

131254 - 5

89
S6
02e6

**PAMUK SAPLARININ PİROLİZİ VE
SIVI ÜRÜNÜNÜN İNCELENMESİ**

Ayşe Dilek MAZLUM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

1998

**PAMUK SAPLARININ PİROLİZİ VE
SIVI ÜRÜNÜNÜN İNCELENMESİ**

Ayşe Dilek MAZLUM

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisanüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

Danışman: Doç.Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

Haziran-1998

**ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ**

Ayşe Dilek MAZLUM'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Pamuk Saplarının Pirolizi ve Sıvı Ürününün İncelenmesi" başlıklı tez 30/6./1998 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : Doç.Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

Üye : Y. Doç. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye : Y. Doç. Dr H. Ferdi GERÇEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun10.07.1998.....tarih
ve12/6..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Dünya nüfusunun hızla artması, endüstrileşme ve hızlı şehirleşme, doğal kaynakların tüketimini de hızla arttırmaktadır. Bu durum, bilinen kaynakların en akılcı şekilde kullanımını ve yeni enerji kaynaklarının değerlendirilmesinin zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Özellikle, biyokütle ve ürünlerinin yapay yakıt üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi, alternatif kaynakların araştırılmasında geniş bir yer tutmaktadır.

Ülkemizde yaklaşık 600.000 ha alanda pamuk üretilmekte ve her yıl 3,24 milyon ton pamuk sapı yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. GAP ile birlikte bu rakamın 4,86 milyon ton dolayına çıkacağı tahmin edilmektedir.

Ba çalışmada, yukarıda verilen bilgiler ışığında yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak pamuk sapı incelenmiştir. Bunun için ilk aşamada, Heinze reaktöründe, 7°C/dk ısıtma hızında; 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda; 1,2 mm ortalama parçacık boyutundaki örneklerle piroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve piroliz sıcaklığının, piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. İkinci aşamada ise, optimum sıcaklıkta (550°C) dört farklı parçacık boyutundaki örneklerle çalışılarak, parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir.

Son aşamada ise, optimum sıcaklık ve optimum parçacık boyutunda; 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında piroliz işlemleri gerçekleştirilerek, sürükleyici gaz akış hızının, özellikle sıvı ürün verimlerine etkisi ve en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Elde edilen sıvı ürünün çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı araştırılmıştır. Sıvı ürünün ¹H-NMR, FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmış ve kalorifik değeri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde dört farklı fraksiyona ayrılmış, fraksiyonların FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konmuştur. n-Pentan fraksiyonunun ise gaz kromatogramı alınarak hidrokarbon dağılımları saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, pamuk saplarından petrole eşdeğer piroliz sıvı ürününün elde edilebileceği görülmüştür.

SUMMARY

Rapid increasing of world population, industrialization and rapid urbanization increases the consumption of natural resources. This situation introduces the rationalistic use of the known resources and the necessity of the evaluation of the new energy resources. Particularly biomass is currently being focused on producing synthetic fuels for investigating alternative resources.

Cotton is one of Turkey's most important agricultural crops and the cotton area is about 600,000 ha. Every year 3.24 billion tons of cotton stem is produced as a byproduct.

In this study, the cotton stem is chosen as a biomass resource and in a Heinze reactor is pyrolysed at 400, 500, 550, 700°C with a heating rate of 7°C/min and with the particle size of 1.2 mm. The effect of pyrolysis temperatures and heating rates on the production yields have been investigated. In the second part four different particle sizes have been pyrolysed at the optimum temperature for investigating the effect of the particle size to the pyrolysis yields.

In the third part of the work, the effect of the sweeping gas (N_2) with the flow rates of 50, 100, 200, 400 cm^3/min along with optimum temperature and particle size have been studied and optimum pyrolysis conditions have been investigated.

Liquid pyrolyse products were examined using elemental analysis, 1H -NMR, FT-IR and the calorific values were evaluated. Then the liquid products were separated into four fractions by column chromatography for GC, FT-IR and elemental analysis and molar representations of the fractions were evaluated.

According to the results obtained it is found that petroleum-like liquid pyrolysis products can be obtained from cotton stem.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında, değerli zamanlarını benim için ayıran, önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, sürekli anlayış ve yardımını gördüğüm danışmanım değerli hocam Doç.Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Deneysel çalışmalarında her türlü desteği sağlayan, çalışmalarımın en küçük ayrıntılarına kadar ilgilenen ve her aşamada yardımlarını gördüğüm Dr. Nurgül ÖZBAY'a,

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımını gördüğüm, spektrumların alınmasında ve tezin yazımında emeği geçen Y.Doç.Dr.Adnan ÖZCAN'a ve Y.Doç.Dr.Ferdi GERÇEL'e en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayşe Dilek MAZLUM

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
 1. GİRİŞ	 1
 2. ENERJİ	 3
2.1. Dünyadaki Birincil Enerji Kaynakları	3
2.2. Ülkemizdeki Birincil Enerji Kaynakları	4
2.3. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları	6
 3. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK BİYOKÜTLE	 11
3.1. Biyokütlenin Tanımı ve Potansiyeli	11
3.2. Biyokütle Bileşenleri	16
3.3. Biyokütle Kaynakları	17
3.3.1. Bitkisel atıklar	18
3.3.1.1. <u>Orman kaynaklı bitkisel atıklar</u>	18
3.3.1.2. <u>Tarımsal kalıntılar</u>	19
3.3.2. Hayvansal atıklar	20

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa No</u>
3.3.3. Kentsel ve endüstriyel atıklar	20
3.3.4. Su bitkileri	22
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ . . .	23
4.1. Fiziksel Süreçler	23
4.2. Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler	23
4.2.1. Biyokimyasal parçalanma	24
4.2.2. Fermentasyonla alkol eldesi	24
4.2.3. Biyofotoliz	25
4.3. Kimyasal Süreçler	25
4.4. Isıl Süreçler	25
4.4.1. Yanma	26
4.4.2. Gazlaştırma	26
4.4.3. Sıvılaştırma	27
4.4.4. Piroliz	27 ✓
4.4.4.1. <u>Pirolizin tanımı</u>	27
4.4.4.2. <u>Piroliz yöntemleri</u>	28
4.4.4.3. <u>Pirolizden elde edilen ürünler</u>	30
4.4.4.4. <u>Pirolizi etkileyen faktörler</u>	32
4.4.4.5. <u>Piroliz ürünlerinin saflaştırılması</u>	38
4.5. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması . . .	40
4.6. Biyokütlenin Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	42
4.7. Biyokütle Kaynağı Olarak Pamuk Sapı	56
4.7.1. Pamuk bitkisinin tanıtılması	56
4.7.2. Pamuk bitkisinin üretimi ve ekonomik değeri	57
5. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN	
ANALİTİKSEL YÖNTEMLER	60
5.1. Sütun Kromatografisi	60

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa No</u>
5.2. Gaz Kromatografisi	61
5.3. İnfrared Spektroskopisi	62
5.4. ^1H ve ^{13}C -Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopileri	63
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	65
6.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri	65
6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	65
6.1.2. Nem miktarı tayini	65
6.1.3. Kül miktarı tayini	66
6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini	67
6.1.5. Ham selüloz miktarı tayini	67
6.1.6. Hammaddenin elementel analizi	68
6.2. Isıl Değerin Belirlenmesi	68
6.3. Hammaddenin Pirolizi	68
6.4. Piroliz Sıvı Ürününün Karakterizasyonu	70
6.4.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizi	70
6.4.2. Piroliz sıvı ürününün Fourier Transform İnfrared (FTIR) spektrumu	70
6.4.3. Piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumu	70
6.4.4. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması	72
6.4.4.1. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri</u>	72
6.4.4.2. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları</u>	72
6.4.4.3. <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi</u>	73
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	74
7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	74
7.2. Piroliz Sonuçları	75
7.3. Piroliz Sıvı Ürününün Karakterizasyonu	79

İÇİNDEKİLER (Devam)

Sayfa No

7.3.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonuçları	79
7.3.2. Piroliz sıvı ürününün Fourier Transform Infrared (FTIR)	
spektrumu	79
7.3.3. Piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumu	80
7.3.4. Piroliz katı ürününün elementel analizi	81
7.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile	
fraksiyonlanması	83
7.3.5.1. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının</u>	
<u>elementel analiz sonuçları</u>	83
7.3.5.2. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR</u>	
<u>spektrumları</u>	84
7.3.5.3. <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz</u>	
<u>kromatogramı</u>	86
 8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	 87
9. KAYNAKLAR DİZİNİ	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Biyokütleden enerji eldesi	12
4.1. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri	23
4.2. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler	30
4.3. Alıkonma zamanı, yüksek sıcaklık ve ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak ürün dağılımı	32
5.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması	61
6.1. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği	69
6.2. Sürükleyici gaz ortam piroliz deney düzeneği	71
6.3 . Kullanılan gaz kromatografisi cihazı	73
7.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz sonuçları	77
7.2. Düşük ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında, farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz sonuçları	78
7.3. 0,850 <Dp < 1,80 Parçacık boyutunda farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz sonuçları	78
7.4. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumu	80
7.5. Piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumu	82
7.6. Pamuk sapı piroliz sıvı ürünü alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları (a) n-Pentan, (b) Toluen, (c) Eter, (d) Metanol	87
7.7. Pamuk sapı piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünyada yenilemeyen yakıt rezervleri	3
2.2. Birincil enerji kaynaklarının üretim ve tüketim değerleri	4
2.3. Ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri	4
2.4. Yıllara göre birincil enerji kaynaklarının üretim değerleri	6
2.5. Yıllara göre birincil enerji kaynaklarının tüketim değerleri	6
3.1. Dünyanın 2000 yılındaki biyokütle potansiyeli	13
3.2. Dünyadaki bazı biyokütle atıklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli .	14
3.3. Biyokütle kaynakları ve ısı değerleri	14
3.4. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları	15
3.5. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri	17
3.6. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri	19
3.7. Bazı tarımsal atıkların nem ve ısı değerleri	20
3.8. Katı kentsel atıkların bileşimi ve ısı değerleri	21
4.1. Isıl süreçlerin karşılaştırılması	26
4.2. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler	29
4.3. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak selülozun pirolizi	33
4.4. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları	40
4.5. Bazı yenilenemeyen yakıt kaynaklarının ve değişik biyokütle bileşelerinin ısı değerleri	41
4.6. Önemli pamuk üretici ülkeler	58
4.7. Türkiye’de pamuk ekim alanları ve üretimi	58
4.8. Dünyada pamuk ekim alanları ve üretimi	58
4.9. Bölgelere göre pamuk üretimi	59
7.1. Pamuk sapının ön analiz ve ısı değer sonuçları	74
7.2. Pamuk sapının elementel analiz sonuçları	75
7.3. Farklı sıcaklıklarında yapılan piroliz deney sonuçları	75

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.4. Farklı parçacık boyutunda yapılan piroliz deney sonuçları	76
7.5. Farklı sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları . . .	76
7.6. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri .	79
7.7. Pamuk sapı sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	81
7.8. Pamuk sapı pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizi ve molar gösterimleri	81
7.9. Piroliz sıvı ürününe uygulanan sütun kromatografisi sonuçları	83
7.10. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun elementel analizi ve molar gösterimi	83
7.11. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen toluen alt fraksiyonunun elementel analizi ve molar gösterimi	84
7.12. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen eter alt fraksiyonunun elementel analizi ve molar gösterimi	84
7.13. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen metanol alt fraksiyonunun elementel analizi ve molar gösterimi	84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
α	Alfa
ASTM	American Society for Testing and Materials
δ_{as}	Asimetrik bükülme
σ_{as}	Asimetrik gerilme
β	Beta
BTEP	Bin ton eşdeğer petrol
Btu	İngiliz ısı birimi
BTXN	Benzen, toluen, ksilen, naftalin
$CDCl_3$	Dötorokloroform
CoMo	Kobalt-Molibden
Daf	Kuru külsüz baz
EJ	Ekza joule
FID	Alev iyonlaşma dedektörü
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
γ	Gama
GC	Gaz kromatografisi
GC/MS	Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
GJ	Giga joule
GW	Giga watt
GWh	Giga watt saat
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HRGC	Yüksek ayırım güçlü gaz kromatografisi
HZSM-5	Mobil'in seçici zeolit katalizörü
İS	İç standart
kJ	Kilo joule
kW	Kilo watt

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
KWh	Kilo watt saat
m/e	Kütle/yük
lb	Pound (454 g)
LHV	Düşük ısı değeri
MHV	Orta ısı değeri
MHz	Mega Hertz
MJ	Mega joule
MOGD	Mobil'in olefinleri benzine dönüştürme ve distilasyon işlemi
MTG	Mobil'in metanol-benzin işlemi
MW	Mega watt
MWe	Mega watt elektrik
MWh	Mega watt saat
MWt	Mega watt ısı
µl	Mikrolitre
µm	Mikrometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
ppm	Milyonda bir
δ_s	Simetrik bükülme
σ_s	Simetrik gerilme
TEP	Ton eşdeğer petrol
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Trimetilsilan
TWh	Tera watt saat
UV	Ultraviole
V	Volt

1. GİRİŞ

Günümüzde konutların ısıtılmasında, endüstri için enerji üretiminde ve taşınımında kullanılan yakıtların temelini yenilenemeyen kaynaklar olarak adlandırılan fosil yakıtlar oluşturmaktadır.

Dünya nüfusunun giderek artması, hızlı endüstrileşme ve şehirleşme doğal kaynakların tüketimini de hızla arttırmaktadır. Mevcut rezervlerden kömürün 240, petrolün 60 ve doğal gazın 50 yıl sonra tükeneceği tahmin edilmektedir. Ayrıca fosil kaynaklı yakıtların özellikle kömürün kullanımında, büyük miktarda CO_2 , ayrıca SO_2 ve NO_x gazları oluşmaktadır. SO_2 ve NO_x gazları asit yağmurlarına neden olurken, atmosferdeki CO_2 derişiminin sürekli artması sera etkisi olarak adlandırılan istenmeyen iklim değışikliklerine neden olmaktadır.

Tüm bu olumsuzluklar araştırmacıları yeni ve yenilenebilir, çevre dostu olarak bilinen kaynakları bulmaya yöneltmiştir.

Kalkınma süreci içinde bulunan ülkemizde de, enerji gereksiniminin sürekli artış göstermesi, buna karşın yeterli kaynakların olmayışı, bu konuda ivedi önlemler alınmasının gerekliliğini ortaya koymuştur.

Diğer ülkelerde olduğu gibi, ülkemizde de petrol ürünleri tüketiminin büyük bir kısmını motor yakıtları oluşturmaktadır ve üretim tüketimi karşılayamamaktadır. Bu nedenle de; biyokütle kaynakları açısından zengin bir potansiyele sahip olan ülkemizde, yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle ile çalışılmasının özel bir önemi vardır. Ülkemiz, tarımsal ürün atıkları 9,5 megaton petrol eşdeğeri olarak OECD ülkeleri arasında IV.sırada, atıklardan geri kazanılabilir enerji potansiyeli açısından ise 5,4 megaton petrol eşdeğeri ile II.sırada yer almaktadır.

Bu çalışmada; pamuk sapı biyokütle kaynağı olarak incelenmiş ve ülkemizde yakıt üretiminde dışa bağımlılığın azaltılması, çevre dostu sıvı yakıtların üretilmesi amaçlanmıştır.

2. ENERJİ

İnsanların gereksinimlerinin karşılanmasında ve gelişmenin sağlıklı olarak sürdürebilmesinde gerekli olan enerji, özellikle endüstride, konutların ısıtılmasında ve ulaşımda kullanılmaktadır. Dünya nüfusundaki artışa ve gelişmeye paralel olarak artan enerji gereksinimi; petrol, kömür ve doğalgaz gibi birincil enerji kaynaklarının tükenmesine neden olmaktadır.

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

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

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

2.1.Dünyadaki Birincil Enerji Kaynakları

Dünyada halen kullanılan enerji kaynaklarının başlıcaları, birincil kaynaklar olarak adlandırılan petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlardır. Yenilenemeyen yakıtlar halen dünya enerji isteminin % 77 sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında da % 74 olacağını öngörmektedir (Kuleli,1990).

Birincil enerji kaynakları içinde en önemli yeri kömür tutmaktadır. Dünya enerji rezervi içinde kömür % 75-80, petrol % 10-15, doğalgaz ise % 8-13 oranında bulunmakta olup, bugünkü tüketim değerleri ışığında tüm kömür rezervlerinin ancak 250 yıl, petrol ve doğal gazın kullanım süresinin ise en çok 50 yıl olacağı tahmin edilmektedir (Karayiğit ve Okandan, 1990).

Dünyada yenilenemeyen yakıt rezervleri (1996 yılı) Çizelge 2.1 de özetlenmiştir (Enerji Raporu, 1997).

Çizelge 2.1. Dünyada yenilemeyen yakıt rezervleri (Enerji Raporu, 1997)

Bölge	Petrol (Milyar ton)	Doğalgaz (trilyon m ³)	Kömür (Milyar ton)	
			Taşkömürü	Linyit
Kuzey Amerika	11,5	8,5	111,9	138,5
Orta ve Güney Amerika	11,3	5,9	5,6	4,6
Avrupa	2,7	5,4	59,1	97,6
Eski SSCB Ülkeleri	9,1	57,3	104,0	137,0
Orta Doğu	91,6	45,8	0,2	-
Afrika	9,0	9,3	60,4	1,3
Asya ve Okyanusya	5,7	9,1	178,2	133,3
TOPLAM DÜNYA	140,9	141,3	519,4	512,3

Dünya petrol rezervlerinde % 65,2 ile Ortadoğu ülkeleri en büyük payı, ikinci sırayı ise % 8,3 ile Kuzey Amerika almaktadır. Petrol, üretimi ve taşınmasındaki kolaylıklar nedeniyle yirminci yüzyılda hem enerji kaynağı olarak hemde petrokimya endüstri girdisi olarak kısıtlı rezervlerine karşılık hızlı tüketilmekte olup, üçbinden fazla kullanım alanı ile günlük yaşantımızda önemli bir yer tutmaktadır (Altaş vd., 1994; Aybar, 1990).

Doğalgazın ise, diğer yakıtlara göre daha homojen olması, tehlikeli boyutta SO₂ oluşturmaması, yanma ürünleri içinde kül, is, katran, kurum bulunmaması, dolayısıyla çevre kirliliği yaratmaması gibi olumlu yönleri yanında, yüksek ısıl güç ve verimliliğine sahip olma üstünlüğü vardır. Doğalgaz rezervlerine sahip en zengin ülke BDT'dir. Diğer ülkeler ise İran, Katar, Cezayir, Hollanda ve Norveç'tir (Gürü ve Alıcılar, 1994). Birincil enerji kaynaklarının üretim ve tüketim değerleri Çizelge 2.2 de görülmektedir.

Çizelge 2.2 Birincil enerji kaynaklarının üretim ve tüketim değerleri (Enerji Raporu, 1997)

Bölge	Üretim		Tüketim	
	(Milyon TEP)	(%)	(Milyon TEP)	(%)
Kuzey Amerika	2003,5	25,50	2194,3	29,10
Orta ve Güney Amerika	425,1	5,41	297,5	3,95
Avrupa	899,2	11,44	1496,5	19,84
Eski SSCB Ülkeleri	1213	15,44	850,7	11,28
Orta Doğu	1134,7	14,44	325,1	4,31
Afrika	565,3	7,19	243,1	3,22
Asya ve Pasifik	1616,4	20,57	2133,8	28,30
TOPLAM DÜNYA	7857,2	100,00	7541,0	100,00

2.2. Ülkemizdeki Birincil Enerji Kaynakları

Ülkemizin enerji kaynakları incelendiğinde üretimin tüketimi karşılayamadığı görülmektedir. Çizelge 2.3 de ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri görülmektedir (Enerji Raporu, 1997).

Çizelge 2.3. Ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri (Enerji raporu, 1997)

Kaynaklar	Toplam rezerv
Taşkömürü (Milyon ton)	1126
Linyit(Milyon ton)	3357
Asfaltit	82
Ham petrol (Milyon ton)	48,4
Doğal gaz(Milyar m ³)	8,8

Ülkemizdeki en zengin taşkömürü kaynakları Zonguldak ve çevresinde, Ereğli'den Amasra'ya kadar uzanan bir sahil şeridini kaplamakta olup, ayrıca Toroslar ve Diyarbakır dolaylarında da 20 milyon ton civarında rezerv bulunduğu tahmin edilmektedir.

Yerli kaynaklarımız içinde önemli bir yere sahip olan linyit yataklarına ülkemizin hemen hemen tüm bölgelerinde rastlanmaktadır. Bilinen linyit varlığının en önemlilerini sırasıyla Afşin- Elbistan, Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Beypazarı, Konya ve Sivas havzaları oluşturmaktadır.

Linyit rezervlerimiz alt ısı değerlerine göre sınıflandırıldığında 1000-1500 kcal/kg % 56, 1500-2000 kcal/kg alt ısı değerlerine sahip linyitlerimizin %12 lik pay aldığı görülmektedir. Buna göre linyitlerimizin % 68 i alt ısı değere sahip olup en büyük bölümünü 3,4 milyar ton ile Elbistan linyitleri oluşturmaktadır.

Asfaltit, kalori değeri yüksek, külünde nadir mineraller bulunan, işlendiğinde değişik yüzdelere gaz elde edilebilen, kıymetli bir kaynaktır. Ülkemizdeki asfaltit yatakları Şırnak ve Silopi havzalarında bulunmakta olup, halen 82 milyon ton rezerv tespit edilmiştir.

Hidrokarbon grubundaki kaynaklarımızdan bitümlü şistler başlıca Ankara-Beypazarı, Balıkesir-Burhaniye, Bolu-Himmetoğlu, Mengen, Hatıldağ, Kocaeli-Bahçecik, Kütahya- Seyitömer, Niğde- ulukışla, Eskişehir- Sarıcakaya olup toplam rezerv 1,6 milyar tondur.

Ülkemiz petrol varlığı yönünden zengin değildir. Bilinen petrol rezervlerimizin % 99,4 ü Güney Anadolu Bölgesindedir ve toplam üretilebilir petrol 148,3 milyon tondur. Ülkemizin petrol gibi doğalgaz rezervleri de kısıtlıdır. Doğalgaz rezervlerimizin tümü Trakya ve Güney Anadolu Bölgesindedir (Enerji raporu, 1997; Altaş vd., 1994).

Çizelge 2.4 de birincil enerji kaynaklarının üretim ve Çizelge 2.5 de tüketimi yıllara göre verilmektedir (Türkiye İstatistik Yıllığı, 1996).

Çizelge 2.4. Yıllara göre birincil enerji kaynaklarının üretim değerleri (Türkiye İstatistik Yıllığı, 1996).

