C'de elde edilen katranlarındaki fenolik bileşik içeriği piroliz basıncının artmasıyla azalmıştır. Bunun da buhar atmosferinde buhar parçalaması, hidrojen atmosferinde ise hidrojenle parçalamadan olduğu belirlenmiştir.

Sharma ve arkadaşları [166] başka bir çalışmalarında buharın hidrojen ile birlikte kullanılmasının kısmi hidrojen basıncında hidropiroliz sırasında kömürün pirolizinde verim artışına neden olduğunu göstermiştir. Buharın böyle kullanılması hidrojen basıncını da azaltmıştır.

El-Harfi ve arkadaşları [167], Tarfaya bitümlü şistlerinin pirolizini 400-600°C arası sıcaklıklarda, azot ve buharı taşıyıcı gaz olarak kullanarak bir Fisser-Assay düzeneğinde yapmışlardır. Deneylerde sıcaklığın sıvı ürün veriminde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiş ve maksimum verim 525°C'de elde edilmiştir. Azot ortamındaki piroliz ile su buharı ortamındaki piroliz karşılaştırıldığında su buharıyla %33 daha fazla sıvı ürün elde edildiği ortaya konmuştur. Ayrıca buhar ortamındaki sıvı ürünler daha parafinik bulunmuştur. Ayrıca sıvı ürünün, parafinlerin, aromatiklerin ve asfaltenlerin miktarları artan buhar akış hızıyla polar kısmın azalmasıyla artmıştır.

Minkova ve arkadaşları [149] linyit, siyah kömür ve bitümlü şisti 300-500°C arası sıcaklıklarda ve 5-10°C/dakikalık ısıtma hızlarında su buharı ortamında pirolizlemişlerdir. Sıvı ürün verimleri argon gazı kullanılan ortamda daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca örneklerin işlemde önce özütlenmesi özellikle linyit için verimde önemli bir artışa neden olmuştur.

Graff ve Brondes [168] kömürün buhar ortamında sıvılaştırılması deneylerinde yüksek sıvı ürün verimi sağlamak için düşük sıcaklıkta buhar kullanmışlardır. Deneyler kömürün 50 atmosfer basınç altında 870°C'den 980°C'ye flash ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Su buharı olmayan ortamda kömür karbonunun yaklaşık %23'ü sıvı ürünlere dönüşürken, kömür 50 atmosferlik su buharı ortamında 320-360°C sıcaklıklarında %50'den fazla karbon dönüşümü sağlanmıştır.

Ekinci ve arkadaşları [153], Göynük bitümlü şistin sabit yataklı pirolizinde, düşük hızlarda buharın azota göre sürükleyici gaz açısından daha

etkin olduğunu bulmuşlardır. Fakat daha yüksek hızlarda ve akışkan yatak pirolizinde farklılıklar daha az gözlenmiştir.

Prasad ve arkadaşları [169], buharın kok oluşumunu engelleyerek deaktivasyon hızını azalttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca yine buharın bulunmasının HZSM-5 üzerinde gerçekleşen oligomerizasyon ve wax oluşumunu engelleme reaksiyonları üzerinde önemli etkiler yarattığını gözlemlemişlerdir.

Pant ve Kunzru [170], toluenin katalitik ve katalitik olmayan pirolizini 1043-1153K'de buhar yada azot kullanılarak atmosferik basınçta çalışılmışlardır. Katalizör olarak kalsiyum alüminatla doyurulmuş potasyum karbonat kullanılmıştır. Ürün seçiciliklerinin fazla etkilenmemesine rağmen dönüşümler katalitikde katalitik olmayana göre daha yüksektir. Çözücü olarak azot kullanıldığında ana ürün hidrojen, metan, benzen, bibenzil ve yüksek hidrokarbonlardır. Buhar kullanıldığında ise bunlara ek olarak önemli miktarda CO, CO₂'de üretilmiştir. Katalizörün bulunmasında toluenin bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi önemli ölçüde azalmıştır.

6. KATALİTİK PİROLİZ

1900'de Alman bilim adamı Wilhelm Ostwald katalizörü son ürünlerde görünmeksizin reaksiyona girip sadece hızını değiştiren maddeler olarak tanımlanmıştır. Bu katalitik olayların incelenmesini ve uygulanmasını geliştirmiştir. Ostwald'ın zamanından bu yana katalizör bilimi sürekli ilerlemiştir. 1930'ların sonu 1940'ların başında katalitik parçalama süreçlerinin başlamasından beri petrol endüstrisinde katalizör uygulamaları önemli derecede artmıştır. Katalizörler için en iyi uygulama alanları kimyasal endüstride amonyak sentezi ve petrolün katalitik parçalanma ve reformingidir [171].

İlk kullanılan katalizörler silica ve alüminalardır. Daha sonraki dönemlerde bunlar sentetik silika-alümina katalizörleriyle yer değiştirmiştir. Silika-alümina üzerinde yapılan çalışmalar parçalanma aktivitesinin asidik bölgelerden kaynaklandığını göstermiştir [171]. Zeolitler yada silika-alümina gibi asidik katalizörler üzerinde biyokütle piroliz sıvılarının düşük basınçta iyileştirilmesi ilgi çekmektedir.

Biyokütle pirolizinden elde edilen sıvılar, yüksek oksijen içeriğinden dolayı düşük ısı değerli, kararlı olmayan, viskoz ve korozif etkilidirler. Yakıt olarak kullanılmadan önce oksijenin uzaklaştırılabilmesi için iyileştirilmesi gerekmektedir [172].

Piroliz sıvılarının iyileştirilmesinde HZSM-5 kullanılarak oldukça oksijensiz, özellikle aromatik sıvılar üretilir. Katalizör üzerinde kok ve katran birikimi zamanla katalizörün aktivitesini azaltarak, zehirlenmesine neden olmaktadır. Eğer deaktivasyon söz konusu ise bu, asidik bölgelerin önemli miktarının kaybolmasına bağlanabilir [172].

Güçlü asit-şekil seçicili HZSM-5 katalizörü kullanıldığı zaman oldukça aromatik hidrokarbon ürünler sağlanırken, H-Y zeolitleri ve silika-alümina kullanıldığında daha çok alifatik hidrokarbonlar elde edilir. Biyokütle piroliz sıvılarındaki oksijenli bileşiklerdeki oksijen özellikle CO, CO₂, ve H₂O'ya dönüştürülür ve ağır fraksiyonlu karbon ürünleri azaltılabilir [55].

Zeolitler kadar iyi olan H-mordenit de özellikle CO, CO₂, H₂O, benzen, naftalin ve türevleri gibi aromatik hidrokarbonları oluşturur. Buna rağmen HZSM-5, H-mordenite göre daha fazla oksijenli bileşikler üretir [173].

Seçici katalizörler yalnız oksijeni uzaklaştırmakla kalmazlar, aynı zamanda yüksek kaynama noktalı bileşenleri azaltır, parçalanmış ürünleri doyurur, özellikle ara distilatları oluştururlar. Bazı katalizörler ticari açıdan uygun olmadığından laboratuvarlarda hazırlanırlar. Bu katalizörlerin daha yüksek dönüşümler sağlaması, aktifliğinden dolayıdır [90].

Ni katalizörleri de literatürde katran prosesinde en ümit vericilerden biri olarak görünmektedir. Bu katalizörler biyokütlenin termokimyasal süreçlerinden sağlanan gazların iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [174].

Piroliz katranlarını yakıt hidrokarbonlarına dönüştürmek için en yaygın kullanılan katalizörler; NiMo/Al₂O₃ yada CoMo/Al₂O₃, HZSM-5 gibi zeolitler ve aktive edilmiş alüminadır [175].

6.1. Zeolitler

Zeolitler düzenli yapılarında alüminyum, silisyum ve oksijen içeren ve gözeneklerinde suyu barındıran, 3 boyutlu, mikro poroziteli, kristal katılardır. Silisyum ve alüminyum atomları oksijen atomlarını paylaşarak birbirleri ile düzgün dört yüzlü olarak koordine olmuşlardır. Zeolitler dünyanın büyük bir kısmında kaynağı bulunan doğal minerallerdir. Ticari olarak kullanılan pek çok zeolit yapay olarak üretilirler. Su ve diğer molekülleri içinde barındıran boşluklara sahiptirler. Düzenli ve yeniden üretilebilen yapısı nedeniyle tercih edilirler [176].

1756'da İsveçli mineralog Axel Fredrick Cronstedt bu kararlı, ısıtıldığı zaman su kaybı olan minerali keşfetmiş ve "kaynayan taşlar" anlamına gelen klasik Yunan kelimelerinden türeyen zeolit ismini vermiştir [176].

Zeolitler daha az atık ve daha az yan ürün verdikleri, daha ucuz ve daha büyük kolaylıkla geri kazanılabildikleri için heterojen katalizörleri olarak üzerinde fazlaca çalışılmıştır [177].

Zeolitler bazaltik volkanik kayaların oyuklarında ana mineraller olarak bilinmesine rağmen herbiri aynı yapıda çok sayıda doğal oluşan ve yapay zeolitler

vardır. Pore büyüklükleri 3Å'den 8Å'e değişebilir. Bazı ticari materyaller: A, β, mordenit, Y, ZSM-5'dir.

Pekçok zeolit ısı olarak 500°C'nin üzerinde bile kararlıdır. Bazıları bazik ve bazıları da asidik ortamda kararlıdır. Zeolitler; adsorplanmış materyallerin ısıtılarak, katyonları ise sodyum ile iyon değişimi yaparak yada adsorplanmış gazları uzaklaştırmak için basınçla sürüklenme gibi kolay yöntemler kullanılarak geri kazanılabilir. Zeolitler toz olarak yada geçirgen formda kullanılabilirler. Her tip reaktörde kullanımları kolaydır [176]. Zeolitler biyokütle gibi ucuz beslemelerle de kullanılabilir [178].

Zeolitler günümüzde endüstriyel alanda fazlaca kullanılmaktadır. Çizelge 6.1; 1986'da zeolitlerin endüstriyel kullanımını göstermektedir.

Çizelge'den toplam üretimin yılda 500000 tonu aştığı görülmektedir. Katalitik parçalanmada kullanılan Y zeolitleri gibi diğer zeolit katalizörlerin büyük kısmı da petrol iyileştirmede kullanılır [179].

Zeolitler petrokimyasalların üretiminde çevre ile dost olmayan katalizörlerin yerini alarak, artan biçimde kullanılmaktadır. Zeolit katalizörleri daha yüksek kapasiteye sahiptir, daha büyük etkinliği vardır ve daha yüksek seçicidir.

Ülkemizde de rezervleri bulunan zeolitler ile ilgili ilk bulgulardan bu yana iki yüzyıldan fazla zaman geçmiş olmasına karşın bu mineral grubunun akademik ve teknolojik açıdan taşıdığı potansiyelin bilincine varılması 1950'leri bulmuştur. Kapalı ve sıkışık yapıları feldspatlardan farklı olarak zeolitler geniş boşlukları içinde barındıran gözenekli ve açık yapılara sahiptirler. Bu boşluklar su molekülleri ile doludur ve kanallarla birbirlerine bağlanmışlardır.

Çizelge 6.1. Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Miktarları [179]

İyon değişimi	>400000 ton/yıl
Adsorpsiyon	5000 "
Katalizör	65000 "
Petrokimya	350 "
İyileştirme-özelleştirme	2500 "
İyileştirme-Yseçici	62000 "

Susuzlaştırma sonucunda ortaya zeolit tipine bağı olarak içi bir, iki yada üç boyutlu kanallarla dolu iç yüzey alanı geniş olan kristaller çıkar [180].

6.1.1. Zeolitlerin özellikleri:

Genel olarak zeolitlerin fiziksel özellikleri;

Kanallar	2.2-8Å
Boşluklar	6.6-11.8Å
Termal stabilite	500-1000°C
İyon değiştirici kapasite	700 miliequivalent'in üstü/100 g.
Yüzey alanı	900 m ² /g üstü
Su kapasitesi	<1≈25 wt %

arasında değişmektedir ve ayrıca aşağıdaki özelliklere de sahiptirler:

- 1) Zeolitler özellikle yüksek ısı kararlılığı olan silikaca zengin maddeler olarak bilinirler. Bu onların yüksek sıcaklıklarda bile sıklıkla kendini yenilemesi nedeniyle katalizör olarak kullanılmasına izin verir.
- 2) Zeolitler kristallenmiş mikrogözenekli katılardır. Zeolit kafesleri içinde reaktantın oldukça yüksek derişimine izin verirler.
- 3) Zeolitler farklı yapılarda sentezlenebilir. Örneğin 1, 2 yada 3 boyutlu olabilir. Farklı büyüklüklerde gözenek içerebilir ve uzun boru biçiminde de olabilir. Gözenek açıklığının 0,3-1,2 nm arasında olması zeolitlerin şekil seçici katalizör olmasının temelini oluşturur.
- 4) Günümüzde zeolitler ve benzeri materyaller çok çeşitli kimyasal bileşenler ile hazırlanabilirler. Aslında zeolitler Si/Al atomik oranı 1-5 arasında olan alüminasilikatlardır. Ancak daha ileri sentez ve kontrol edilmiş modifikasyon prosedürleri ile daha yüksek oranlarda kullanılabilir ZSM-5 gibi yapay katalizörler elde edilebilir [179].

6.1.2. Zeolitlerin ana uygulama alanları

Zeolitler, başlıca adsorpsiyon, iyon değişimi ve kataliz alanlarında kullanılmaktadır.

6.1.2.1. Adsorpsiyon:

Zeolitlerin adsorban olarak yüksek kapasiteli olmaları toplam hacimlerinin %50'sine varan boşluk hacimleri ve toplam yüzey alanlarının %90'ına yaklaşan geniş iç yüzey alanları ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra diğer adsorbanlara kıyasla zeolitlerin avantajlı yanları kristal yapılarındaki dolayısıyla da gözenek ve kanallarındaki belirlilik ve düzenliliklerdir [180].

6.1.2.2. İyon değişimi:

Zeolitlerin iyon değiştirme davranışlarında kendi yapısal özelliklerinin yanında değiştirilecek katyonla ve ortamla ilgili çok sayıda faktör etkilidir. Bunun sonucu olarak zeolitler diğer organik ve inorganik iyon değiştiriciler için geçerli olan kurallara uymazlar ve kendilerine özgü alışılmamış bir katyon seçicilikleri vardır. Bu iyon değiştirme reaksiyonlarının çoğunun tersinir olması da önemli bir avantajdır [180].

6.1.2.3. Kataliz

Zeolitler şekil seçici katalizörlerdir. Zeolitler asit katalizörleri olabileceği gibi aktif maddeleri için destekleyici olarak kullanılabilirler. Ayrıca oksidasyon katalizörleri olarak da kullanılabilirler. Endüstriyel uygulama alanları: petrol rafinerisi/sentetik yakıt üretimi, petrokimyasaların üretimidir. Yapay zeolitler petrokimya rafinerilerinin en önemli katalizörleridir [176].

Çizelge 6.2'de doğal ve sentetik tüm zeolitlerin bilinen ticari uygulama alanları özetlenmiştir.

İtalya'da yapılan son araştırmada doğal zeolitlerin 1980'de üretimi 300000 tona ulaşmıştır. Bu üretimin yarısı Avrupa'da, 30000 tonu ise Japonya'dadır.

Doğal zeolit daha çok doğu Avrupa ülkelerinde üretilir. ABD'de daha çok sentetik ürün araştırmalarına ağırlık verildiğinden üretim daha düşüktür [181].

Çizelge 6.2. Doğal, sentetik tüm zeolitlerin bilinen ticari uygulama alanları [180].

Adsorpsiyon alanında	Kataliz alanında
Eleme özelliğine dayanan ayrımlar	Hidrokarbon dönüştürme
Seçiciliğe dayanan ayrımlar	Alkilleme
Saflaştırma	Kraking
Karışımların ayrılması(bulk separation)	Hidrokraking
Kurutma	İzomerizasyon
Soğutucular	Hidrojenasyon ve dehidrojenasyon
Kriyosorpsiyon	Hidrodealkilasyon
	Metanasyon
	Şekil-seçici reformlama
<u>İyon Değişimi Alanında</u>	Dehidrasyon
NH ₄ giderme	Metanolden benzin
Metal ayrımları, su tasfiyesi	Organik kataliz
Radyoizotop giderme ve depolama	Anorganik reaksiyonlar
Deterjan katkısı	H ₂ S oksidasyonu
Sentetik böbrek, diyaliz sıvısının rejenerasyonu	NO indirgenmesi
Su kültürü-NH ₄ giderme	CO oksidasyonu
İyon değiştirici gübre yapımı	2H ₂ O → O ₂ +2H ₂
Hayvan beslenmesi	

6.1.3.Doğal ve sentetik zeolitler

Doğada, geniş ve istenen saflıkta oluşumlar halinde bulunan tiplerin sayılı oluşu, dolayısıyla da gözenek boyutu ve boşluk hacimlerinin sınırlılığı doğal zeolitlerin kullanımlarını kısıtlayan gerçek sakıncalardır. Dikkatlerin daha çok sentetik zeolitlerin üzerine çekilmiş olması doğalların değerlendirilmesi konusundaki çalışmalarını özellikle ABD ve bazı Avrupa ülkelerinde yavaşlatmışsa da Japonya, Kore, Rusya ve Balkan ülkelerinde doğal zeolit oluşumlarına ilişkin araştırmalar sürmüştür. Ülkemizde de 50 milyar ton doğal zeolit rezervi olduğu bilinmektedir.

Doğal zeolitlerin en tartışmalı kullanım alanları katalitik uygulamalarıdır. Buna rağmen bazı reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilirliklerine ilişkin yayınlar vardır; hatta bazılarının sentetiklerden daha aktif oldukları gözlenmiştir. Doğal zeolitlerin katalizör olarak kullanılmalarının en çok Japonya, Macaristan,

Kore ve Rusya'da araştırılmış olmasına karşın ABD'de de klinoptilolit/eriyonit esaslı seçicili hidrokarbon parçalanma katalizörleri patentlenmiştir.

Isıl kararlılıklarını 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar korudukları bulgusu katalitik uygulamalar için de ümit vericidir [180].

1930'larda R. Borrer ve J. Someshima zeolit sentezi üzerinde yoğun çalışmalar yapmışlardır. 1948'de Richard Borrer doğal kopyası olmayan sentetik zeoliti üretmiş ve yaklaşık aynı zamanda Milton Zeolit A gibi doğal kopyası olmayan ilk materyali yapmıştır. Yeni doğal zeolitler keşfedilmekte ve yeni sentetik zeolitlerde dünya içinde pekçok laboratuvarıda icat edilmektedir [176].

Bugüne değin sentezlenen zeolitlerin sayısı ise 150'yi geçmiştir. Bunların bir bölümü kristal yapıları açısından doğal zeolitlere benzemekteyse de çoğunun doğal karşılığı bulunmamaktadır. Zeolit sentezinde kullanılan en yaygın yöntem reaktif aluminosilikat jellerinin hidrotermal kristalizasyonudur [180].

Zeolitlerin kataliz yetenekleri farkına çok geç varılan önemli bir özelliktir. İlk kez parçalanma reaksiyonlarında geleneksel silika-alumina katalizörlerinden daha başarılı oldukları gözlenmiştir. Yukarıda değinilen geniş yüzey alanları, kristal yapılarında ve dolayısıyla gözenek yapılarındaki belirlilik ve düzenlilik bu grup elemanlarını katalitik uygulamalar için de çekici kılmaktadır. Bu alandaki uygulamalarda daha çok sentetik zeolit kristalleri kullanılmıştır. Katalizörlerde aranan etkinlik, seçicilik ve kararlılık özellikleri gerek sentez koşulları, gerekse sentetik zeolitin sonradan modifikasyonu ile kontrol edilebilmiştir. Kristal yapıdaki Si/Al oranının, katyon tipleri ve konumlarının hatta su içeriğinin termal ve kimyasal kararlılığı katalitik etkinlik ve seçiciliği önemli ölçüde değiştirdiği gözlemlendiğinden kristal yapıları modifikasyonu araştırmaları hızlanmıştır [180].

Gerek yeni zeolit rezervlerinin bulunmasına yönelik gerekse de bilinen doğal zeolitlerin adsorban, iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanımlarına ilişkin araştırma çalışmalarının yaygınlaştırılmasının ülkemizin doğal kaynaklarının en iyi şekilde değerlendirilmesine katkıda bulunacağı açıktır.

Zeolit mineralleri: Klinoptilolit, Mordenit, Erionit, Chabazit, Phillipsite içerir [181]. Deneylerimizde kullandığımız doğal zeolit türü ise klinoptilolittir.

Klinoptilolit ülkemizde Ankara yöresinde, İç batı Anadolu'da Bigadiç, Şaphane, Gediz ve Emet dolaylarında bol miktarda ve oldukça yüksek saflıkta bulunabilmektedir [180].

6.2. Aktive Edilmiş Alümina

Alümina, ana komponenti alüminyum oksit (Al_2O_3) olan maddeler topluluğudur. Pekçok farklı hidrat ve bu oksidin çeşitli saflık derecelerindeki karışımları aktive edilmiş alümina olarak isimlendirilen adsorbentleri oluşturur.

Aktive edilmiş alümina α -alümina trihidrat ($\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) mineralinden yada monohidrat jelinden ($\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$) hazırlanır. Yüksek sıcaklıklarda dehidratasyon ve bu materyallerin yeniden kristallenmesi yer alır ve böylece farklı boyutta gözenekler oluşur [187]. Yüzeyi silikajelden daha fazla polardır asidik ve bazik karakterdedir [188].