Kaynak	Yıllar						
	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Taşkömürü (10 ³ ton)	2027	2080	1827	1727	1722	1636	1218
Linyit (10 ³ ton)	10564	9524	9117	10299	9790	10471	10919
Asfaltit (10 ³ ton)	179	119	60	92	37	—	28
Hampetrol (10 ³ ton)	3020	3902	4674	4495	4087	3871	3692
Doğalgaz (10 ³ ton)	158	193	185	180	182	182	1661

Çizelge 2.5. Yıllara göre birincil enerji kaynaklarının tüketim değerleri (Türkiye İstatistik Yıllığı, 1996)

Kaynak	Yıllar						
	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Taşkömürü (10 ³ ton)	4722	6150	6501	6243	5834	5512	5450
Linyit (10 ³ ton)	10207	9765	10572	10743	9918	10331	10376
Asfaltit (10 ³ ton)	176	123	60	85	44	-	28
Hampetrol (10 ³ ton)	22865	23901	23315	24865	28412	27142	29711
Doğalgaz (10 ³ ton)	287	3110	3827	4197	4630	4921	6218

Çizelgelerden de görüldüğü gibi birincil enerji kaynaklarımızın üretimi, tüketimimizi karşılayamamaktadır. 1996 yılında enerji gereksinimimizin ancak % 39,5 yerli üretimle karşılanabilmiş aradaki fark ise ithalat ile kapatılmıştır. Enerji ithalatında geçmiş yıllarda olduğu gibi ham petrol ve petrol ürünleri % 70,4 (29,5 milyon TEP) ile birinci sırayı alırken, bunu % 17,1 ile (7,1 milyon TEP) doğalgaz takip etmiştir.

2.3. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Hızla artan nüfusun , teknolojik yeniliklere bağlı olarak gelişen endüstrinin, enerji gereksinimi karşısında, konvansiyonel enerji kaynaklarının yerine geçebilecek yeni ve

yenilenebilir doğal kaynakların araştırılması, bulunması ve bunlardan ekonomik biçimde yararlanılması konusunda dünyada ve ülkemizde önemli çalışmalar yapılmaktadır. Araştırmacıların yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgisini en önemli nedenlerinden birisi de bunların çevre kirliliği yaratmamasıdır. Çevreyi kirletmeyen yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi ve biyokütle enerjisidir.

Güneş enerjisi; bilinen en eski enerji kaynaklarından olup, kütlenin enerjiye çevrildiği, dünyamıza ve diğer gezegenlere sonsuz enerji kaynağı veren yenilenebilir ve çevre kirliliği yaratmayan enerji kaynağıdır. Her yıl dünya atmosferinden yaklaşık 7×10^{14} MWh'lik güneş enerjisi geçmektedir. Güneş enerjisinin çok az bölümü dünyaya ulaşır ve bu değer dünyanın yıllık enerji üretiminin 2.000 katından fazla olmasına karşılık kullanım alanı kısıtlıdır (Othmer, 1980).

Güneş kolektörleri güneş enerjisinin kullanımında oldukça önemli yer tutar. Günümüzde güneş enerjisi uygulamalarına yemek pişirme, yüzme havuzlarının ısıtılması, soğutma, proses ısısı sağlama gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ancak güneş enerjisi uygulamalarının en yaygın ve ekonomik olanı sıcak su sistemleridir (Söhmen, 1997; Tırıs 1994; Tırıs ve Varol, 1994).

36-42° kuzey enlemleri arasında bulunan ülkemiz güneş kuşağı içeresindedir. Türkiye'nin yıllık güneşlenme süresi 2609 saattir. Bölgelere göre güneşlenme süresi 3016 saat ile 1966 saat arasında değişmektedir. Türkiye üzerine yılda düşen güneş enerjisi 977×10^{12} kWh kadardır. Bu $111,5 \times 10^6$ MW güce eşdeğer olup, elektrik santrallerimizin 5268 katıdır.

Rüzgâr enerjisi; enerji tüketimini karşılamak amacıyla kullanılabilecek alternatif enerji kaynaklarından. Rüzgâr, serbestçe kullanılabilmesi, sınırsız olması ve diğer ülkelere bağımlılık yaratmaması itibarıyla gözardı edilmemesi gereken bir kaynaktır. Çevresel etkileri göz önüne alındığında ise baca gazı emisyonları, kül, asit yağmurları, küresel ısınma ve tehlikeli atık gibi sorunların bulunmadığı görülmektedir (Tokinan v.d., 1997).

Dünya oldukça büyük bir rüzgâr enerjisi potansiyeline sahiptir. 1994'de 3700 MW olan rüzgârdan enerji elde etme kapasitesi, 1995'te 4900 MW'ye çıkmıştır. 1990'dan 1996 başına kadar toplam kurulu güç kapasitesi % 150 artmıştır. Avrupa rüzgâr enerjisi

endüstrisi halen büyük bir gelişme içerisinde. 1992'de 860 MW'lık kurulu kapasite ile, 1995 sonunda 2500 MW artmıştır. Avrupa Topluluğu'nun 2030 yılına kadar elektrik enerjisi gereksiniminin en az % 10'unun rüzgârdan karşılanabileceği bulunmuştur (Akyüz v.d., 1997; Ural, 1994). Avrupada kurulu rüzgâr gücü açısından birinci sırayı Almanya almakta, ardından Danimarka, Hollanda, İngiltere, İspanya, İsveç, Yunanistan ve İtalya gelmektedir. Ülkemizde ise Marmara, Ege ve Güneydoğu Anadolu bölgeleri rüzgâr enerjisi yönünden umut verici bölgelerdir (Ültanır, 1997).

Jeotermal enerji; yer kabuğunun derinliklerinden kaynaklanan yenilenebilir ve temiz bir ısı enerji kaynağıdır. Jeotermal enerji günümüzde ekonomik olarak, enerji-dönüşüm teknolojileri ile elektrik üretiminde veya doğrudan ısıtmacılıkta, kağıt, dokuma, kerestecilik ve ağaç kaplama endüstrilerinde kullanılır (Babayiğit, 1985; Koçak 1994).

Türkiye'de 40°C nin üzerinde jeotermal akışkan içeren 140 adet jeotermal saha bulunmaktadır. Bunlardan Aydın-Germencik (200-232°C), Denizli-Kızıldere (200-212°C), Çanakkale-Tuzla (173°C), Aydın-Salavatlı (171°C) elektrik üretimine uygun, diğerleri ise merkezi ısıtmaya uygundur. Türkiye'deki jeotermal enerji tüketiminin % 87 si ısıtma amaçlı olmaktadır (Demirel, 1997). Ülkemizde bugüne kadar yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre potansiyel elektrik üretiminde 200 MWe, şehir ve seraların ısıtılmasında ise 2250 MWt civarındadır ve jeotermal potansiyelin % 70 i Marmara Bölgesi'ndedir. Yer kabuğunun sahip olduğu ısı enerjisi 8×10^{30} joule olarak hesaplanmıştır. Ancak bu enerjinin çok az bir kısmı ekonomik olarak işletilebilmektedir. Mevcut rezervlerin işletilmesi halinde 12 milyar ton petrol eşdeğeri önümüzdeki 10-20 yıl içinde kazanabilecektir (Demirel ve Ünal, 1997).

Dünya'da 1992 yılı verilerine göre jeotermal enerjiden, santraller aracılığı ile üretilen elektrik miktarı 6275.3 MWe dir. Bu enerjinin ısıtma amaçlı doğrudan kullanım miktarı ise 13044 MWt dir. Jeotermal enerji, dünyada tüketilen toplam enerjinin sadece % 2 sine karşılıktır (Koçak, 1994)

Hidrolik enerjisi, su gücünden elde edilen bir enerji kaynağı olup, dünya enerji üretiminin yaklaşık olarak % 21 karşılamaktadır (Othmer, 1980).

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde yer alan ve ticari anlamda en az maliyetle değerlendirme olanağına sahip olan hidrolik enerji için dünya genelinde 14000TWh'lik hidrolik kapasitesi olduğu Avrupa ve Kuzey Amerika'da bu kapasitenin

% 60 civarında bir bölümünü kullanmaktadır. Ülkemizde ise 1996 yılı sonu itibariyle 124 milyar Kwh/yıl olan hidrolik potansiyelin şu anda mevcut bulunan santraller ile 36 milyar Kwh (% 29) luk kısmı değerlendirilmiştir. 1996 yılında hidrolik enerji üretimi 40,5 milyar Kwh olarak gerçekleşmiştir (Pasin ve Altınbilek, 1997).

Hidrojen enerjisi; birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerle üretilen yapay bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Kullanılan hammaddeler ise su, yenilenemeyen yakıtlar, biyokütle materyalidir.

Bugün dünyada $500-600 \times 10^9 \text{ m}^3$ hidrojen yenilenemeyen yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır. Ancak yakıt hidrojenin temelde sudan, yenilenebilir enerjilerle üretilmesi istenmektedir. Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ya da tankerlerle taşınabilmektedir.

Ülkemizin hidrojen üretimi açısından bir şansı, uzun bir kıyı şeridi olan Karadeniz'in tabanında kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunmasıdır. Karadeniz'in suyunun % 90 ı anaerobiktir ve hidrojen sülfür içermektedir. Karadeniz bölgesi için düşünülen mega proje, hidrojen sülfürlü suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi ve bu hidrojenin depolanıp dağıtılmasıdır (Ültanır, 1997).

Biyokütle enerjisi; yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürülerek oluşan biyokütle ve buna bağlı olarak organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanır.

Gelecek yüzyılın ortalarında dünya nüfusunun % 90 ının gelişmekte olan ülkelere yaşamaya başlayacağı varsayımı ile biyokütle enerjisi büyük bir olasılıkla önemli bir enerji kaynağı olarak yerini koruyacaktır. Bunun yanı sıra biyokütle yakıtların atmosferik karbondioksit kirlenmesi etkisinin az olmasından dolayı bir çok endüstrileşmiş ülke, biyokütle enerji üretimini artırabilmek için plânlar yapmaktadır.

Karbondioksitin fiziksel özellikleri çevre kirliliği ile yakından ilgilidir. CO_2 görünür ışık için geçirgen fakat kızılötesi ışık için geçirgen değildir. Güneşten gelen görünür ve UV ışınları, atmosferdeki CO_2 tabakasından kolaylıkla geçerek yeryüzüne ulaşır. Dünya yüzeyine ulaşan bu ışınlar yeryüzüne çarptıktan sonra ısı enerjisi olarak döner. Burada oluşan ısıyı CO_2 kızılötesi ışınlar olarak soğurmakta ve dünyanın yüzeyine

geri yansıtmakta, böylece dünyanın sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Bu olay ise sera etkisi olarak bilinmektedir (Chartier, 1992; Grimm and Helm, 1992; Houghton, 1990).

Biyokütlenin yenilenebilir olması, her yerde yetiştirilebilmesi, kolaylıkla depolanabilmesi gibi olumlulukları özellikle kırsal alanlarda sosyo ekonomik gelişmelere yardımcı olmaktadır. Günümüzde biyokütle özellikle endüstride çok yaygın kullanılmaktadır. Bu amaçla biyokütleden elektrik, kimyasal hammaddeler ve sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir (Türe vd., 1994).

1973 enerji krizinden sonra enerji elde etmek amacıyla yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir.

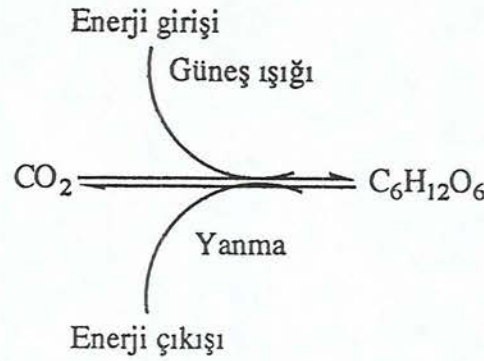
3. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK BİYOKÜTLE

1960'lı yıllarda, petrol fiyatlarının düşük ve enerji tüketiminin az olması, ayrıca yenilenemeyen enerji kaynaklarının çevreye verdiği zararların önemsenmemesi yakıt olarak biyokütlenin kullanımını gündeme getirmemiştir. Ancak 1970'li yıllarda, petrol fiyatlarında ve enerji tüketiminde hızlı artış dönemi yaşanmış, buna paralel olarak çevreyi koruma bilinci de gelişmiştir. Bu yeni oluşumlar, bizim gibi pek çok petrol bağımlısı ülkenin ekonomilerini olumsuz yönde etkilemiştir (Boyle, 1986). Bu bakımdan ülkemizde de yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının uygulanabilirliğinin sağlanması ve kullanımının geliştirilmesi konusunda deneysel teknolojinin oluşturulup, elde edilen sonuçların uygulamaya aktarılması önem taşımaktadır.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle, yüksek nem içermesi, düşük yoğunlukta olması ve homojen olmaması gibi olumsuzluklarına rağmen; çevre kirliliğine neden olmaması, elde edilen enerjinin az masrafla üretilmesi, atmosferdeki CO₂ in kullanılması ile oluşan sürekli yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, depolama ve kullarımdaki uygunluğu ile son yıllarda önem kazanmıştır (Bull, 1992; White and Plaskett, 1981).

3.1. Biyokütlenin Tanımı ve Potansiyeli

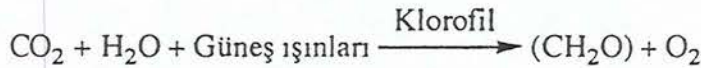
Biyokütle, Yunanca yaşam anlamına gelen *bios*'dan türetilen bio ve kütle anlamına gelen mass sözcüklerinden oluşan bir terimdir. 100 yıllık periyottan daha kısa zamanda yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik madde biyokütle olarak tanımlanmıştır. Petrol, katranlı kumlar, kömür, özellikle kerojen, bitümenler gibi geleneksel enerji kaynaklarının çoğu bitkilerden oluşmuş olmasına rağmen yenilenebilir enerji kaynakları değildir. Biyokütleden enerji eldesi Şekil 3.1 de verilmiştir (Wereko-Brobby and Hagan, 1996; Bull, 1992; Kulsum, 1994; Othmer, 1980).



Şekil 3.1. Biyokütleden enerji eldesi (Kulsum, 1994).

Bitkiler, güneş enerjisinin etkisi ile su ve karbondioksiti, glikoz ve oksijene çevirmekte, yapılarındaki enerji verici bileşik olan glikoz ve ürettikleri oksijen nedeniyle diğer canlıların yaşamları için büyük önem taşımaktadırlar. Fotosentez yapan her canlı bir enerji kaynağı aynı zamanda bir biyokütledir. Biyokütleyi enerji kaynağı yapan, yapısındaki enerji eşdeğeri yüksek maddelerdir.

Biyokütlenin esas bileşeni olan karbonhidratlar (CH_2O) aşağıdaki tepkime uyarınca, güneş enerjisinin fotosentez yardımıyla yeşil bitkilerde depolanması sonucu oluşmaktadır



(CH_2O) yapısı selüloz ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) da dahil olmak üzere pek çok organik bileşiği göstermede kullanılır. Selüloz ve şekerler en iyi bilinen karbonhidratlardır. Karbonhidratın yapısındaki her bir karbon atomu yaklaşık 470 kJ (112Kcal) enerji soğururken, bu kuru maddenin oksijenle yanması sonucunda 16 MJ/kg lık ısı açığa çıkmaktadır.(White and Plaskett, 1981; Klass, 1983).

Güneş enerjisinin yeryüzüne ulaşan miktarı yaklaşık 100 watt/m² dir. Ancak bunun % 5,5 den daha az bir kısmı biyokütleye dönüşebilmektedir. Bu biyokütle verimi, ılıman iklimlerde yılda 70-120 (kurutemel/h) tondur (Bridgwater, 1984).

Dünya üzerinde bitkilerin fotosentez yolu ile oluşturdıkları karbon miktarının yıllık 2×10^{11} ton dolayında olduğu varsayılmaktadır. Kuramsal olarak, bu enerji kaynağı dünya nüfusunun enerji gereksiniminin 10 ve besin gereksiniminin ise 100 katını karşılayabilecek değerdedir (Grohmann, et al., 1990).

ABD'de 2000'li yıllarda toplam biyokütle potansiyelinin yaklaşık olarak 700 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir (Pimental,1983)

Dünya enerji tüketiminin % 14 ü biyokütleden sağlamakta olup, bu oran gelişmiş ülkelerde % 50 ye kadar çıkabilmektedir (Wereko-Brobby and Hagan, 1996). Özellikle A.B.D.'de toplam enerji tüketiminin % 4 ü, İsveç'de yaklaşık % 14 ü biyokütleden sağlanmaktadır. Dünyada yılda fotosentez ile üretilen biyokütle enerjisi, toplam tüketilen enerjinin 1/8 i kadardır (Hall, 1991).

A.B.D. de tarımsal atıkların potansiyeli farklı araştırmacılar tarafından $3,55 \times 10^6$ ile $8,09 \times 10^9$ ton/yıl ve toplanabilir potansiyel ise $5,2 \times 10^6$ - $4,0 \times 10^7$ ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir (Wymann and Hinman,1990).

2000 yılındaki dünya biyokütle potansiyeli Çizelge 3.1 de (Klass 1990) ve dünyada ki bazı biyokütle kaynaklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli Çizelge 3.2 de verilmiştir. Avrupa ülkeleri 2000 yılına kadar, yıllık yaklaşık $3,78 \times 10^9$ GJ'lük kullanılabilir enerjiye dönüşebilecek biyokütle potansiyeline sahiptir (Çizelge 3.3) (Strub, 1984; Strehler and Stützle, 1987).

Çizelge 3.1. Dünyanın 2000 yılındaki biyokütle potansiyeli (Klass 1990).

Biyokütle kaynağı	Potansiyel($m^3/yıl \times 10^{11}$)
Odun ve odun atıkları	7,25
Belediye katı atıkları	1,19
Bitkisel ve tarımsal atıklar	4,35
Su bitkileri	2,23
Endüstriyel katı atıklar	0,61
Diğer atıklar	0,29
Toplam	15,93

Çizelge 3.2. Dünyadaki bazı biyokütle atıklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli (Strehler and Stütze, 1987).

Biyokütle kaynağı	Net (Jx10 ¹⁵)
Orman atıkları	8670
Tarımsal atıklar	4548
Hayvansal atıklar	141,14
Toplam	13359,14

Çizelge 3.3. Biyokütle kaynakları ve ısı değerleri (Strub, 1984).

Biyokütle kaynağı	Net (GJx10 ⁷)
Kalıntılar ve atıklar	
Hayvansal atıklar	48,3
Tarımsal atıklar	52,5
Orman ve odun kalıntıları	33,2
Evsel atıklar	37,4
Kanalizasyon atıkları	7,6
Yakacak odun	27,7
Enerji ve orman bitkileri	
Kuru (orman ve kısa bitkiler)	118,0
Yaş (algler ve suda yaşayan bitkiler)	35,7
Toplam	360,4

Ülkemizde biyokütle potansiyeli yönünden zengin kaynaklara sahiptir. 1984 yılı verilerine göre, hayvansal, bitkisel ve kentsel atıklardan elde edilebilecek enerjinin 17,2 megaton petrole eşdeğer olduğu hesaplanmıştır (Taşdemiroğlu, 1986).

Odunun biyokütle kaynağı olarak üretiminin yanı sıra enerji ormanları şeklinde üretim çalışmaları yapılmaktadır. Son yapılan çalışmalara göre ülkemizde 4 milyon hektar bozuk, 1 milyon hektar verimli olmak üzere toplam 5 milyon hektar enerji orman alanı mevcuttur. Biyokütle kaynağı odun diğer yakıtlara göre daha kısa zamanda dayanma ve çabuk ısı verme özellikleri yanında kolay sağlanabilmesi ve fiyatının ucuz olması nedeniyle orman içi köylerde geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Tarım ve hayvancılığın önemli bir uğraş alanı olduğu ülkemiz, hayvan atıkları

yönünden de zengin bir potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların % 25-30 u gübre, % 20-25 i tezek üretiminde kullanılmakta, geri kalanı ise değerlendirilememektedir (Alibaş ve Kudal, 1990). Ayrıca yurdumuzda, hayvan gübresinden her yıl 2,8-3,9 milyar/m³ biyogaz elde edilmesi olası olup, bu 2,0-2,8 milyar/ton taşkömürüne eşdeğerdir (Deniz,1987)

Ülkemiz $2,6 \times 10^7$ ton tahıl üretimi ile dünyada dokuzuncu sırada, $1,76 \times 10^7$ ton buğday üretimi ile de yedinci sırada yer almaktadır. Her kilogram başına üretilen buğday sapının verimi 1,5-4 kg arasında olup, bunların enerji eşdeğeri $9,2 \times 10^{10}$ kWh/yıl'dır (Gül vd., 1985). Çizelge 3.4 de bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları (Jenkins et al., 1981) verilmiştir.

Çizelge 3.4. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları (Jenkins et al., 1981).

Tarla atığı	Bin ton (kuru temel)	Enerji üretimi	
		$\text{kJ} \times 10^{12}$	Milyon varil* petrol eşdeğeri
Çeltik sapı	1.584	25,8	4,2
Buğday sapı	1.456	23,7	3,9
Arpa sapı	1.315	21,4	3,5
Mısır sapı	1.101	17,9	2,9
Süpürge sapı	397	6,5	1,1
Pamuk sapı	1.365	22,2	3,6
Toplam	7.218	117,5	19,2

* 1 Amerikan varili petrolün eşdeğeri $6,02 \times 10^6$ kJ dur.

Ülkemiz koşullarında yetişen pamuğun birim alanından elde edilen ortalama saf verimi 540 kg/dekar'dır. Ülkemiz mevcut pamuk üretimi dikkate alındığında 324 milyon ton/yıl pamuk sapının enerji eşdeğeri $5,93 \times 10^{12}$ MW/yıl dolayındadır. Bu değer yaklaşık yılda 2 milyon ton eşdeğer taşkömürüne eşdeğerdir (Yumak,1990).

Ülkemiz orta, güney ve güneydoğu anadolu bölgelerinde yetiştirilmesi olanaklı olan Sorghum, alkol üretiminde en uygun kaynaklardandır. Bu bitki mısıra göre daha kurak bölgelerde yetiştirilmekte ve ürün verimi daha fazla olmaktadır. Sorghum'un 100kg'dan elde edilecek alkol miktarı 35-38 litredir (Türe vd., 1994).

3.2. Biyokütle Bileşenleri

Fotosentez süreci ile oksitlenebilen organik maddeler sonucunda oluşan biyokütle, genellikle lignin ve karbonhidratlardır. Tüm karbonhidratlarda sakkarit bulunur ve karbonhidratlar ya şekerdir veya şekerlerin polimeridir

Bir çok organik molekül gibi şeker moleküllerinde atomların değişik düzenlenmeleri mevcuttur. Örneğin $C_6H_{12}O_6$ glikoz aynı zamanda fruktoz ve mannozdur. D-glikoz ile D-mannoz arasındaki sadece hidrojen ve hidroksil gruplarının yönleri farklıdır ve bunlara stereo izomer adı verilir.

Şekerlerin biyokütle dönüşümündeki en büyük özelliği fermente edilebilmesidir. D-glikoz, D-mannoz, D-fruktoz, D-galaktoz fermente edilebilen şekerlerdir. Diğer şekerler hidroliz yoluyla genellikle enzim veya asit varlığında fermente edilebilir dönüştürülebilir.

Diğer karbonhidratlar; selüloz, nişasta ve hemiselülozdur. Bunlar bir tür şeker polimeridir ve polisakkarit olarak adlandırılırlar.

Sellüloz düz zincirli bir polisakkarit olup 10.000 β -D-glukopiranoz birimlerinin en yakın bitişik moleküllerin 1 ve 4 atomları arasında glikozid bağları ile bağlıdır. Selüloz lifli yapıda bir polisakkarit olup kara bitkilerinin hücre duvarlarının temel yapısını oluşturur. Odun, hint keneviri ve samanda doğal halinde bol miktarda bulunmaktadır. Sellülozun biyokütle dönüşüm süreçlerine etkisi çözünmeyişi, kimyasal inertliği, asidik ve enzimatik dayanıklılığıdır.

Nişasta α -1,4 glikoz bağları ile bağlanmış bir polimerdir. Bitkilerin tohum, kök, gövde gibi depolama organlarında birikebilen toz polisakkarit olup, mısır, pirinç ve patatesin önemli bileşenidir. Bunlar % 10-20 suda çözünebilen α -amiloz ve % 80-90 suda çözünemeyen amilopektin içerirler. Nişasta ya düz zincirli (amiloz) ya da dallanmış (amilo pektin) şeklinde bulunur.

Hemiselüloz, selülozlarla ilgili olarak oluşan bir polisakkarittir. Kimyasal olarak selülozdan farklıdır. Daha düşük molar kütleye sahip olup amorf yapıdadır ve selülozdan bu özellikleri sayesinde ayırt edilirler. Selüloz bir tek D-glikoz içerirken hemiselülozlar iki- dört şeker içerirler.

Biyokütlenin son önemli bitki maddesi lignindir. Lignin ise bir karbonhidrat değildir. Tekli benzen halkalarının alifatik zincirlerle bağlanmış bir polimeridir. Lignin

odunsu hücrelerinin karakteristik yapı taşıdır. Hemiselüloza benzer, amorfur ve selülozdan daha iyi çözünebilir (Grohmann et al., 1992; Prostein and Hicks, 1982; Goldstein, 1981).

3.3. Biyokütle Kaynakları

Biyokütleden elde edilen sıvı ürün, gelecekte özellikle ulaşımda kullanabilecek olan yakıtların yerine alabileceğinden, enerji üretiminde önemli bir yeri vardır. Enerji üretimi için kullanılabilecek olan biyokütle kaynakları, bitkisel, hayvansal, endüstriyel ve kentsel atıklar olarak sınıflandırılabilir. Bunların yanında yenilenebilir enerji kaynağı olabilecek enerji bitkileri yetiştirilmektedir. Örneğin enerji bitkisi olarak sorghum, şeker pancarı, *Eichornia crassipes* ve yağlı tohumlar kullanılmaktadır (Hall and Groot, 1987). Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri Çizelge 3.4 de verilmektedir.

Çizelge 3.5. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri (Prostein and Hicks, 1982).

	Otlun	Tahıl	Kentsel katı atık	Hayvansal atıklar (gübre)
Karbon (%)	50,0-53,0	45,0	47,6	35,1
Hidrojen (%)	5,8-7,0	5,8	6,0	5,3
Azot (%)	0-0,3	2,4	1,2	2,5
Kükürt (%)	0-0,1	0	0,3	0,4
Oksijen (%)	38,0-44,0	42,5	32,9	38,7
Uçucu madde (%)	77,0-87,0	80,0	77,0	76,5
Sabit karbon (%)	13,0-21,0	0	11,0	0
Kül (%)	0,1-2,0	4,0	12,0	23,5
Nem (%)	25,0-60,0	16,0	20,0	7,0-35,0
H/C Oranı	1,4-1,6	1,5	1,5	1,8
Isıl değer (MJ/kg) (kuru)	19,8-21,0	16,8	19,0	13,4

3.3.1. Bitkisel atıklar

Bitkisel kaynakları; yakacak odun, dallar, kökler, ağaç kabuğu, kütük gibi atıklarından oluşan orman kaynaklı bitkisel atıklar ile hasatlardan sonra tarladan kalan bitki parçaları, paketleme işlemlerinden üretilen kalıntılar ve enerji bitkisi atıkları olarak iki bölümde inceleyebiliriz.

3.3.1.1. Orman kaynaklı bitkisel atıklar

Biyokütle üretiminde dünya potansiyeli % 70 i ormanlardan olmak üzere 170 milyar tondur. Ağaç günümüzde A.B.D’de enerji gereksiniminin % 3,7 sini karşılamaktadır. Yıllık odunsu biyokütle yaklaşık olarak kuru temelde 600 milyon tondur (Zerbe, 1988).

A.B.D’de biyokütle atıklarının çoğunu orman kaynaklı bitkisel atıklar oluşturmaktadır. Orman atıklarının bir kısmı sıvı veya gaz yakıt olarak bir kısmı ise elektrik üretiminde hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Orman ve kereste fabrikası atıkları 80 milyon tondur (Cliff, 1973).

Selüloz biyokütle bileşiğinin ana yapısını oluşturur. Yapılarında hemiselüloz ve ligninden oluşmuş odun ve odunsu biyokütlelere ise lignoselülozik bileşikler denir. Yapısında bu bileşiklerden bulunan orman atıklarının başlıca bileşenlerini karbon, oksijen, hidrojen oluşturur ve ağırlıkça karbon % 50, oksijen % 40, hidrojen % 5 dolaylarında bulunmaktadır. Orman atıkları yaklaşık olarak kuru temelde 18.610 kJ/kg ısı değerine sahiptir. Kül içeriği % 1 ile az kabuklularda % 2-10 arasında değişmektedir (Diaz and Goluke, 1981).

Günümüzde biyokütle kaynağı olarak yetiştirilen ormanlar, kısa sürede büyümesi, yenilenebilir olması ve çorak araziye dayanabilir olması nedeniyle tercih edilmektedirler (Siren et al., 1987). Bunlardan yaygın olarak yetiştirilenleri, *Eucalyptus* (sıtma ağacı), pamuk odunu, kızıl ağaç ve kavakgibi hızla büyüyen ağaçlardır. Bu ağaçlar, 2-5 yıl arasında 3-6 m yüksekliğe ulaşmakta ve daha sonra kesilerek, yakıt olarak kullanılmaktadır (Barrier and Bulls, 1992; Prasad, 1995).

Eucalyptus ağacı çok hızlı büyüyen bir ağaç türü olup, içerdiği uçucu yağ, yakıt gibi yüksek değere sahiptir. Avustralya iklim koşullarına özgüdür, bazı Güney Amerika

ülkelerinde bu ağaç odun kömürü ve yakıt olarak kullanılmaktadır (Klass, 1978).

Verimli bir fotosentetik sisteme sahip olan bazı bitkiler güneş enerjisinin % 2-3 ünü kullanmaktadırlar. C₄ bitkileri olarak adlandırılan bu bitkilerin, yüksek oranda güneş alan bölgelerde yetiştirmeleri , suyu verimli kullanmaları ve ışığı kullanabilme yeteneklerinin yüksek olması nedeniyle önem taşımaktadırlar (Özer, 1996).

3.3.1.2. Tarımsal kalıntılar

Tarımsal kalıntılar, hasatlardan sonra tarlada kalan bitki parçaları, paketleme işlemlerinden üretilen kalıntılar, işlem süreçlerinden atılan maddeler olarak tanımlanmaktadır. En çok kalıntılar buğday samanı, mısır koçanları, soya fasülyesi tarla atıkları, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları, pamuk atıkları gibi atıklardan oluşturmaktadır (Barrier and Bulls, 1992).

Endüstriyel üretimde elde edilen tarımsal atıklar büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Atıklardan enerji üretimi çalışmaları 1965'den beri devam etmektedir. Bu ürün atıklarının yaklaşık % 70 nin organik madde içerdiği tahmin edilmektedir. Çizelge 3.6 da bazı tarımsal atıkların bileşimleri görülmektedir.

Çizelge 3.6. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri (Strehler and Stütze, 1987).

Tarımsal atık	Kuru madde (%)	Organik madde (%)	Ham protein (%)	Ham yağ (%)	Ham fibre (%)	Azot içermeyen özütler (%)	Kül (%)
Buğday sapı	82-88	94,0	3,2	1,6	45,5	43,7	6,0
Arpa sapı	82-88	93,9	4,0	1,8	43,5	44,6	6,1
Mısır sapı	70-86	91,0	9,4	1,6	30,9	49,2	9,0
Pirinç sapı	82-88	83,0	5,1	1,6	38,9	36,9	17,4
Buğday kabuğu	84-90	86,9	5,5	1,9	34,4	45,0	13,1
Arpa kabuğu	84-90	80,9	4,5	1,8	26,9	47,8	19,1

Tarımsal atıklar homojen bir değişime sahip olması yanında diğer önemli özellikleri partikül boyutu ve yığın yoğunluklarıdır. Kalorifik değerleri 11.500-18.600 kJ/kg olarak

değişmektedir. Tarımsal atıkların elementel bileşimi ortalama olarak karbon % 40-50, hidrojen % 5-6, oksijen ise % 40 ın altındadır (Strehler and Stütze, 1987).

Tarımsal atıkların nem ve ısı değerleri Çizelge 3.7 de görülmektedir (Strehler and Stütze, 1987).

Çizelge 3.7. Bazı tarımsal atıkların nem ve ısı değerleri (Strehler and Stütze, 1987).

Tarımsal atık	Nem (%)	Isıl değer (MJ/kg)
Buğday sapı	12-22	12,9-14,9
Arpa sapı	12-22	12,9-14,9
Mısır sapı	50-70	3,3-7,2
Pirinç sapı	12-22	10,9-12,6
Buğday kabuğu	15-22	12,3-13,7
Arpa kabuğu	15-22	10,8-13,5

Kıraç arazilerde yetişen bazı bitkiler de sıvı yakıt üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak selülozik yapıya sahip olan kenaf ile etil alkol üretiminde kullanılan sorghum'u verebiliriz. Ayçiçeği ise hidrokarbon üretiminde ve protein kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Yabani ot olarak yetişen, besin ve endüstriyel açıdan değerlendirilemeyen *Euphorbia* bitkisi ise, hidrokarbonca zengin lateks yapısında triterpenlerden oluşmaktadır. *Euphorbia*'dan elde edilen sıvı hidrokarbonlar, benzin ve benzer yakıtlara dönüştürülebilmektedir (Calvin, 1977, 1979, 1985; Pütün vd, 1988).

3.3.2. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıklar, az gelişmiş ülkelerde katı yakıt olarak kullanılmaktadır. Hayvansal atıklardan enerji üretiminde en uygun yöntem biyogaz üretimidir. Biyogaz; biyokütlenin oksijensiz ortamda parçalanması sonucunda ortaya çıkan metan ve karbondioksit karışımından oluşan gazdır. Gübre gazı, bataklık gazı, biyogazın az ya da çok denetlenilebilen doğal üretim biçimleridir (Probstein and Hick, 1982).

Ülkemizde biyogaz potansiyelinin belirlenmesi konusunda çeşitli çalışmalar

yapılmış ve hayvansal atıklardan elde edilen biyogaz potansiyeline 3 milyar m³/yıl ile 5 milyar m³/yıl arasında olduğu belirtilmiştir (Pala, 1984).

3.3.3. Kentsel ve endüstriyel atıklar

Kent atıkları; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek ve diğer kullanım maddelerinin atıklarından oluşmaktadır. Her yıl A.B.D’de 250 milyon ton kentsel ve ticari ve endüstriyel atık üretilmektedir. Kentsel ve ticari katı atık miktarları yaklaşık olarak 160 milyon tondur ve bunun 2000 yılında 193 milyon tona ulaşması beklenmektedir (Barrier and Bulls, 1992).

Katı şehir atıkları bileşimi mevsimlere, yerleşim bölgelerine, ticari bölgelere ve yörelere bağlı olarak farklılık gösterir ve kağıt ürünleri atıkların en büyük kısmını oluşturur (Helt et.all, 1988; Cook,1988). Çizelge 3.8 de katı kentsel atıkların bileşimi ve ısı değerleri görülmektedir (Cook, 1988; Tillmann, 1977).

Çizelge 3.8. Katı kentsel atıkların bileşimi ve ısı değerleri (Cook, 1988; Tillmann, 1977).

Atık türü	Miktarı (%)	Isıl değer (Btu/lb)
Kağıt ve mukavva	41,0	8.000
Gıda	7,9	2.500
Arazi	17,9	3.000
Odun	3,7	7.000
Tekstil	1,8	7.000
Deri ve kauçuk	2,5	7.000
Plastikler	6,5	15.000
Diğer	18,6	—

Şehir çöplerinin çoğu, yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı yakıt içeren ve kuru baz üzerinden % 80 e varan organik atıklardan oluşmaktadır. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt ve kağıt ürünleri, % 20 sinden fazlasını yiyecek ve odun atıklarıdır.

Endüstri atıkları; işleme paketleme taşıma pazarlama ve diğer atıkları içerir. Endüstri atıklarının bileşimleri birbirinden farklı olabilmekte olup bunları parça metaller, kağıt, karton plastik ve tekstil artıkları gibi atıklar oluşturur. Yıllık endüstri atıklarından 60 milyon ton organik katı elde edilir ve organik madde içeriği en az % 40 tır (Anderson, 1977). Evsel katı atıklar, potansiyel bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Organik olmayan cam, metal gibi maddelerin giderilmesinden sonra atıklar yüksek oranda selülozik ve biyokimyasal dönüşüme uğrayacak maddelerden oluşur.

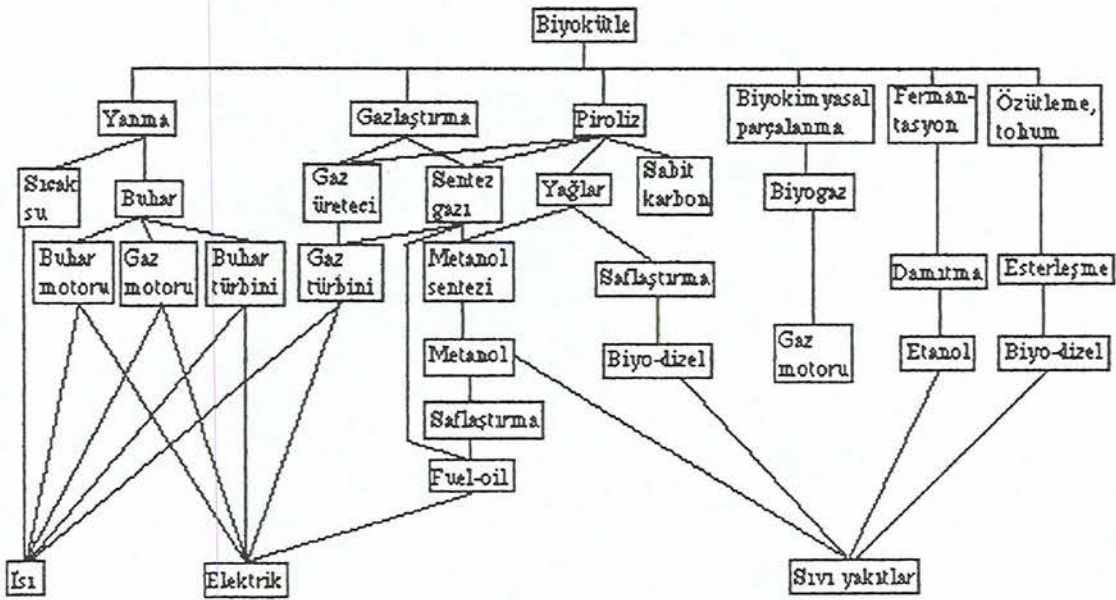
3.3.4. Su bitkileri

Su bitkileri; suyun besince zengin olduğu özellikle ılık güneşli bölgelerde yetişirler. Bunların toplanması ve sularının giderilmesi oldukça zordur (Ranney and Cushmann, 1991).

Su bitkilerinin başlıca dört tür enerji kaynağı olarak düşünülebilir. Tek hücreli yosunlar, çok hücreli yosunlar, su yüzünde yüzen bitkiler ve su üstüne çıkan bitkilerdir. Çok hücreli yosunların kütleleri % 90 oranında hidrokarbon içerirler. Algler yüksek büyüme hızına sahiptirler ve anaerobik parçalanma ile değerli yan ürünlere ve matana dönüştürülebilen önemli miktarlarda karbonhidrat içerirler (Klass, 1980).

4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütle, yakıt ve bazı değerli kimyasalların üretimi amacıyla çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanmaktadır. Bunlar; fiziksel, biyolojik-biyokimyasal, kimyasal ve ısı süreçleri olarak dört grupta incelenmektedir. Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri, Şekil 4.1 de görülmektedir (Heuvel, 1995).



Şekil 4.1. Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri (Heuvel, 1995).

4.1. Fiziksel Süreçler

Bir bitkinin işlenmesinde kullanılan fiziksel süreçler; kurutma, birikitleme, parçacık boyutunu küçültme ve ayırmadır (Klass, 1983).

4.2. Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler

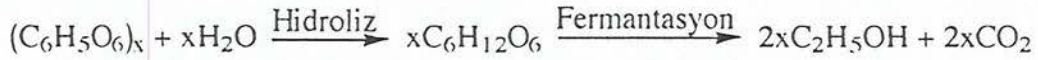
Bitkilere uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler; biyokimyasal parçalanma, fermentasyonla alkol eldesi ve biyofotoliz olmak üzere üç grupta incelenmektedir.

4.2.1. Biyokimyasal parçalanma

Biyokimyasal parçalanma, bakterilerdeki organik maddelerin, oksijensiz ortamda bozunmasıdır. Bozunma sonucu, hacimce 2:1 oranında, biyogaz (CH_4) ve CO_2 oluşur. Bu tür parçalanmaya örnek olarak, kanalizasyonlarda biriken atıkların parçalanmasıyla yakıt gazı olan metanın eldesi verilebilir (Probstein and Hicks, 1982; Lewis, 1983).

4.2.2. Fermantasyonla alkol eldesi

Fermantasyonla alkol ve buna bağlı olarak sıvı yakıt eldesi, biyokütlenin en fazla değerlendirildiği alanlardan birisidir. Yüksek oranlarda şeker içeren maddeler veya tahıllardaki nişasta gibi kolaylıkla hidroliz olabilen karbonhidratlar, hammadde olarak kullanılır. Mısır, patates gibi nişastalı hammaddelerden şeker eldesi için, katalizör olarak asit veya enzimin kullanıldığı hidroliz işlemi gerekir. Elde edilen şeker, fermantasyonla etil alkole dönüştürülür (Matthew, 1989).



Bu dönüşümde esas ürün olan alkolün yanında, az miktarlarda organik asitler, ketonlar, aldehitler gibi yan ürünler de oluşur (Probstein and Hicks, 1982; Matthew, 1989).

Brezilya, dünyada en fazla şeker kamışı üreten ülkelerden biridir ve 1974 yılında şeker kamışından 10 milyon ton ham şeker ve şeker melasından da fermantasyonla 700 milyon litre alkol elde etmişlerdir. Ayrıca Brezilya otomotiv endüstrisi de, doğrudan alkolle çalışan otomobiller üretmeye ve Brezilya'ya otomobil ihraç eden ülkeler de sattıkları otomobilleri bu yeni yakıta göre düzenlemeye başlamışlardır (Calvin, 1980).

Fermantasyon ile elde edilen alkol, petrokimya endüstrisinde, etilene dönüştürülerek de kullanılabilir (Calvin, 1978).

Fermantasyon ile alkol eldesi ve biyokimyasal parçalanmanın her ikisi de biyokimyasal dönüşüm süreçleri olmakla beraber, aralarındaki en önemli fark, fermantasyonla enzim varlığında bir sıvı ürün, biyokimyasal parçalanmada ise bakterinin metabolik aktivitesi sonucunda, bir gaz ürün elde edilmesidir (Probstein and Hicks, 1982).

4.2.3. Biyofotoliz

Suyun ışık enerjisi aracılığıyla hidrojen ve oksijene bozunması, yeşil bitkilerde ve yosunlarda biyofotoliz olarak adlandırılır (Klass, 1983).

4.3. Kimyasal Süreçler

Kimyasal süreçler sonunda elde edilen kimyasal maddeler, özellikle odundan farklı fermentasyon ve termokimyasal yöntemler ile üretilir. Farklı kimyasal maddelerin üretimi için, ilk defa 1929'da, Ford motor şirketi tarafından, odunun sürekli pirolizi yapılmıştır. 1940 yıllarına kadar odunun piroliziyle, odun alkolü olan metanol üretilmiştir. Biyokütleden kimyasal maddelerin üretiminde, genellikle odun hammaddedir ve kimyasal maddeler ağacın bileşimi ile ilgilidir (Klass, 1983).

Biyokütleden elde edilen kimyasal maddelerin % 99 u petrokimya endüstrisinde kullanılır. Bu maddelerin % 74 ü etilen, propilen, benzen, toluen ve ksilen oluşturur. Bunların yanında petrokimya endüstrisinde kullanılmayan hemiselülozdan, furfural da elde edilir. Biyokütleden elde edilen sıvı ürünün % 14 ü petrokimya endüstrisinde, % 86 ı ise enerji üretiminde kullanılmaktadır (Sipilä, 1995).

4.4. Isıl Süreçler

Biyokütleden enerji içeriği yüksek; katı, sıvı ve gaz yakıtlarla bazı önemli kimyasallar ısıl süreçler yardımıyla üretilirler. Bu süreçler; yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört grupta incelenir. Çizelge 4.1 de ısıl dönüşüm süreçlerinin karşılaştırılması verilmiştir (Bridgwater and Bridge, 1991).

Çizelge 4.1. Isıl süreçlerinin karşılaştırılması (Bridgwater and Bridge, 1991).

Dönüşüm süreci	Birincil ürünler	Kullanım alanı
Piroliz	Sıvı	Sıvı yakıt
	Gaz	Yakıt gazı
	Katı	Katı yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Yanma	Isı	Isıtma

Isıl süreçlerden elde edilen birincil ürünler, kullanılan dönüşüm sürecine bağlı olarak gaz, sıvı veya katı olabilir. Elde edilen birincil ürünler, doğrudan doğruya kullanılabileceği gibi, daha değerli kimyasal bileşiklere ya da yakıtlara çevrilerek de kullanılabilirler (Bridgwater and Bridge, 1991).

4.4.1. Yanma

Doğrudan yanma, biyokütlenin kendisi yakıt olarak kullanıldığı için, tam bir dönüşüm süreci değildir. Biyokütleden üretilen enerji, enerjinin geleneksel şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlasına enerji sağlar (Hall, et al., 1982).

Doğrudan yanma sistemlerinin verimliliği, biyokütlenin nem içeriğine, yanmanın tam olup olmadığına ve ısı transfer verimliliğine bağlıdır. Yanma için, hammadde kuru olmalıdır. Nemli hammaddelerde ise, enerjinin bir kısmı nemi buharlaştırmada kullanılacağından yanma verimliliği azalır (Matthew, 1989).

4.4.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, gaz ürün veriminin önemli olduğu ısı dönüşüm sürecidir. Başlıca üç gruba ayrılır.

- Düşük verimli enerji gazlarının oluşturduğu hava gazlaştırması,
- Metanol üretimi için kullanılan sentez gazlarının kullanıldığı oksijen gazlaştırması,

c) Yapay doğal gaz eldesinde kullanılan hidrojen gazlaştırıcısıdır (Bridgwater, 1984).

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

Gazlaştırma için kullanılan hammaddeler, genellikle odun ve selülozik tahıl atıklarıdır. Nemli hammaddelerin varlığında, sentez gazlarının verimi arttığından, oksijen gazlaştırmasında, diğer ısıl süreçlerden daha nemli hammaddeler kullanılabilir. Hava gazlaştırmasından elde edilen düşük enerjili gazlar, genellikle elektrik ve ısı üretimi için kullanılırlar (Matthew, 1989).