Aktive edilmiş alümina 200-300°C arası sıcaklıklarda kolayca rejenere edilebilir. Eğer alümina kalsiyum klorür ile doyurulursa su için sorpsiyon kapasitesi istenilen biçimde artar fakat rejenerasyon, yüksek sıcaklıkta klorun bozunmasından dolayı kısıtlıdır. Kromatografide alümina kullanılan diğer tip ayırıcılar gibi anyon ve katyon karışımlarını ayırmada kullanılır. Bunlara ek olarak alümina bir platin, nikel, krom oksit taşıyıcısı olduğundan en çok kullanıldığı alan katalizördür. Sadece γ -alümina katalitik reaksiyonlarda kullanılır [187,188].

6.3. Criterion-534

Criterion 534 orijinalde SCOT (Shell Clauss Off Gas Treating) prosesi için geliştirilen küresel CoMo katalizörüdür. 534 mükemmel fiziksel gücünü, geniş yüzey alanını ve ısı kararlılığını birleştirerek kullanır. Sonuç olarak düşük basınç düşüşlü reaktörler için idealdir. 534'ün fiziksel gücü ve ısı kararlılığı onu gaz iyileştirilmelerinde karşılaşılan tipik bozulmalardan korur.

Criterion 534 son zamanlarda 100'den fazla Clauss gaz iyileştirme ünitelerinde kullanılmaktadır. Oldukça fazla güçlü ve düşük basınç düşüşlü Clauss

son gazlarının hidrolizi ve hidrojenasyonu için mükemmel bir aktiviteye sahiptir. Dikkatli bir tesis işletmesi ile 11 yılın üzerindeki bir katalizörü kullanmak mümkündür. Büyük yüzey alanı özellikle Claus gaz iyileştirme birimlerinde karşılaşılan ısı bozunmaya karşı dayanıklıdır [189].

6.4. Katalitik Piroliz ile Yapılan Çalışmalar

Demirbaş ve arkadaşları [190], yaptığı çalışmada piroliz ve sıvılaştırmayı içeren termokimyasal dönüşüm proseslerini zeytin kabukları atıklarına, maksimum yakıt sağlamak için katalitik ve katalitik olmayan yöntemlerle uygulamıştır. NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₂ ve Na₂C₂O₄ katalitik sıvılaştırma deneylerinde kullanılmıştır. Piroliz 600-850K ve sıvılaştırma deneyleri 425-625K arasında gerçekleştirilmiştir. En fazla sıvı ürün verimi pirolizle %40.4 ve 575K'de ağırlıkça 1/1 oranında KOH kullanılarak katalitik sıvılaştırmasıyla ise %85 olarak bulunmuştur.

Billaud ve arkadaşları [191], Oktanoik asidin hidrokarbonlara katalitik dönüşümünü araştırmıştır. Sabit yataklı reaktörde çalışıp saatte katalizör gramı başına yağ ve temas süresi gibi parametreler belirlenmiş, 300-500°C arasında Oktanoik asidin keton, hekzan, nonen gibi ürünlere dönüşümü aktive edilmiş alümina ile sağlanmıştır. 450°C'de aktive edilmiş alümina kullanılarak atmosferik basınç altında ve sabit yataklı borusal reaktörde C₄, C₅, C₇, C₈, C₁₀ ve C₁₂ asitlerinin dönüşümlerini incelemiştir. Dönüşüm hızları %90 olarak saptanmıştır.

Vasile ve arkadaşları [192], PVC'siz şehirselle plastik atık karışımlarını HZSM-5 ve ortofosforik asitle modifiye edilmiş zeolit katalizörüyle (PZSM-5) karşılaştırmalı çalışılmışlardır. Katalitik bozunma gaz ürünlerin miktarını artırırken, kondensatı düşürmüş ve bileşimi aynı piroliz sıcaklığında katalitik olmayana uygun davranış göstermiştir. Sıvı ürünler oldukça aromatik hidrokarbonlar içerirken gaz ürünlerin C₃ fraksiyonunu içerdiği saptanmıştır. Her iki katalizörle de 400-450°C de bozunmadan elde edilen reaksiyon ürünlerinin 600-700°C sıcaklık aralığında katalitik olmayan bozunmayla gerçekleştirilene benzer davranış gösterdiği saptanmıştır.

Dandik ve Aksoy [193]; yaptıkları deneyde kızartma yağlarının pirolizini çalışmışlardır. Piroliz deneyleri ısı ve katalitik ısı olarak iki bölümden oluşmuş, katalizör olarak ise Na_2CO_3 oktidin ve HZSM-5 kullanılmıştır. Bütün reaksiyonlarda sıvı faz olarak hidrokarbon fazı, sulu faz, asit fazı ve gaz fazı belirlenmiştir. Pirolizden elde edilen ürünün alternatif motor yakıtı olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Uzun yaptığı deneylerde [161], statik retortta pamuk çiğid pres küspesinin katalitik pirolizini araştırmış, bu amaçla örneğe ağırlığının sırasıyla %1, 5, 10, 20 oranında katalizör ilavesi ile piroliz deneylerini yürütmüştür. En yüksek sıvı ürün verimini 550°C , $7^\circ\text{C}/\text{dak}$ 'lık ısıtma hızında %30.84 olarak saptamıştır, ki bu da katalizörsüz elde edilen verime nazaran %26'lık bir artış meydana getirmiştir.

Kondo ve arkadaşları [194] sabit yataklı reaktörde kömürün katalitik sıvılaştırılması prosesinde katalizör yatağının tıkanmasını önlemek için alüminyum plaka üzerine doldurulmuş ruthenyum katalizörü kullanmışlardır. Deneylerde ruthenyum bulunmadan alümina plaka üzerinde kömürün sıvılaştırılmasında kömür dönüşümü %49.4 ve sıvı ürün verimi %29.7 olarak sağlanırken., alümina üzerine 0.6 mm ruthenyum desteklendiği zaman ise dönüşüm %86.5 ve sıvı ürün %40.3'e ulaşmıştır. Ayrıca başka çalışmalarda da hidrojen transferi açısından ruthenyumun çok yüksek aktiviteli olduğu belirtilmiştir.

Taralas [195], yaptığı çalışmada 101.3 kPa toplam basınçta, 3 kPa basınçlı su buharı ortamında 973-1073 K ortalama sıcaklık aralığında n-heptanın katalitik buhar pirolizi sırasında üretilen gaz ürün verimi ve seçiciliğinde Norveç ve İsveç mineral taşlarının ticari uygulanabilirliği araştırmıştır. Sonuçlar yatak minerali olarak kalsine edilmiş mineral partiküllerinin seçiminin alkenlerin ürün dağılımını etkilediğini ortaya koymuştur. Aslında kalsine edilmiş dolomitler ($\text{CaMg}(\text{O})_2$) doymamış ve aromatik hidrokarbon türlerinin gelişimini azaltmış, buna rağmen, etilenin oluşumunu düzenlemiştir.

Vitolo ve arkadaşları [55] çalışmalarında ise odun piroliz sıvılarının farklı sıcaklık ve alıkonma zamanlarında sabit yataklı laboratuvar ölçekli reaktörde HZSM-5 ve H-Y zeolitleri kullanılarak iyileştirilmesini amaçlamışlardır. HZSM-5 ile iyileştirilmiş sıvı kolay ayrılabilen organik ve sulu katmanlar içerirken, H-Y

zeolit kullanılarak sağlanan sıvının suda çözünmeyen yada disperse olmayan organik bileşen olan tek faz içerdiği saptanmıştır.

Nokkosmaki ve arkadaşları [196], Çam ağacı testere atıkları piroliz ürünlerinin ZnO, MgO, dolomit ve kireçtaşı katalizörleri ile dönüşümlerini çalışmışlardır. Katalizörsüz piroliz ürünlerinin CO, CO₂, su, asetik asit gibi polisakkaritlerin indirgenmiş ürünlerini içerdiği saptanmıştır. MgO, dolomit ve kireçtaşı katalizörü ile elde edilen ürün dağılımının birbirine çok benzediği ve özellikle gazları, suyu ve benzen, toluen gibi bazı aromatik hidrokarbonları ve furaldehit türevleri ve asetik asit gibi polisakkaritlerin diğer indirgenmiş ürünlerini içerdiği belirlenirken, ZnO katalizörlü ürün dağılımının ise katalizörsüze benzediği saptanmıştır.

Nokkosmaki ve arkadaşları [173] yaptıkları diğer bir deneyde de çam testere atıklarının buharlarını zeolitle işleme sokmuşlardır. Piroliz buharları zeolitler ile özellikle gazlara ve aromatik hidrokarbonlara dönüştürülmüştür. Zeolit katalizörlerinin oksijen uzaklaştırmada etkin olduğu fakat sıvı ürün verimini daha düşük tuttuğu saptanmıştır.

Pinto ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [197] kömürün hidropirolizi üzerinde katalizör karışımlarının etkisini araştırmışlar ve ZnCl₂ ile yüksek dönüşüm sağlamışlar, fakat Fe₂O₃ ve ICI katalizörlerinin de daha hafif fraksiyonlara daha seçici oldukları saptanmıştır. ZnCl₂ hidropiroliz şartlarında eriyen fazda bulunan tek katalizör olduğu için kütle transferinin daha kolay olduğu tahmin edilmiştir. En yüksek toplam dönüşüm ve en yüksek sıvı ürün verimi ZnCl₂ - Fe₂O₃ karışımı ile elde edilmiştir.

Garcia ve arkadaşları [174] çamağacı testere tozunun katalitik pirolizini akışkan yatakta 650-700°C arası sıcaklıklarda çalışmışlardır. Ni-Al katalizörü 1:2 molar oranında birlikte çöktürülmüş ve 750°C'de 3 saat kalsine edilmiştir. Ürün dağılımı ve gaz ürün kalitesi üzerinde katalizör ağırlığı/biyokütle akış hızı oranının etkisi analiz edilmiştir. Katalizör/biyokütle oranındaki artış toplam gaz ürünü artırdığı gibi sıvı ürün verimini azalttığı, yine katalizör/biyokütle oranı arttığı zaman H₂ ve CO ürünleri artarken CO₂, CH₄ ve C₂ ürünlerinin azaldığı saptanmıştır.

Pindoria ve arkadaşları [175] yaptıkları araştırmada *Eucalyptus globulus* biyokütlesinin hidropirolizini ve pirolitik sıvıların reaktörün ikinci kademesinde hidrokrakingini çalışmışlardır. Sıcaklığın, basıncın ve katalizör alıkonma zamanının katran ürün üzerindeki etkisi HZSM-5 zeolit katalizörü kullanılarak araştırılmıştır. Katran verimleri 10 bar basınçta 40 bardakinden daha yüksek çıkmıştır. Zeolit katalizörü hidropiroliz kademesinden alınan ürünün %40'ından fazlasını tutmuştur, TGA analizine göre bunun nedeni karbon birikimi değil, zeolit matriksinde uçucuların tutulması olduğu belirlenmiştir. HZSM-5 katalizörünün hidropiroliz kademesinde üretilen sıvıların hidrojenasyonu yada deoksijenasyonuna öncü olmasından ziyade parçalanma katalizörü olarak daha aktif rol aldığı saptanmıştır.

Pant ve Kunzru [198], sabit yataklı reaktörde atmosferik basınçta 953-1023K sıcaklık aralığında potasyum karbonat üzerinde doyurulmuş kalsiyum alüminat($12\text{CaO}-7\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizörü ile n-heptanın buhar pirolizini çalışılmışlardır. Katalitik olmayan piroliz ile karşılaştırıldığında dönüşüm, metan, etilen ve propilen verimleri katalizör ortamında oldukça yüksek bulunmuştur. Potasyum karbonat ile doyurulması ise katalizör üzerinde kok birikimini önemli ölçüde azaltmıştır.

Basu ve Kunzru [199], sabit yataklı reaktörde atmosferik basınçta 973-1123K sıcaklık aralığında kalsiyum alüminat katalizörü($12\text{CaO}-7\text{Al}_2\text{O}_3$) ile naftanın buhar pirolizini çalışmışlardır. Isıl prosesle kıyaslandığında metan, etilen, propilen üretiminde önemli artışlar sağlanmıştır.

Euphorbia nicaeensis yağlı tohumu-etanol esterifikasyon reaksiyonu H_2SO_4 katalizörü ile 30/1 alkol/yağ molar oranında çalışılmış, alternatif dizel yakıtına benzerliği gözlenmiştir [200].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada, ülkemizin çeşitli yörelerindeki tarıma elverişli olmayan alanlarında çok miktarda yetişen *Euphorbia rigida*'nın katalitik pirolizi gerçekleştirilerek, elde edilen sıvı ürünün sentetik yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla katalizör olarak ülkemizde özellikle Ege bölgesinin çeşitli yörelerinde kolayca rastlayabileceğimiz doğal zeolit (klinoptilolit), ticari katalizör olarak ise aktive edilmiş alümina ve Criterion-534 katalizörleri kullanılmıştır.

İlk olarak hammaddenin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz miktarları tayin edilmiş, elementel analizleri yapılarak özellikleri ve ısıl değeri belirlenmiştir.

Daha sonra hammaddenin sabit yataklı Heinze retortunda [201], yukarıda bahsedilen ve önceden aktiflenip desikatörde bekletilen 3 farklı katalizörle karıştırılarak pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar normal, N₂ ve su buharı ortamında yürütülmüştür. Çalışmalarda farklı oranlarda, farklı tipte katalizör kullanımının ve farklı piroliz ortamlarının piroliz ürünlerinin verimleri üzerindeki etkileri belirlenmiş ve sıvı ürün verimi için en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Deneysel elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış ve ısıl değerleri belirlenmiş, IR ve ¹H-NMR spektrumları alınmıştır.

Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmışlar, bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, IR spektrumları alınmış, elementel analizi gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Ayrıca n-pentan alt fraksiyonlarına gaz kromatografisi uygulanmıştır.

7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan *Euphorbia rigida* kıraç arazilerde yetişen, hiçbir şekilde besin ve endüstriyel açıdan kullanılmayan bir bitkidir.

Konya-Silifke karayolu üzerinde Toroslardan toplanan bitkiler laboratuvarında gölgede kurumaya bırakılmış, daha sonra öğütülerek stoklanmıştır.

7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammaddeler Retsch marka SK-1 tipi değirmende öğütülerek Retsh-Vibra AS200basic ASTM elek setinde elenmiştir. Deneylemin tümünde partikül boyutu sabit tutulmuş olup 0.55 mm ortalama partikül boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır.

7.1.2. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örneklerden saat camının üzerine %0.2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ' ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır[202].

$$\text{Nem(\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_2} \right] \times 100 \quad (7-1)$$

Burada;

g_1 :Örneğin başlangıç ağırlığı(g)

g_2 :Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlık(g)

7.1.3. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C 'deki fırına konulur, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0.1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanır. Önceden öğütülerek hazırlanan hammaddelerden yaklaşık 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur,. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100-105^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0.1 mg oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemleri sırasında krozenin ve hammaddenin havanın nemini absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile hammaddelerin beraber tartımından kroze-kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki hammadde krozenin kapağı açık olarak fırında yakılır. Isıtma işlemi yavaş olmalı ve yakılan örneğin hava almaması gerekir. Fırın sıcaklığı 580-600°C arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [203].

$$\text{Kül(\%)} = \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times 100 \quad (7-2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 :Kül ağırlığı(g)

g_2 :Kuru örneğin ağırlığı(g)

7.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş bir örnekten ayrı ayrı 0.1 mg duyarlılıkla yaklaşık 1g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20°C'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [204].

$$\text{Uçucu madde miktarı(\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] - M \times 100 \quad (7-3)$$

Burada;

g_1 :Kullanılan örneğin ağırlığı, g

g_2 : Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, g

M:Kullanılan örneğin nem yüzdesi

Uçucu madde belirlendikten sonra sabit karbon miktarı aşağıdaki bağıntıdan elde edilmiştir:

$$\% \text{Sabit karbon} = 100 - \text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}$$

7.1.5. Ham selüoz miktarı tayini

Öğütülmüş örneklerden 0.001 g duyarlılıkla 3 g tartılır. 200 ml 0.255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek kaynatma kabında 200 ml 0.313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0.255 N H₂SO₄ ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül 103±2°C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0.001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra 550±15°C'de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüoz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [205].

$$\text{Ham selüoz miktarı(\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_0} \right] \times 100 \quad (7-4)$$

Eşitlikte;

g_0 :Örneğin ağırlığı(g)

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

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

7.1.6. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.2. Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

Deneylerde kullanılan katalizörlerin (doğal zeolit, aktive edilmiş alümina, Criterion-534) tümü kül fırınında 400°C'de 3.5 saat aktive edilmiş ve desikatörde bekletilmiştir.

Doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörleri Manisa-Gördes yöresinden sağlanmıştır.

7.3. Isıl Değerin Belirlenmesi

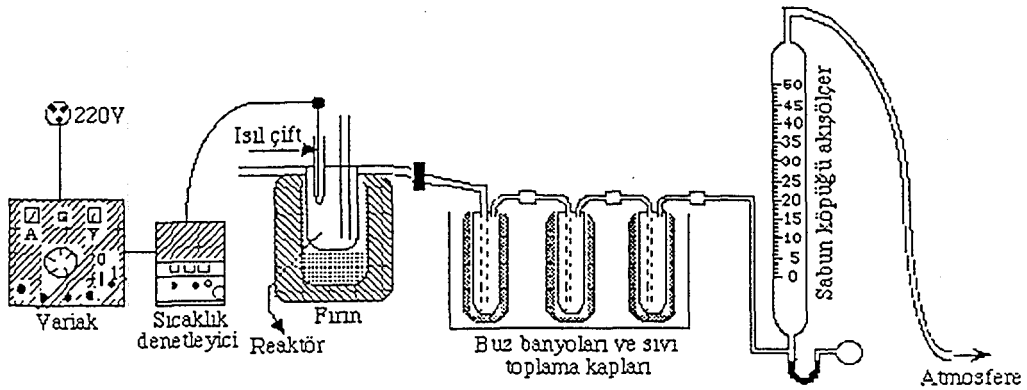
Hammaddenin ısı değeri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında belirlenmiştir.

7.4. Hammaddenin Katalitik Pirolizi

Katalitik piroliz çalışmaları 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ hacmindeki retort ve bu retordu çevreleyen 2000 Watt gücünde, rezistanslı ve izolasyonu gerçekleştirilmiş bir fırında yapılmıştır. Konik ağızlı retort çıkış borusu sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 Watt'lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiştir. Konik ağıza teflon bant sarılarak katranın toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır.

Piroliz deney düzeneği Şekil 7.1'de gösterilmiştir.

Piroliz deneylerinde kullanılan hammadde değirmende öğütülerek ortalama 0.55 mm. parçacık boyutuna indirilmiştir. Bu boyuttaki 10 g. örnek ve hammaddeye göre ağırlıkça %5-10-20-25 oranlarında katalizör eklenerek statik retorta yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gereken bağlantıları yapılmıştır. Daha sonra ayar noktasından istenilen sıcaklık ve istenilen ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra yaklaşık 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışı kontrol edilerek deneye son verilmiştir.



Şekil 7.1. Piroliz deney düzeneği (statik ortam).

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün (katran)-su karışımı diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su sıvı üründen ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise Na_2SO_4 'den süzülükten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi saptanmıştır. Retortta kalan katı ürün (char) tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkleğinden bulunmuştur.

Euphorbia rigida ile daha önce yapılan [206, 207] deneylerde 550°C sıcaklık ve $7^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı optimum koşul olarak saptandığından katalitik piroliz deneylerimizde bu optimum koşulları kullanıp sadece katalizör tipi, oranı ve piroliz ortamları değışikliklerinin piroliz dönüşümü, katı, sıvı ve gaz ürün verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda sıvı ürün veriminin artırılması düşünülerek en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

7.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz deneyleri sonunda elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu amacıyla değışik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış ve ayrıca elementel analizi yapılmıştır.

7.5.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

Sıvı ürünlerin içerdiği C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.5.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Infrared (IR) spektrumları

Piroliz sıvı ürünlerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla IR spektrumları Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Mattson 1000 IR spektrometresinde KBr pencereler yardımıyla alınmıştır.

7.5.3. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spektrumları

Piroliz sıvı ürünlerinin yapılarında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları, TÜBİTAK Araştırma Merkezi Ankara Test ve Analiz laboratuvarlarında Bruker DPX-400, 400 MHz High Performance digital cihazında alınmıştır.

7.5.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Piroliz sıvı ürünlerinin içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 60-120 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C'de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Kromatografi için 20 cm uzunluğunda, 2.5 cm iç çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun ¼'ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerden birer gram tartılmış ve 50 ml n-pentanda bir gece bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulup, kalan kısım tartılmış ve verimi hesaplanmıştır. Daha sonra bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uzaklaştırılan 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 150 ml pentan , 200'er ml toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar, ve en son da polar bileşikler alınmıştır.

7.5.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Piroliz sıvı ürünlerinin pentanda çözünen kısımlarından sütun kromatografisi ile fraksiyonlama sonucu elde edilen alt fraksiyonlar; n-pentan, toluen ve metanol fraksiyonlarıdır. Bunların karbon, hidrojen ve oksijen içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz işlemi Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.5.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının IR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının IR spektrumları Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Mattson 1000 IR spektrometresinde KBr pencereler yardımıyla alınmıştır.

7.5.4.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık fakültesi laboratuvarında alınmıştır.

Analizler; Hewlett-Packard 6890 model gaz kromatografisi cihazında sürükleyici gaz olarak helyum, kolon olarak ince film kaplı (0.25 mm) HP-5MS kapiler kolon ve HP 5973 model kütle seçici dedektör kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 8.2. *Euphorbia rigida*'nın elementel analiz sonuçları

Bileşen	%(kbb)
C	49.08
H	5.86
N	1.23
O(farktan)	43.83
H/C	1.43

8.2. Katalitik Piroliz Sonuçları

Euphorbia rigida'nın yapılan tüm piroliz deneylerinde piroliz sıcaklığı 550°C, ısıtma hızı 7°C/dak ve partikül boyutu olarak ortalama 0.55 mm seçilmiştir. Statik ortamda katalitik olmayan piroliz sonuçları Çizelge 8.3'de verilmiştir.