Gazlaştırmada, karbon atomunun, CO'e oksidasyonuna, sıvı ürünün ısısal kraking ve kısmi oksidasyonu yardımcı olur. Gazlaştırmada beklenen ürün, katı ve sıvı değil, yakıt gazıdır. Ancak uygulamada yakıt gazı elde etmek o kadar kolay değildir (Goupillon, 1984).

4.4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör (H_2 veya CO) varlığında gerçekleştirilen bir ısıl süreçtir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak, piroliz sıvı ürünlerinden daha karardır ve hidrokarbon üretimi için çok fazla saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Yöntemin olumlu yönü, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu ve deoksijenasyonu artırıcı rol oynamasıdır. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütlenin beslemeye girişini zorlaştırması, ayrıca kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin en olumsuz yönüdür (Bridgwater, 1991).

4.4.4. Piroliz

4.4.4.1. Pirolizin tanımı

Piroliz (karbonizasyon), organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, sıvı

ve katı ürünlere bozundurulmasıdır. Bu bozundurma işlemi; katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır.

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık, ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün çıkışı 300°C dolayında başlamakta ve 550-600°C e kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise, 900-1000°C e kadar devam etmektedir. Karbonizasyon işlemi üçe ayrılmaktadır.

a) Düşük sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 600°C e kadar olan işlemlerdir.

b) Orta sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 900°C e kadar olan işlemlerdir.

c) Yüksek sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 900°C den yüksek olan işlemlerdir.

Oksijensiz ortamda ısıl bozunmayla gerçekleşen piroliz (500-800°C), gazlaştırma (800-1100°C) ile karşılaştırıldığında, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Tepkime parametrelerine ve piroliz yöntemlerine bağlı olarak sıvı, gaz ve katı ürünler elde edilmektedir.

Piroliz, değerlendirilmesi zor biyokütle ve atıkların değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Elde edilen ürünlerin taşınma, depolama ve yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pekçok sentezlerde kullanılabilir olmaları pirolizin önemini arttırmaktadır (Bridgwater and Bridge, 1991).

4.4.4.2. Piroliz yöntemleri

Piroliz, aktif karbon üretiminde yüzyıllardan beri kullanılmaktadır. Yüksek verimde katı ürün elde etmek için, düşük sıcaklıklarda yavaş tepkime gerekmektedir. Piroliz işlemi; geleneksel, flash, hızlı, hidropiroliz, vakum ve ultra piroliz şeklinde olabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler Çizelge 4.2 de verilmiştir (Bridgwater and Bridge, 1991).

Çizelge 4.2. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler (Bridgwater and Bridge, 1991).

Yöntem	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Maksimum sıcaklık (°C)	Oluşan Ürün
Karbonizasyon	saatler-günler	çok düşük	400	katı
Geleneksel	5-30 dk	düşük	600	sıvı, katı ve gaz
Hızlı	0,5-5 s	hafif yüksek	650	sıvı
Flash Sıvı Gaz	 < 1 s < 1 s	yüksek yüksek	< 650 < 650	sıvı kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Ultra	< 0,5 s	çok yüksek	1000	kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Vakum	2-30 s	orta	400	sıvı
Hidropiroliz	< 10 s	yüksek	< 500	sıvı ve kimyasal maddeler

Düşük sıcaklıklarda yavaş pirolizde ve uzun alıkonma zamanlarında maksimum (yaklaşık ağırlıkça % 30) katı ürün verimi elde edilmektedir (Bridgwater and Bridge, 1991).

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

Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasında bir ara basamak, hızlı piroliz olarak bilinmektedir (Bridgwater and Beenackers, 1985).

Vakum pirolizinde, biyokütle, bir çoklu fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir. Fırından buhar kondenzasyonu, birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin vermektedir (Lemieux, et al., 1987).

Flash piroliz veya hidropiroliz ise birkaç saniyelik ve daha az tepkime sürelerinde olmaktadır. Flash piroliz, genellikle atmosferik basınca yakın basınçta, hidropiroliz ise çoğu zaman 20 MPa lık bir basınçta gerçekleşmektedir. Tüm flash piroliz süreçleri, yüksek sıcaklıklarda, kısa etkileşim zamanına sahiptirler. Genellikle de ortamda oksijen ve

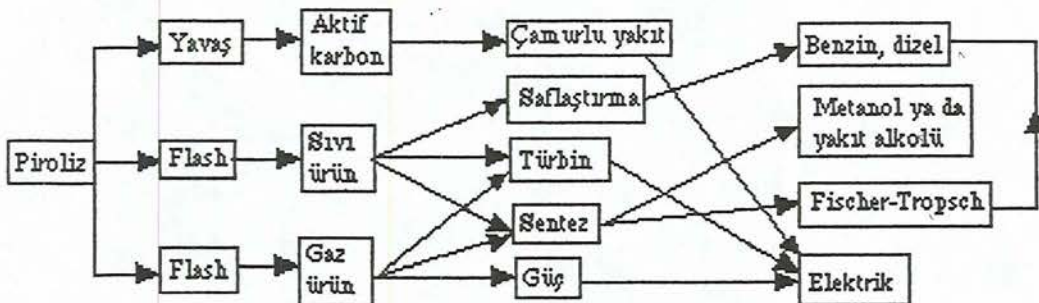
diğer reaktif gazlar bulunmamaktadır.

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

Bu tür piroliz işlemlerinden kuru besleme temeline göre, ağırlıkça % 70 in üzerinde sıvı ürün elde edilmektedir. Bu işlem çok yüksek ısıtma hızında (1000°C/s veya 10000°C/s), kısa alıkonma zamanında, 650°C ın altındaki sıcaklıklarda ve sıvı piroliz ürünlerinin hızla soğutulmasıyla gerçekleşmektedir (Bridgwater and Bridge, 1991; Scott and Piskorz, 1982).

4.4.4.3. Pirolizden elde edilen ürünler

Pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabileceği gibi, kimyasal işlemler (safılaştırma) uygulanıp, ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler, yüksek kalitede ve değerinde yakıt veya kimyasal bileşiklerdir. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler, Şekil 4.2 de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Bridgwater and Cottam,1992).

A) Birincil ürünler

Pirolizden elde edilen birincil ürünler, hammaddenin bileşimine, parçacık boyutuna, sıcaklığa bağlı olarak; gaz, sıvı ve katı olabilir (Bridgwater and Bridge, 1991).

a) Gaz ürün

Pirolizden elde edilen gaz ürünün bileşiminde; H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O ve organik bileşiklerin buharları bulunmaktadır. Gaz ürün, orta ısı değerli bir yakıt gazı olup; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir (Lucchesi and Maschio, 1989; Bridgwater and Bridge, 1991).

b) Katı ürün

Odunun pirolizinden kuru besleme temeline göre, % 30 katı ürün verimi elde edilmektedir. Ürünün ısı değeri oldukça düşük (22-28 MJ/kg), kül içeriği ise biyokütleyle ilgili olarak % 2-20 arasında değişmektedir. Bu piroliz işlemi, oldukça yavaş olup, alıkonma zamanı saatlerce veya günlerce sürmektedir. Ürün, oldukça çok miktarda uçucu madde içerdiğinden, kısmi karbonizasyon yöntemi ile daha yüksek verimde ürün elde edilmekte ve bu ısıtılmış odun olarak adlandırılmaktadır.

Hızlı veya flash piroliz işlemlerinde, çok yüksek ısıtma hızlarında, çok düşük katı ürün verimi elde edilmektedir. Çok az miktarlarda katı ürün elde edilmesi, çok yüksek verimde sıvı ürün elde edilmesine neden olmaktadır (Bridgwater and Bridge, 1991).

Ayrıca katı yakıt olarak, piroliz katısının kullanılması çok uygun olmaktadır. Katının çok düşük miktarlarda kükürt içermesi SO_2 emisyonunu minimuma indirmekte ve dolayısıyla ekolojik bir üstünlük sağlamaktadır (Lucchesi and Maschio, 1989).

c) Sıvı ürün

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün karmaşık yapısı, ligninin ve fenolik bileşiklerin indirgenmesinden, oluşan bileşiklerin karşılıklı etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Sıvı ürün çoğunlukla, yağ, biyo-yag veya biyo-hamyağ olarak adlandırılmaktadır (Bridgwater and Beenackers, 1985; Bridgwater and Cottam, 1992; Lucchesi and Maschio, 1989).

B) İkincil ürünler

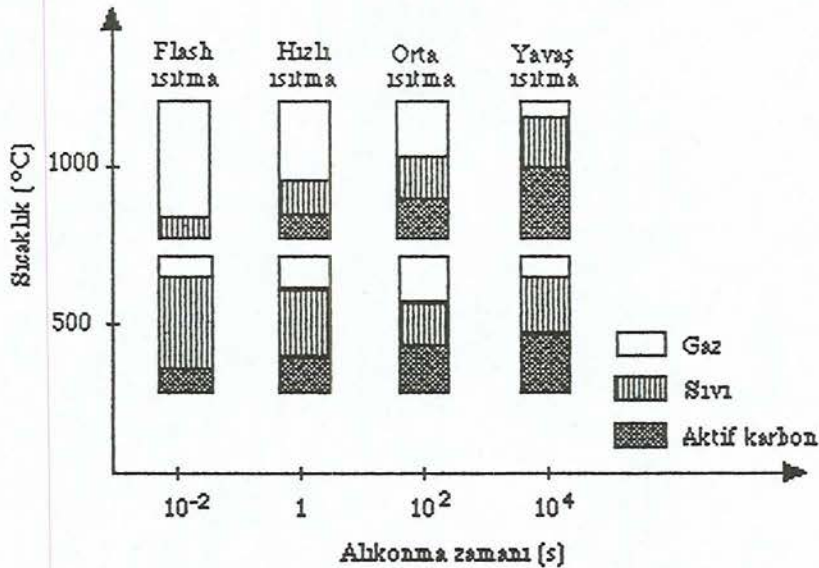
Birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddeler, ikincil ürünler olarak adlandırılmaktadırlar (Bridgwater and Bridge, 1991).

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil sıvı ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılabilir (Bridgwater and Bridge, 1991).

Avrupa'da karbonizasyon teknolojisi, metalürji ve mobilya endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca, pirolizden elde edilen katı ürün olan aktif karbondan da kirliliği önlemek amacıyla yararlanılmaktadır (Bridgwater and Beenackers, 1985; Lucchesi and Maschio, 1989).

4.4.4.4. Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, katalizör kullanımı ve piroliz ortamıdır. Isıtma hızı, alıkonma zamanı ve yüksek sıcaklığın bir fonksiyonu olarak piroliz ürünlerinin katı, sıvı veya gaz olarak dağılımları Şekil 4.3 de gösterilmiştir (Deglise and Magne, 1987).



Şekil 4.3. Alıkonma zamanı, yüksek sıcaklık ve ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak ürün dağılımı (Deglise and Magne, 1987).

A) Sıcaklık etkisi

Piroliz sıcaklığı, uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir (Probstein and Hicks, 1982). Her maddenin piroliz sıcaklığı farklı olmaktadır. Örneğin; çam kabukları için piroliz sıcaklığı 650°C (Rodriguez, et al., 1987), kavak, akçağaç, buğday sapları, mısır sapları ve şeker kamışı küspesi için 450-650°C (Scott, et al., 1985), ayçiçeği sapları ve keten bitkisi atıkları için 500°C (Scott, et al., 1992), fındık kabukları, zeytin çekirdekleri, kayısı ve şeftali çekirdekleri için 450-520°C (Lucchessi, et al., 1988), çöpler için 700°C (Bridgwater and Kuester, 1988), badem kabukları için 425-610°C (Font, et al., 1990), *Euphorbia rigida* ve *Euphorbia macroclada* (Pütün, et al., 1989) için 520°C dolaylarında gözlenmektedir.

Sıvı, gaz ve aktif karbon (katı) miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimleri de oldukça farklı olmaktadır. Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürünün ve aktif karbonun H/C ve O/C oranları azalmaktadır.

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 (Elliott, 1987).

Yüksek sıcaklıklarda (>700°C) H₂, CO ve CH₄ gibi gazlar elde edilmektedir. Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaşması gözlenmektedir.

Çizelge 4.3 de, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak selülozun piroliz işlemi özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak selülozun pirolizi (Leweilen, et al., 1976).

Sıcaklık	Kimyasal işlem
25-150°C	Kurutma
150-240°C	Çok fazla oksijen içeren hidrokarbonlar ve kimyasal bağlı suyun ayrılması
240-400°C	Polimerik yapının bozulması, levoglukosan dönüşümü, sıvı ürünler, yoğunlaşan yağlar, CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ ve etilen oluşumu
400-700°C	Polisiklik aromatik hidrokarbonların hidrojenlenmesi, karbonca zengin katı ürünün ve CO ₂ , H ₂ , CH ₄ gazlarının oluşumu

Selülozik maddelerden, 150-240°C sıcaklık aralığında, kimyasal bağlı su ve oksijenli hidrokarbonlar ayrılmaktadır. Bu tür maddelerin polimer yapısı 300°C dolayında bozunmaya başlamakta ve kullanılabilir katı ürün (ağırlıkça % 75 karbon içeren) 350°C den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilmektedir. Katı ürün verimi, artan karbon içeriğine karşın artan işlem sıcaklığı ile azalmaktadır. Çok yüksek sıcaklıklarda, gaz ürün verimi artmaktadır. Bununla beraber orta sıcaklıklarda yapılan pirolizde (450-550°C), uçucu fraksiyon, yoğunlaşabilen ürünlerin önemli miktarını (kuru besleme temeline göre yaklaşık ağırlıkça % 25) yapısında bulundurabilmektedir (Leweilen, et al., 1976).

B) Isıtma hızı

Odunun pirolizinde ısıtma hızının etkisi 0,5-20°C/ms ısıtma hızlarında, 800°C piroliz sıcaklığında, geometrik yapısı silindir şeklindeki örneklerde araştırılmış ve ısıtma hızının gaz, katı ve sıvı ürün verimlerine etkisinin çok az olduğu bulunmuştur (Mariatis and Buekens, 1988).

Selülozik maddelerin pirolizinde, yavaş ısıtma hızlarında, katı ürün oluşumu artmaktadır. Fakat çok yüksek ısıtma hızlarında toplam dönüşüm, uçucu ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır. Bir başka deyişle, uzun alıkonma zamanları, düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda, katı ürün verimi maksimum olmaktadır (Leweilen, et al., 1976; Deglise and Magne, 1987).

C) Parçacık boyutu

Piroliz işleminde, parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle iletim sınırlaması söz konusu olmaktadır. Uçucular yüzeyle daha uzun süre etkileşmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir. Polimerleşme tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp, gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir (Ekinci ve Okutan, 1991).

Küçük parçacık boyutundaki biyokütle örneklerinin pirolizinde, sıvı ürün oluşumu, büyük parçacık boyutundaki örneklerin pirolizinde ise katı ürün oluşumu maksimum olmaktadır.

Mariatis and Buekens'in (1988) yaptıkları bir çalışmada, parçacık boyutu etkisinin incelenmesi amacıyla, 1,5-2,5 mm arasındaki odun piroliz edilmiş, deneyler sonucunda, katı ve sıvı ürün verimlerinde artış, gaz ürün veriminde ise % 39 dan % 32 e düşüş gözlenmiştir. Parçacık boyutunun etkisi yanında hammaddenin boyutunun, piroliz verimleri üzerine etkisi de incelenmiştir. 0,5-1 cm arasındaki örneklerde, ürün dağılımına, uzunluğun bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca parçacıkların geometrik yapısının, ürün dağılımlarına etkisi de incelenmiştir. Çapı 1,4 mm olan silindirik, 1,4x1,4 dikdörtgen ve 0,5x1,4 mm düz örneklerle yapılan deneylerde de ürün dağılımlarının fazla etkilenmediği görülmüştür. Hammadde neminin piroliz ürün dağılımlarına etkisinde, nem içeriği arttıkça katı ve sıvı ürün veriminde azalma görülürken, gaz ürün veriminde artış olduğu bulunmuştur.

Parçacık boyutu 0,5-0,9 mm aralığında değişen çam kabuklarının 765°C deki pirolizinde, artan parçacık boyutunun, katı ve sıvı ürün verimlerinde fazla etki yapmadığı, gaz üründe ise çok az verim artışına neden olduğu fakat gaz ürün bileşimine etkisinin olmadığı görülmüştür (Rodriguez, et al., 1987).

D) Katalizör etkisi

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

Prasad ve arkadaşlarının (1986) yaptığı bir çalışmada, canola yağı HZSM-5 katalizörü üzerinden geçirilerek yağın, % 65-95 i gazyağı kaynama noktası aralığındaki hidrokarbonlara dönüştürülmüştür. Bu hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonların ağırlıkça % 60-70 ini oluşturmaktadır. Gaz ürün olarak da C₃ ve C₄ hidrokarbonları elde edilmiştir.

Selüloz üzerine yapılan bir diğer çalışmada, selülozun düşük sıcaklıktaki pirolizinde, kısa zincirli oksijenli hidrokarbonların eldesi araştırılmıştır. Atmosferik

basınçta, He gaz ortamında, sabit yataklı reaktörlerde, piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Saf selüloz pirolizinde, sıvı üründe az miktarda furan içeren levoglukosan karbonhidrat türevleri bulunmuştur. NaOH-selüloz karışımları pirolizlendiğinde elde edilen organik ürünler metanol, etilen, 2-metil 2-propen 1-ol dür. Yüksek H_2 basıncında, CO ve tetralin varlığındaki, piroliz çalışmalarından elde edilen sıvı ürünün, düşük molekül ağırlıklı oksijenli bileşikler içerdiği belirlenmiş ve deneylerde Ni, Zn ve Co katalizörleri kullanılmıştır (Chung and Hixon, 1981).

Font ve arkadaşlarının (1990) yaptığı başka bir çalışmada ise badem kabuklarının pirolizi akışkan yataklı reaktör ve flash piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Flash piroliz deneylerinde, NaOH, $MnCl_2$ ve $CoCl_2$ katalizörleri farklı katalizör/badem kabukları oranlarında incelenmiştir. $MnCl_2$ ve $CoCl_2$ katalizörleriyle yapılan deneylerde yüksek verimde 2-furan aldehit elde edilmiştir. Akışkan yataklı reaktörde, 425-610°C piroliz sıcaklıklarında, 14,1 g $CoCl_2$ /badem kabukları oranında yapılan deneylerde % 6,9-7,2 2-furan aldehit, % 5,5-7,2 asetik asit verimleri elde edilmiştir.

Odunun pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada da, çam kabukları, sirkülasyonlu akışkan yatakta piroliz edilerek, gaz, katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmüştür. Dolamitin katalizör olarak kullanıldığı piroliz deneylerinde, daha yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir (Magne, et al., 1985).

Ayrıca piroliz edilen katı üzerinde bulunan anorganik maddeler, piroliz sırasında, karbonlaşma tepkimelerini ve dehidratasyonu hızlandırmaktadırlar. Dolayısıyla aktif karbon artışı ile daha düşük miktarda sıvı ürün elde edilmektedir.

E) Piroliz ortamı

Biyokütlenin pirolizi; normal, sürükleyici gaz (N_2 , He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve subuharı ortamlarında gerçekleşmektedir.

Sürükleyici gaz olarak N_2 , He, Ar gibi gazlar kullanılabilir. Evsel katı atıklar üzerine yapılan bir çalışmada, çöpler sürükleyici gaz (He) varlığında, piroliz edilmiş ve sıvı ürün veriminde artış sağlanmıştır (Bridgwater and Kuester, 1988).

Yorgun (1993) tarafından yapılan çalışmanın devamında sürükleyici gaz ortamında (N_2), Heinze retortunda ayçiçeği pres küspesi normal ortamdaki koşullarda piroliz edilmiş,

elde edilen sıvı ürün verimlerinden, 0,425-1,8 mm parçacık boyutu aralığında 7°C/dk ısıtma hızında 450°C sıcaklıkta ve 100 cm³/dk azot akış hızının en uygun piroliz koşulları olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda en yüksek sıvı ürün verimine (% 40) ulaşılmıştır.

Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gaz ile oluşan birincil piroliz ürünleri hızla ortamdan uzaklaştırılıp, ikincil tepkimelerin oluşmasının önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasının ortadan kalkmasıdır. İkincil tepkimelerin oluşumu, ya katı yüzeyinde tekrardan char birikmesi şeklinde ya da ortamdan hızla uzaklaştırılamayan buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır (Sunol, Z.G.S. and Sunol, A.K., 1994).

Sürükleyici gaz ortamında yapılan biyokütlenin pirolizinde oluşan buhar çok çabuk yoğunlaşmaktadır. Yoğunlaşmayı önlemek için etkili bir soğutma gerekmekte ve bu amaçla da kuru buz kullanılmaktadır (Beaumont and Schwob, 1984).

Hidrojen atmosferinde yapılan pirolize "hidropiroliz" denilmektedir. Hidropiroliz sonucu uçucu ürün verimi ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların oranları artmaktadır. Hidropiroliz ısıl bozunmayı içermesine karşın, katı ürünün hidrogazlaştırılması değildir. Hidrojen ortamında, organik bileşikler ve birincil ürünler katı üründen daha hızlı bozunmaktadırlar. Hidropiroliz ortamında, yeniden polimerleşme en aza inmekte ve oluşan serbest radikaller, hidrojenlenerek kararlı hale gelmektedirler (Probstein and Hicks, 1982).

Pirolizde, maksimum sıvı ürün istenmekte, verimin düşmesinde, oluşan sıvı ürünlerin yeniden polimerleşmesi ve gaz ürün miktarının artışı etkili olmaktadır. Verimi arttırabilmek için hammadde, basınç altında hidrojen atmosferinde, pirolizlenmekte ve yüksek sıvı ürün verimleri elde edilmektedir (Çıtıroğlu vd., 1990).

Düşük basınçlı piroliz işlemlerinde, uçucu bileşenlerin alıkonma zamanları da düşmektedir. Düşük basınçlarda ve orta derece sıcaklıklarda, sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmektedir (Deglise and Magne, 1987).

Euphorbia Rigida'nın 50 bar basınçta ve 500°C sıcaklıkta hidropirolizinden elde edilen sıvı ürün verimi % 35 ile maksimuma ulaşmıştır. Sıcaklık ve hidrojen basıncının artması, oksijen içeriğinin düşmesine ve yağlardaki aromatikliğin artmasına dolayısıyla gaz ürünün artmasına neden olmuştur (Gerçel, et al., 1993).

Yüksek H_2 basıncında, katalizör varlığında, sıvı ürünün, oksijen içeriği % 12, H/C oranı ise 1,23 olup, bu değerler, 550-700°C sıcaklık aralığındaki flash piroliz ürünleri ile karşılaştırılmaktadır. H/C oranı yüksek basınç ürünlerinde, tipik flash piroliz ürünlerinin H/C oranlarından, daha yüksek olduğundan indirgeyici gaz ve katalizör varlığında, oksijen içeriği düşmektedir. Katalizörsüz yüksek basınç işlemlerinde ise, sıvı ürün bileşiminde, oksijen içeriği % 24 ve H/C oranı 1,10 dur. Flash pirolizde, 600°C dolaylarında, sıvı ürün verimindeki azalma, oksijen içeriğindeki artma ve H/C oranındaki azalma bununla ilgili olmaktadır. Aynı şekilde, daha düşük sıcaklıkta (300°C dan az), basıncın ve alıkonma zamanının 100 kat arttırılması ile benzer ürünler elde edilmektedir. Sonuç olarak, katalizör, sıvı ürünlerde daha düşük oksijen oluşmasına yol açmakta ve daha yüksek H/C oranına neden olmaktadır (Elliott, 1987).

Subuharının, piroliz ortamına enjeksiyonunun olumlu etkisi olduğu, bunun mikro yapıya sızan buharın uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak hidrojen bağlarının kırılması sonucu polimerleşmeyi önlediği ve sıvı ürün verimini de arttırdığı bulunmuştur. Subuharının etkisi, verim artışının yanısıra ürün dağılımını polar yapıdan, alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya doğru kaydırmaktadır. Bu değişimde kırılma mekanizmasının önemli rol oynaması nedeniyle ürünlerin dağılımının küçük moleküllere doğru kayması, proselama ve hidrojen tüketimi açısından olumlu gelişmeler olarak görülmüştür. Ayrıca subuharının enjeksiyonu ile sıvı ürün dağılımındaki asfaltan oranı düşerken, nötral aromatik oranı artmaktadır (Çıtıroğlu vd., 1990; Ekinci ve Okutan, 1991).

4.4.4.5. Piroliz ürünlerinin saflaştırılması

Kimyasal yapısı karmaşık olan biyokütleden pirolizle elde edilen biyo-yaglar (birincil ürünler), çok miktarda oksijenli bileşik içerirler. Oksijen miktarı yüksek olan ürünlerin ısı değerleri düşük olup, bu ürünler kararsız ve korozif özelliğe sahiptir. Bu nedenle oksijenli bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Biyo-yaglardaki oksijenlerin ortamdan uzaklaştırılabilmesi için, uygun iki yöntem vardır. Bunlar, hidrojenle zenginleştirme ve zeolit katalizörlerin kullanımıdır (Renaud, et al., 1987).

a) Hidrojenle zenginleştirme

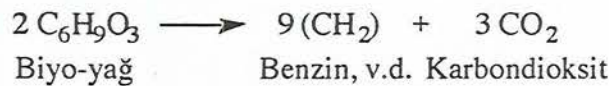
Saflaştırma yöntemlerinden hidrojenle zenginleştirmede, oksijen içeriği azaltılmakta ve yapıdaki oksijen su olarak ortamdan kısmen de olsa uzaklaştırılmaktadır (Renaud, et al., 1987).



Piroliz ürünleri birincil fenolik ise hidrokarbon yakıtları üretmek amacıyla hidrojenle zenginleştirme yöntemiyle, oksijenin uzaklaştırılması zorunlu olmaktadır. Tek halkalı fenolik ve siklik ketonlar gibi az miktarda oksijen içeren bütün biyokütle piroliz yağları, deoksijenasyon ile saflaştırılarak, benzin ve dizelin kaynama noktası aralığındaki hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedirler. Daha ağır fraksiyonlar ise yüksek molekül ağırlıklı polisiklik aromatik bileşikler olup hidrokraking işlemi zorunlu olmaktadır. Hidrokraking sonucu, aromatik halka kısmi doymunluk kazanmaktadır. Bu konuda bir kaç katalizör denenmektedir. Başlangıçta yüksek basınçta, tipik hidrokraking ya da hidrojenle zenginleştirme katalizörleri denemesine rağmen son yıllarda daha düşük basınçlarda, asidik zeolitler kullanılmaktadır (Soltes, 1987).

b) Zeolit katalizörü kullanımı

Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde doğrudan doğruya düşük molekül ağırlıklı benzine eşdeğer hidrokarbonlar üretilebilmektedir. Fakat bunun mekanizması basit değildir.



İkinci yöntem olan zeolit katalizörü kullanımı, pirolitik yağların dönüşümü için daha uygun olmaktadır. Gerçekten de, çok büyük miktarlarda oksijen içeren bileşikler HZSM-5 kullanılarak, sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedirler. Elde edilen bütün

hidrokarbonlar benzine eşdeğerdir (Renaud, et al., 1987; Bridgwater and Cottam, 1992).

4.5. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

Biyokütleden özütlenen ve biyolojik ham petrol olarak adlandırılan özüt ve piroliz sıvı ürününün, yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, öncelikle bunların H/C oranlarının ticari yakıtlarla karşılaştırılması gerekmektedir. Farklı yakıt kaynaklarının elementel analizleri sonucu elde edilen H/C oranları ve molar gösterimleri, Çizelge 4.4 de verilmiştir. H/C oranı arttıkça yakıt, sıvı (yani benzine eşdeğer) yakıt özelliği kazanmaktadır (Probstein and Hicks, 1982; White and Plaskett, 1981).

İkinci olarak bazı yenilemeyen yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri karşılaştırılabilir (Çizelge 4.5) (White and Plaskett, 1981).

Çizelge 4.4. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları (Probstein and Hicks, 1982; White and Plaskett, 1981).

Yakıt kaynağı	H/C Oranı	Molar gösterim
Kömür	0,8	CH _{0,8}
Benzen	1,0	CH _{1,0}
Ham petrol	1,3	CH _{1,3}
Benzin	2,0	CH _{2,0}
Metan	4,0	CH _{4,0}
Biyokütle	1,5-2,0	CH _{1,5} -CH _{2,0}

Biyokütlenin külsüz kuru bazda ısı içeriği, yaklaşık 20 GJ/t dur ve yüksek nem içeriği bu değerin düşük olmasında etkili olmaktadır. Kuru biyokütlenin düşük ısı değere sahip olmasının temel nedeni, yapının oksijen içeriği ve bu oksijenin, C ve H ile birleşerek oksitlenmesi ya da yanmasıdır. Bunun yanında biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleriyle veya biyokimyasal işlemlerle ısı değeri artırılabilir (Ranney and Cushman, 1991).

Çizelge 4.5. Bazı yenilemeyen yakıt kaynaklarının ve değişik biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri (White and Plaskett, 1981).

Madde	Isıl değer (MJ/kg)
Biyokütle bileşenleri	
Selüloz	18,8
Nişasta	18,8
Yağlar	38,9
Protein	23,4
Lignin	25,5
Biyokütle türü	
Çim	18,5
Saman	17,6
Fıstık, kolza tohumu	29,5
Odun	17,6
Et	24,3
Yenilemeyen yakıtlar	
Yağ	44,0
Kömür	33,5
Antrasit	36,4

Biyokütleden biyolojik ham petrol elde etmek amacıyla yapılan çalışmalarda değişik bitki özütlerinin elementel analizleri gerçekleştirilerek ısı değerleri belirlenmiştir. *Euphorbia lathyris* ile gerçekleştirilen bir çalışmada (Nemethy, et al., 1981), heptanla özütlenen biyolojik ham petrolün molar gösterimi $CH_{1,77}O_{0,06}$, ısı değeri de 41,3 MJ/kg olarak bulunmuştur. Bu veriler bilinen ticari yakıt kaynaklarına ait verilerle karşılaştırıldığında, elde edilen özütün, ham petrol-benzin aralığında bir H/C oranına sahip olduğu ve benzine daha yakın bir değerde olduğu görülmüştür.

4.6. Biyokütlenin Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Odunun pirolizi üzerine yapılan çalışmada, çam kabukları, sirkülasyonlu akışkan yatakta piroliz edilerek gaz, sıvı, katı ürünlere dönüştürülmüştür. Çam kabuğunun boyutları 1-1,25 mm, reaktöre besleme hızı 0,35 g/dk, reaktör sıcaklığı ise 650°C dir. Deneylerde değişik katalizörler kullanılmış ve en uygun katalizörün dolamit olduğu bulunmuştur (Magne, et al., 1985)

Yapılan diğer bir çalışmada, zeytin kabukları ve odunun pirolizine sıcaklığın etkisini incelemişler ve ürün dağılımına bakmışlardır. Aynı şekilde hızlı ve yüksek sıcaklık pirolizi uygulamışlar ve sıcaklığın etkisini ve ürün dağılımını incelemişlerdir (Lucchesi and Maschio, 1989)

Scott ve arkadaşlarının (1992) yaptıkları bir çalışmada ise, ilk aşamada maksimum sıvı ürün verimi elde etmek amacıyla, kavak ve akçaağaç kabuklarına 0,5 saniye alıkonma süresinde, flash piroliz yöntemi uygulanmış ve kuru temelde % 60-70 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. İkinci aşamada ise, buğday sapları, mısır sapları ve şeker kamışı küspesi - 295 +104 µm parçacık boyut aralığında, azot atmosferinde, 450-650°C sıcaklık aralığında, piroliz edilmişler ve sıvı ürün verimleri kuru temelde % 40-60 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünün H/C oranı ile ısı değeri yüksek olduğu görülmüştür

Scott ve arkadaşları (1990) yaptıkları başka bir çalışmada selüloz ve odunu hidrojen ortamında, atmosferik basınçta, sürekli beslemeli katalitik akışkan yatakta pirolizlemişler ve sıvı ürünün bileşenlerini belirlemişlerdir. Piroliz ürünleri üzerine çeşitli katalizörlerin etkisini incelemişler ve Co-Mo katalizörü kullanıldığında metan veriminin en az olduğunu ve ürünlerin C₂ ile üstündeki ürünlerden oluştuğunu belirlemişlerdir.

Çam kabuklarının 600-800°C sıcaklık aralığındaki pirolizinde, sıcaklık arttıkça sıvı ve katı ürün veriminde azalma, gaz ürün veriminde ise artış görülmüştür. Aynı çalışmada, 765°C piroliz sıcaklığında parçacık boyutunun etkisi araştırılmıştır. Parçacık boyutu 0,5-0,9 mm aralığında değiştiğinde, artan parçacık boyutunun, katı ve sıvı ürün verimlerinde fazla bir etkisi gözlenmemesine rağmen gaz ürün veriminde, az da olsa bir artış gözlenmiştir (Rodriguez et al., 1987).

Maniatis ve Buekens (1988), tarafından yapılan bir çalışmada odun, hızlı ısıtma, kısa alıkonma zamanı, yüksek sıcaklık ve hızlı soğutma koşullarında piroliz edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda, son sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve reaktör geometrisinin ürün dağılımlarına etkileri incelenmiştir. Piroliz sıcaklığı 600-900°C aralığında yapılan deneylerde, artan sıcaklıklarda katı ve sıvı ürün verimleri azalırken, gaz ürün verimi artmıştır. Parçacık boyutunun artması, katı ürün verimine çok az etki etmiş, bunun yanında sıvı ürün verimi, gaz ürün veriminin artmasına bağlı olarak artmıştır.

Roy ve arkadaşları (1990) bıçkı fabrikası atıklarını, önce havada kurutmuş ve 10 kPa 560°C'de, 28 kg/saat hızla sürekli beslemeli çok kademeli fırında vakum altında pirolizini yapmışlardır. Daha sonraki çalışmalarla elde edilen sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabileceğini ve sıvı ürünün yüksek miktarda düşük molekül ağırlıklı kimyasal maddelerden oluştuğunu belirlemişlerdir (Roy et al., 1989).

Vasalos ve arkadaşlarının (1988) yaptıkları çalışmada, köknar odunu, spesifik parçacık boyut dağılımında (300-425 µm ile 500-600 µm) ve akışkan yataklı reaktörde piroliz edilmiştir. Pirolizde inert gaz olarak azot, akışkan parçacıklar olarak silika, 400-750°C sıcaklık aralığı kullanılmıştır. Deneylerde parçacık boyutu ve piroliz sıcaklıklarının, sıvı ürün verimine etkileri araştırılmıştır. Maksimum % 40'lık sıvı ürün verimi elde edilmiş, ayrıca sıvı ürünün fenolik fraksiyonları incelenmiştir..

Lucchesi ve arkadaşları (1988) tarafından yapılan bir çalışmada, fındık kabukları, fındık ağacı parçaları, zeytin, kayısı ve şeftali çekirdeklerinin hızlı pirolizi ve piroliz-gazlaştırma denemeleri pilot ölçekli deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. 450°C piroliz sıcaklığında, ağırlıkça % 17-19 sıvı ürün verimi, % 20-22 su, % 25-27 gaz, % 34-36 katı ürün verimleri elde edilmiştir.

Selülozun pirolizinde, NaCl katalizör olarak kullanılmış ve bunun piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı sıvı ve katı ürün veriminde artış gözlenmiştir (Essig et al, 1988).

Selüloz üzerine yapılan bir diğer çalışmada, selülozun düşük sıcaklıktaki pirolizinde kısa zincirli oksijenli hidrokarbonların eldesi araştırılmıştır. Piroliz deneyleri, atmosferik basınçta, helyum gazı ortamında, sabit yataklı reaktörde yapılmıştır. Saf selülozun pirolizinde sıvı ürünün az miktarda furan içeren levoglükozan karbonhidrat türevlerini içerdiği bulunmuş, NaOH-selüloz karışımları piroliz edildiğinde ise, metanol, etilen, 2-metil-2-propen-1-ol gibi organik ürünler elde edilmiştir. Çalışmalarda yüksek basınçta,

H₂, CO ve tetralin varlığında, sıvı ürünün, düşük moleköl ağırlıklı oksijenli bileşiklerden oluştuğu bulunmuş, deneylerde katalizör olarak, Ni, Zn ve Co kullanılmıştır (Chung and Hixon, 1981).

Badem kabuklarının akışkan yataklı reaktörde, flash pirolizinde, NaOH, MgCl₂ ve CoCl₂ katalizörleri kullanılmış ve deneyler farklı katalizör/badem kabukları oranlarında gerçekleştirilmiştir. MgCl₂ ve CoCl₂ katalizörleri ile yapılan deneylerde yüksek verimde (% 6,9-7,2) 2-furan aldehit ve % 5,5-7,2 asetik asit elde edilmiştir (Font et al., 1990).

Evsel katı atıkların pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada ise sürükleyici gaz olarak helyum ve piroliz sıcaklığı olarak da 700°C seçilerek ürünün, fiziksel ve kimyasal özellikleri, viskozitesi, ısı değeri, elementel analizi ve asidik grupların derişimi bulunmuştur. Pirolitik parçalanma ile ilgili tüm kimyasal mekanizmalar tartışılmış, çöplerin enerji kaynağı veya kimyasal hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesinde potansiyel oluşturacağı önerilmiştir (Bridgwater and Kuester, 1988).

Euphorbia rigida'nın statik Heinze retordundaki pirolizinde, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde ortalama parçacık boyutu 0,55 mm olarak seçilmiş, 7-40°C/dk ısıtma hızlarında, 400, 450, 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında, normal piroliz ve sürükleyici gaz (N₂) ortamında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Normal piroliz ortamında, en yüksek piroliz dönüşümüne 7°C/dk ısıtma hızında ve 700°C de, en yüksek sıvı ürün verimine ise yine aynı ısıtma hızında, 550°C sıcaklıkta % 22,69 ile ulaşılmıştır. Sürükleyici gaz ortamında ise en yüksek sıvı ürün verimine yine düşük ısıtma hızında (7°C/dk), 500°C sıcaklıkta ve 200-600 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, % 28,99- % 29,28 değerleriyle ulaşılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, benzetimli distilasyon ile petrol ürünü diğer yakıtlarla karşılaştırılmış ve aralarında tam bir uyum olduğu görülmüştür. Ayrıca ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri de yapılmıştır (Ege, 1996).

Ayçiçeği pres küspesinin pirolizi ve hidropirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, sabit yataklı Heinze retordunda, 450-500°C sıcaklık aralığında, % 40 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Hidropiroliz deneylerinde ise sıvı ürün veriminde % 10 artış gözlenmiş ve hidropirolizle, yapıdaki oksijen içeriğinin en aza indiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca ¹³C-NMR sonuçları 500°C dolaylarında, başlangıçtaki karbonun % 40'nın aromatize olduğunu

göstermiştir (Pütün et al., 1996 a).

Fındık kabukları, Ayçiçeği pres küspesi ve *Euphorbia rigida*, biyokütle kaynağı olarak seçilmiş ve borusal reaktörde 7°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. En uygun koşullarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizleri yapılmış, yüksek performanslı boyut seçicilik kromatogramları, FTIR, ¹H-NMR spektrumları alınmış, benzetimli distilasyon ile fraksiyonlama işlemi uygulanarak, petrol ürünleri ile olan benzerliliği araştırılmıştır. Sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulayarak, elde edilen alt fraksiyonların verimlerini hesaplamış, elementel analizi gerçekleştirerek H/C oranlarını hesaplamış, n-pentan fraksiyonunun gaz kromatografisi/kütle spektrumlarını almıştır (Özcan, 1997).

Fındık kabukları üzerine yapılan başka bir çalışmada ise piroliz sıcaklığının piroliz ürünleri üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler Heinze reaktöründe farklı parçacık boyutunda 7-40°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda normal ve 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk sürükleyici gaz ortamında yapılmıştır (Onay, 1996).

Mudge ve arkadaşları (1988) odunu 725°C'de akışkan yataкта, subuharı, subuharı/hava ortamında gazlaştırmışlar. Oluşan piroliz katranını bozundurarak ikinci katalitik reaktörde çeşitli katalizörler varlığında katalitik kısmi oksidasyon ile gaz verimini arttırıp gaz ürünün dağılımını gözlemişlerdir. Gaz veriminin artışı tamamen birinci reaktördeki koşullara bağlı olduğunu belirlemişlerdir..

Evsel atıklara farklı oksijen derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanmıştır. Ticari yönden bir piroliz reaktörü için gerekli parametreler araştırılmıştır (Levie et al., 1988).

Montane ve arkadaşları (1990) orman atıklarını aktif kömür üretmek amacıyla pirolizlemişler ve bu arada sıvının, gazın ve aktif kömürün verimini belirlemişlerdir. Üretilen aktif kömürün ısıl değerini, uçucu madde içeriğini hesaplamışlardır. Optimum sıcaklığı 500°C ve verimi de %33 olarak bulmuşlardır.

Pütün ve arkadaşlarının (1996 b), *Euphorbia rigida*'nın pirolizi ve hidropirolizi üzerine yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklıklar, ısıtma hızlarında ve basınçlarda ürün verimleri ve karakteristikleri incelenmiştir. Optimum sıvı ürün verimlerine hidropiroliz deneylerinde, 15 MPa basınçta, 550°C sıcaklıkta ve ağırlıkça % 41,5 ile ulaşılmıştır.

Normal piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimi (% 22) yine 550°C sıcaklık ve 7°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir

Biyokütlenin flash pirolizinden elde edilen ürünler üzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, biyokütle kaynağı olarak karışık odun atıkları seçilmiş ve bunlar, 400, 450, 500 ve 550°C sıcaklıklarda akışkan yataklı reaktörde piroliz edilmişlerdir. Piroliz sonucu katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir. Isıl değerlerin ve elementel bileşimlerin belirlenmesi amacıyla, ürünler analiz edilmiştir. Özellikle sıvı ürünler, içerdikleri çevre için oldukça zararlı polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlenmesi amacıyla detaylı olarak incelenmişlerdir. Gaz ürün bileşiminde, CO₂, CO ve C₁-C₄ hidrokarbonları bulunmuştur. Sıvı ürünün kimyasal olarak fraksiyonlaması sonucunda, çok az miktarlarda hidrokarbonlar elde edilmiştir. Polisiklik aromatik hidrokarbonların molekül ağırlığı 252'ye kadar olanlarının, mutajenik ve kanserojen etki gösterdiği bulunmuştur. Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürünlerdeki polisiklik aromatik hidrokarbon derişiminde de artış gözlenmiştir. Sıvı ürünlerde ayrıca önemli miktarlarda fenolik bileşikler bulunmuş, en yüksek verimde fenol ve onun alkol türevlerine 500-550°C sıcaklık aralığında ulaşılmıştır (Horne and Williams, 1996 a).

Biyokütlenin pirolizine sıcaklık ve ısıtma hızının etkisinin incelendiği bir çalışmada, biyokütle kaynağı olarak çam ağacı, 300-720°C sıcaklık aralığı ve 5-80 K dk⁻¹ ısıtma hızları seçilmiştir. Katı, sıvı, gaz ürünlerin özellikleri, bileşimleri, ısıtma hızına ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak belirlenmiştir. Çam odununun esas bileşenleri bilindiği gibi selüloz, hemiselüloz ve lignin olup, statik bir reaktörde, yukarıdaki koşullarda bir termogravimetrik analiz edici ile piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu tip reaktör kullanıldığında piroliz sıcaklığı arttıkça, katı ürün veriminde azalma, gaz ve sıvı ürün verimlerinde ise artma gözlenmiştir. Ürün verimlerine ısıtma hızının çok az etkisinin olduğu belirlenmiştir. Çam odununun, düşük sıcaklıklarda bozunmasıyla H₂O, CO₂ ve CO, daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı ürün, H₂O, H₂, hidrokarbon gazları ve düşük derişimlerde CO ve CO₂ elde edilmiştir. Sıvı ürünün FTIR ve elementel analiz sonuçları, yapıda çok fazla oksijenli bileşikler olduğunu göstermiştir (Williams and Beşler, 1996).

Biyokütle hammaddelerinin pirolizine inorganik tuz etkisinin incelendiği bir çalışmada, inorganik tuz olarak potasyum ve kalsiyum tuzları, hammadde olarak da

tarımsal atıklar ve bazı bitkiler kullanılmıştır. Yapılan piroliz işlemi sonucunda eğer yüksek derişimde ($6 \mu <$) katı ürün parçacıkları elde edilmişse, bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü mikrondan küçük katı ürünler (kül, alkali metaller), yanma sırasında, dizel motorlarını, türbinlerini tıkayabilir ve dışarıya atılmaları oldukça zordur. Bu sorunun giderilmesi amacıyla, soğuk süzme yöntemi ile piroliz sıvıları asetonda çözülür fakat işlem sonucu alkali metal içeriği istenilen düzeye düşürülemez. Bu yöntemin yerine, sıcak gaz ile süzme işlemi uygulanarak, alkali metal düzeyi 10 ppm'in altına, kül içeriği de istenilen düzeye düşürülebilir (Agblevor and Beşler, 1996).

Hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu ve pirinç kabuklarının kullanıldığı piroliz işleminde, çinko ve potasyum varlığında, yapılan çalışmada yapısında yüksek oranda lignin bulunmasından dolayı katı ürün veriminde artış gözlenmiştir. Ayrıca sıvı ürün verimi arttıkça, gaz ürün veriminin düştüğü gözlenmiş, bununla birlikte sıvı ürünün ısı değeri arttıkça, katı ürünün ısı değeri çok az artmıştır (Raveendran et al., 1995).

Farklı biyokütle hammaddelerinin (çim, mısır sapı ve kavak ağacı) bir akışkan yataklı reaktördeki pirolizinde, hammaddeler kullanılmadan önce açık havada altı ay süre ile kurutulmuş ve 500°C 'de 0,4 s'den daha az alıkonma zamanında piroliz edilmişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimi kavak ağacının pirolizinde % 66, en düşük sıvı ürün verimi ise mısır saplarında % 58 olarak bulunmuştur. Piroliz sıvılarının nem içeriği % 10-13 arasında değişmektedir. Gaz ve katı/kül verimleri sırasıyla % 10-15 ve % 12-22'dir. Katı/kül verimleri hammaddeye bağlı olmakla beraber altı ay bekletme önemli ölçüde mısır saplarında etkili olmuştur. Gaz ve sıvı ürün verimleri bekleme süresinden etkilenmemiştir. Elde edilen sıvı ürün, çok miktarda oksijenli bileşik içermekte olup, yüksek ısı değere (23-24 MJ/kg) sahiptir ve saflaştırma yöntemleri kullanılarak türbinlerde yakıt olarak kullanılabilirler (Agblevor et al., 1995).