Katalitik piroliz deneyleri ilk olarak doğal zeolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Statik ortamda katalitik piroliz sonuçları Çizelge 8.4'te, sürükleyici gaz (N₂) ortamındaki (50; 100; 200; 400 cm³/dak) katalitik piroliz sonuçları Çizelge 8.5; 8.6; 8.7 ve 8.8'de, buhar ortamındaki (0.6; 1.3; 2.7 cm/s) katalitik piroliz sonuçları ise Çizelge 8.9; 8.10; 8.11'de verilmiştir.

Çizelge 8.3. Statik ortamda *Euphorbia rigida*'nın katalitik olmayan piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
77.79	22.21	21.65	24.32	31.82

Çizelge 8.4. Statik ortamda *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	78.96	21.04	23.39	23.20	32.37
10	78.99	21.01	25.32	23.48	30.19
20	79.39	20.61	27.55	24.87	26.97
25	78.57	21.43	27.26	25.90	25.41

Çizelge 8.5. Azot ortamında *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Azot gazı akış hızı:50cm³/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	79.21	20.79	24.81	24.12	30.28
10	80.00	20.00	26.39	25.93	27.68
20	80.83	19.17	28.18	28.45	24.20
25	81.54	18.46	27.68	30.94	22.92

Çizelge 8.6. Azot ortamında *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Azot gazı akış hızı:100cm³/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	79.75	20.25	26.34	25.06	28.35
10	80.22	19.78	29.67	26.18	24.37
20	80.44	19.56	31.99	29.09	19.36
25	81.32	18.68	31.80	28.87	20.65

Çizelge 8.7. Azot ortamında *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Azot gazı akış hızı:200cm³/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	79.69	20.31	26.69	24.18	28.82
10	79.45	20.55	29.14	25.69	24.62
20	79.89	20.11	32.19	28.73	18.97
25	80.80	19.20	31.84	28.73	20.23

Çizelge 8.8. Azot ortamında *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Azot gazı akış hızı:400cm³/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	79.72	20.28	28.98	24.30	26.44
10	80.02	19.98	30.68	26.52	22.82
20	80.10	19.90	33.08	27.02	20.00
25	80.60	19.40	32.94	27.02	20.64

Çizelge 8.9. Su buharı ortamında *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

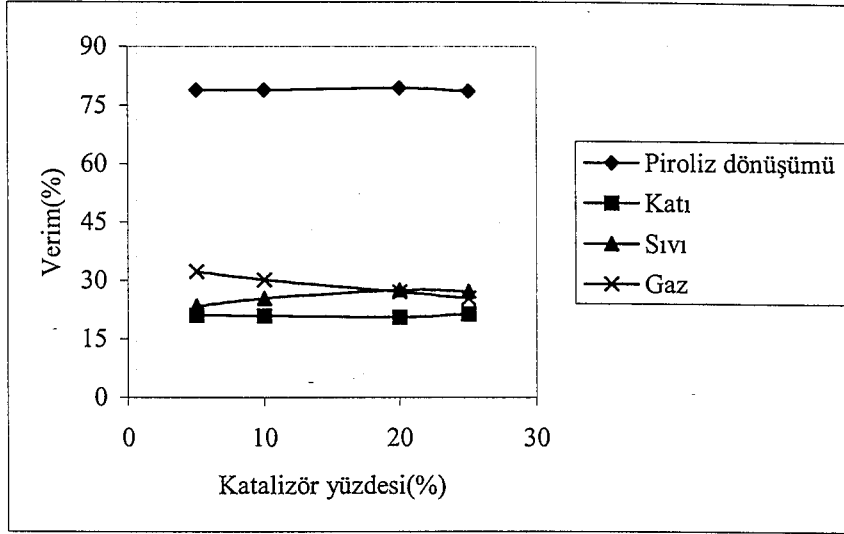
Ortalama partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

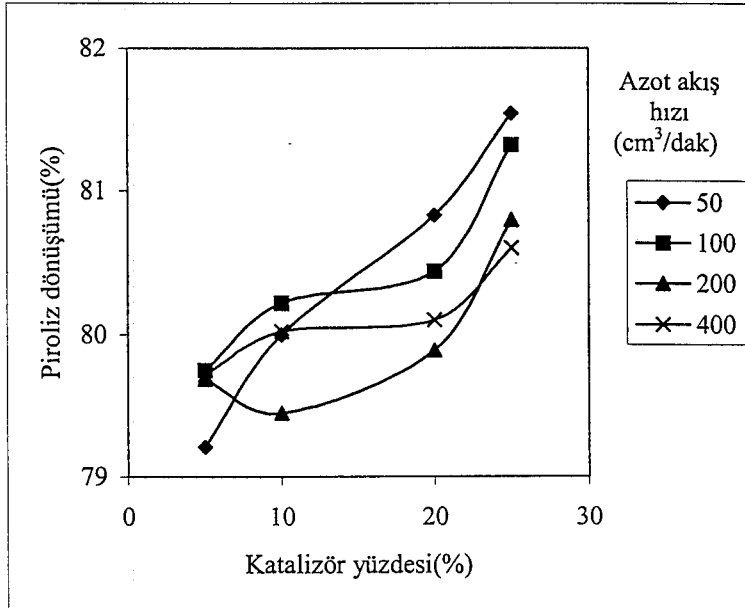
Buhar akış hızı:0.6 cm/s

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su+gaz verimi(%)
5	85.59	14.41	32.44	53.15
10	85.81	14.19	33.63	52.18
20	85.97	14.03	36.11	49.86
25	86.13	13.87	34.50	51.63

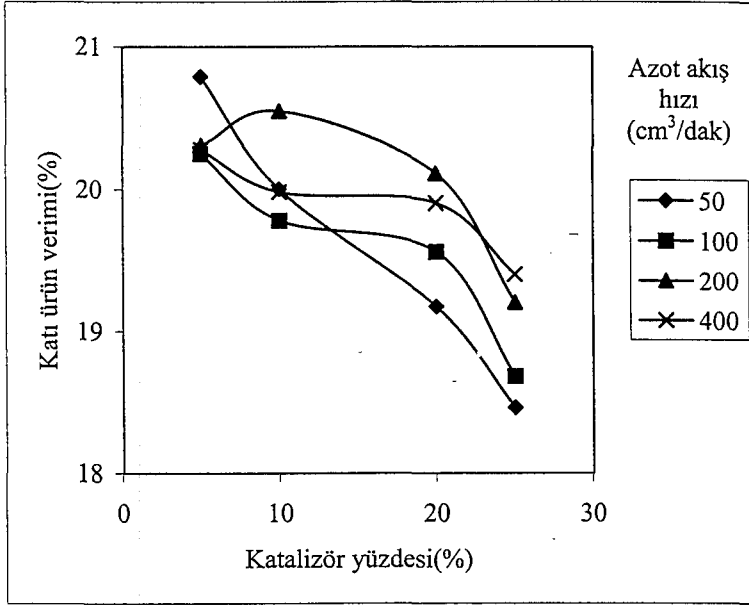
Şekil 8.6; 8.7; ve 8.8'de ise farklı katalizör oranlarında buhar akış hızlarının etkileri gösterilmiştir. Piroliz dönüşümü statik ve azot ortamındakine göre önemli ölçüde artarak, ortalama %87'lere ulaşmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine 1.3 cm/s'lik buhar akış hızı ve %20 doğal zeolit kullanıldığında %39.72 ile ulaşılmıştır.



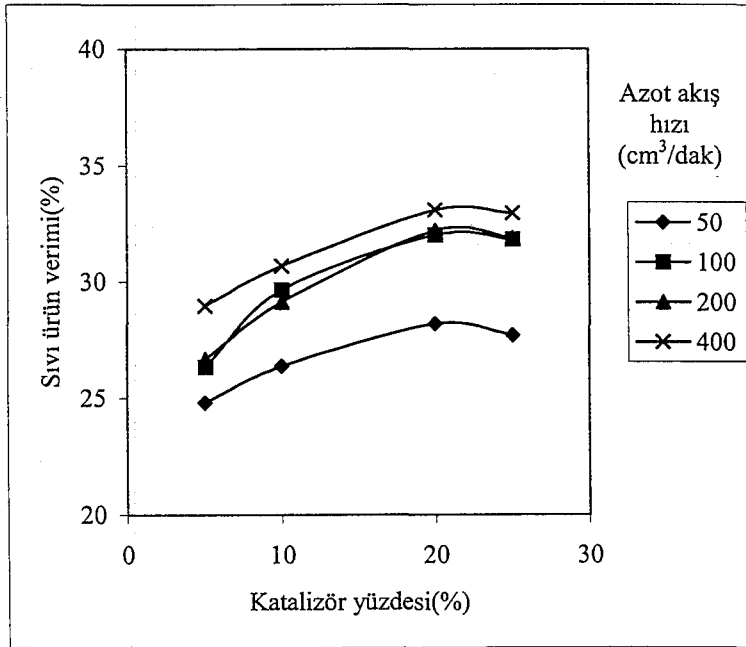
Şekil 8.1. Farklı doğal zeolit yüzdelerinin piroliz dönüşümü, katı, sıvı ve gaz ürün ve verimlerine etkisi 100 cm³/dak



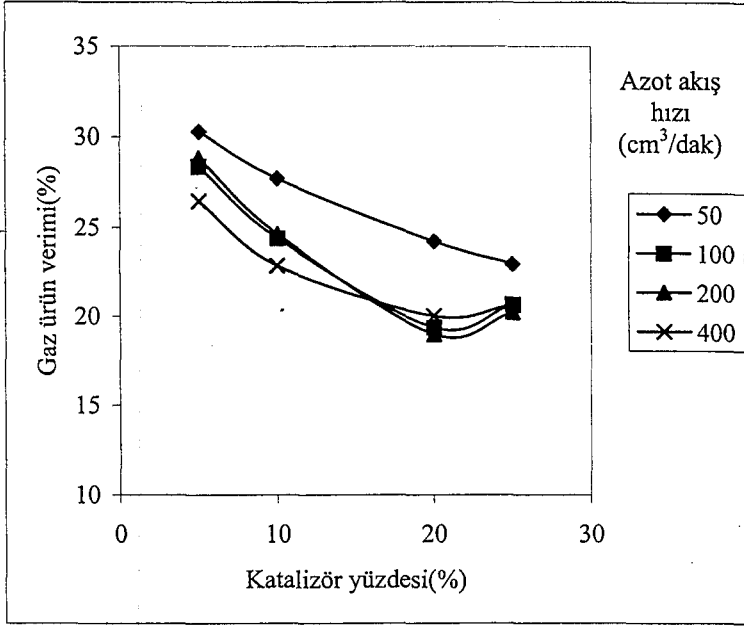
Şekil 8.2. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızları ile değişimi



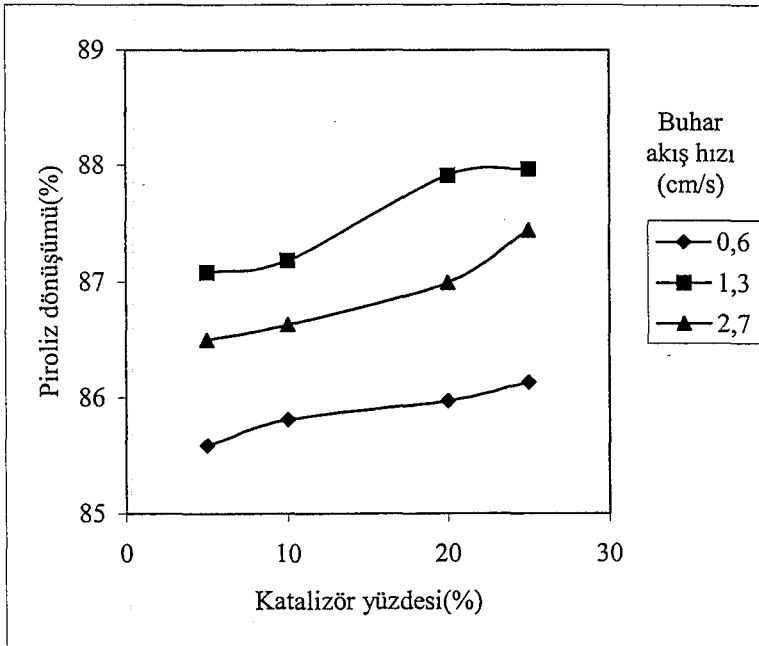
Şekil 8.3. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında katı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



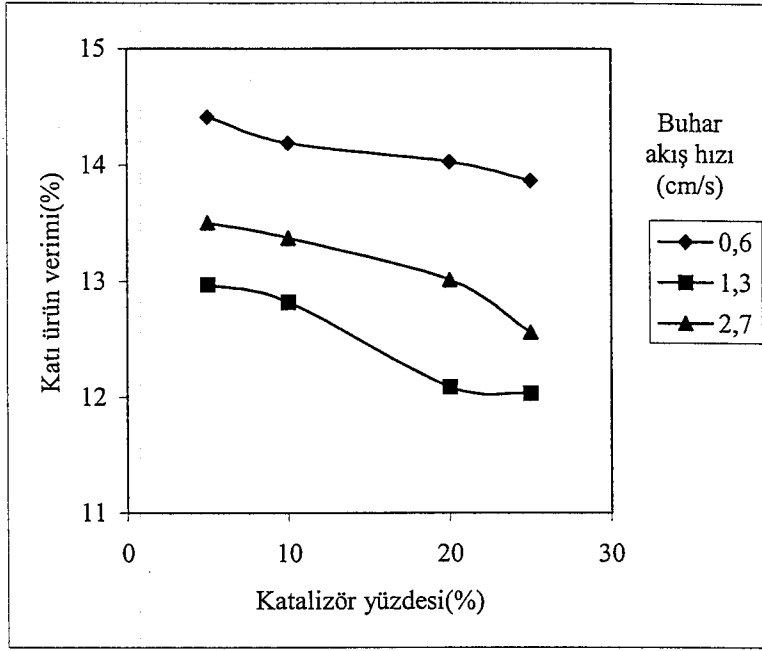
Şekil 8.4. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



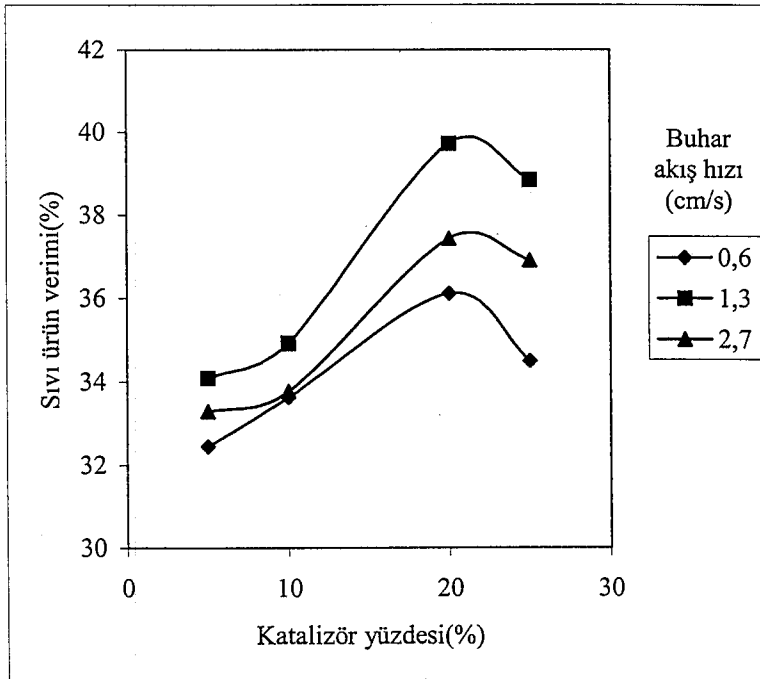
Şekil 8.5. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



Şekil 8.6. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında piroliz dönüşümünün buhar akış hızları ile değişimi



Şekil 8.7. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında katı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi



Şekil 8.8. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda doğal zeolit kullanıldığında sıvı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi

İkinci olarak deneyler Criterion-534 ticari katalizörlü ortamda yürütülmüştür.

Statik ortamdaki farklı katalizör oranlarında katalitik piroliz sonuçları Çizelge 8.12'de; sürükleyici gaz (N₂) ortamındaki (50; 100; 200; 400 cm³/dak) katalitik piroliz deney sonuçları Çizelge 8.13; 8.14; 8.15; 8.16'da, Buhar ortamındaki (0.6; 1.3; 2.7 cm/s) katalitik piroliz sonuçları ise Çizelge 8.17; 8.18; 8.19'de verilmiştir.

Çizelge 8.12. Statik ortamda *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama Partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	77.46	22.54	29.38	27.07	21.01
10	77.63	22.37	29.14	27.90	20.59
20	78.62	21.38	30.98	26.79	20.85
25	77.79	22.21	30.11	26.24	21.44

Çizelge 8.13. Azot ortamında *Euphorbia rigida*'nın Criterion 534 ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama Partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

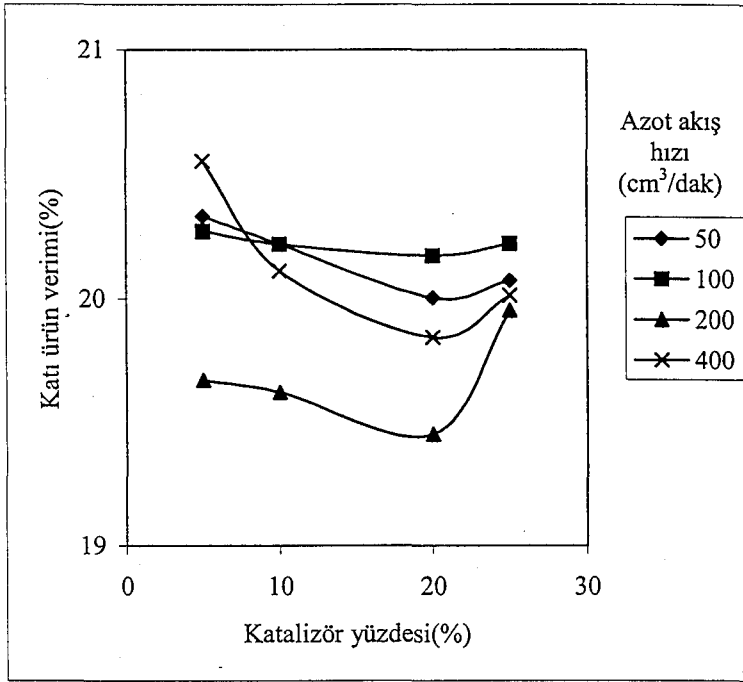
Azot gazı akış hızı:50cm³/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	79.67	20.33	30.55	27.62	21.50
10	79.78	20.22	32.57	27.07	20.14
20	80.00	20.00	33.06	27.07	19.87
25	79.93	20.07	32.76	27.07	20.10

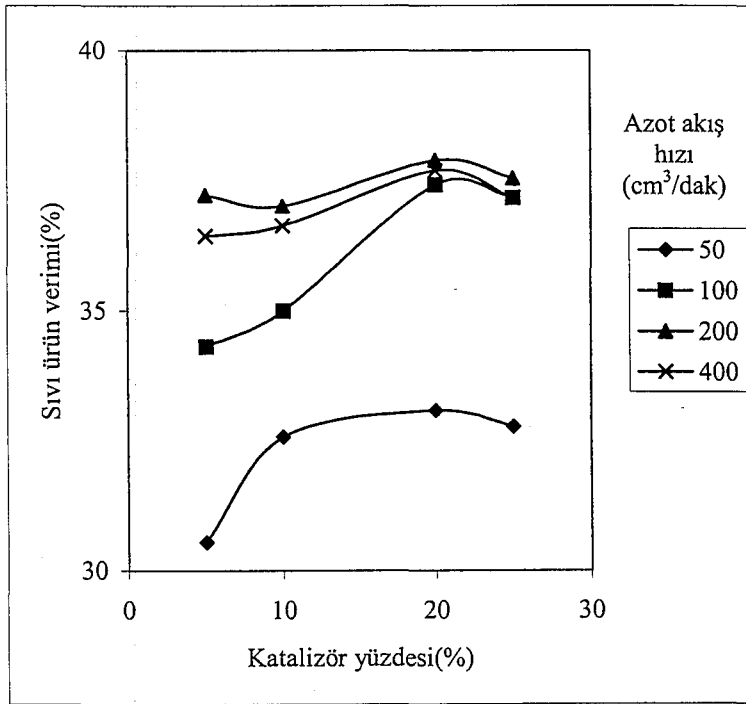
piroliz dönüşümünde bir değişiklik gözlenmemiş ve ortalama %77.88 seviyelerinde kalmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi ise %20 oranında Criterion-534 katalizörü kullanıldığında %30.98 olarak elde edilmiştir.

Şekil 8.10'da farklı katalizör yüzdelerinde piroliz dönüşümünün; 8.11'de katı ürün veriminin; 8.12'de sıvı ürün veriminin; 8.13'de gaz ürün veriminin azot gazı akış hızları (50; 100; 200; 400 cm³/dak) ile değişimi gösterilmiştir. Buna göre tüm azot gazı akış hızlarında ve farklı katalizör oranlarında piroliz dönüşümünde önemli bir fark gözlemlenmemiş ve yaklaşık %80 seviyelerinde kalmıştır. Optimum sıvı ürün verimi olan %37.88'lik değere % 20 oranında katalizör eklendiğinde 200cm³/dak'lık azot gazı akış hızı kullanıldığında ulaşılmıştır. Ancak 100 ve 400 cm³/dak'lık azot akış hızında da çok yakın değerler saptanmıştır.