Biyokütle kaynağı olarak odun parçacıkları ve pirinç kabuklarının kullanıldığı bir diğer çalışmada, akışkan yataklı bir reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Odun parçacıklarının pirolizinde, 700 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda, sıcaklık arttıkça, benzen, toluen, ksilen ve naftalin (BTXN) gibi hafif aromatik hidrokarbonların verimlerinde artış olduğu gözlenmiştir. BTXN verimi normal koşullarda 1173 K'de ağırlıkça % 3,1 iken, CoMo-B katalizörü varlığında, hidrojen atmosferinde ve 863 K'de ağırlıkça % 6,3'e yükselmiştir (Wang et al., 1995).

Tarımsal atıkların ve odunun hammadde olarak kullanıldığı hızlı piroliz işleminde, serbest düşmeli bir reaktör kullanılmış ve ısıtma hızı, sıcaklık, parçacık boyutu, alıkonma zamanı, gaz bileşimi ve katı ürün reaktivitesinin etkileri araştırılmıştır. Biyokütlenin pirolizinde katı ürün reaktivitesi, yüksek ısıtma hızlarında, küçük parçacık boyutunda ve yüksek sıcaklıkta, kısa alıkonma zamanlarında arttığı gözlenmiştir (Zanzi et al., 1996).

Biyokütlenin hızlı pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada ise, hammadde kaynağı olarak odun ve bazı bitki türleri kullanılmıştır. Odunun pirolizinde, sıvı ürün verimi % 64, bitki türlerinin pirolizinde ise, % 51 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünler; şekerler, aldehytler, asitler ve fenoller gibi değişik organik bileşikler içerdikleri ve ürünlerin susuz bazda, yüksek ısı değere (22,5-24,4 MJ/kg) sahip oldukları görülmüştür (Czernik et al., 1995).

Biyokütlenin pirolizi üzerine hidrojen basıncının etkisinin araştırıldığı çalışmada, hammadde kaynağı olarak *Euphorbia rigida*, ayçiçeği pres küspesi ve saf selüloz kullanılmıştır. Saf selüloz ve ayçiçeği pres küspesine 400-650°C sıcaklık aralığında, sabit yataklı piroliz ve hidropiroliz işlemleri uygulanmış ve selülozik biyokütlenin niceliği, ürün verimine hidrojen basıncı ve kütle transfer etkileri araştırılmıştır. *Euphorbia rigida*, sakkarit ve düşük molekül ağırlıklı terpen bileşiklerinin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla n-hekzan ve metanol ile özütlenmiş, sonuçta selülozik yapının aromatik karakteri artırılmıştır. Kömür ve bitümlü şistlerle karşılaştırıldığında, ayçiçeği pres küspesinin 450-500°C sıcaklık aralığında, < 1,8 mm parçacık boyutunda ve sürükleyici gaz akışından bağımsız olarak sıvı ürün verimi kuru temelde ~ % 35-40 bulunmuştur. Yüksek hidrojen basınçlarında (> 50 bar), sıvı ürün veriminde, çok az bir artış gözlenmekle birlikte sıvı ürünlerdeki oksijen içeriğinde azalma olmuştur (Pütün et al., 1994a; Pütün et al., 1994b; Yorgun vd., 1994).

Biyokütlenin flash ve yavaş piroliz ile elde edilen sıvı ürünlerinin karşılaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada, sıvı ürünün kimyasal ve fiziksel özellikleri (yoğunluk, viskozite, elementel bileşim, katı ürün ve su içeriği, çözünürlük ve ısı değeri) belirlenmiştir. Asitler, bazlar, polarlar ve hidrokarbonlar olmak üzere dört farklı alt fraksiyon alınmıştır. Her fraksiyon GC/MS ve FTIR spektroskopileri ile analiz edilmiştir. Asidik fraksiyonun esas olarak fenolik yapıda olduğu ve iki farklı fenol grubunun

bulunduğu gözlenmiştir. Bunlar; karbonizasyon sıvı ürünlerinde, alkil ve metoksi grupları, flash piroliz sıvı ürünlerinde ise, metoksi, asidik, aldehit ve ketonlardır. Diğer fraksiyonların bütün sıvı ürün bileşimleri aynıdır. Bazık fraksiyon oldukça küçüktür ve bu fraksiyondaki bazı azot içeren aromatik bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Polar nötral fraksiyon oldukça küçüktür ve karakterizasyonu oldukça zordur. Hidrokarbon fraksiyonunda ise aromatik, alifatik ve halkalı alifatik bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Sulu fraksiyon karboksilik esterler, alkoller ve eterlerden oluşmuştur (Maggi and Delmon, 1994).

Euphorbia rigida'nın pirolizi ve hidropirolizi üzerine hidrojen basıncının etkisi, Gerçel ve arkadaşları (1993) tarafından, farklı sıcaklık ve basınçlarda araştırılmıştır. Elde edilen piroliz sıvı ürünü metanol ve n-hekzan ile özütlenerek selülozik yapıdaki düşük molekül ağırlıklı terpenler ve sakkaritler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimine 500°C sıcaklık ve 50 bar basınçta kuru külsüz bazda, % 35 ile ulaşılmıştır. Sıcaklık ve hidrojen basıncının artırılması ile sıvı ürünlerdeki oksijen içeriğinde azalma, aromatik karakterde ve hidrokarbon gaz ürünlerinde artma gözlenmiştir. Hidropiroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünün çok fazla azotlu bileşik içerdiği belirlenmiştir.

Maschio ve arkadaşları (1992), piroliz ürün karakteristikleri ve verimleri üzerinde etkin olan esas parametreleri araştırmışlardır. Geleneksel ve hızlı piroliz arasındaki farklar tartışılmıştır. Geleneksel pirolizden elde edilen en önemli ürün aktif karbondur, bu ürünün depolanması ve biyolojik yakıt olarak kullanılması onun karakteristiklerinden dolayı oldukça zordur. Piroliz gazı, orta ısı değerli olup, kolaylıkla yanabilir. Hızlı pirolizde aktif karbon üretimi minimum ve elde edilen esas ürün H_2 ve CO 'ce zengin orta ısı değerli bir gazdır.

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada, hammadde olarak şeker pancarı küspesi, kayın ağacı ve deney düzeneği olarak tel örgülü bir reaktör kullanılmıştır. Sıcaklık aralığı 300-800°C, ısıtma hızı 1-1000 K/s ve alıkonma zamanı 0-100 s seçilmiştir. Bileşiklerdeki grupların çoğunun yapısı gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Şeker pancarı küspesi deneylerinde, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve daha uzun alıkonma sürelerinde, sıvı ürün verimlerinde, kuru külsüz bazda ~ % 10 daha fazla artış, toplam uçucu ürün verimlerinde de aynı miktarda

artış gözlenmiştir. Sıcaklık 400°C'den 600°C'ye çıkartıldığında, sıvı ürün veriminde azalma gözlenmesine karşın, sıcaklık 600°C'dan 900°C'a çıkartıldığında ise bir değişim gözlenmemiştir. Isıtma hızının artırılmasıyla, molekül ağırlığında azalma gözlenmiştir. Lignoselülozik yapıların oldukça az olduğu ve 500°C dolayında tamamen ortamdan uzaklaştırıldığı belirlenmiştir (Fraga et al., 1991).

Kökner odununun pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerdeki fenollerin karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmada, silikajel sütunda fraksiyonlama yapılmış, orto ve orto olmayan süstitüye fenoller ve alkil aril fenoller izole edilmişlerdir. Bu fraksiyonun yapısını aydınlatmak amacıyla önce gaz kromatografisi, ince tabaka kromatografisi ve sonra IR, ^1H - ^{13}C -NMR, spektroskopileri ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ile analizleri yapılmıştır. Piroliz sıvılarının ağırlıkça yaklaşık % 12-17'si fenolik karakterde olup, fenoller içeren bu fraksiyon, ağırlıkça % 85-95 fenol ve süstitüye fenollerden oluşur. Aril eterler ise, fenolik bileşiklerin katalitik alkillenmesiyle elde edilmişlerdir (Achladas, 1991).

Horne and Williams (1996b)'ın yaptıkları çalışmada, 300-500°C sıcaklık aralığında, zeolit katalizörü (ZSM-5) varlığında dört farklı oksijenli bileşik (metanol, furfural, anisol ve siklo pentanon) piroliz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre metanolün, düşük katalizör sıcaklıklarında (300-350°C) katalitik olarak hidrokarbon ürünlerine dönüşebildiği, fakat polisiklik aromatik hidrokarbonları içeren diğer oksijenli bileşiklerin daha yüksek sıcaklıklara gereksinimleri olduğu bulunmuştur. Ayrıca polisiklik aromatik hidrokarbonların varlığında istenmeyen toksik etkiler de gözlenmiştir.

Kavak ağacından elde edilen piroliz sıvılarının akışkan yataklı bir reaktörde düşük basınçta zeolit katalizörü kullanımıyla saflaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada, katalizör olarak H-ZSM-5 kullanılmıştır. Elde edilen gazlar dolgu kolon gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Piroliz sıvılarının bileşimi saflaştırmadan önce ve sonra olmak üzere sıvı kromatografisi yöntemi ile fraksiyonlanmış ve her bir fraksiyon gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ikili sistemi ile analiz edilerek, özellikle aromatik ve oksijenli aromatik türlerin yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca sıvı ürünlerin elementel bileşimi ve molekül ağırlığı (boyut seçicilik kromatografisi ile) belirlenmiştir. Katalizör kullanmadan önce piroliz sıvı ürünlerinin çok fazla oksijenli bileşikler içerdiği, fakat katalizör kullanımından sonra aromatik bileşiklerin çoğunun monosiklik aromatik

hidrokarbonlara dönüştüğü gözlenmiştir (Williams and Horne, 1995).

Zeolit katalizörü kullanımı ile çam kabuklarının bir akışkan yataklı reaktörde pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonunun incelendiği bir diğer çalışmada sürükleyici gaz olarak azot kullanılmıştır. Reaktörün bir bölümüne zeolit ZSM-5 katalizörü yığın halinde konulmuştur. Piroliz sıvıları, ortama katalizör eklenmeden ve eklendikten sonra bir seri soğutucu ve soğuk toplama kaplarına biriktirilmiştir. Gazlar, dolgu kolon gaz kromatografisi kullanılarak analiz edilmiştir. Gazların ve sıvı ürünlerin bileşimleri öncelikle akışkan yatağa bağlı olarak belirlenmiş ve ortama katalizör eklendikten sonra katalizörün bulunduğu yatağın sıcaklığı 400°C den 550°C ye yükseltilmiştir. Sıvı ürünün analizinde, sıvı kromatografisi, FTIR ve boyut seçicilik kromatografisi yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçta, ortama katalizör eklenmeden önce bileşiklerin yapılarında çok fazla oksijen bulundurdıkları, katalizör eklendikten sonra ise yapılardaki oksijenli türlerin azaldığı, polisiklik aromatik ve aromatik türlerde bir artış olduğu gözlenmiştir. Gaz ürün bileşiminin CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ ve az miktarlarda diğer hidrokarbon gazlarından oluştuğu bulunmuştur. Ortama katalizör eklendikten sonra CO₂ ve CO derişimlerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca oksijenli bileşiklerdeki oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması düşük katalizör sıcaklıklarında su şeklinde, yüksek katalizör sıcaklıklarında ise CO₂ ve CO şeklinde olduğu bulunmuştur. Sıvı ürünün detaylı analizinden, katalizör sıcaklığı arttıkça biyolojik aktivite gösteren polisiklik aromatik hidrokarbonların derişimlerinin arttığı gözlenmiştir. Son olarak, katalizörsüz ortamda oksijenli bileşikler esas olarak fenoller ve karboksilik asitlerdir. Ortama katalizör eklenmesinden sonra ve katalizör sıcaklığının artırılmasıyla bunların derişimlerinde azalma görülmüştür (Williams and Horne, 1994).

Sharma ve Bakhshi (1993), atmosferik basınçta HZSM-5 katalizörü kullanarak, fenolik olmayan fraksiyona hızlı piroliz işlemi uygulayarak, sıvı hidrokarbonlar elde etmişlerdir. Deneylerde iki farklı reaktör kullanılmış, birinci ve ikinci reaktörün sıcaklık aralıkları sırasıyla 340-400°C ve 350-450°C olarak seçilmiştir. En yüksek verimde organik özüt (aromatik hidrokarbonlar), ikinci reaktörden elde edilmiş, bu özütteki fenolik olmayan bileşenler ağırlıkça % 22, aromatik hidrokarbonlar ise ağırlıkça % 78 olarak bulunmuştur. Gaz ürün bileşimi çoğunlukla CO ve CO₂'den oluşmuş ve fenolik olmayan

fraksiyon verimi en yüksek ağırlıkça % 14 olarak bulunmuştur. Fenolik yan üründen ağırlıkça yaklaşık % 60 biyolojik yakıt elde edilebilmektedir. Tek ve ikili reaktör ile yapılan deneysel çalışma sonuçları karşılaştırıldığında, özellikle ilk reaktörün sıcaklığı 370°C'nin altındayken, yanma ve katı ürün miktarı azalmakta, organik özüt miktarı artmaktadır. Ayrıca, ikili reaktör sisteminde aromatik hidrokarbon verimi, genellikle yüksektir.

Selüloz, odun ve linyit gibi maddelerin ultra pirolizi üzerine yapılan çalışmada 750-900°C yüksek sıcaklıklarda ve 40-700 mili saniye gibi kısa alıkonma zamanlarında çalışılmıştır. Elde edilen verilerden 800-900°C de yapılan pirolizin bozunma kinetiğinin, birinci mertebeden bozunma kinetiğine uygun olduğu bulunmuştur (Graham et al., 1984; Graham et al., 1985).

Evsel atıklar, atık ağaçlar, kanalizasyon atıkları ve otomobil lastiğinin pirolizi ile aktif karbon yüzey alanının üzerine yapılan çalışmada, otomobil lastiğinin pirolizinden arta kalan aktif karbonun en yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığı 700°C alınmış, 10 dakika bu sıcaklıkta tutulmuş ve 530 m²/g iç yüzey alanına sahip aktif karbonun üretimi yapılmıştır (Biliewicz et al., 1989).

Otomobil lastiğinin vakum pirolizi üzerine yapılan çalışmada, % 55 piroliz sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. 415°C de ve 2 kPa'da bu verim elde edilmiştir. Sıvı ürünün benzolce zengin olduğu ve diğer petrokimyasal bileşiklerden oluştuğu bildirilmiştir (Roy and Unsworth, 1989).

Evsel atıklar, çam yongaları, saman ve otomobil lastiğinin pirolizi 520°C de 200 ml'lik statik kesikli reaktörde, azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıvı ürün verimi belirlenmiş ve oluşan gazların analizi yapılmıştır. Piroliz sıvısı desikatörde kapağı açık olarak tutulmuş ve 15 ay boyunca periyodik olarak molekül ağırlığındaki değişiklik boyut seçicilik kromatografisi ile analiz edilmiştir. Williams ve arkadaşları bir çok örnekte polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini, özellikle evsel atıklarda bunun çok fazla olduğunu saptamışlardır (Williams and Taylor, 1989; Williams and Taylor, 1990).

Sürüklenen akım reaktöründe, üzüm ve badem kabuklarının hızlı pirolizi 1000°C de ve 425 mili saniye reaktörde kalış süresinde gerçekleştirilmiş ve ürün verimleri belirlenmiştir. Üzüm kabuklarına göre badem kabuklarında daha yüksek gaz ürün verimi

elde edilmiştir. Bu durumun badem ve üzüm kabuklarının fiziko kimyasal yapısı ile ilgili olduğunu ve badem kabuklarının daha yüksek selüloz, düşük kül içeriği ve gözenekli yapıya sahip olduğu, üzüm kabuklarının ise yüksek lignin miktarına ve kül içeriğine ve daha yoğun yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir (Parodi and Zanella, 1990).

Sürüklenen yatak reaktöründe odunun flash pirolizi gerçekleştirilmiş ve ağırlıkça % 60 biyolojik petrol verimine ulaşılmıştır. Pilot ölçekte yapılan bu çalışma 200 kg/saat kapasiteli ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Ortalama sıcaklık 550°C ve ortalama reaktörde kalış süresi de 0,6 saniye seçilmiştir (Maniatis et al., 1992).

Pirinç kabuğunun pirolizi üzerine yapılan başka bir çalışmada ürün dağılımı üzerine sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. 300, 420, 600 ve 720°C piroliz sıcaklıkları ve 5, 20, 40 ve 80°C/dk ısıtma hızları seçilmiş katı sıvı ve gaz ürün verimleri hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça katı ürünün azaldığı, bunun yanında sıvı ve gaz üründe artış olduğu belirtilmiştir. Gaz ürünün ana bileşenleri CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂H₆ ve düşük derişimde diğer hidrokarbonlardan oluştuğunu gözlemişlerdir (Williams and Besler, 1992). Williams ve arkadaşlarının yaptıkları bir diğer çalışmada, evsel atıkları pirolizlemişler ve ürün dağılımına gözlemişlerdir. Sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisini incelemişlerdir (Williams et al., 1995).

Hurma yağı atıkları ve hurma liflerinin kesikli reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiş ve ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Hurma kabuklarının bozunmasında parçacık boyutunun etkisi incelenmiş ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hurma kabuklarının ve liflerin bozunmasının 200°C civarında başladığını ve 600°C de de bittiğini belirtmişlerdir. Gaz ürünün ana bileşenleri CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂H₆ ve düşük derişimde diğer hidrokarbonlardan oluştuğunu gözlemişlerdir. Hurma kabuklarının liflerine göre daha hafif sıvı ürünlerden oluştuğu da belirtilmiştir (Williams et al., 1992).

Meier ve arkadaşları (1992) yaptıkları çalışmada ligninin hidropirolizini gerçekleştirmişler ve oluşan ürünlerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Hidropirolizin üzerine basıncın, sıcaklığın ve reaktörde kalış süresinin etkisini de incelemişlerdir. Sıvı ürünün orto kresol, meta ve para kresol, değişik ksilenoller ve para alkali fenollerden oluştuğunu belirtmişlerdir.

McGhee ve arkadaşlarının (1995) yaptıkları çalışmada odun ve saman atıkları, polivinilklorür ile bidlikte piroliz edilmiştir. Saman ve PVC karışımlarından elde edilen

char verimleri, bu maddelerin tek başına pirolizinden elde edilen verimlerinden fazladır. Karışımların pirolizinden elde edilen charların reaktivitelerinin ise daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Raveendran ve arkadaşları (1996) termogravimetrik analizör ve packed-bed reaktör kullanarak değişik biyokütle örneklerini piroliz etmişler ve biyokütle bileşenlerinin piroliz karakteristikleri üzerine etkisini araştırmışlardır.

Calleja ve arkadaşları (1995) Co/HZSM-5 katalizörü kullanarak hidro karbonların sentez gazına dönüşümünü incelemişler ve reaksiyonları sabit yataklı integral reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Besleme gazı olarak (H_2 , CO) ve taşıyıcı gaz olarak (He) kullanılmıştır. Ürünler gaz kromatografisinde analiz edilmiştir.

Çam talaşının kullanıldığı akışkan yatakta subuharı ile gazlaştırmada, ikinci bir katalitik reaktörde gazlaştırıcıdan çıkan gazların metana dönüşümü incelenmiş ve hacimce % 30 daha fazla metan üretilmiştir. Katalitik reaktör $460^\circ C$ de tutulmuş ve temas süresi 0,3 saniye olarak tespit edilmiştir. İkincil katalitik reaktörde CO derişiminin düşük olduğu bulunmuş, katalizörün aktifleştirme koşullarının önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Aktivasyon koşulları olarak $450^\circ C$ de 5 saat tutulmuştur. Piroliz sıvısının dönüşümünü % 99,8 olarak tespit etmişlerdir (Corella et al., 1989; Corella, et al., 1990b, Aznar et al., 1990; Aznar et al., 1992).

Aktif kömürün CO_2 ve subuharı ile gazlaştırılmasında bazik metal tuzlarının katalitik etkisini, Zhitian ve arkadaşları (1990) katalizörün derişimi ve sıcaklığını farklı basınçlarda çalışmışlardır. Çalışılan metal tuzlarının katalitik aktivitesini $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > Na_2SO_4 > K_2SO_4 > KCl \approx NaCl$ şeklinde belirlemişlerdir.

Mısır koçanı, tahıl samanı, ağaç dalları, yongaları ve atıkları gibi biyokütle kaynaklarının aşağı çekişli hareketli yatakta hava ile gazlaştırılması çalışılmış ve düşük ısıl değerli gaz ve az miktarda piroliz sıvısı elde edilmiştir (Garcia et al., 1990).

Çeşitli biyokütle kaynaklarının ve zeytin atıklarının pirolizi laboratuvar ölçekte gerçekleştirilmiştir. Biyokütle kaynaklarının üst ısıl değerleri hesaplanmış ve oluşan aktif kömür ve piroliz sıvılarının verimleri ile üst ısıl değerleri belirlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 19 ve piroliz sıvısında en yüksek üst ısıl değer, kurutulmuş üzüm çekirdeklerinde 8300 kcal/kg olarak elde edilmiştir (Bonfitto and Iacoboni, 1990).

Minkova ve arkadaşlarının (1991) yaptığı bir çalışmada özütlemeyen önce ve sonra atmosferik basınçta düşük sıcaklıklarda katı yakıtların ısı bozunması ile elde edilen ürünlerin bileşimi ve verimleri üzerine su buharının etkisini incelemiştir. Sıvı ürünlerin ve özütlerin gaz kromatografisi, $^1\text{H-NMR}$, IR, spektrumları, gaz kromatografisi/kütle spektrumları alınmıştır.

Sharma ve arkadaşlarının (1986) yaptığı bir çalışmada ise kömürün subuharı ortamında hidropirolizini incelemiştir. piroliz deneyleri 3K/dk ısıtma hızında, 650°C ve 66 bar basınçta gerçekleştirilmiştir.

Razvigorova ve arkadaşlarının (1995) yaptığı bir çalışmada yüksek uçuculu bitümlü kömür örnekleri sokslette özütlenmiş ve su buharı ortamında 300°C , $300-500^\circ\text{C}$ ye kadar olmak üzere iki aşamalı ısı olarak bozundurulmuştur. Doymuş fraksiyonda n-alkanlar, pentasiklikterpenoidler, isoprenoidler ve n-alkenler, aromatik fraksiyonda ise sesquiterpenoidler bulunmuştur.

Ekinci ve arkadaşlarının (1991) yaptığı bir çalışmada Türk bitümlü şist ve linyitinden hidropiroliz ve subuharıyla piroliz yöntemlerini kullanarak yüksek sıvı ürün verimleri elde edilmesi araştırılmış, sıvı ürün bileşimleri ve piroliz koşulları incelenmiştir. Buna göre su buharı, bitümlü şistlerin sabit yatak pirolizinde azottan daha etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca 150 bar H_2 basıncında yapılan hidropirolizleri düşük basınçta yapıldan daha yüksek sıvı ürün vermektedir.

Ekinci ve arkadaşlarının (1992) yaptığı bir diğer çalışmada ise Türk bitümlü şistlerinin pirolizi üzerine su buharı ve linyit ilavesinin etkisini incelemiştir.