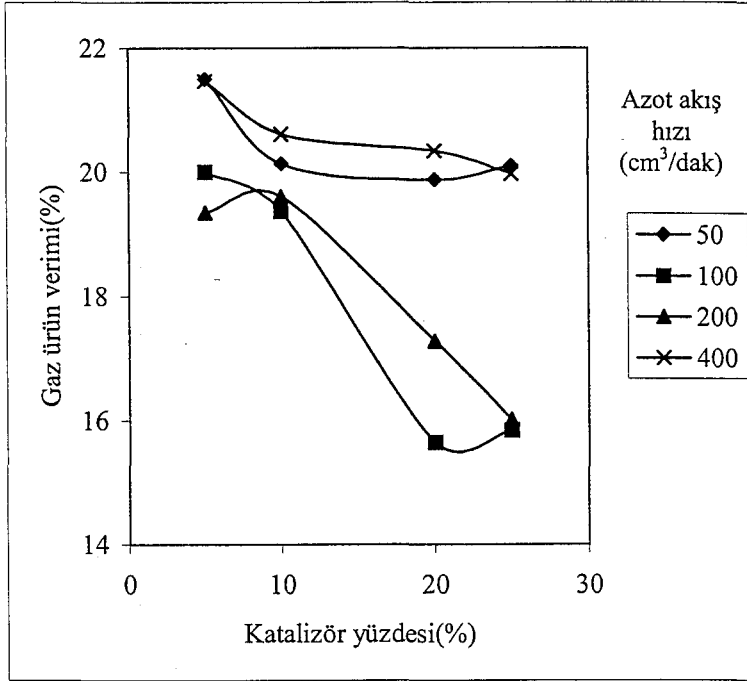
Şekil 8.14'de yine aynı katalizör yüzdelerinde piroliz dönüşümünün; 8.15'de katı ürün veriminin; 8.16'da sıvı ürün veriminin buhar akış hızları (0.6; 1.3; 2.7 cm/s) ile değişimi gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi piroliz dönüşümü statik ve azot ortamlarına göre belirgin bir şekilde artmış, ancak kullanılan farklı katalizör oranlarıyla ve buhar akış hızlarıyla değişmemiş ve ortalama %85.7'lerde kalmıştır. Sıvı ürün verimi ise %20 oranında katalizör ve 1.3 cm/s buhar akış hızı kullanıldığında %42.56'yla en yüksek değerine ulaşmıştır.



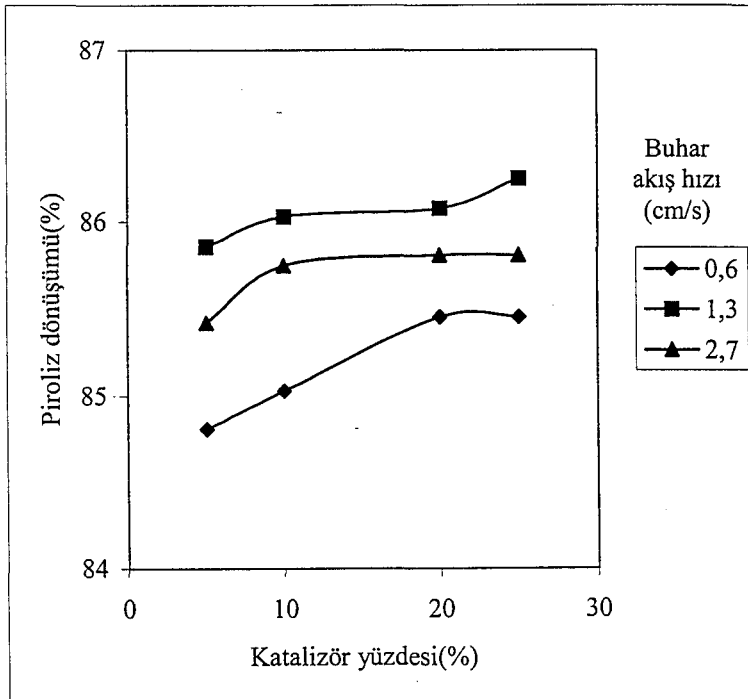
Şekil 8.11. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile katı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



Şekil 8.12. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



Şekil 8.13. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile gaz ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



Şekil 8.14. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda Criterion-534 katalizörü ile piroliz dönüşümünün buhar akış hızları ile değişimi

Çizelge 8.22. Azot ortamında *Euphorbia rigida*'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama Partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Azot gazı akış hızı:100cm³/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	79.95	20.05	29.44	26.62	23.89
10	80.23	19.77	31.17	25.41	23.65
20	80.44	19.56	31.16	25.96	23.32

Çizelge 8.23. Azot ortamında *Euphorbia rigida*'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama Partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Azot gazı akış hızı:200cm³/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	80.38	19.62	31.77	25.96	22.65
10	80.65	19.35	32.07	25.96	22.69
20	81.00	19.00	31.89	27.41	21.70

Çizelge 8.24. Azot ortamında *Euphorbia rigida*'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama Partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Azot gazı akış hızı:400cm³/dak

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
5	79.39	19.89	29.45	24.31	25.63
10	80.50	19.50	30.15	25.05	25.30
20	80.89	19.11	30.15	26.75	23.99

Çizelge 8.25. Su buharı ortamında *Euphorbia rigida*'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama Partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Buhar akış hızı:0.6 cm/s

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su+gaz verimi(%)
5	85.25	14.75	33.61	51.64
10	85.69	14.31	35.81	49.88
20	85.75	14.25	35.00	50.75

Çizelge 8.26. Su buharı ortamında *Euphorbia rigida*'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

Ortalama Partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

Buhar akış hızı:1.3 cm/s

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su+gaz verimi(%)
5	85.36	14.64	34.55	50.81
10	86.56	13.44	38.59	47.97
20	86.56	13.44	38.22	48.34

Çizelge 8.27. Su buharı ortamında *Euphorbia rigida*'nın aktive edilmiş alümina ile katalitik piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı:550°C

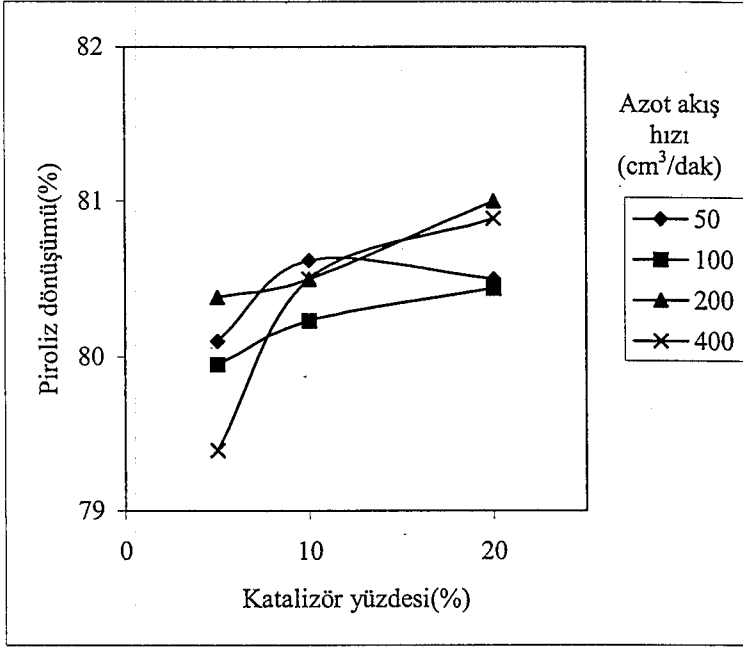
Ortalama Partikül boyutu: 0.55 mm

Isıtma hızı:7°C/dak

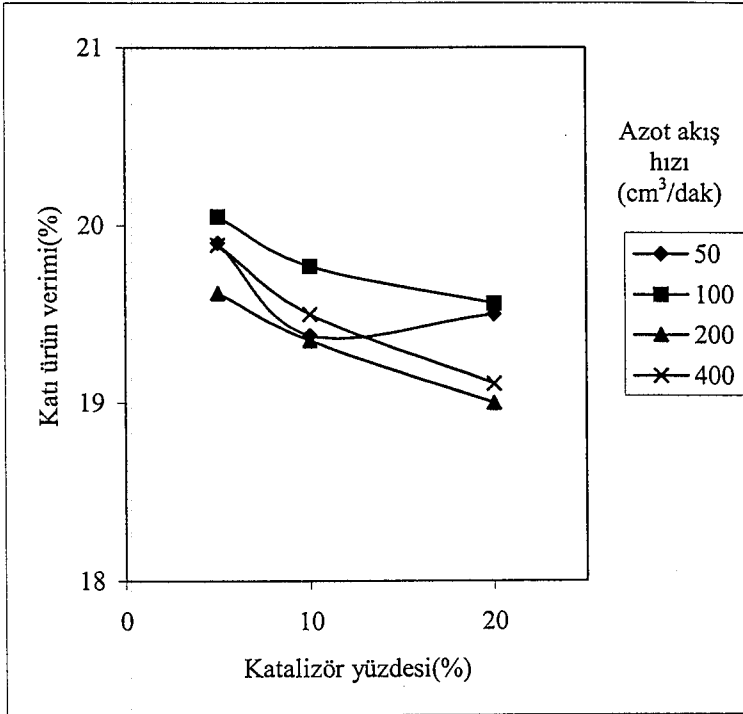
Buhar akış hızı:2.7 cm/s

Katalizör yüzdesi	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su+gaz verimi(%)
5	85.64	14.36	34.36	51.28
10	86.07	13.93	36.01	50.06
20	86.29	13.71	35.60	50.69

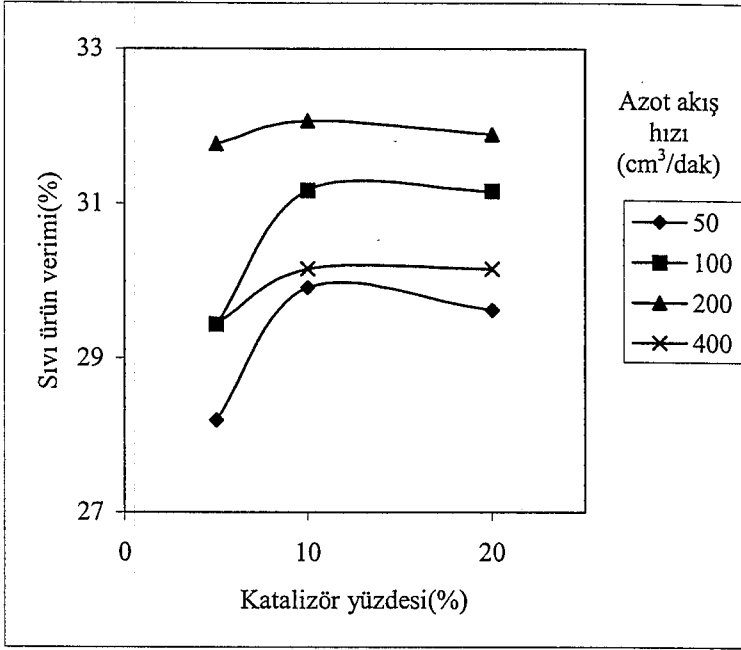
Aktive edilmiş alümina katalizörünün statik ortamda farklı yüzdelerde kullanımının piroliz dönüşümü, katı, sıvı ve gaz ürün verimlerine etkisi Şekil 8.17'de gösterilmiştir. Buna göre optimum katalizör oranı diğer katalizör



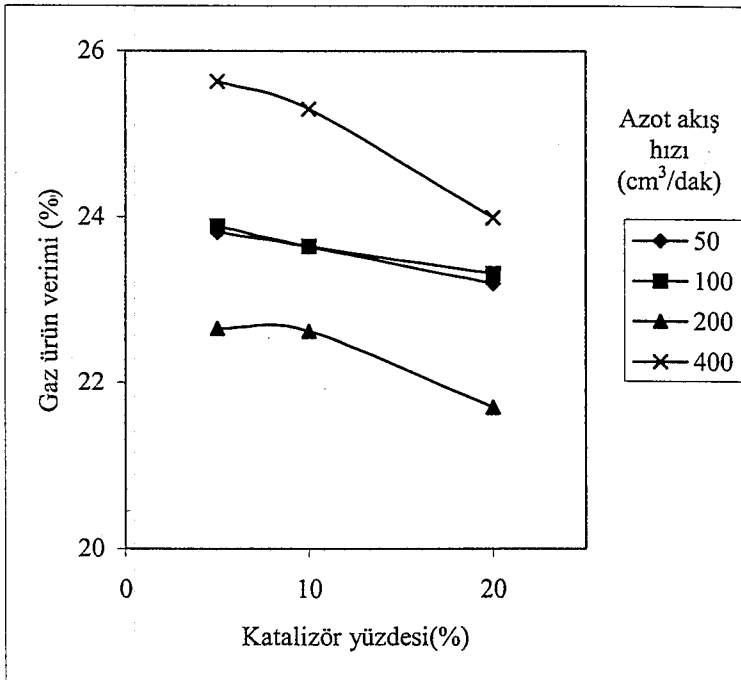
Şekil 8.18. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile piröliz dönüşümünün azot gazı akış hızları ile değişimi



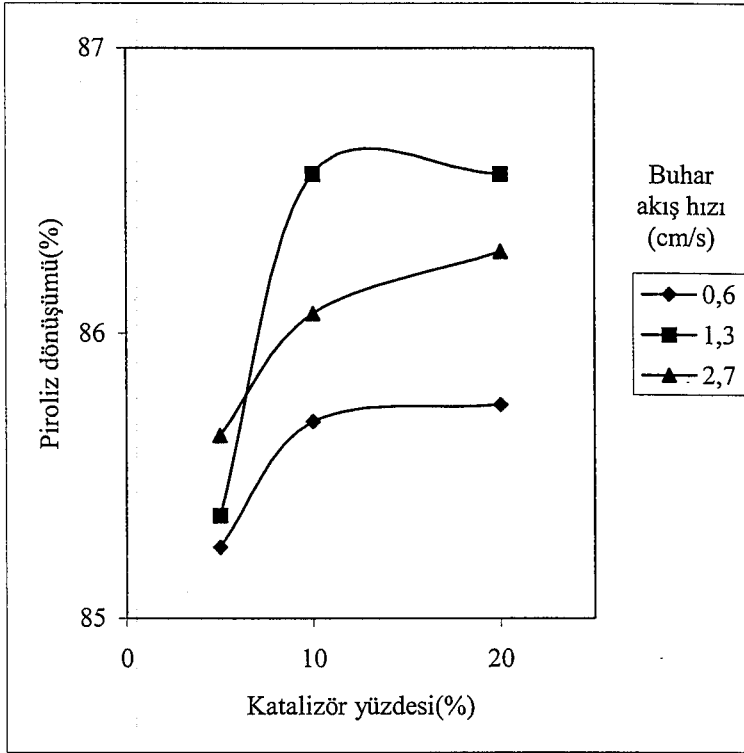
Şekil 8.19. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile katı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



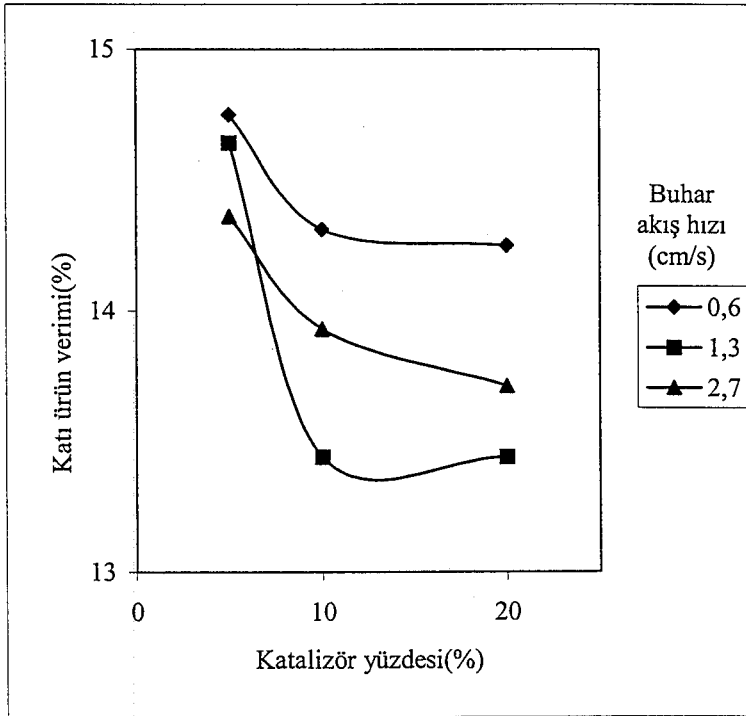
Şekil 8.20. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



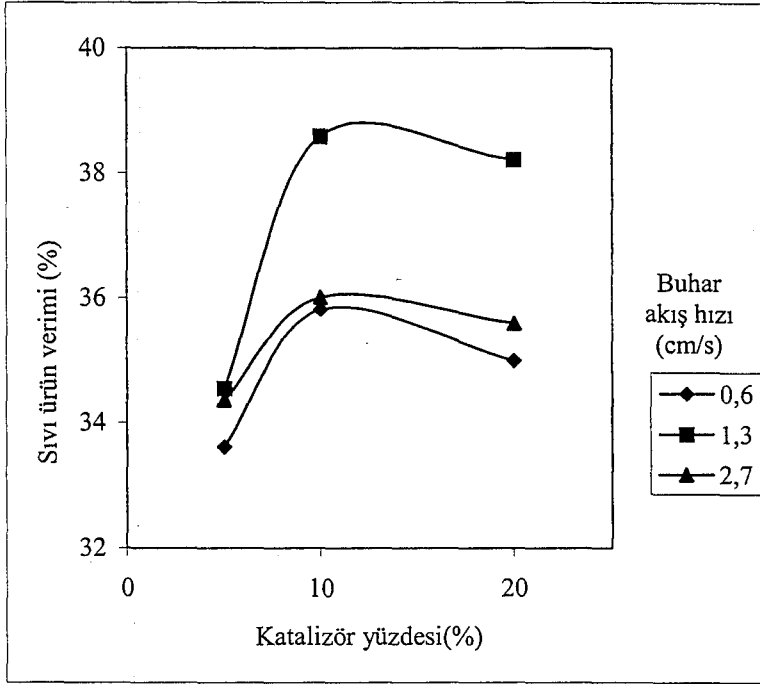
Şekil 8.21. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile gaz ürün veriminin azot gazı akış hızları ile değişimi



Şekil 8.22. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile piroliz dönüşümünün buhar akış hızları ile değişimi



Şekil 8.23. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile katı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi



Şekil 8.24. *Euphorbia rigida*'nın farklı oranlarda aktive edilmiş alümina katalizörü ile sıvı ürün veriminin buhar akış hızları ile değişimi

8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Euphorbia rigida'nın statik ortamda katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi sonuçları Çizelge 8.28, farklı tipteki katalizörler ve farklı ortamlardaki katalitik pirolizinden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 8.29, 8.30 ve 8.31'de verilmiştir.

Bu durumda *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit kullanılmasıyla statik, azot ve su buharı ortamlarındaki H/C oranları sırasıyla 1.527, 1.552 ve 1.574; Criterion-534 katalizörü ile statik, azot ve su buharı ortamlarındaki H/C oranları 1.523, 1.636 ve 1.483; Aktive edilmiş alümina katalizörü ile statik, azot ve su buharı ortamlarındaki H/C oranları ise sırasıyla 1.487, 1.609 ve 1.533 olarak bulunmuş olup, H/C oranı 1.5-1.9 arasında olan ham petrol ile büyük benzerlik göstermiştir.

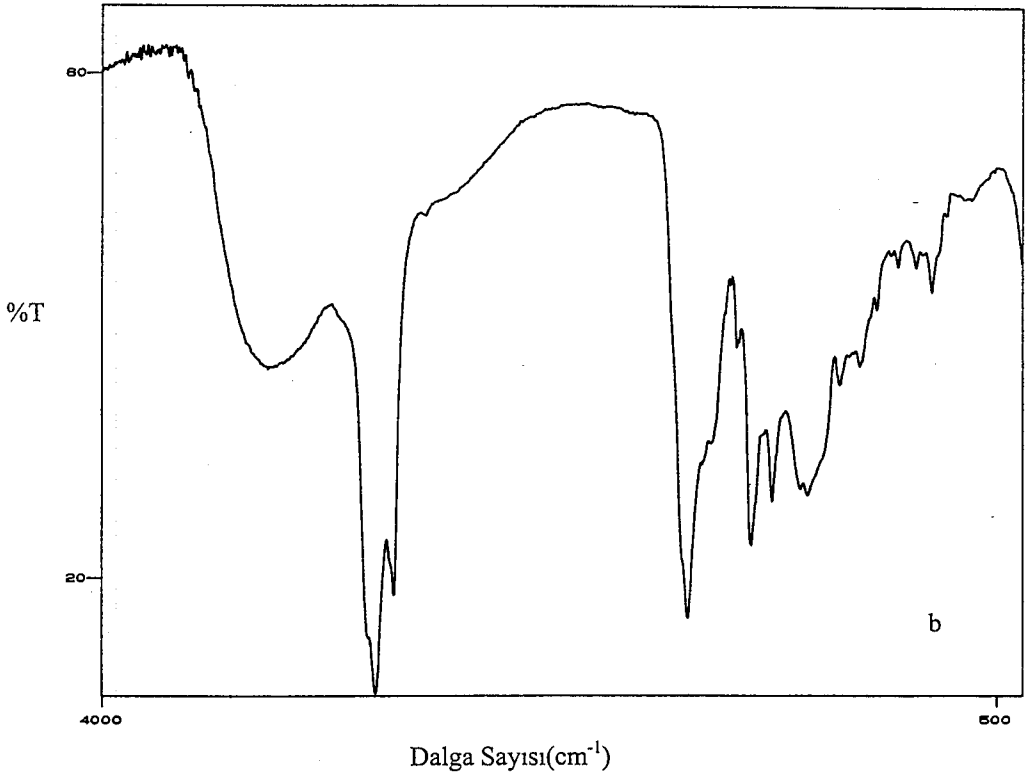
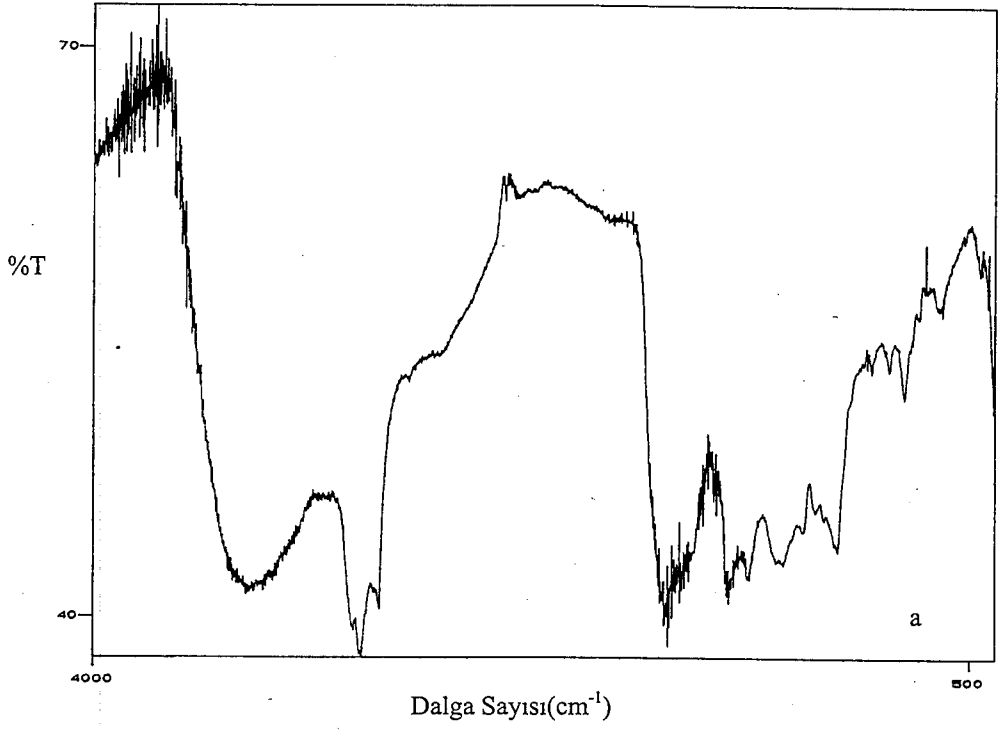
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Infrared (IR) spektrumları

Euphorbia rigida'nın doğal zeolit katalizörü ile katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün azot ve su buharı ortamlarındaki IR spektrumları Şekil 8.25'de verilmiştir. Fonksiyonel grupların diğer katalizörlerle değişmediği saptanmış olduğundan sadece doğal zeolit katalizörü ile elde edilenler gösterilmiştir.

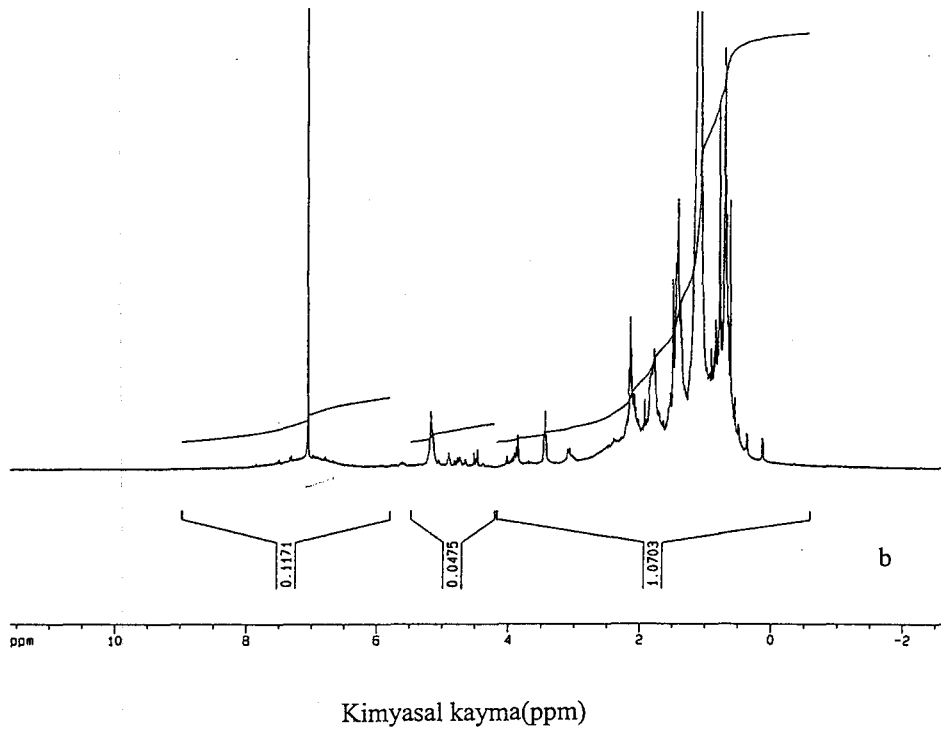
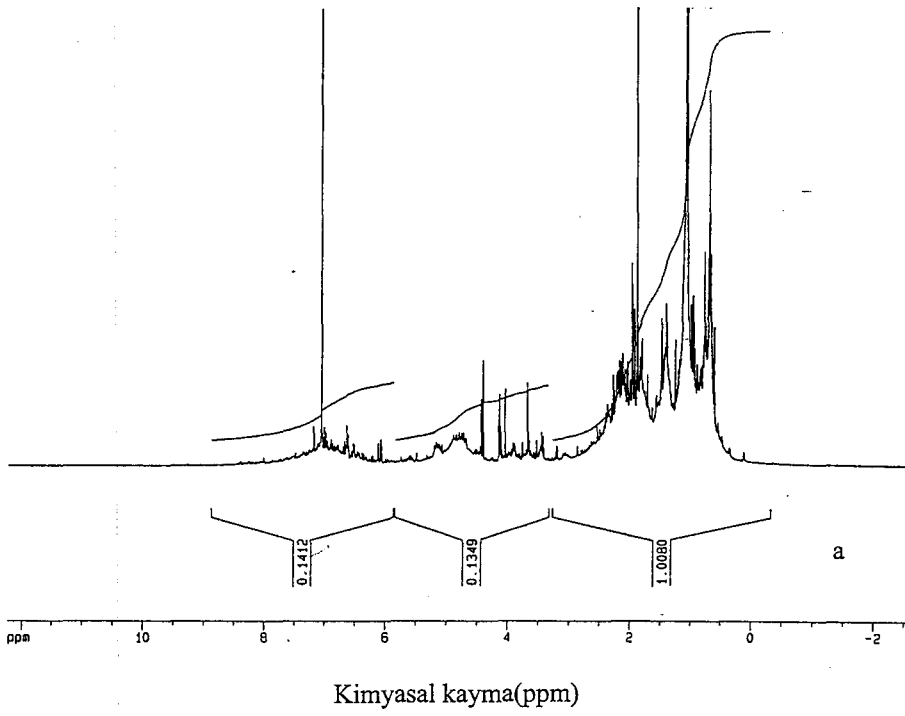
Sıvı ürünlerin IR spektrumları incelendiğinde; 3350 cm^{-1} dolaylarında merkezlenen, yayvan, O-H gerilim titreşim bantı gözlenmiş olup, fenolik O-H'dan dolayı genişlemiştir. 2848 cm^{-1} ve 2934 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1706-1715 cm^{-1} arasında ketonun karbonil titreşim bantları, ayrıca 1609 cm^{-1} 'de zayıf alken(C=C) gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. 1460 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının C-H titreşim bantları, 1465-1466 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 gruplarının makaslama titreşim bantları, 1379-1389 cm^{-1} arasında alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları, 1139 cm^{-1} ve 1264 cm^{-1} 'de eter(C-O) gerilim titreşim bantları, 1240 cm^{-1} 'de O-H bükülme titreşim bantları, 1111-1160 cm^{-1} arasında ketonun karbonil bükülme titreşim bantları, 1034 cm^{-1} 'de düzlem içi C-H bükülme titreşim bantları, 966 cm^{-1} 'de düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bantları ve 736 cm^{-1} 'de, zayıf pik, rocking bantları gözlenmiştir.

8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

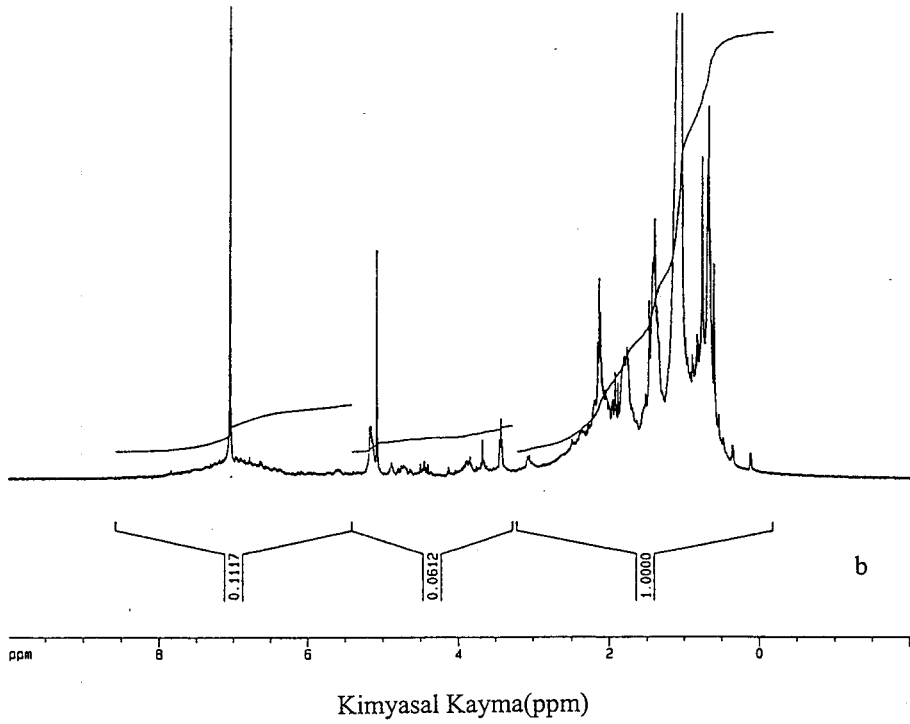
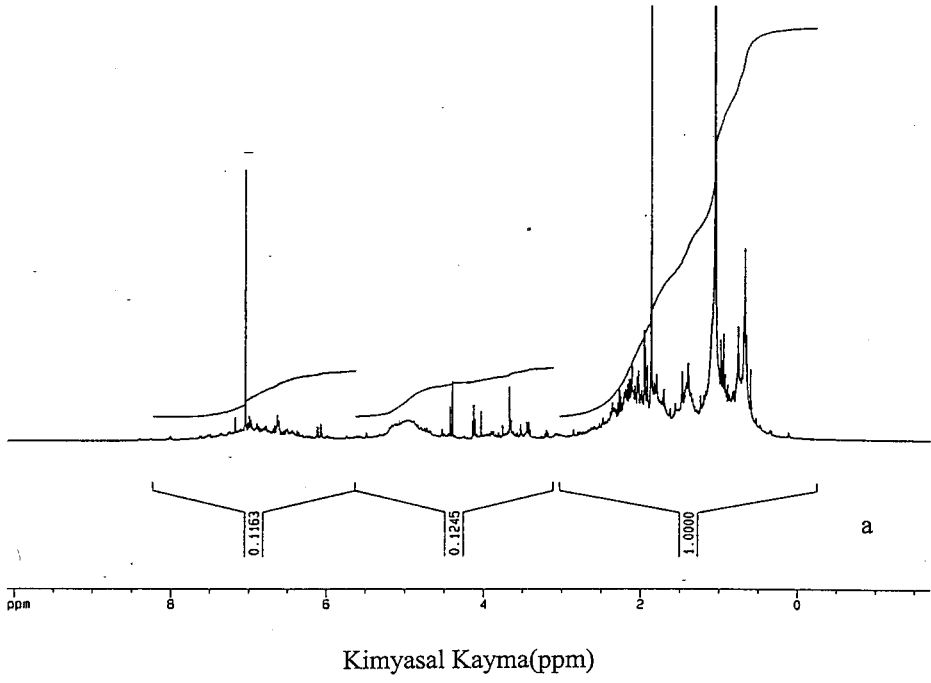
Euphorbia rigida'nın doğal zeolit ile azot ve su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 8.26'da, Criterion-534 katalizörü ile azot ve su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 8.27'de ve Aktive edilmiş alümina katalizörü ile azot ve su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ise Şekil 8.28'de verilmiştir. Spektrumlardaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 8.32, 8.33 ve 8.34'te görülmektedir.



Şekil 8.25 *Euphorbia rigida*'nın katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün, (a) azot ortamındaki, (b) su buharı ortamındaki IR spektrumları



Şekil 8.26 *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit katalizörü ile (a) azot ortamında, (b) su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları



Şekil 8.27 *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 katalizörü ile (a) azot ortamında, (b) su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Çizelge 8.33 *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 ile azot ve su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Azot ortamı (%)	Su buharı ortamı (%)
Aromatik	6.5-9.0	3.52	7.15
Fenolik (-OH) yada olefinik	5.0-6.5	0	2.98
Halka birleştiren metilen (Ar-CH ₂ -Ar)	3.3-4.5	2.26	1.55
Aromatik halkaya α konumunda (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2.0-3.3	17.69	14.74
Aromatik halkaya (naftenik) β konumunda CH ₂ , CH ve γ CH	1.6-2.0	22.55	8.56
Diğer aromatik halkaya β konumunda protonlar	1.0-1.6	26.59	34.29
Aromatik halkaya γ konumunda CH ₃	0.5-1.0	27.38	29.43

Çizelge 8.34 *Euphorbia rigida*'nın Aktive edilmiş alümina ile azot ve su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Azot ortamı (%)	Su buharı ortamı (%)
Aromatik	6.5-9.0	9.46	6.09
Fenolik (-OH) yada olefinik	5.0-6.5	0	3.55
Halka birleştiren metilen (Ar-CH ₂ -Ar)	3.3-4.5	4.07	1.85
Aromatik halkaya α konumunda (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2.0-3.3	20.49	16.71
Aromatik halkaya (naftenik) β konumunda CH ₂ , CH ve γ CH	1.6-2.0	16.67	8.85
Diğer aromatik halkaya β konumunda protonlar	1.0-1.6	23.88	31.69
Aromatik halkaya γ konumunda CH ₃	0.5-1.0	25.00	29.64

8.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Euphorbia rigida'nın 3 farklı katalizör ile ve 3 farklı ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin öncelikle pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ve daha sonra çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucu elde edilen alt fraksiyonların verimleri Çizelge 8.35; 8.36 ve 8.37'de verilmiştir.

Çizelge 8.35 *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri

Sıvı ürün	% Verim				
	Pentanda çözünenler	Pentanda çözünmeyenler	Pentan	Toluen	Metanol
Statik ortam	64.18	35.82	22.64	25.12	52.24
Azot ortamı	63.21	36.79	22.08	24.88	53.04
Su buharı ortamı	65.04	34.96	19.85	22.88	57.27

Çizelge 8.36 *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri

Sıvı ürün	% Verim				
	Pentanda çözünenler	Pentanda çözünmeyenler	Pentan	Toluen	Metanol
Statik ortam	65.00	35.00	25.00	28.66	46.34
Azot ortamı	64.66	35.33	20.70	19.44	59.86
Su buharı ortamı	69.80	30.20	17.97	20.88	61.15

Çizelge 8.37 *Euphorbia rigida*'nın Aktive edilmiş alümina ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri

Sıvı ürün	% Verim				
	Pentanda çözünenler	Pentanda çözünmeyenler	Pentan	Toluen	Metanol
Statik ortam	63.79	36.21	23.78	31.82	44.40
Azot ortamı	61.65	38.48	23.17	29.60	47.23
Su buharı ortamı	68.38	31.62	20.14	25.43	54.43

8.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmış olan *Euphorbia rigida* katalitik piroliz sıvı ürünleri ve bunların elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri Çizelge 8.38; 8.39; 8.40; 8.41; 8.42; 8.43; 8.44; 8.45 ve 8.46'da verilmiştir.

Çizelge 8.38. *Euphorbia rigida*'nın Doğal zeolit ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Bileşen	Statik ortam(%)	Azot ortamı(%)	Su buharı ortamı(%)
C	68.67	79.62	83.38
H	12.28	13.96	13.81
N	---	---	---
O	19.05	6.42	2.88
Molar gösterim	$\text{CH}_{2.15}\text{O}_{0.208}$	$\text{CH}_{2.105}\text{O}_{0.060}$	$\text{CH}_{1.987}\text{O}_{0.026}$

Çizelge 8.39. *Euphorbia rigida*'nın Criterion-534 ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Bileşen	Statik ortam(%)	Azot ortamı(%)	Su buharı ortamı(%)
C	63.66	81.11	82.34
H	10.69	12.60	12.25
N	---	---	---
O	25.65	6.29	5.41
Molar gösterim	$\text{CH}_{2.015}\text{O}_{0.025}$	$\text{CH}_{1.864}\text{O}_{0.058}$	$\text{CH}_{1.786}\text{O}_{0.049}$

Çizelge 8.40. *Euphorbia rigida*'nın Aktive edilmiş alümina ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Bileşen	Statik ortam(%)	Azot ortamı(%)	Su buharı ortamı(%)
C	68.76	82.03	82.49
H	12.20	13.48	12.87
N	---	---	---
O	19.04	4.49	4.64
Molar gösterim	$\text{CH}_{2.129}\text{O}_{0.208}$	$\text{CH}_{1.972}\text{O}_{0.041}$	$\text{CH}_{1.873}\text{O}_{0.042}$

8.3.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının IR spektrumları

Euphorbia rigida'nın doğal zeolit katalizörü ile katalitik piroliz sıvı ürünlerinin azot ve su buharı ortamlarındaki sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen fonksiyonel gruplar diğer katalizörlerle değişmediği için şekilde doğal zeolit katalizörü ile elde edilenler gösterilmiştir.

n-pentan alt fraksiyonlarının IR spektrumları Şekil 8.29'da verilmiştir.

Sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının spektrumları incelendiğinde, 2926-2953 cm^{-1} arasında alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1640-1650 cm^{-1} arasında, zayıf pik, C=C olefinik gerilim titreşim bantı, 1460 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, 1465-1474 cm^{-1} arasında alifatik CH_2 gruplarının bükülme(makaslama) titreşim bantları, 1391 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, 905-979 cm^{-1} 'de olefinik düzlem dışı C-H bükülme titreşimi, 722 cm^{-1} 'de, zayıf pik, rocking bantı gözlenmiştir.

n-pentan alt fraksiyonlarının IR spektrumlarında gözlenen hidrokarbonların fonksiyonel grupları yapıda hidrokarbonların bulunduğunu kanıtlamakla beraber bunların varlığı gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi yöntemi ile desteklenmiştir.