Sharypov ve arkadaşları (1996) yaptığı bir diğer çalışmada ise hematit varlığında kömürden elde edilen sıvıların ve bazı aromatik bileşiklerin buharla parçalanmasını araştırmışlardır. Kömür sıvısının buharla parçalanması üzerine sıcaklığın etkisi $430-520^\circ\text{C}$ aralığında incelenilmiş ve en yüksek dönüşüm derecesinin 470°C olduğu gözlenilmiştir. Başlangıçtaki ağır kömür sıvısı ile kıyaslandığında ise buhar parçalanması ile elde edilen sıvı ürünler daha az heteroatom içermektedir.

4.7. Biyokütle Kaynağı Olarak Pamuk Sapı

4.7.1. Pamuk bitkisinin tanıtılması

Pamuk ilk olarak Meksika'da *TEHAVCAN* vadisinde M.Ö. 7200 ile 5800 yılları arasında insanlar tarafından kullanıldığı tespit edilen mağaralarda görülmüş, Anadolu'ya ilk olarak Hindistan'dan getirilmiştir (İstanbul Ticaret Odası, 1996).

Pamuk ikiçenekliler sınıfının *Ebegümeçigiller* familyasından olup koza denilen meyvesinde beyaz yada sarımtırak uzun lifler bulunan sarı yada pembe çiçekli otsu yada odunsu tropikal bitkidir. Her biri 9 ila 6 tohum içeren 5 ila 3 bölmeli kozalar açıldığında bir tohumla onu saran liflerden oluşan kütlüyü salıverir (Büyük Larousse, 1992).

Gövde dik, oldukça dallanmış ve çok tüylüdür. Çiçekler saplı olup yaprakların koltuğunda tek tek bulunur. Meyvesi olgunlukta açılan 3-5 gözlü lokulisit kapsüldür. Her gözde siyahımsı renkli uzun tüylerle örtülü 5-10 tohum bulunur.

Günümüzde 6 değişik genoma bağlı 26 yabani türü bilinmektedir. Eski dünyada yetiştirilenler diploit , Yeni Dünyada yetiştirilenler tetraploittir. Günümüzde yetiştirilen başlıca çeşitler bu tetraploit türlerden türeyen iki büyük grupta toplanır. Bunlar; kökeni Orta Amerika, özellikle Meksika olan orta boy lifli çeşitler grubu (*Gossypium Hirsutum*) ve kökenleri Güney Amerika ile Karayip adaları olan uzun lifliler çeşitler grubudur (*Gossypium Barbadense*) (Büyük Larousse, 1992).

Pamuk hücrelerindeki kromozon sayısına göre iki gruba ayrılır. Fakat tarımsal açıdan kozanın kapalı veya açık oluşuna göre ayırım yapılmaktadır. Koza pamuklarını iki grupta incelemek olasıdır. I. Açık Koza Pamukları II. Kapalı Koza Pamukları (İstanbul Ticaret Odası, 1996).

Pamuk tarımı genellikle yıllık olup tropikal bölgelerde yarı çöl iklimi olan sıcak yerlerde ekvatorun her iki yanında 40' enleme kadar tarımı yapılabilir. Ülkemizde Akdeniz ve Ege ve Güneydoğu bölgelerimizin ve de özellikle sulanan kısımlarında yapılır. Elde edilen pamuğun dolayısıyla % 92 i bu bölgelerde üretilir (Yazıcıoğlu ve Karaali, 1983).

4.7.2. Pamuk bitkisinin üretimi ve ekonomik değeri

Anavatanı Afrika ve özellikle Sudan bölgesi olan pamuk ülkemizde çok eski tarihlerden beri yetiştirilmektedir. Anadolu topraklarında ekilmeye başlanan pamuğun gelişmesi Türk ve Yunan uygarlıkları döneminde başlamış ve esas gelişimi 11. yüzyılda Selçuklular zamanında gerçekleşmiştir. Osmanlı imparatorluğu zamanında Mısır'dan pamuk tohumu getirilerek Ege bölgesi Edirne, Sinop, Balıkesir'de çiftçilere dağıtılmıştır (İstanbul Ticaret Odası, 1996).

Pamuk çekirdeğinden yağ üretimi ilk olarak Hindular tarafından tıbbi amaçla uygulanmış olup, ülkemizde pamuk yağı üretimi oldukça geç gelişmiştir. Çiğit uzun süre hayvan yemi olarak kullanılmıştır (Anon, 1982).

Pamuk başlıca lifi için üretilmesine karşılık pamuk tarımının yan ürünü olan çiğit dünyanın en önemli ikinci bitkisel yağ kaynağıdır. Bu nedenle pamuk tarımı özellikle gelişmekte olan ülkelerin ekonomilerinde hem bir döviz kaynağı, hemde yetiştiricileri için gelir kaynağı olarak önemli rol oynamaktadır. Ayrıca pamuk tarımı pek çok sayıda insana mevsimlik iş olanağı da sağlamaktadır. Ülkemiz dünyada en çok pamuk üreten yedi ülkeden biridir. Dünyada en çok pamuk üreten ülkeler Çizelge 4.6 da görülmektedir (Anon, 1990).

Ülkemizin en büyük ve dünyanın tarıma ve enerjiye dayalı üçüncü büyük projesi olan GAP'ın tamamlanması ile pamuk üretimimiz artacak ve toplam 1700000 hektar alanın yaklaşık % 25 pamuk üretimi için sulanmaktadır. Bu yüzden ülkemizin 1994 yılında 161000 hektar olan pamuk üretim alanı 2002 yılına kadar 425000 hektar artması beklenmektedir (Eisa et al, 1994). Çizelge 4.7 ülkemizdeki, Çizelge 4.8 dünyadaki pamuk ekim alanları ve miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 4.6. Önemli pamuk üretici ülkeler (Anon, 1990).

Sıra no	Ülkeler	Üretim	
		(1.000 ton/yıl)	%
1	Çin	3815	22,9
2	ABD	2800	16,8
3	SSCB	2507	15,1
4	Hindistan	1657	10,0
5	Pakistan	1308	7,9
6	Brezilya	741	4,5
7	Türkiye	523	3,1
	Diğer Ülkeler	3289	19,7
	Dünya toplamı	16641	100,0

Çizelge 4.7. Türkiye’de pamuk ekim alanları ve üretimi (Eisa et all, 1994).

Yıllar	1983/84	1985/86	1987/88	1989/90	1991/92	1993/94
Ekilen alan (10 ³ ha)	605	660	586	725	599	617
Verim (kg/ha)	863	785	916	851	938	1009
Üretim (10 ³ ton)	522	518	537	617	561	623
Tüketim (10 ³ ton)	386	422	551	600	575	609

Çizelge 4.8. Dünyada pamuk ekim alanları ve üretimi (Eisa et all, 1994).

Yıllar	1983/84	1985/86	1987/88	1989/90	1991/92	1993/94
Ekilen alan (10 ³ ha)	32104	32601	31812	31502	34932	32168
Verim (kg/h)	451	534	555	552	595	593
Üretim (10 ³ ton)	14489	17393	17651	17386	19014	19079
Tüketim (10 ³ ton)	14661	16566	18178	18776	18334	19159

Ülkemizde bölgelere göre pamuk üretimi ise Çizelge 4.9 da görülmektedir (İstanbul Ticaret Odası, 1996).

Çizelge 4.9. Bölgelere göre pamuk üretimi (İstanbul Ticaret Odası, 1996).

Yıllar	Ege	Çukurova	Antalya	Diğer iller	Toplam
1988/89	255000	312890	44244	4866	617000
1991/92	262550	276311	22366	–	561227
1993/94	272200	304889	25149	–	602238
1995/96	307964	494491	34200	–	836655

Ülkemiz koşullarında yetişen pamuğun birim alandan elde edilen ortalama sap verimi 540 kg/da (kuru sap) dolayında olduğu bildirilmiştir. Yıllara göre az çok değişmekle birlikte, Türkiye’de yaklaşık 600.000 ha alanda pamuk üretilmektedir. Buna göre, ülkemizde her yıl 3,24 milyon ton pamuk sapının yan ürün olarak ortaya çıktığı hesaplanmıştır. GAP ile birlikte sulu tarım alanlarının artışına bağlı olarak bu rakamın 4,86 milyon ton dolayına çıkacağı tahmin edilmektedir.

Ülkemizde mevcut pamuk üretim alanı dikkate alınarak hesaplanan 3,24 milyon ton/yıl pamuk sapının enerji eşdeğeri $5,93.10^{10}$ MJ/yıl dolaylarındadır.

Yağ bitkisinin işlenmesinden elde edilecek yağ ve küspe miktarları Çizelge 4.10 da verilmektedir (Kirk Othmer, 1983).

Çizelge 4.10. Yağ bitkilerinden elde edilecek yağ ve küspe miktarları (Kirk Othmer, 1983).

Bileşenler	Yağ (kg)	Küspe (kg)
Ayçiçek	400	550
Pamuk	162	793
Soya	180	790
Yerfıstığı	317	418
Aspir	250	750

5. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER

Piroliz ürünlerinin incelenmesinde kullanılan analitiksel yöntemler; sütun kromatografisi, elementel analiz, termogravimetrik analiz, yüksek performanslı boyut seçicilik kromatografisi, gaz kromatografisi, infrared spektroskopisi, gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ve ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileridir.

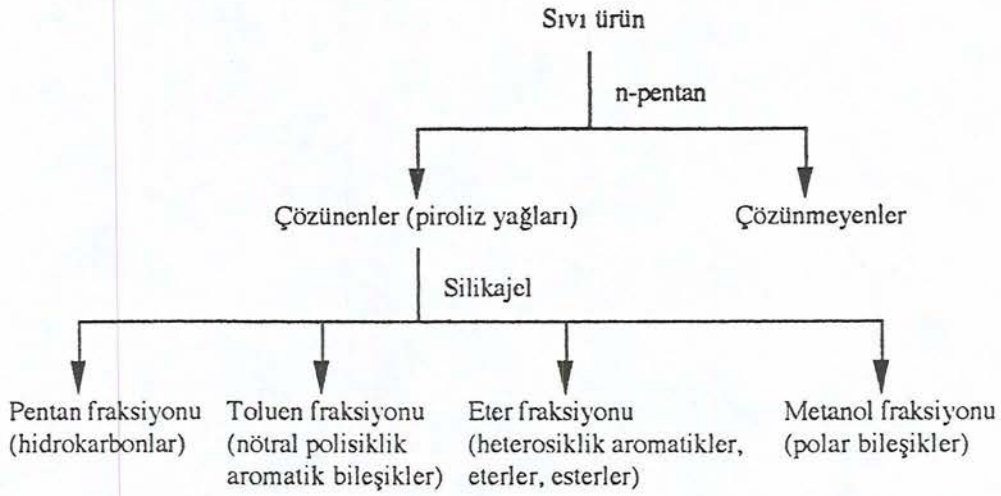
5.1. Sütun Kromatografisi

Sütun kromatografisinde hareketsiz faz, yüzey alanı geniş, gözenekli bir adsorbandır. En çok kullanılan adsorbanlar silika (Si_2O) ve alumina (Al_2O_3) dır. Bu yöntem ile ayırma, karışımdaki bileşenlerin polaritelerine göre olur. Adsorbanın yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyonu, adsorban ve adsorbe olan moleküllerin karşılıklı etkileşimi ile ilgilidir. Bu karşılıklı zayıf etkileşimler; dispersiyon, dipol-dipol, hidrojen bağları ve zayıf kovalent bağlar şeklinde olabilir (Bartle, et al., 1978; Çıtıroğlu, 1993).

Adsorpsiyonun kuvveti, yapıdaki fonksiyonel gruplara ve adsorbanın doğasına bağlıdır. Adsorpsiyon dengesi ise, kullanılan çözücünün polaritesine bağlıdır. Adsorpsiyon kuvvetleri, her molekül için farklıdır. Örneğin, alkil gruplarında, adsorban yüzeyinde sadece dispersiyon kuvvetleri etkin olduğundan, bu gruplar oldukça zayıf adsorbe olurlar. Fakat alkollerde, dipol-dipol ve hidrojen bağlarının karşılıklı etkileşimlerinden dolayı, bunlar yüzeye daha kuvvetli çekilirler. Adsorbanların saflaştırılması için birkaç genel karakteristik vardır. Polar adsorbanlar (silika, alumina) polar çözücülerini tercih ederler ve kromatografik ayırım, artan polariteye göre olur. Bazı organik bileşiklerin ayırımı aşağıdaki sıraya göre olur (Çıtıroğlu, 1993).

Doymuş hidrokarbonlar < alkil halojenürler, aromatikler < eterler < esterler, ketonlar, aldehitler < alkoller, aminler

Bartle ve arkadaşları (1979) tarafından önerilen sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması Şekil 5.1 de gösterildiği gibidir.



Şekil 5.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması (Bartle, et al., 1979)

Bu yöntemde, sıvı ürün, öncelikle pentanda çözünen ve çözünmeyen şeklinde, daha sonra da pentanda çözünenler, silikajel sütunda alt fraksiyonlara ayrılır. Alt fraksiyonlara ayırma işleminde, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler kullanılır.

5.2. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi, ısıl olarak kararlı ve uçucu olan bileşiklerin ayrılması için en uygun yöntemdir. Ayırmada etkin mekanizma partiyon (dağılma) dur. Diğer kromatografik yöntemlerde olduğu gibi gaz kromatografisinde de, bir karışımda bulunan bileşenler sabit ve hareketli faz arasında farklı dağılım gösterirler. Gaz kromatografisinde hareketli faz, Ar, N₂, He gibi bir gaz olup, bu aynı zamanda bir sürükleyici gazdır. Hareketsiz faz ise, sütunun içinde yer alır ve katı destek maddesinin adsorban yüzeyine ince film gibi kaplanmasıyla oluşturulur (Hyver, 1989).

Analiz edilecek karışım genelde sisteme 1 µl olarak enjekte edilir, orada hemen buharlaşır ve helyum olan sürükleyici gaz (He) aracılığıyla sütuna girer. Karışımdaki bileşenlerin polariteleri aynı fakat uçuculukları farklı ise, daha çok uçucu olan hareketli fazda daha uzun süre kalıp, az uçucu olan bileşenlerden daha önce sürüklenir ve dedektörde elektrik sinyali olarak kaydedilerek zamanın fonksiyonu olarak tanımlanırlar. Ayırmanın sonucu, yazıcıdan kromatogram olarak alınır ve her pik tek bir bileşiği gösterir (Çıtıroğlu, 1993).

Gaz kromatografisinin ana bileşenleri; sütun, dedektör, sürükleyici gaz ve enjeksiyon kısmıdır.

5.3. Infrared Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi, piroliz ürünlerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

Infrared spektrofotometresinde ışık, bir organik bileşikten geçirildiğinde temel frekanslar absorbe edilir, diğer frekanslar ise absorbe edilmeksizin sistemi terk ederler. Eğer absorpsiyon veya geçirgenlik yüzdesi, frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir "Infrared spektrumu" elde edilir. Genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır. Infrared ışık absorpsiyonu, bir molekülün, titreşim, dönme hareketlerinde ve dipol momentinde değişikliklere neden olur (İkizler, 1988; Özden, 1988).

Bir molekül sabit şekilde titreşir ve içerdiği bağlar birbirlerine göre gerilir veya bükülür. Moleküldeki atom sayısı arttıkça, titreşim şekilleri de artar. Bunlar; gerilme, bükülme, makaslama, sallanma ve burkulma titreşimleridir. Bu titreşimler, infrared spektrumunda, bir bağ için karakteristik olan absorpsiyon bantlarının oluşumuna neden olurlar. Gerilme piklerinin yerleri, bağ kuvvetine ve doğrudan bağlı atomların kütlelerine bağlıdır. Hidrojen içeren tek bağlar için gerilme frekansları, en düşük dalga boylarında (yaklaşık $2,5\ \mu\text{m}$ - $3,6\ \mu\text{m}$ veya 4.000cm^{-1} - $2800\ \text{cm}^{-1}$) gözlenir. Hidrojen atomu, döteryum ile yer değiştirildiğinde atom kütlesi iki kat artar ve gerilme frekansı daha uzun dalga boyunda ($4\text{-}5\ \mu\text{m}$) gözlenir. Daha büyük kütleli atomlar arasındaki tek bağlar ise (C-C, C-O, C-S gibi), $6,7\ \mu\text{m}$ - $15,4\ \mu\text{m}$ veya $1500\ \text{cm}^{-1}$ - $650\ \text{cm}^{-1}$ değerlerinde absorpsiyon verirler. Çift bağlar, tek kovalent bağlardan daha kuvvetli olup, daha düşük dalga boylarında ($5,2\ \mu\text{m}$ - $6,7\ \mu\text{m}$ veya $1900\ \text{cm}^{-1}$ - $1500\ \text{cm}^{-1}$) gerilme frekansına sahiptirler. Üçlü bağın gerilme frekans bölgesi ise, $4,2\ \mu\text{m}$ - $5,0\ \mu\text{m}$ veya $2400\ \text{cm}^{-1}$ - $2000\ \text{cm}^{-1}$ arasındadır. Örneğin, alkan moleküllerindeki titreşim değişikliklerinden dolayı $3000\ \text{cm}^{-1}$ de, C-H bağı gerilme titreşimi, $1400\ \text{cm}^{-1}$ dolaylarında ise C-H bağlarının bükülme titreşimleri gözlenir. Konjugasyon C=O ve C=C gerilim adsorpsiyon bantlarının frekanslarını düşürür. Hidrojen bağları ise özellikle O-H ve N-H bağlarının frekansını düşürür ve bağı zayıflatır.

Bir bileşiğin fonksiyonel gruplarının infrared spektrumunda incelenebilmesi için iki

önemli bölgede absorpsiyon yapması gerekir. Bunlardan birincisi kısa dalga boylu (2,5 μm - 7,7 μm / 4000 cm^{-1} - 1400 cm^{-1}), dolayısıyla yüksek enerjili adsorpsiyon bölgesidir ve fonksiyonel gruplardan ileri gelen adsorpsiyon bantları

$(-\text{OH}, -\text{NH}, -\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}, -\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}, -\text{C}\equiv\text{N})$ bu bölgede bulunur. İkincisi ise, 900 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasında absorpsiyon yapan, homo- ve heteroaromatik bileşiklerden ve alkanlardan ileri gelen absorpsiyon bantlarının bulunduğu bölgedir (İkizler, 1988).

Katıların IR spektrumları katı veya çözelti halinde alınabilir. Katı haldeki spektrum nujol (sıvı parafin), heksaklorobutadien veya KBr içinde alınabilir. KBr ile alınıyorsa genelde örnek disk haline getirilir.

Uygun çözücüde çözünmeyen sıvıların spektrumları, çok ince film halinde IR geçirgen diskler (KBr, NaBr) arasına konulup, sıkıştırılarak alınır. Oda sıcaklığında sıvı olan örneklerin saf veya çözelti halinde % 10 luk derişimde ve 0,1 mm kalınlıkta doğrudan örnek hücreler arasına konularak spektrumları alınır (Özden, 1988).

IR spektroskopisinin geliştirilmiş bir tekniği olan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) nin IR spektroskopisine göre bazı üstünlükleri vardır. Bu yöntemde, ışığın dağılması veya süzülmesi gerekli değildir ve dolayısıyla enerji azaltan yarıklara gereksinim yoktur. Frekansın doğruluğu tamdır ve tüm dalga boyları taranabilir (Silverstein, et al., 1974; Churin, et al., 1989).

5.4. ^1H ve ^{13}C -Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopileri

Nükleer manyetik rezonans, (NMR), molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek ve spinlerindeki değişmelerden yararlanarak molekül yapısı hakkında bilgi veren bir yöntemdir. ^1H -NMR, moleküldeki hidrojen atomlarının yerlerini ve birbirlerine olan komşuluk durumlarını, ^{13}C -NMR ise moleküldeki karbon iskeletinin durumunu ve iskeletin şeklini bulmamıza yarar (Gupta, et al., 1986; Warld and Burnham, 1984).

Nükleer manyetik rezonans uygulamasında, prensip olarak, spektrumu alınacak maddenin uygun bir çözücüdeki (CDCl_3 , CCl_4 , C_6D_6 gibi, proton içermeyen) çözeltisi, sabit alan şiddetindeki bir manyetik alana yerleştirilir, bir radyofrekans osilatörü aracılığıyla sağlanan ve frekansı devamlı olarak değişen elektromanyetik radyasyon, madde

içerisinden geçirilir ve radyasyonun absorbladığı frekans gözlenir (İkizler, 1988).

NMR spektrumları, bir referans maddeye karşı alınır. Referans madde olarak çoğunlukla trimetilsilan (TMS) $[(CH_3)_4Si]$ kullanılır. Spektrumlar, τ veya δ ölçeklerine göre çizilir. Yüksek τ değeri yüksek alanı, yüksek δ değeri ise düşük alanı gösterir. Bu değerler 0-10 ppm arasında değişir ve δ ölçeğinde, TMS=0'dır (İkizler, 1988).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada; pamuk saplarının yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla; öncelikle örneklerin içerdiği nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz miktarları belirlenmiş, elementel analiz yapılarak örneklerin elementel bileşimleri saptanmıştır. Daha sonra ise, örneğe sabit yataklı Heinze reaktöründe piroliz işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri belirlenmiş ve sıvı ürün verimleri dikkate alınarak da en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmış ve ısı değerleri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmışlar, bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek, molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Ayrıca alifatik alt fraksiyona gaz kromatografisi de uygulanmıştır.

6.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan pamuk sapları Eskişehir-Sarıcakaya-Mayıslar dolaylarından toplanmıştır. Laboratuvarında kuru ve gölgede kurumaya bırakılan hammadde daha sonra öğütülerek stoklanmıştır.

6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde değirmende öğütülerek Retsh-Vibra elek setinde elenmiştir. Deneylerde kullanılan pamuk sapının parçacık boyutları; ortalama (1,2 mm); $0,224 < D_p < 0,425$; $0,425 < D_p < 0,850$; $0,850 < D_p < 0,180$ ve $D_p > 1,80$ mm olarak seçilmiştir.

6.1.2. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897-82).

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

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, g

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, g

M = Kullanılan örneğin nem (%)

6.1.5. Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılır. 200 ml 0,255 N H_2SO_4 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 H_2SO_4 ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra, $550 \pm 15^{\circ}\text{C}$ 'de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (TS 324).

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

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

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

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

6.1.6. Hammaddenin elementel analizi

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

6.2. Isıl Değerin Belirlenmesi

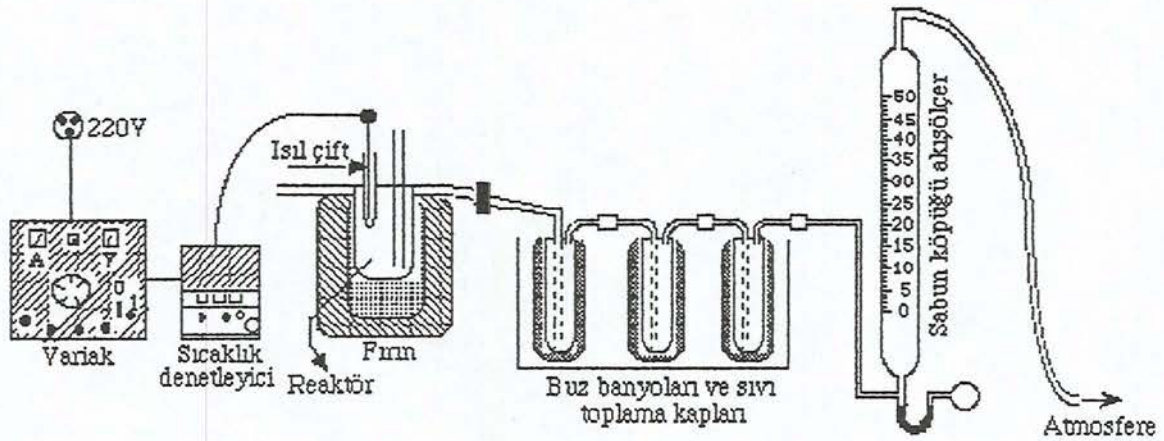
Hammaddenin ısı değerleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında ölçülmüştür.