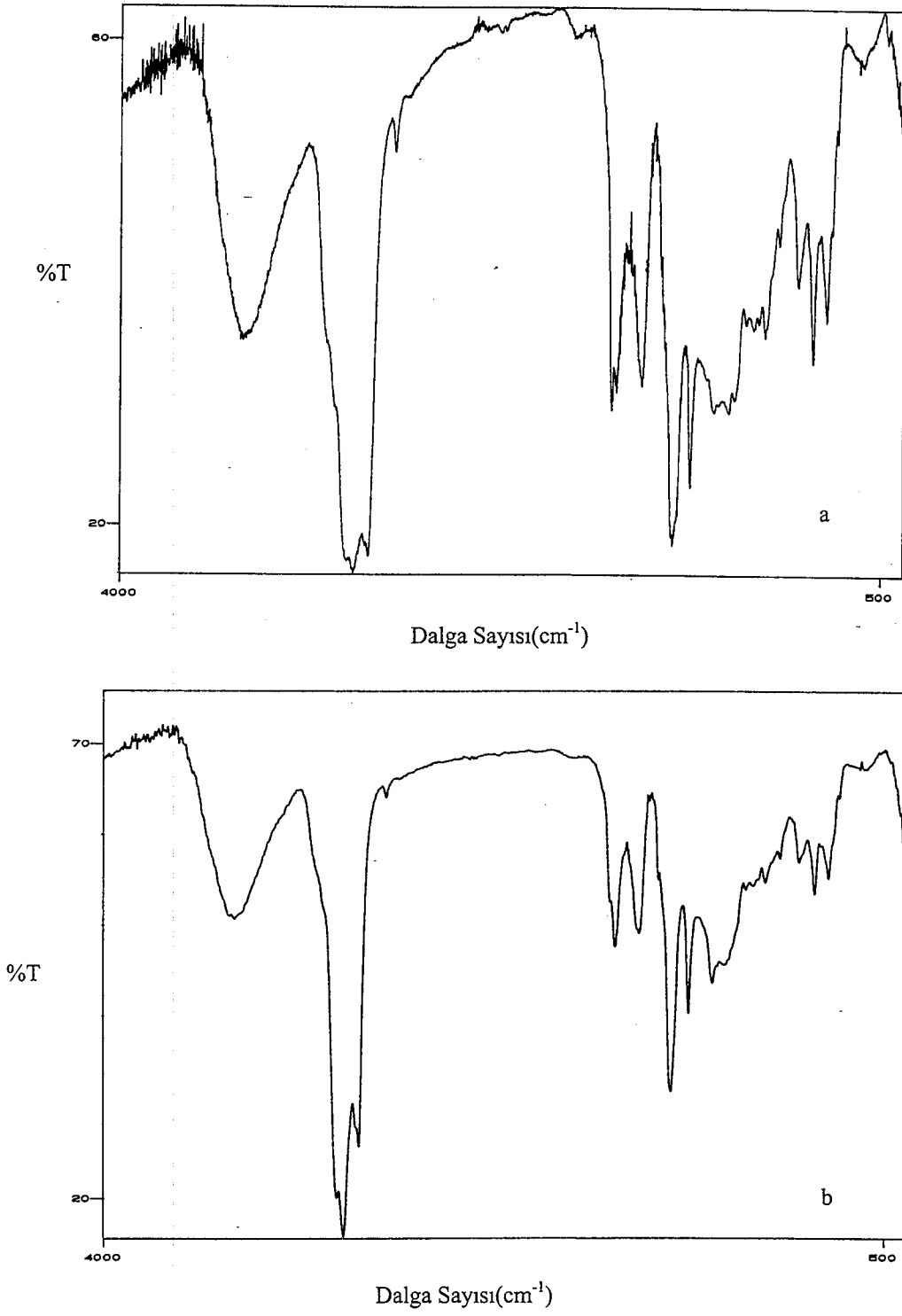
Piroliz sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonlarının IR spektrumları Şekil 8.30'da verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde; 3400 cm^{-1} dolaylarında O-H gerilim titreşimleri gözlenmiştir. 3008 cm^{-1} 'deki bant aromatik halkaya bağlı alifatik grupların, 1810 cm^{-1} , 1925 cm^{-1} ve 2062 cm^{-1} 'de oldukça zayıf pikler overton ve kombinasyon bantlarının varlığını kanıtlamaktadır. Overton ve kombinasyon bantları sadece aromatik halka varlığında gözlenmektedir. 2926-2953 cm^{-1} arasında alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 2852-2926 cm^{-1} arasında ise alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik C-H gerilim titreşim bantları, 1640-1650 cm^{-1} arasında, zayıf pik, C=C olefinik gerilim titreşim bantı,

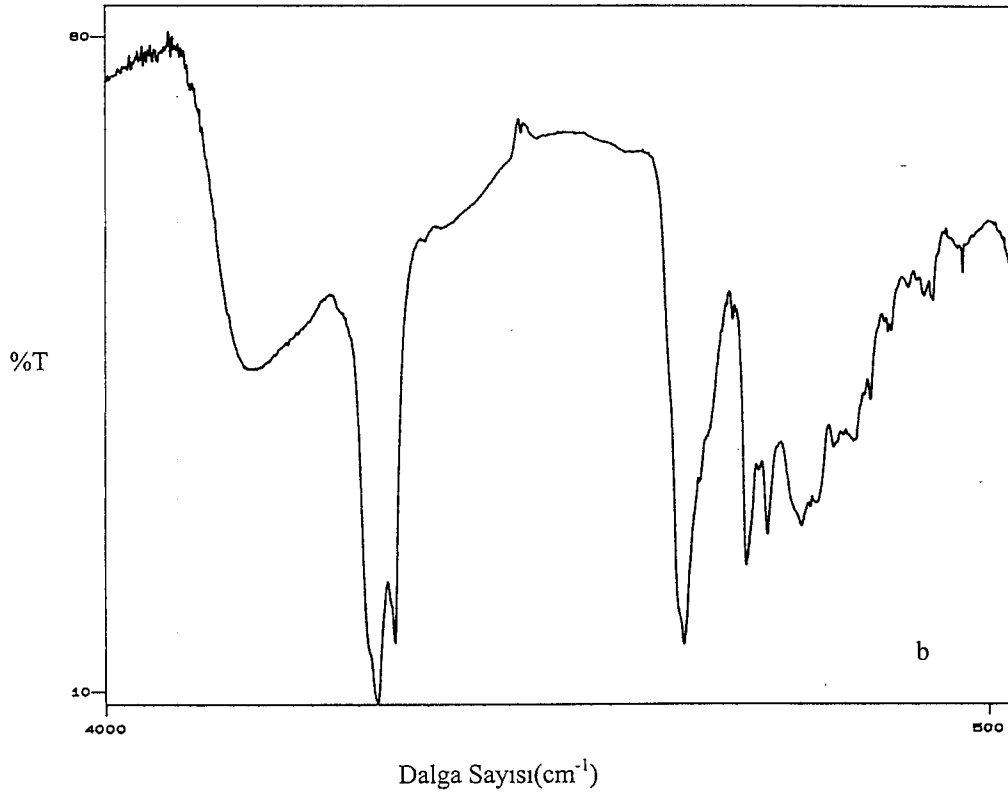
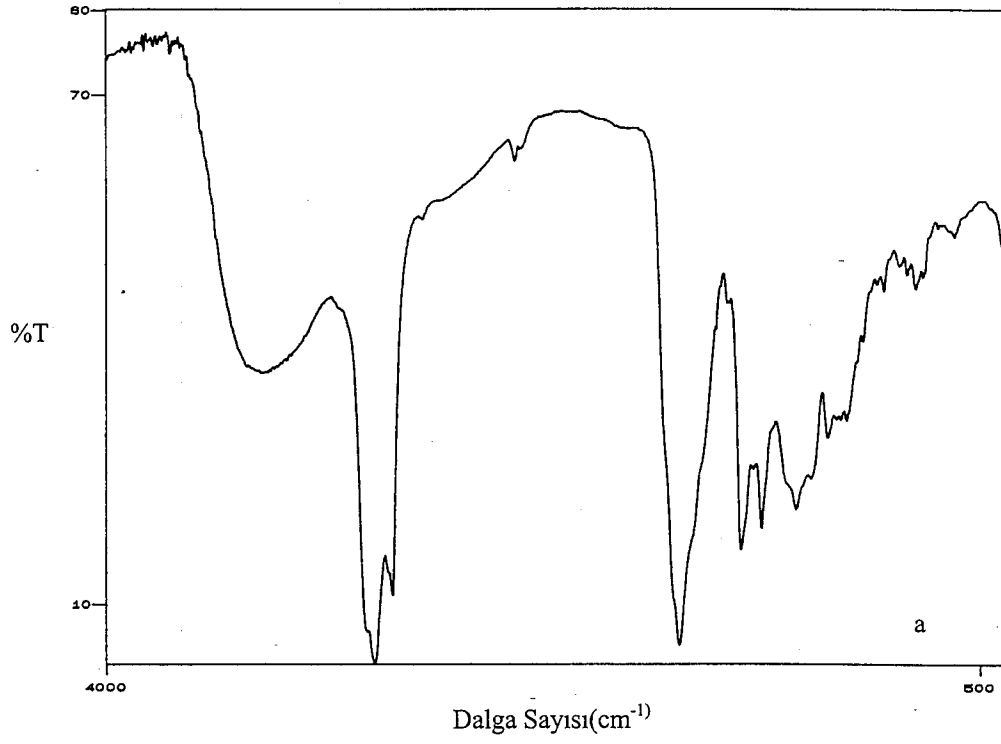
1460 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, 1465-1474 cm^{-1} arasında alifatik CH_2 gruplarının bükülme(makaslama) titreşim bantları, 1391 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları, 905-979 cm^{-1} 'de olefinik düzlem dışı C-H bükülme titreşimi, 722 cm^{-1} 'de, zayıf pik, rocking bantı gözlenmektedir. Ayrıca 1722 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler ise yapıda ester karbonilinin varlığını kanıtlamaktadır. 1474 cm^{-1} , 1529 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} 'de aromatik C=C halka gerilim titreşimleri, 1383 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları, 1255-1291 cm^{-1} arasında eter(C-O) gerilim titreşim bantları ve 1245 cm^{-1} dolaylarında O-H bükülme titreşim bantları gözlenmiştir. 1125-1172 cm^{-1} arasında karbonil gruplarının bükülme titreşim bantları, 1052-1043 cm^{-1} arasında düzlem içi C-H bükülme titreşim bantları, 730 cm^{-1} 'de düzlem dışı C-H bükülme titreşim bantları, 698 cm^{-1} 'de düzlem dışı =C-H bükülme titreşim bantları elde edilmiştir. 700-900 cm^{-1} arasında çok keskin pikler aromatik halkada çok fazla sübstitüentin varlığını göstermiştir.

Piroliz sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonlarının IR spektrumları Şekil 8.31'de verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde; 3200-3600 cm^{-1} arasında gözlenen yayvan pikler O-H veya N-H gruplarıyla ilgilidir. 2926 cm^{-1} , 2965 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bantları, 2852-2861 cm^{-1} ve 2926 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik C-H gerilim titreşim bantları, 1677-1686 cm^{-1} arasında aromatik keton yada kinonların karbonil bantları gözlenmiştir. 1419 cm^{-1} , 1466 cm^{-1} ve 1612 cm^{-1} 'deki aromatik C=C halka gerilim bantları, 1383 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları, 1255-1291 cm^{-1} arasında eter karbonil gerilim titreşim bantları, 1125-1135 cm^{-1} arasında keton yada amid karbonili bükülme titreşimi, 1043-1089 cm^{-1} arasında düzlem içi C-H bükülme titreşim bantları ve 700-900 cm^{-1} arasında aromatik halkada birçok sübstituent ile ilgili bantlar gözlenmiştir.



Şekil 8.30. *Euphorbia rigida*'nın (a) azot ortamı, (b) su buharı ortamı katalitik piroliz sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonlarının IR spektrumları



Şekil 8.31. *Euphorbia rigida*'nın (a) azot ortamı, (b) su buharı ortamı katalitik piroliz sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonlarının IR spektrumları

9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Ülkemizde özellikle İç Anadolu ve Akdeniz bölgelerinde bol miktarda yetişen ve %30'unu terpenoid bileşiklerin oluşturduğu lateks içeren *Euphorbia rigida*'dan endüstri ve besin bitkisi olarak faydalanma alanı bulunmamaktadır.

Euphorbia rigida'nın enerji üretiminde kullanılması için ülkemizde bol miktarda rezervi olduğu bilinen klinoptilolit ve petrol endüstrisinde geniş ölçüde kullanılan Criterion-534 ve Aktive edilmiş alümina ticari katalizörleri ile statik reaktörde, değişik atmosferlerde, 550°C sıcaklık, 7°C/dak ısıtma hızı ve 0.55 mm partikül boyutu parametreleri sabit tutularak katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler incelenmiş, sıvı yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar aşağıda bölümler halinde sunulmuştur.

1. Doğal zeolit ile katalitik piroliz sonuçları

Bu grup çalışmada, doğal zeolit oranının ve piroliz ortamının piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için, örneğe %5, 10, 20, 25 oranlarında doğal zeolit eklenmiş ve her oran için statik, azot gazı ve su buharı ortamlarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Doğal zeolit ile yapılan tüm deneylerde optimum katalizör oranı %20 olarak saptanmıştır. Statik ortamda yapılan piroliz işleminde, doğal zeolit oranı arttıkça piroliz dönüşümünde de kayda değer bir değişikliğin olmadığı ve ortalama %79 seviyelerinde kaldığı gözlenmiştir.

Doğal zeolitinin sıvı ürün verimine olan etkisi incelendiğinde ise, %5 katalizör eklendiğinde %23.39 olan verimin, %20 katalizör oranında %17.78'lik artışla %27.55 değerine ulaştığı görülmüştür.

İkinci aşamada örneğe yine dört farklı oranda doğal zeolit eklenerek 50, 100, 200, 400 cm³/dak azot gazı akış hızlarında piroliz işlemi uygulanarak zeolit oranının ve azot akış hızlarının piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır.

Tüm azot akış hızlarında katalizör oranlarının değişmesi piroliz dönüşümlerinde etkili olmamış ve piroliz dönüşümü %80-81 seviyelerinde kalmıştır. Azot ortamındaki dönüşüm, statik ortama göre %2.53'lük, katalizörsüz statik ortama göre de %3.85'lik artış göstermiştir. Azot ortamındaki deneylerde

%39.72 ile ulaşılmıştır. 0.6 cm/s buhar akış hızına oranla %10'luk, azot ortamına göre %20'lik, statik ortama göre %44.17'lik artış sağlamıştır.

Yapılan deneylerde su buharının, diğer ortamlardan (statik ve azot) daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni ise mikroyapıya sızan su buharının uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak polimerleşmeyi önlemesi ve su buharının dolaylı hidrojenlendirme gerçekleştirerek sıvı ürün verimini arttırmasıdır.

2. *Criterion-534 ile katalitik piroliz sonuçları*

Bu grup çalışmada, Criterion-534 ticari katalizörünün ve farklı piroliz ortamlarının piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için, örneğe %5, 10, 20, 25 oranlarında Criterion-534 eklenmiş ve her oran için statik, azot gazı ve su buharı ortamlarında piroliz yapılmıştır. Criterion-534 ile yapılan tüm deneylerde optimum katalizör oranı %20 olarak saptanmıştır. Statik ortamda yapılan deneylerde katalizör yüzdesinin değişmesiyle piroliz dönüşümünde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiş ve yaklaşık %78 seviyelerinde kalmıştır.

Katalizörün sıvı ürün verimine olan etkisi incelendiğinde ise, oranın %5'den %20'ye arttırılmasıyla verimin %29.38'den %5.45'lik bir artışla %30.98'e ulaştığı gözlenmiştir.

İkinci aşamada örneğe yine dört farklı oranda Criterion-534 katalizörü eklenerek 50, 100, 200, 400 cm³/dak azot gazı akış hızlarında piroliz işlemi uygulanarak, katalizör oranının ve azot gazı akış hızlarının piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır.

Tüm azot akış hızlarında katalizör oranlarının değişmesi piroliz dönüşümlerinde etkili olmamış ve piroliz dönüşümü %80 seviyelerinde kalmıştır. Ancak statik ortama göre %2.56'lık bir artış meydana gelmiştir.

Azot ortamındaki deneylerde, azot gazı akış hızının ve katalizör oranlarının sıvı ürün verimlerine etkisi incelendiğinde, verimin katalizör oranının %5'den %20'ye arttırılmasıyla, 50 cm³/dak'lık azot akış hızında %30.55'den %8.2'lik artışla %33.06'ya, 100 cm³/dak'lık akış hızında %34.31'den %9'luk artışla %37.41'e, 200 cm³/dak'lık akış hızında %37.22'den %1.8'lik artışla

Sürükleyici gaz (N_2) akış hızları sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde katalizör oranının %5'den %10'a arttırılmasıyla $50 \text{ cm}^3/\text{dak}$ 'lık azot akış hızında verim %28.2'den %6.1'lik artışla %29.91'e; $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$ 'lık akış hızında %29.44'den %5.9'luk artışla %31.17'ye; $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$ 'lık akış hızında %31.77'den %0.9'luk artışla %32.07'ye ve $400 \text{ cm}^3/\text{dak}$ 'lık akış hızında ise %29.45'den %2.4'lük artışla %30.15'e yükselmiştir. Burada optimum olan %32.07'lik verimle statik ortama göre %13.93'lük artış sağlanmıştır.

Bu sonuçlara göre azot ortamında yapılan çalışmalarda katalizör oranının değişimiyle ve farklı azot akış hızları kullanılmasıyla da sıvı ürün veriminde çok önemli değişiklikler gözlenmemiştir.

Üçüncü aşamada ise, örneğe üç farklı oranda aktive edilmiş alümina eklenerek, üç farklı akış hızlarında su buharı gönderilerek piroliz işlemi uygulanmıştır.

Tüm buhar akış hızlarında ve katalizör oranlarında yaklaşık %86-87 oranında piroliz dönüşümleri elde edilmiş olup, statik ve azot ortamlarına göre yaklaşık %7.5'lik artış gözlenmiştir.

Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde ise katalizör oranının %5'den %10'a arttırılmasıyla 0.6 cm/s 'lik buhar akış hızında %33.61'den %6.5'lik bir artışla %35.81 değerine; 1.3 cm/s 'lik akış hızında %34.55'den %11.7'lik artışla %38.59'a ve 2.7 cm/s 'lik akış hızının kullanılmasıyla ise %34.36'dan %4.8'lik bir artışla %36.01 değerine ulaşmıştır. Bu ortamda aktive edilmiş alümina katalizörü ile en yüksek sıvı ürün verimine %38.59 ile 1.3 cm/s ile ulaşılmıştır. Bu değerle statik ortama göre %37, azot ortamına göre %21'lik bir artış sağlanmıştır.

4. Üç farklı tip katalizör ve piroliz ortamı sonuçlarının karşılaştırılması

Katalizör yüzdeleri açısından bakıldığında doğal zeolit ve Criterion-534 için %20, aktive edilmiş alümina için %10 optimum sonuç belirlenmiştir.

Tüm katalizörlerde piroliz dönüşümü katalizör yüzdesi ile değişmemiştir. Bu sonuçtan hareketle piroliz dönüşümünün katalizör tipine bakılmaksızın katalizör oranından etkilenmediği söylenebilir. Değişik atmosferlerde piroliz dönüşümleri ise;

Doğal zeolit için %20 katalizör oranında

- statik ortamda yaklaşık dönüşüm %79;
- azot ortamında ortalama dönüşüm %80;
- su buharı ortamında ortalama dönüşüm %87;

Criterion-534 için %20 katalizör oranında

- statik ortamda ortalama dönüşüm %78;
- azot ortamında ortalama dönüşüm %80
- su buharı ortamında ortalama dönüşüm %86

Aktive edilmiş alümina için %10 katalizör oranında

- statik ortamda ortalama dönüşüm %80
- azot ortamında yaklaşık dönüşüm %81
- su buharı ortamında ortalama dönüşüm %87' dir.

Her üç katalizör ile statik ve azot ortamlarında piroliz dönüşümü açısından önemli bir fark yoktur. Bu da katalizör tipi fark etmeksizin statik ve azot ortamı dönüşümlerinin değişmeyeceğini göstermiştir.

En yüksek piroliz dönüşümlerine ise buhar ortamlarında ulaşılmıştır. Bunun nedeni ise su buharının ısı transferini arttırması ve maddenin mikro yapısına sızıp, ürünlerin desorpsiyonunu hızlandırarak polimerleşmeyi önlemesi sebebiyledir. Ayrıca dolaylı hidrojenleme yaptığı için de dönüşümü arttırmıştır. Bu nedenle sıvı ürün verimleri de diğer ortamlara göre en yüksek seviyede seyretmiştir.

Sonuçlar sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde ise her üç tip katalizör ile de katalizör oranının sıvı ürün verimini etkilediği görülmektedir. Optimum sonuçlara bakıldığında sıvı ürün verimleri;

Doğal zeolit için %20 katalizör oranında

- statik ortamda sıvı ürün verimi %27.55;
- 400 cm³/dak'lık azot akış hızında sıvı ürün verimi %33.08;
- 1.3 cm/s'lik su buharı ortamında sıvı ürün verimi %39.72;

Criterion-534 için %20 katalizör oranında

- statik ortamda sıvı ürün verimi %30.98;
- 200 cm³/dak'lık azot akış hızında sıvı ürün verimi %37.88

1.3 cm/s'lik su buharı ortamında sıvı ürün verimi %42.56

Aktive edilmiş alümina için %10 katalizör oranında

statik ortamda sıvı ürün verimi %28.15

200 cm³/dak'lık azot akış hızında sıvı ürün verimi %32.07

1.3- cm/s'lik su buharı ortamında sıvı ürün veriminin %38.59 olduğunu görebiliriz.

Bu durumda her üç ortamda da sıvı ürün verimi açısından en yüksek değerler Criterion-534 ticari katalizörü ile sağlanmıştır. Bu tip bir katalizör kullanımının reaksiyon hızını diğer katalizörlere göre daha fazla arttıracığı ve sıvı ürün verimini etkileyeceğini göstermiştir. Yine her üç tip katalizör ile de tüm ortamlara bakıldığında en düşük sıvı ürün verimleri aktive edilmiş alümina katalizörü ile elde edilmiştir. Bu nedenle bu tip katalizörün en az aktif olduğu söylenebilir. Doğal zeolit katalizörü ile özellikle buhar ortamında kullanıldığı zaman iyi sonuçlar elde etmek mümkündür. Ayrıca bu katalizörün hem aktifliği, hem de maliyet açısından bir yükü olmaması nedeniyle de katalitik piroliz açısından umut verebileceği gözlenmektedir.

5. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu

Euphorbia rigida'nın her üç katalizör tipi ile statik, azot ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlere elementel analizi uygulanmış, IR ve ¹H-NMR spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlardan *Euphorbia rigida*'nın H/C oranları sırasıyla statik, azot ve su buharı ortamlarında sırasıyla

doğal zeolit ile; 1.527, 1.552, 1.574

Criterion-534 ile; 1.523, 1.636, 1.483 ve

Aktive edilmiş alümina ile 1.487, 1.609, 1.533 olarak saptanmış ve bu değerlerin ham petrole (H/C=1.5-1.9) benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bu oranlar su buharı ortamında; doğal zeolit ile en yüksek, Criterion-534 ile ise en düşük değerde belirlenmiştir.

Tüm sıvı ürünlerde su buharı ortamlarındaki azot ve oksijen miktarlarının statik ve azot ortamına göre düştüğü de elementel analiz sonuçlarına göre söylenebilir.

8. Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi sonuçları

Euphorbia rigida'dan üç katalizörle ve üç farklı ortamda elde edilen sıvı ürünlerin alt fraksiyonlarına uygulanan gaz kromatografisi//kütle spektroskopisi sonucu hidrokarbon dağılımlarının doğal zeolit için; statik ortamda C₁₀-C₂₇, azot ortamında C₁₀-C₂₅ ve su buharı ortamında ise C₁₃-C₂₅ arasında, Criterion-534 için; statik ortamda C₁₀-C₂₆, azot ortamında C₁₂-C₂₇ ve su buharı ortamında ise yine C₁₂-C₂₇ arasında, Aktive edilmiş alümina için; statik ortamda C₁₀-C₂₇, azot ortamında C₁₁-C₂₇ ve su buharı ortamında ise C₁₂-C₂₇ arasında olduğu görülmüştür. Gaz kromatografisi//kütle spektroskopisine göre, tüm kromatografilerde görülen küçük pikler alkenleri, siklo bileşikleri ve izomerleri göstermektedir. n-pentan alt fraksiyonlarında oldukça fazla alkan dağılımları gözlenmiştir. n-alkanların, alkenlerden daha fazla olduğu, ayrıca bazı dallanmış hidrokarbonların da bulunduğu saptanmıştır.

9. Piroliz sıvı ürün alt fraksiyonlarının IR spektroskopisi sonuçları.

n-pentan alt fraksiyonlarının IR spektrumlarında; 2850-2955 cm⁻¹ arasında gözlenen bantlar, CH₂ ve CH₃ gruplarının gerilim titreşimlerini, 1640-1650 cm⁻¹ arasındaki bant da alken çift bağ gerilim titreşimlerini göstermektedir. 1390-1475 cm⁻¹ arasında gözlenen bantlar ise, CH₂ ve CH₃ gruplarının bükülme titreşimleri ile ilgilidir.

Toluen alt fraksiyonlarının IR spektrumlarında; 3400 cm⁻¹'de -OH gerilim titreşimleri gözlenmiştir. 3000 cm⁻¹ dolaylarında bant, yapıda aromatik halkaya bağlı alifatik grupların varlığını kanıtlamakta ve 1800-2000 cm⁻¹'deki oldukça zayıf bantlar, aromatik halkanın overton ve kombinasyon bantlarını, 1400-1600 cm⁻¹ arasında ise aromatik halka gerilim titreşim bantlarının varlığını göstermektedir. 1640-1650 cm⁻¹ 'de ,zayıf olefinik bant, 1390-1475 cm⁻¹ arasında alifatik CH₂ ve CH₃ gruplarının bükülme titreşim bantları, 1720-1740 cm⁻¹ arasında gözlenen bantlar ise ester karbonili ile ilgilidir. 1250-1295 cm⁻¹ arasında eter gerilim titreşim bantları gözlenmiştir.

Metanol alt fraksiyonlarının IR spektrumlarında 3200-3600 cm⁻¹'de yine -OH gerilim titreşimleri ile ilgili bantlar gözlenmiştir. 2850-2926 cm⁻¹ arasında

CH₂ ve CH₃ gruplarının gerilim titreşim bantları, bu bantlar ile ilgili bükülme titreşimleri ise 1380 cm⁻¹'deki bant ise, aromatik halkanın gerilim titreşim bantlarının bulunduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışmada *Euphorbia rigida* hammadde olarak seçilmiş ve sabit yatak Heinze reaktöründe 7°C/dak ısıtma hızı, 550°C sıcaklık ve 0.55 mm ortalama partikül boyutunda doğal zeolit, Criterion-534 ve Aktive edilmiş alümina katalizörleri ile değişik ortamlarda pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada örneğe ağırlığının değişik yüzdelinde katalizör eklenerek statik, azot ve su buharı ortamlarında deneyler yürütülmüş ve sıvı ürün temelinde optimum katalizör oranları ve en uygun piroliz ortamları belirlenmiştir.

Bu çalışmalardan elde edilen sıvı ürünlerin incelenmesiyle bunların sentetik yakıt olarak kullanılabilceği konusunda somut kanıtlar elde edilmiştir. Her üç katalizör tipi ile de sıvı ürün verimlerinde önemli artışlar sağlanmış, optimum maliyet ve sıvı ürün verimi açısından düşünüldüğünde ise ülkemizde bol miktarda rezervi olduğu bilinen doğal zeolitin su buharı ortamında sağlanan sıvı ürünün uygun olduğu saptanmıştır.

Böylece *Euphorbia rigida*'nın kıraç arazilerde bol ve kendiliğinden yetişiyor olması, dışa bağımlılığın bulunmaması, uygulanan piroliz yönteminin kolay olması nedeniyle günümüzde büyük önem taşıyan enerji sorununa alternatif oluşturacağı düşünülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarımızın farklı tipteki reaktörlerle farklı piroliz koşullarında, endüstriyel değeri olmayan diğer bitki ve atıkları kapsayacağı düşünülmektedir. Katalizörler ise iki kademeli reaktörde daha kaliteli bir yakıt elde etmek amacıyla kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Dünya Enerji Konseyi, Türk Milli Komitesi, *1997 Enerji Raporu*, Ankara, Eylül 1998.
2. KESKİN, T., *Türkiye’de Enerji Verimliliği ve Tasarruf Potansiyeli*, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye 8. Enerji Kongresi, s. 189-202 (2000).
3. ATAGÜNDÜZ, G., 2001, *Kentlerde ve Köykentlerde Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Etkin Kullanımında Yerel Yönetim Politikaları Ne Olmalıdır?*, Yenilenebilir enerji kaynakları sempozyumu, s. 23-27, İzmir, 2001.
4. IEA, *World Energy Outlook*, 1998 Edition, Paris:IEA/OECD., 1998.
5. DİNÇER, İ., *Environmental Issues: I-Energy Utilization*, Energy Sources, **23**, p. 69-81 (2001).
6. VOGEL,C., *Coals Role in Electrical Power Generation:Will It Remain Competitive The Proceedings of the Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Coal and Fuel Systems*, Coal and Slurry Technology Association, **5**, s. 13-24 (1999).
7. ÖNAL, G., *Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Bülteni*, s. 14-15 (1998).
8. GÜVEN, Ö., *Dünya ve Türkiye’de 21. Yüzyılda Kömürün Enerjideki Yeri ve Önemi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, s. 121-128, Ankara, 2000.
9. BABÜR, E. ve ÖZÜDOĞRU, S., 2001, *Jeotermal Enerjide Doğrular, Uygulamadaki Yanlılıklar ve Öneriler*, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, s. 84-90, İzmir, 2001.
10. ACAROĞLU, M., *Türkiye’de Biyokütle Enerjisinin Mevcut Durumu, Araştırma ve Geliştirme Çalışmaları, Politikaları ve Alınması Gereken Önlemler*, Özel Rapor, Türkiye 1. Enerji Şurası, 7-9 Aralık, İstanbul., 1998.
11. ÜLTANIR, M.Ö., *21. Yüzyıla Girerken Türkiye’nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi*, TÜSİAD, Yayın no: TÜSİAD-T98-12/239, İstanbul, 1998.
12. MENDİLCİOĞLU, *Elektrik Endüstrisinde Yeniden Yapılandırılması*, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye 8. Enerji Kongresi, s. 169-176 (2000).
13. ÖZTÜREL, N., ZİLAN, R. ve ECEVİT, A., *Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları İçin İzlenmesi Gerekli Strateji, Planlama, Politikalar ve Bunların Sosyal ve Siyasi Etkileri*, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, s. 28-32, İzmir, 2001.

KAYNAKLAR

14. DEMİRBAŞ A., *Energy Facilities and Nuclear Power Program by 2020 in Turkey*, Energy Sources, **23**, s. 401-415 (2001).
15. SYNERGY, *European Commission-Directorate General for energy(DGXVII), The Synergy Program Report*, 1997.
16. KAYGUSUZ, K., *Energy Situation, Future Developments, Energy Saving and Energy Efficiency in Turkey*, Energy Sources, **21**, s. 405-416 (1999).
17. TAĞIL, Ş., *Sinop ve Çevresinde Rüzgar Enerjisi Potansiyeli*, Türkiye 8. Enerji kongresi, s. 135-148 (2000).
18. ÖZDAMAR, A., *Rüzgar Enerjisi ve Rüzgar Türbinlerine Genel Bakış, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, s. 242-254, İzmir, 2001.
19. Dünya Enerji Konseyi Komisyonu, *Yarının Dünyası İçin Enerji-Gerçekler, Başarı İçin Doğru Seçenekler ve Gündem*, Ankara, 1996.
20. GENÇOĞLU, M.T. ve CEBECİ, M., *Dünyada ve Türkiyede Rüzgar Enerjisi, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, s. 308-315, İzmir, 2001.
21. MÜEZZİNOĞLU, A., *Karbona Bağlı Nedenlerle İklim Değişikliği ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, s. 13-22, İzmir, 2001.
22. ETKB, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, *Türkiye'de Barajlar ve Hidroelektrik Güç Tesisleri*, DSİ Teknoloji Dairesi başkanlığı, s. 1-41, Ankara, 1996.
23. DPT, Türkiye Devlet Planlama Teşkilatı, 1997.
24. ÜLTANIR, M.Ö. ve COŞKUN, M.B., *Batı ve Kuzeybatı Anadolu'nun Rüzgar Enerjisi Potansiyeli*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri **1**, s. 393-403, İzmir, 1994.
25. KOÇAK, A., *Türkiye'de Jeotermal Enerji Aramaları ve Potansiyeli*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, s. 109-123 (2000).
26. HEPBAŞLI, A. ve ÖZALP, N., *Jeotermal Kaynaklı Isı Pompalarının Kar Eritmede Kullanılması, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, s. 45-54, İzmir, 2001.
27. ŞİMŞEK, *Present Status and Future Development of the Denizli-Kızıldere Geothermal Field on Turkey*, International Symposium on Geothermal Energy, Country Update Report, p.210 (1985).

KAYNAKLAR

28. MERTOĞLU, O., DOKUZ, İ. ve BAKIR, N., *Türkiye'deki Mevcut Jeotermal Uygulamalar ve Projeksiyonların Önemi ve Dünyadaki Yeri*, DEK Türk Milli Komitesi Türkiye 8. Enerji Kongresi, s. 97-107, Ankara, 2000.
29. ÇALIŞKAN, M., Rüzgar Enerji Potansiyellerinin Belirlenmesi ve Uygulama Örneği, Türkiye 8. Enerji Kongresi, s. 149-160 (2000).
30. BEURSKENS, I.J., *The Implementation of Wind Energy Projects, Wind Energy Investment in Turkey*, TWEA, p. 10-23, Ankara, 1997
31. URAL, G., 6. Türkiye Enerji Kongresi, Dünya Enerji Konseyi-Türk Ulusal Komitesi, *Enerji İstatistikleri*, İzmir, 1994.
32. GÜNEY, İ., ve TERZİ, Ü.K., Dünya Enerji Konseyi-Türk Ulusal Komitesi, İzmir, 1994.
33. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *Enerji Raporu*, s. 25 (1998).
34. JONES, M.R., "Biomass For Energy(General)", Biomass Handbook; O. Kinati, C. W. Hall, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki, S. Sudo(Eds.) Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, s. 97-107 (1989).
35. HOLDREN, J.P., "Annual Review of Energy", 5, s. 241-291 (1980).
36. HALL, D.O. ve SCRASE, J.I., *Will Biomass Be the Environmentally Friendly Fuel of the Future?*, Biomass and Bioenergy, 15, s. 357-367 (1998).
37. <http://ermisweb.state.mi.us>
38. KLOSE, W. ve STRUKE, V., *Comparison of the Pyrolysis of Different Types of Biomass and Coals*, Fuel Processing Technology, 36, s. 283-289 (1993).
39. ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F. ve GONZALEZ, J., *Fixed-bed Pyrolysis of Cynara Cardunculus L. Product Yields and Compositions*, 68, s. 209-222 (2000).
40. MINKOVA, V., RAZVIGOROVA, M., BJORNBOM, E., ZANZI, R., BUDINOVA, T. ve PETROV, N., *Effect of Water Vapour and Biomass Nature on the Yield and Quality of the Pyrolysis Products From Biomass*, Fuel Processing Technology, 70, p. 53-61 (2001).
41. FORSBERG, G., *Analysis of Bioenergy Transport Chains Using Life Cycle Inventory Method*, Biomass and Bioenergy, 19, p. 17-30 (2000).

KAYNAKLAR

42. MARLAND, G., SCHLAMADINGER, B, ve LEIBY, P., *Forest/Biomass Based Mitigation Strategies: Does the Timing of Carbon Reductions Matter?* Critical Reviews of Environmental Science and Technology, **27**, s. 213-226 (1997).
43. DREIER, *Environmental Impacts and System Analysis of Biofuels*. 10th European Conference and Technology Exhibition "Biomass for Energy and Industry", 9 June, Germany, p. 544-548 (1998).
44. <http://www.nrel.gov>
45. REDDY, B.S., *Biomass Energy for India: An Overview*. Energy Convers. Mgmt., **35**, p. 341-361 (1994).
46. ZABANIOTOU, A.A., ROUSSOS, A.I. ve KORONEOS, C.J., *A Laboratory Study of Cotton Gin Waste Pyrolysis*, Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, **56**, p. 47-59 (2000).
47. ROSILLO-CALLE, F., BAJAY, S.V. ve ROTHMAN, H.(Eds.); Taylor&Francis, London, *Industrial Uses of Biomass Energy. The Example of Brazil*, Biomass and Bioenergy, **20**, 149-150 (2000).
48. TÜRKER, M.F., AYAZ, H. ve KAYGUSUZ, K., *Forest Biomass as a Source of Renewable Energy in Turkey*, Energy Sources, **21**, 705-714 (1999).
49. SMITH, W.H., *Environmental Factors and Energy Development, Biomass-Regenerable Energy*, D.O. Hall ve R.P. Overend(Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, p. 449-466 (1987).
50. ERCAN, T., *Termik Santraller ve Çevre Sorunları*, Enerji Dünyası Dergisi, Sayı:11, s. 21-25, Ankara, 1996.
51. JENKINS, B.M. ve SUMNER H.M., *Harvesting and Handling Agricultural Residues for Energy*, Transactions of the ASAE, **29**, p. 824-836 (1986).
52. LINDLEY, D., *Notes For a Series of Lectures on Renewable Energy*, Granada, Spain, 1996
53. TWIDELL, J. ve WEIR, T., *Renewable Energy Sources*, E&FN Spon, London, 1994.
54. HAYERS, RD., *Pyrolysis Oils From Biomass: Producing, Analyzing and Upgrading*, American Chemical Society, **8**, 1988.
55. VITOLO, S., SEGGIANI, M., FREDIANI, P., Ambrosini, G. ve POLITI, L., *Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils to Fuel Over Different Zeolites*, Fuel, p. 1147-1159 (1999).

KAYNAKLAR

56. DEMİRBAŞ, A., *Biomass and the Other Renewable and Sustainable Energy Options for Turkey in Twenty-First Century*, Energy Sources, **23**, p. 177-187 (2001).
57. OGI, T. ve YOKOYAMA, S., *Liquid Fuel Production From Woody Biomass by Direct Liquefaction*, Sekiyu Gakkaishi, **36**, 73-84 (1993).
58. ROBERTS, A.F., ve CLOUGH, *Thermal Degradation of Wood in an Inert Atmosphere*, 9th Int.Symp. on Combustion, Pittsburg, PA, p. 158-166 (1963).
59. COOK, J., ve BEYEA, J., *Bioenergy in the United States: Progress and Possibilities*, Biomass and Bioenergy, **18**, 441-455 (2000).
60. PÜTÜN, E., BEŞLER,S., PÜTÜN, A.E. ve UYAR, T., *Euphorbia Species as a Renewable Energy Source*, Proceedings of International Mediterranean Congress on Solar and Other New-renewable Energy Resources, Antalya, p. 729-744 (1988).
61. BRIDGWATER, A.V., *Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids*, Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, **51**, p. 3-22 (1999).
62. RAVEENDRAN, K., GANESH, A. ve KHILAR, K.C., *Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics*, Fuel, **74**, p. 1812-1821 (1995).
63. DEMİRBAŞ, A., *Calculation of Higher Heating Values of Biomass Fuels*, Fuel, **76**, p. 431-434 (1997).
64. PILZ, B., "The Environmental Impact Assesment-a Chance to Re-orient Energy Policy in Industriaized and Developing Countries", in"5th European Conf.. on Biomass for Energy and Industry-abstracts", Lisbon, Portugal, p.82 (1989).
65. COLONBO, U., *Development and the Global Environment. In the Energy-Environment Connection*, J.M. Hollander(ed.), Washington:Island Press, p. 3-14 (1992).
66. CAMPBEL, I.M., "Biomass, Catalyts and Liquid fuels", Holt, Rinehart and Winston Ltd., London, 1983.
67. SPEIGHT, J.G., *Environmental Technology Handbook*, Washington,D.C.: Taylo&Francis, 1996.
68. ZERBE, *Forest Residuals*, The Universal Energy Source, Proceedings of the Southern Biomass Conference, USA., 1988.

KAYNAKLAR

69. CLIFF, *Prepared for the National Commission on Materials Policy, Timber, The Renewable Materials*, 3-6 (1973).
70. SIREN, G., SENNERBY-FORSSE, L. ve LEDIN, S., *Energy Plantations-Short Rotation Forestry in Sweden*, Biomass-Regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend(Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, p. 119-135 (1987).
71. BARRIER, J.W. ve BULLS, M.M., *Feedstock Availability of Biomass and Waste Emerging Technology for Materials and chemicals from Biomass*, Ame. Chem. Soc., Washington D.C., p. 410-421 (1992).
72. PRASAD, M.N.V., *Eucalyptus for Energy Plantations in India: Boon or Ban, Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry*, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers and G. Grasi(Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, 1, p: 530-534 (1995).
73. WHITE L.P. ve PLASKET, L.G., *Biomass as Fuel*, Academic Press, London, p. 211 (1981)
74. KLASS, D.L., *Energy and Synthetic fuels from Biomass and Wastes, Handbook of Technology and Economy*, R.A. Meyers(Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 17, p. 712-785 (1983).
75. DIAZ, L.F. ve GOLUEKE, C.G., *Residues and Wastes, Bioamss Conversion Process for Energy and Fuels*, S.S. Soffer and O.R.Zaborsky(Eds.), Plenum Press, New York, p. 3-24 (1981).
76. TAŞDEMIROĞLU, E., *Biomass Energy Potential in Turkey*, Biomass, 11, p. 81-89 (1986).
77. KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc., New York, 11, p. 345 (1980).
78. CALVIN, M., *Energy and Materials via Photosynthesis, Living Systems as Energy Converts*, Elsevier Applied Science, New York, 1, 299-327 (1977).
79. NEMETHY, E.K., OTVOS, J.W. ve CALVIN, M., *Natural Production of High- Energy Liquid Fuels From Plants*, Fuels From Biomass and Wastes, D.L. Klass and G.H. Emert(Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, p. 405-419 (1981).

KAYNAKLAR

80. ACAROĞLU, M., AKSOY, A.Ş. ve ÖĞÜT, H., *The Potential of Biomass and Animal Waste of Turkey and Possibilities of These as Fuel in Thermal Generating Stations*, Energy Sources, **21**, p. 339-345 (1999).
81. ACAROĞLU, M. ve ÜLTANIR, M.Ö., *Türkiye'de Biyokütle Enerji Potansiyeli ve Değerlendirilmesi İçin Öneriler*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, p. 161-171 8-12 Mayıs Ankara, 2000.
82. CORBITT, R.A., *Standart Handbook of Environmental Engineering*, McGraw-Hill, Inc, 1989.
83. ALPASLAN, M.N., DÖLGEN, D. ve BOYACIOĞLU, H., *Enerji-Çevre Sinerjisi: Biyogaz Örneği*, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir s. 39-44, Ocak 2001,.
84. LAGG, H.M., SCHOLTE, D.D., SPARLING, A.B. ve BUCHANAN, L.C., *Methane Production, from Animal Wastes*, Canada Agricultural Eng., **2**, p. 97-102 (1975).
85. VESILIND, P.A., *Treatment and Disposal of Waste Water Sludges*, Ann Arbor Science, Publishers Inc., 1979.
86. KINGSOLVER, B.E., *Euphorbia Lathris Reconsidered its Potential as an Energy Crop for Arid Lands*, Biomass, **2**, p. 282-298 (1982).
87. CRAIG, W. ve COXWORTH, E., *Assesment of Milkweed as a Potential Renewable Fuel Crop*, 5th Canadian Bioenergy R&D Seminar, S. Hasnain(Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, p. 36-41 (1984).
88. CALLAGHAN, T.V., LAWSON, G.J. ve SCOTT, R., *The Potential of Natural Vegetation as a Source of Biomass Energy*, Energy from biomass, 3th E.C., Conference, W. Palz, J. Colombs and D.O. Hall(Eds.), Elsevier Applied Science, London, p. 109-116 (1985).
89. KLASS, D.L., *Fuels from Waste*, Encylopedia of Chemical Technology, K. Othmer(Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, **11**, p. 334-392 (1980).
90. BHATIA, V.K., KRISHAN, G.M., MEHROTRA, R.P. ve MEHROTRA, M., *Hydrocarbon Fuels from Biomass*, Fuel, **68**, p. 475-479 (1989).
91. POLUNIN, O. ve HUXLEY, A., *E.myrsinites, Flowers of Mediterrian*, Chatto and Windus Ltd., London, p. 118-119 (1981).

KAYNAKLAR

92. SESHAGIRIRAO, K. ve PRASAD, M.N.V., *Euphorbia Latex Biochemicals, Other Than Hydrocarbons: Applications*, Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta(Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 2, p. 700-704 (1992).
93. NEMETHY, E.K., *Biochemicals as an Energy Resource*, CRC Critical Rev. Plant Sci., 2, 117-129 (1984).
94. BAYTOP, T., *Türkiyede Bitkiler ile Tedavi*, Nobel Tıp Kitabevi 2. Baskı, 480 s. (1999).
95. GÜRGEN, A.R., *Türkiye Zehirli Nebatlarının En Ehemmiyetlileri Üzerinde Kimyevi Araştırmalar*-Ankara Y.Zir.Enst.Çalışmalar sayı 138, Ankara., 1943.
96. LEWIS, H., *Medical Botany, Plants Affecting Man's Health*, Walter, Memory P.F. Elvin-Lewis, John Wiley&sons, 37 s. (1977).
97. PFÖNDER, F., *A Colour Atlas Of Poisinous Plants*, A Wolfe Science Book, 113 p (1984).
98. CALVIN. M., *Hydrocarbons from plants: Analytical methods and observations*, Die Naturwissenschaften, 67, 525-533 (1980).
99. CALVIN, M., *Renewable Fuels and Materials from Plants*, Cell Biophysics, 9, p. 189-210 (1986).
100. CALVIN, M., *Fuel Oils from Euphorbia and Other Plants*, Bot. J. Linnean Soc., 94, p. 97-110. (1987).
101. AYNEHCHI, Y., ve KIUMEHR, N., *Chemical Examination of Euphorbia Tinctoria Boiss.*-Acta Pharm. Suecica 11, 185p. (1974).
102. DAVIS, P.H., *Flora of Turkey*, Edinburg at the University Press, p. 613-614 (1982).
103. KARAMANOĞLU, K., *Türkiye Bitkileri*, 1. Cilt, 116-117, Ankara 1974,
104. CALVIN, M., *Fuel Oils From Higher Plants*, Ame. Proc. Phyto. Chem. Soc. Eur., 26, p. 147-160 (1985).
105. NEMETHY, E.K., OTVOS, J.W. ve CALVIN, M., *Natural Production of High-energy Liquid Fuels From Plants*, Fuels from Biomass and Wastes, D.L. Klass and G.H. Emertsds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, p. 405-419 (1981).

KAYNAKLAR

106. WEISZ, P.B., HAAG, W.O. ve RODEWALD, P.G., *Catalytic Production of High Grade Fuel(gasoline) From Biomass Compounds by Shape Selective Catalysis*, Science, **206**, p.57-58 (1979).
107. GERÇEL, F., ÇİTİROĞLU, M., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E. ve EKİNCİ, E., *Beneficial Effects of Hydrogen Pressure in the Pyrolysis of Biomass: A study of Euphorbia rigida*, Fuel Processing Technology, **36**, p. 299-305 (1993).
108. PÜTÜN, E., KOÇKAR, Ö.M., GERÇEL, F., EKİNCİ, E., ANDERSEN, J., MAROTO-VALER M.M. ve SNAPE, C., *Effects of Mass Transfer and Hydrogen Pressure on the Fixed-bed Pyrolysis of Sunflower Baggase*, American Chemical Society, Washington, D.C., **39**, p. 1029-1033 (1994).
109. BEŞLER, S., KOÇKAR, Ö.M., GERÇEL, H.F., PÜTÜN, E. ve PÜTÜN, A., *Effect of Drying on Yields and Calarific Values of Biocrudes from Euphorbia rigida and Euphorbia macroclada*, Doğa, **16**, p. 216-222 (1992).
110. PÜTÜN, A.E., GERÇEL, H.F., KOÇKAR, Ö.M., EGE, Ö., SNAPE, C. ve PÜTÜN, E., *Oil Production From an Arid-land Plant: fixed-bed Pyrolysis and Hydropyrolysis of Euphorbia rigida*, Fuel, **75**, p. 1307-1312 (1996).
111. EGE, Ö., KOÇKAR, M., GERÇEL, H.F., YORGUN, S. ve PÜTÜN, E., *Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi İçin Bir Seçenek: Euphorbia rigida'nın Pirolizi*, I. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, s. 242-250, 13-16 Eylül ODTÜ, Ankara, 1994
112. BUNGAY, R.H., *Energy, the Biomass Options*, Wiley Interscience Publications, New York, p.1-15 (1981).
113. KÜÇÜKBAYRAK, S., KARAOSMANOĞLU, F. ve MERİÇBOYU, A.E., *Biyokütle Enerjisi*, Termodinamik, Sayı **22**, s. 23-25 (1994).
114. DANDİK, L., *Kullanılmış Yağların Pirolizi ile Organik Kimyasallar ve Yakıt Üretimi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (yayınlanmamış). 187 s., (1996).
115. ZABANIOTOU, A. A., KALOGIANNIS, G., KAPPAS, E. ve KARABELAS, A.J., *Olive Residues (Cuttings and Kernels) Rapid Pyrolysis Product Yields and Kinetics*, Biomass and Bioenergy, **18**, p. 411-420 (2000).
116. BRIDGWATER, A.V. ve BRIDGE, S.A., *A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*, Elsevier Applied Science, London and New York, **31**, p. 12-19 (1991).

KAYNAKLAR

117. HALL, D.O., BARNARD, G.W. ve MASS, P.A., *Biomass for energy in developing countries*, Pergamon Press, Oxford., 1982.
118. BRIDGWATER, A.V., *Review of Thermochemical Biomass Conversion*, Aston University Birmingham B4 7ET, 76 p (1991).
119. PROBSTEIN, R.F. ve HICKS, R.E., *Synthetic Fuels*, Mc-Graw Hill Book Company, New York, 490 p. (1982).
120. MATTHEW, R.J., *Biomass for Energy*, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, p. 3-11. (1989).
121. MEHRLING, P. ve REIMERT, R., *Fuel and Synthesis Gas from Biomass via Gasification in the Circulating Fluid Bed*, Energy from biomass, 3rd E.C. Conference, Italy, p. 905-910. (1985).
122. CORELLA, J., HERGUDO, J. ve ALDAY, F.J., *Pyrolysis and Steam Gasification of Biomass Feeding Point on the Product Distribution*, The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA, p. 384-398. (1988).
123. STRUB, A., *The Commission of the European Communities R and D Programme Energy from Biomass*, Thermochemical Processing of Biomass, A.V., Bridgwater(Ed.), p. 1-10. (1984).
124. FIGUERIEDO, J.L., RIVERA-ULTRILLA, P. ve FERRO-GARCIA, M.A., *Carbon*, **25**, 703p. (1987).
125. ROSS R.A. ve FONG, P., *Ind. Eng. Chem. Process Des-Dev.*, **20**, 197-202. (1981).
126. HOGAN, E.N. ve ROBERT, J.E., *Thermochemical Conversion R&D Activities in Canada*, Biomass Thermochemical Processing, Ottawa Canada, p. 16-19. (1990).
127. CHORNET, E. ve OVEREND, R.P., *Liquids Fuels from Lignocellulosics, Biomass-regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend(Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, p. 257-269. (1987).
128. CAPART, R., ELAMIN, A., AMMAR, S. ve GELUS, M., *A Survey of Biomass Liquefaction Process, Pyrolysis and Gasification*, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater(Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, p. 158-168. (1989).

KAYNAKLAR

129. ELLIOT, D.C., BECKMAN, D., ÖSTMAN, A., SOLANTAUSTA, Y., GEVERT, S. ve HÖRNELL, C., *A Technical and Economic Analysis of Direct Biomass Liquefaction*, Energy from Biomass and Wastes XIII, D.L. Klass(Eds.), Institute of gas technology, Chicago, p. 743-768. (1990).
130. <http://www.btgs1.ct.utwente.nl>
131. <http://www.frtr.gov>
132. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., 13, 838-894. (1991).
133. *Uhlman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH:Weinheim, Germany, 1989, A13, 29997-442.
134. NASSAR, M.M. ve MACKAY, Mechanism of Thermal Decomposition of Lignin. Wood Fiber Sci. 16, 441-453. (1984).
135. BROWN, H.P., PANSHIN, A.J. ve FORSAITH, C.C., Textbook of Wood Technology, New York: McGraw-Hill, 2. (1952).
136. DEMİRBAŞ, A., AKDENİZ, F., ERDOĞAN, Y. ve PAMUK, V., *Kinetics for Fast Pyrolysis of Hazelnut Shell.*, Fuel Sci. Technol. Int. 14, p. 405-415. (1996).
137. WENZL, H.F.J., BRAUNS, F.E. ve BRAUNS, D.A., *The Chemical Technology of Wood*, New York: Academic Press. (1970).
138. SOLTES E.J., *Of Biomass Pyrolysis and Liquids*, Thereform.In ACS Symposium Series, 376 p. (1988).
139. SORENSEN, H.A., *Energy Conversion Systems*. New York: Chemical Publ. Co. (1983).
140. FERDOUS, D., DALAI, A.K., BEJ, S.K., THRING, R.W. ve BAKHSHI, N.N., *Production of H₂ and Medium Btu Gas Via Pyrolysis of Lignins in a Fixed-bed Reactor*, 70, 9-26. (2001).
141. GARCIA,L., SALVADOR, M.L., ARAZUO, J. ve BILBAO, R., *Catalytic Pyrolysis of Biomass:Influence of the Catalyst Pretreatment on Gas Yields*, Journal of Analytical Applied Pyrolysis,58-59, 491-501. (2001).
142. HORNE, P.A. ve WILLIAMS, P.T., *Influence of Temperature on the Products From the Flash Pyrolysis of Biomass*, Fuel, 75, p. 1051-1059. (1996).

KAYNAKLAR

143. BRIDGWATER, A.V. ve PEACOCKE, G.V.C., *Fast Pyrolysis Process for Biomass*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **4**, p. 1-73. (2000).
144. GHETTI, P., RICCA, L. ve ANGELINI, L., *Thermal Analysis of Biomass and Corresponding Pyrolysis Products*, Fuel, **75**, p. 565-573. (1996).
145. PISKORZ, J., SCOTT, D.S ve RADLEIN, D., *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing and Upgrading*, American Chemical Society, 167pp. (1988).
146. RAVEENDRAN, K. ve GANESH, A., Heating Value of Biomass and Biomass Pyrolysis Products, Fuel, **75**, p. 1715-1720. (1996).
147. DEGLISE, X. ve MAGNE, P., *Pyrolysis and Industrial Charcoal, Biomass-regenerable Energy*, D.O. Hall ve R.P. Overend(Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, p. 221-235. (1987).
148. ELLIOT, D.C., *Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oil, Pyrolysis Oil from Biomass Producing, Analyzing and Upgrading*, J.Soltes and T.A. Milne(Eds.), ACS Series **55-65**, 376pp. . (1987).
149. MINKOVA, V., RAZVIGOROVA, M., GORANOVA, M., LJUTZKANOV, L.ve ANGELOVA, G., *Effect of Water Vapour on The Pyrolysis of Fuels*, Fuel, **70**, p. 713-719 (1990).
150. SUNOL, Z.S.G. ve SUNOL, A.K., *Pyrolysis of Coal, Coal, Resources, Properties, Utilization*, O. Kural(Eds.), İstanbul, p. 337-351. (1994).
151. BEAMUNT, O. ve SCHWOB, Y., *Influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis*, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., **23**, p. 637-641. (1984).
152. SHARMA, D.K., *Pyrolysis of Coal in Steam*, Journal of Scientific&Industrial Research, **51**, p. 964-972. (1992).
153. EKİNCİ, M., ÇİTİROĞLU, M., PÜTÜN, E., LOVE, G., LAFFERTY, C. ve SNAPE, C., *Effect of Lignite Addition and Steam on the Pyrolysis of Turkish Oil Shales*, Fuel, **71**, p. 1511-1515 (1992).
154. PÜTÜN, E., KOÇKAR, M., GERÇEL, F., BROWN, S., ANDRESEN, J., MCRAE, C. ve SNAPE, C.E., *Assesment of the Effects of Hydrogen Pressure on Biomass Pyrolysis:A Study of Euphorbia Rigida, Sunflower Oil Industrial Waste and Pure Cellulose*, Renewable Energy, **5**, p. 816-818 (1994).

KAYNAKLAR

155. PÜTÜN, A.E., ÖZCAN, A. ve PÜTÜN, E., *Pyrolysis of Hazelnut Shells in a fixed-bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-oil*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **52**, p. 33-49 (1999).
156. ONAY, Ö., BEIS, S.H. ve KOÇKAR, Ö.M., *Fast Pyrolysis of Rape seed in a Well-swept Fixed-bed Reactor*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**, p. 995-1007 (2001).
157. LIANG, X.H. ve KOZINSKI, J.A., *Numerical Modeling of Combustion and Pyrolysis of Cellulosic Biomass in Thermogravimetric Systems*, Fuel, **79**, p. 1477-1486 (2000).
158. PAN, Y.G., VELO, E. ve PUIGJANER, *Pyrolysis of Blends of Biomass With Poor Coals*, Fuel, **75**, p. 412-418 (1996).
159. RAVEENDRAN, K., GANESH, A. ve KHILAR, K., *Pyrolysis Characteristics of Biomass and Biomass Components*, Fuel, **75**, 987-998 (1996).
160. ÖZBAY, N., PÜTÜN, A.E. ve PÜTÜN E., *Structural Analysis of Bio-oils From Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Cottonseed Cake*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **60**, 89-101 (2001).
161. UZUN, B., *Pamuk Çiğidi Pres Küspesinin Doğal Zeolit Katalizörü ile Pirolyzi ve Su Buharı Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 104 s. (2000)(yayınlanmamış).
162. PINDORIA, R.V., MEGARITIS, A., MESSENBÖCK, R.C., DUGWELL D.R. ve KANDIYOTI, R., *Comparison of the Pyrolysis and Gasification of Biomass: Effect of Reacting Gas Atmosphere and Pressure on Eucalyptus Wood*, Fuel, **77**, p. 1247-1251 (1998).
163. JONES, J.F., SCHMID, M.R. ve EDDINGER, R.T., Chem. Eng. Prog., **6**, 60-69 (1964).
164. DURAISWAMY, K., CHE, S., KNELL, E., GREEN, N.W. ve ZAHRADNIK, R., Prep. Am. Chem. Soc., Hawaii, April. (1979).
165. SHARMA, D.K., SULIMMA, A. ve VAN-HEEK K.H., *Erdoel und Kohle Erdgas-Petrochem*, **39**, p. (1986).
166. SHARMA, D.K., SULIMMA, A. ve VAN-HEEK, K.H., Fuel, **65**, 1571 p. (1986).

KAYNAKLAR

167. EL HARFI, K., MOKHLISSE, A. ve CHANAA M. B., *Yields and Composition of Oil Obtained by Isothermal Pyrolysis of The Moroccan(Tarfaya) Oil Shales with Steam of Nitrogen as Carrier Gas*, Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, **56**, p.207-218 (2000).
168. GRAFF, R.A. ve BRANDES, S.D., Am. Chem. JI, **29**, 104 p. (1984).
169. PRASAD, Y.S., BAKHSI, N.N., MATHEWS, J.S. ve EAGER, R.L., *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks. Part. II Effect of CO-Feeding Steam on the Performance of HZSM-5 catalyst*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **64**, p. 285-292 (1986).
170. PANT,K.K. ve KUNZRU, D., *Noncatalytic and Catalytic Pyrolysis of Toluene*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **77**, p. 150-155 (1999).
171. SINFELT, J.H., *Influence of Technology on Catalytic Science*, Ing. Eng. Chem. Fundam., **25**, p. 2-9 (1986).
172. VITOLO, S., BRESCI, B., SEGGIANI, M. ve GALLO, M.G., *Catalyting Upgrading of Pyrolytic Oils Over HZSM-5 Zeolite: Behaviour of The Catalyst When Used In Repeated Upgrading-Regenerating Cycles*, Fuel, **80**, p. 17-26 (2001).
173. NOKKOSMAKI, M.I., KUOPPALA, E.T., LEPPAMAKI, E.A. ve KRAUSE, A.O.I, *A Novel Test Method for Cracking Catalysts*, Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, **44**, p. 193-204 (1998).
174. GARCIA, L., SALVADOR, M.L., ARAUZO, J. ve BILBAO, R., *Influence of Catalyst Weight/biomass Flow Rate Ratio on Gas Production in Catalytic Pyrolysis of Pine Sawdust at Low Temperatures*, Ind. Eng. Chem. Res., **37**, p. 3812-3819 (1998).
175. PINDORIA, R.V., MEGARITIS, A., HEROD, A.A. ve KANDIYOTI, R., *A Two-stage Fixed-bed Reactor for Direct Hydrotreatment of Volatiles from the Hydrolysis of Biomass: Effect of Catalyst Temperature, Pressure and Catalyst Ageing Time on Product Charetistics*, Fuel, **77**, p. 1715-1726 (1998).
176. www.zeolyst.com
177. HOLDEICH,W., "How can Heterogeneous Catalysis Contribute to Environmentally Benign Production of Final Chemicals,15th Meeting North American Catalysis Society, Chiacago,May,1977.
178. CHANG, C. D., Catal.Rev-Sci.Eng, **25**, 118p. (1983).

KAYNAKLAR

179. MAXWELL, I.E. ve STARK, W.H.J., *Hydrocarbon Processing with Zeolites, Introduction to Zeolite Science and Practice*, Bekkum, H.V., Flanigen, E.M. and Jansen, J.C.(Eds.), p. 571-578 (1991).
180. ŞENATALAR, A.E., ÇANDAR, V. ve KADIOĞLU, E., İTÜ Dergisi, 402 s., 1982.
181. SERSALE, R., *Natural Zeolites: Processing, Present and Possible Applications, Synthesis, Structure, Technology and Application*, Drzaj, B., Hocevan, S. and Pejavnik, S.(Eds.)
182. <http://web.wt.net>
183. <http://galleries.com>
184. <http://www.synet.edu.cn>
185. MINATO, H., *Chemical Treatment of Natural Zeolites, and Properties and Utilizations of the Reacted Materials, Synthesis, Structure, Technology and Application*, Drzaj, B., Hocevan, S. and Pejavnik, S.(Eds.)
186. CERANIC, T., VUCINIC, D., DRZAJ, B. ve HOCEVAR, S., *Structural and Thermal Properties of Exchanged Forms of Clinoptilolite from Zlalokop(Vranje)Yugoslavia, Synthesis, Structure, Technology and Application*, Drzaj, B., Hocevan, S. and Pejavnik, S.(Eds.)
187. VLODIMIR, P., KNOR, Z. ve CERNY, S., *Adsorption on solids*, London, Butterworths, 680. p., 1974.
188. RUTHVEN, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, Wiley-Interscience, 433. p., 1984.
189. <http://www.criterioncatalysts.com>
190. DEMİRBAŞ, A., ÇAĞLAR, A., AKDENİZ, F. ve GÜLLÜ, D., *Conversion of Olive Husk to Liquid Fuel by Pyrolysis and Catalytic Liquefaction*, Energy Sources, **23**, p. 631-639 (2000).
191. BILLAUD, F., TRAN MINH, A.K., LOZANO, P. ve PIOCH, D., *Catalytic Cracking of Octanoic Acid*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**, p. 605-616 (2001).
192. VASILE, C., PAKDEL, H., MIHAI, B., ONU, P., DARIE, H. ve CIOCALTEU, S., *Thermal and Catalytic Decomposition of Mixed Plastics*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **57**, 287-303 (2001).

KAYNAKLAR

193. DANDİK, L. ve AKSOY, A., *Conversion of Used Oil to Obtain Fuels and Chemical Feedstocks by Using Fractionating Pyrolysis Reactor*, Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing. INFORM. **1**, p. 126-129 (1996).
194. KONDO, K., KAWANISHI, T., IKENAGA, N. ve SUZUKI, T., *Alumina Plate-loaded Ruthenium Catalyst for Coal Liquefaction*, Fuel, **80**, p. 1015-1020 (2001).
195. TARALAS, G., *Catalytic Steam Pyrolysis of a Selected Saturated Hydrocarbon on Calcined Mineral Particles*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **76**, p. 1093-1101 (1998).
196. NOKKOSMAKI, M.I., KRAUSE, A.O.I., LEPPAMAKI, E.A. ve KUOPPALA, E.T., *A Novel Test Method for Catalysts in the Treatment of Biomass Pyrolysis Oil*, Catalysis Today, **45**, p. 405-409 (1998).
197. PENTO, F., GÜLYURTLU, I., LOBO, L.S. ve CABRITA, I., *The Effect of Catalysts Blending on Coal Hydropyrolysis*, Fuel, **78**, p. 761-768 (1999).
198. PANT, K.K. ve KUNZRU, D., *Catalytic Pyrolysis of n-heptane: Kinetics and Modeling*, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, p. 2059-2065 (1997).
199. BASU, B. ve KUNZRU, D., *Catalytic Pyrolysis of Naphtha*, Ind. Eng. Chem. Res., **31**, p. 146-155 (1992).
200. AKSOY, H.A., YAVAŞOĞLU, F., KARAOSMANOĞLU, F. ve CİVELEKOĞLU, H., *Fruit Oil Composition and Characteristics of Two Spurge Species of Turkish Origin*, Journal of the American Oil Chemists' Society, **65**, p. 1303-1306 (1988).
201. HEINZE, R., *Ouel u Kohle*, **39**, 973 p., (1943).
202. ASTM, *Standard Test Method for Moisture Content of Wood*, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D 2016-74 (1983).
203. ASTM, *Standard Test Method for Ash in Wood*, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D-1102-84 (1983).
204. ASTM, *Standard Test Method for Volatile Matter in Analysis Sample of Refuse-derived Fuel-3*, , In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, E-897-82 (1983).

KAYNAKLAR

205. TS., *Yağlı Tohum Kspelerinin Analiz Metotları, Türk Standartları Enstitüsü,* TS 324, 1. Baskı (1981).
206. Ege, , *Sentetik Sıvı Yakıt retimi İçin Euphorbia rigida Pirolyzı ve rnlerin İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskiřehir, (1985).
207. Gerçel, F., *Euphorbia rigida ve Ayıek Küspesinin Hızlı Pirolyzı ve Hidropirolyzı,* Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskiřehir (1997)