6.3. Hammaddenin Pirolizi

Hammaddenin pirolizi, modifiye edilmiş Heinze reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemleri, 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ hacmindeki reaktör ve bu reaktörü çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, abset ile izole edilmiş fırında gerçekleştirilmiştir. Konik ağızlı reaktör çıkış borusu sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 watt'lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiştir. Konik ağıza teflon bant sarılarak sıvı (katran) ürünün toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır.

Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi amacıyla, fırının üst tarafından sisteme ısı-çift (thermocouple) yerleştirilmiştir. Isıl çiftten alınan sıcaklık ölçüm değerleri denetleme panelinde bulunan sayısal gösterge ile izlenmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanlarıdır.

Piroliz çalışmaları iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamadaki deneyler, normal (statik) piroliz ortamında yapılmıştır. Ortalama (1,2 mm); $0,224 < D_p < 0,425$; $0,425 < D_p < 0,850$; $0,850 < D_p < 0,180$ ve $D_p > 1,80$ mm ortalama parçacık boyutlarındaki pamuk saplarından 30 g tartılarak, sabit yataklı reaktöre yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılmıştır. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği Şekil 6.1 de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği

Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için yarım saat daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir.

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün-su karışımından, su ayrılmış ve miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün (katran) ise, diklorometan ile yıkanarak alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünün çözücüsü, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak, sıvı ürün verimi belirlenmiştir. Reaktörde kalan katı ürün (char), doğrudan tartılarak verimi bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır.

Deneyler süresince sistemi terk eden gaz ürün akış hızı ve retort sıcaklığı sürekli ölçülmüştür.

Pamuk saplarının pirolizi değişik piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle düşük ısıtma hızında ($7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) 400, 450, 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yapılmıştır. Piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır.

İkinci aşamadaki çalışmalarda ise sürükleyici gaz ortamında (N_2) en uygun sıcaklık ve ısıtma hızında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümdeki deneyler düşük ısıtma hızında ($7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$), 400, 450, 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında ve 50, 100,

200 ve 400 cm³/dk azot akış hızlarında yapılmıştır. Sürükleyici gaz ortamı piroliz deney düzeneği Şekil 6.2 de gösterilmiştir.

Sürükleyici gaz ortamı deneylerinde, örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı, rotametre ile ayarlanmıştır. Deneyler süresince sistemden geçen sürükleyici gaz ve her iki ortamdan (normal ve sürükleyici gaz) elde edilen gaz ürün akış hızları belli aralıklarla sabun köpüğü akışölçeri yardımı ile ölçülmüştür.

Tüm bu deneylerden, piroliz dönüşümü, katı, sıvı, gaz ürün ve oluşan su verimleri her bir örnek için hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (daf) üzerinden yapılmıştır.

6.4. Piroliz Sıvı Ürününün Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, ayrıca elementel analiz gerçekleştirilmiştir.

6.4.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizi

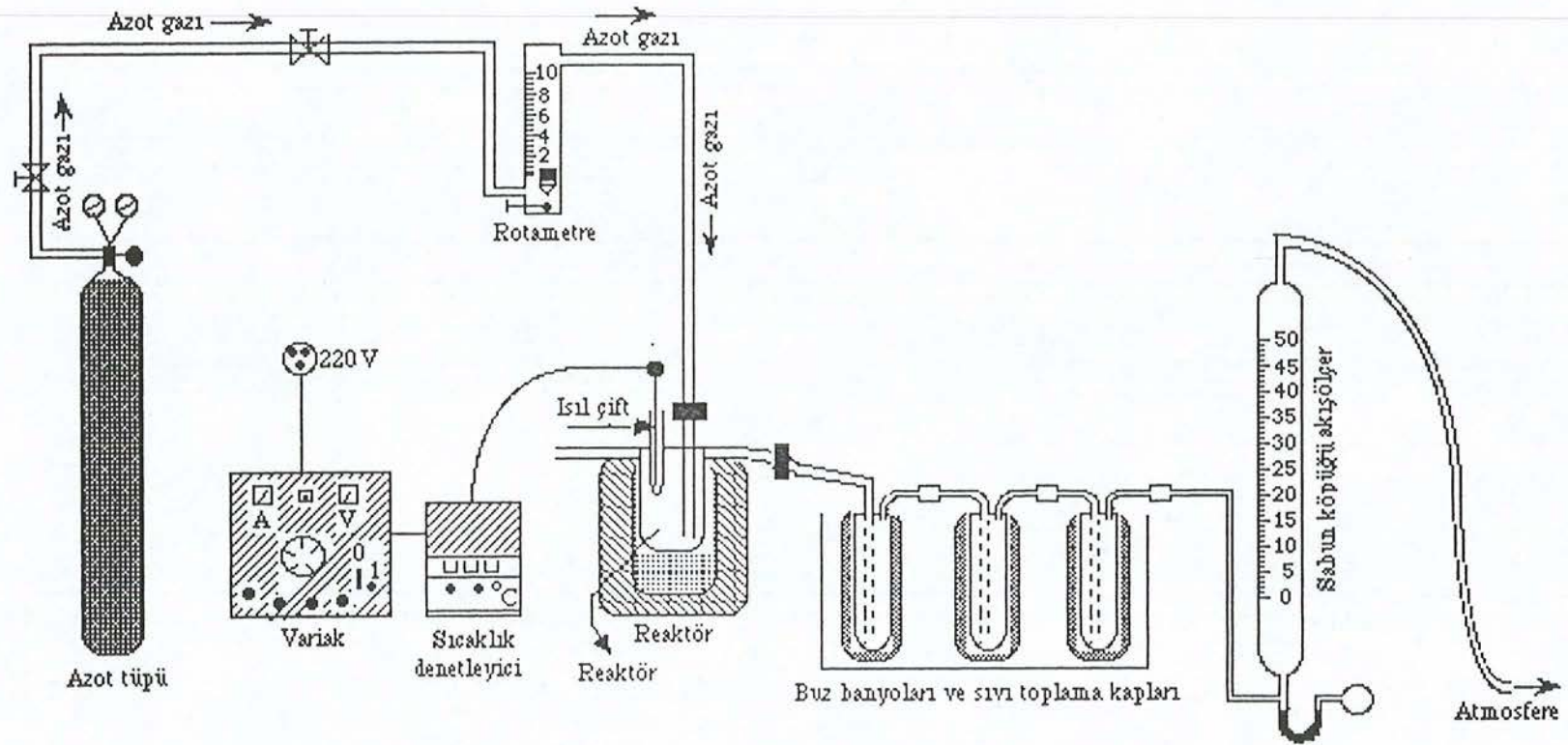
Piroliz sıvı ürününün içerdiği C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.4.2. Piroliz sıvı ürününün Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu

Piroliz sıvı ürününün fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları; Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Jasco FT/IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) cihazında alınmıştır.

6.4.3. Piroliz sıvı ürününün ¹H-NMR spektrumu

Piroliz sıvı ürününün yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Tıbbi Bitkiler Araştırma Enstitüsü'nde, 90 MHz Jeol EX 90 A serisi cihazında, iç standart olarak, TMS ve çözücü olarak da dötorokloroform, (CDCl₃), kullanılarak alınmıştır.



Şekil 6.2. Sürükleyici gaz ortamı piroliz deney düzeneği

6.4.4. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Piroliz sıvı ürününün 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 da 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 3/4 ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen bir 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 uçurulan kısım karıştırılarak hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, 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 tolüen, eter ve metanol kullanılmıştır. Sütundan öncelikle alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar, eterler, esterler, halkalı heterosiklik aromatikler ve en son da polar bileşikler alınmıştır. Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işlemi için Bartle ve arkadaşları (1979) tarafından önerilen, (Bkz. Şekil 5.1) fraksiyonlama şemasından yararlanılmıştır.

6.4.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Piroliz sıvı ürününün pentanda çözünen kısmının sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucu elde edilen alt fraksiyonlar; n-pentan, tolüen, eter ve metanoldür ve bunların karbon, hidrojen ve azot içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz işlemi Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.4.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında, Jasco FT/IR-300 E Model Fourier

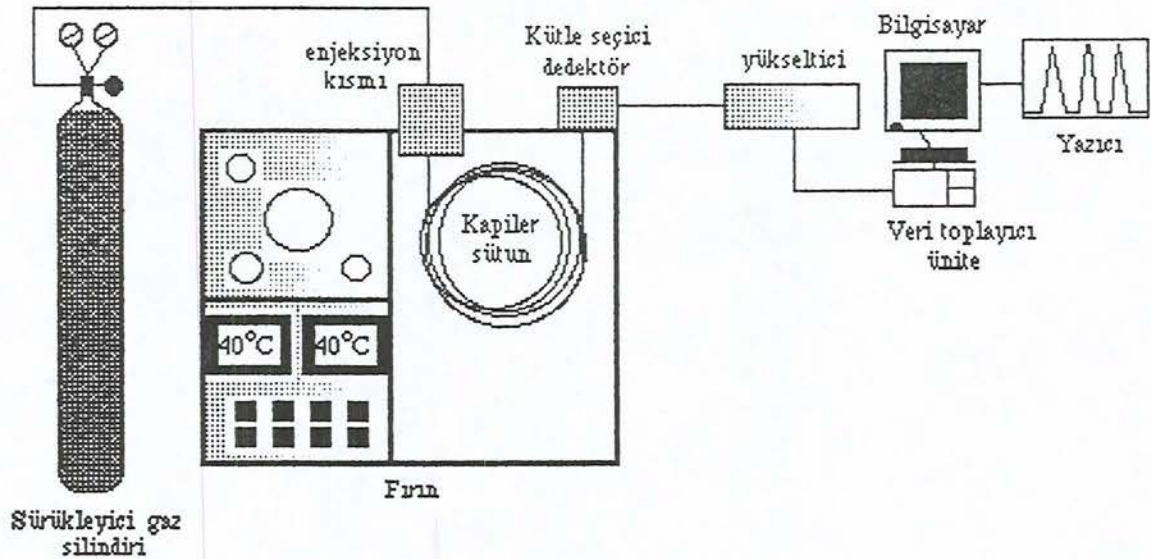
Transform Infrared Spectrometer (Japonya) cihazı ile alınmıştır.

6.4.4.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonuna gaz kromatografisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında uygulanmıştır.

Deneyde, bir Hewlett-Packard 6890 model gaz kromatografisi cihazı, sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 mm x 0,25 µm iç çapı; 0,25 µm film kalınlığında) HP-5MS adında kapiler bir sütun (Hewlett Packard, USA), HP 5973 model kütle seçici dedektör (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılmıştır. Kullanılan gaz kromatografi cihazı Şekil 6.3 de gösterilmiştir.

Alkanları belirlemek amacıyla C_{14} , C_{15} , C_{16} (Hewlett Packard, USA) düz zincir hidrokarbonları içeren standart çözeltiden 1 µl alınarak, sisteme split enjeksiyon (1:40) yöntemi ile enjekte edilmiş ve standart alıkonma zamanları belirlenmiştir. Daha sonra, örneğin n-pentan alt fraksiyonuna, gaz kromatografisi uygulanmış ve bunlar standart örneğin alıkonma zamanları ile karşılaştırılarak yapıda bulunan n-alkanlar saptanmıştır.



Şekil 6.3. Kullanılan gaz kromatografisi cihazı

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Deneylerde kullanılan pamuk saplarının; ısı değeri ve elementel analiz sonuçları verilerek tanıtılmıştır. Daha sonra piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar, çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine piroliz sıcaklığı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi farklı şekillerde gösterilerek tartışılmıştır.

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürüne uygulanan ^1H -NMR spektrumu şekil olarak, bunun sonucu çizelge halinde, FTIR spektrumu ise sadece şekil halinde verilmiştir. Aynı zamanda sıvı ürüne de elementel bileşimlerinin bulunması amacıyla uygulanan elementel analiz ve ısı değeri sonuçları da çizelgeler halinde verilmiştir. Son olarak, sıvı ürün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmış, elde edilen alt fraksiyonların verimleri, molar gösterimleri, elementel analiz ve alifatik alt fraksiyon sonuçları da çizelgeler halinde verilmiştir. Bütün alt fraksiyonların FTIR ve alifatik alt fraksiyonun gaz kromatogramı şekiller halinde verilmiştir.

7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Pamuk sapı üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, kül, sabit karbon, ham selüloz ve ısı değeri belirlenmesi sonuçları, Çizelge 7.1 de, ayrıca kullanılan hammaddenin elementel analiz sonuçları da, Çizelge 7.2 de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Pamuk sapının ön analiz ve ısı değeri sonuçları

Analiz	% Ağırlık
Nem	7,37
Uçucumadde	70,11
Sabit karbon	17,84
Kül	4,68
Ham selüloz	36,16
Isı değeri (Kcal/kg)	3817,05

Çizelge 7.2. Pamuk sapının elementel analiz sonuçları

Bileşen	(%)
C	48,89
H	5,21
N	1,19
O	44,71
H/C	1,28

7.2. Piroliz Sonuçları

Öncelikle normal ortamda; 1,2 mm ortalama parçacık boyutundaki pamuk sapına 7°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550 700°C sıcaklıklarda piroliz uygulanmıştır. Daha sonra optimum sıcaklıkta (550°C) dört farklı parçacık boyutundaki örneklerle çalışılarak parçacık boyutunun piroliz ürün verimine etkisi incelenmiştir. Son olarak da optimum sıcaklık ve optimum parçacık boyutunda 50, 100, 200, 400 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 7.3; 7.4 ve 7.5 de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı : 7°C/dk		Parçacık boyutu : 1,2 mm (Ortalama)			
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	69,70	30,30	20,28	22,83	26,59
500	70,83	29,17	22,38	21,94	26,51
550	72,07	27,93	23,02	21,96	27,09
700	74,44	25,56	18,59	23,83	32,02

Çizelge 7.4. Farklı parçacık boyutunda yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı : 7°C/dk

Piroliz sıcaklığı : 550°C

Partikül boyutu (mm)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
1,8 < D _p	73,37	26,63	22,47	21,91	28,46
0,850 < D _p < 1,80	72,89	27,11	23,82	20,45	28,62
0,425 < D _p < 0,85	72,19	27,80	22,02	19,66	30,52
0,225 < D _p < 0,425	72,46	27,54	20,98	20,42	31,06

Çizelge 7.5. Farklı sürükleyici gaz akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı : 7°C/dk

Piroliz sıcaklığı : 550°C

Parçacık boyutu : 0,850 < D_p < 1,80

Azot akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	72,58	27,42	24,33	20,15	28,10
100	72,97	27,03	24,77	19,66	28,54
200	73,36	26,64	24,71	18,90	29,75
400	74,11	25,89	23,04	20,42	30,65

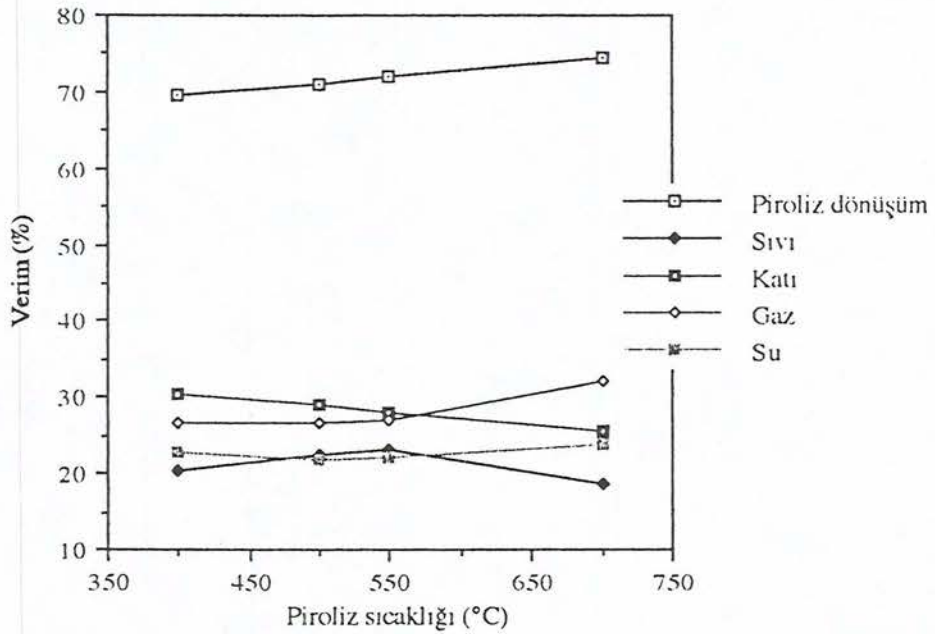
Şekil 7.1 de piroliz sıcaklığına karşı piroliz dönüşümü, katı, sıvı, gaz ürün ve oluşan su verimleri grafiğe geçirilmiştir. Piroliz sıcaklığının artması piroliz dönüşümünde bir artışa neden olmuş, 400°C de % 69,70 olan piroliz dönüşümü 550°C de % 72,07 e 700°C de ise % 74,44 e ulaşmıştır.

Piroliz sıcaklığının artmasıyla dönüşümde bir yükselme görülmesine karşın, en yüksek sıvı ürün verimi % 23,02 ile 550°C de elde edilmiştir. Katı ürün verimleri piroliz sıcaklığının artışı ile ters orantılı olarak azalmış, 400°C de % 30,30 olan katı ürün verimi 700°C de % 25,56 ya düşmüştür. Deneylerde oluşan su verimlerini oluşan su verimlerine sıcaklığın belirgin bir etkisi olmamıştır. Ancak gaz ürün verimlerinde bir artış görülmüştür. 400°C de % 26,59 olan gaz ürün verimi 550°C de % 27,09 a 700°C de ise % 32,02 e ulaşmıştır. Böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış kendini gaz ürün olarak göstermiştir.

Piroliz ürün verimlerine hammaddenin parçacık boyutunun etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda, 550°C piroliz sıcaklığı, 7°C/dk ısıtma hızı ve $D_p > 1,8$; $0,850 < D_p < 1,8$; $0,425 < D_p < 0,850$; $0,225 < D_p < 0,425$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutu kullanılmıştır.

Şekil 7.2 de parçacık boyutuna karşı piroliz dönüşümü, sıvı, gaz, katı ürün verimleri ve oluşan su verimi grafiğe geçirilmiştir.

Piroliz dönüşümlerinde parçacık boyutundaki değişmelerle kaydadeğer bir değişiklik olmamasına karşın, sıvı ürün verimi, $D_p > 1,8$ mm parçacık boyutunda % 22,47 iken $0,850 < D_p < 1,80$ mm parçacık boyutunda % 23,82 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. $D_p > 1,80$ parçacık boyutunda oluşan su verimi artarken, gaz ürün veriminde azalma gözlenmiştir.

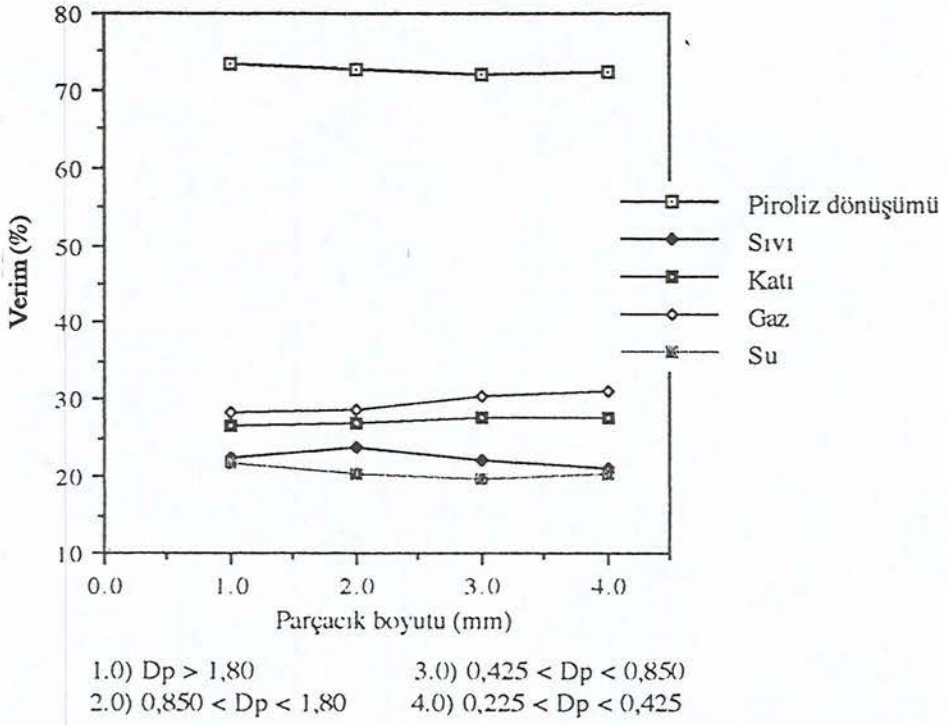


Şekil 7.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz sonuçları

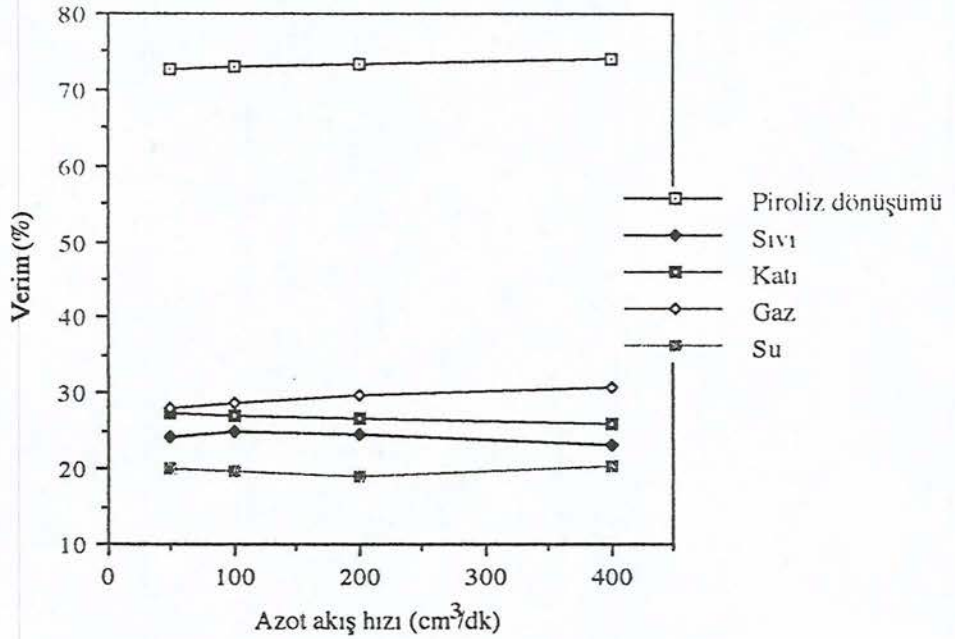
Daha sonraki çalışmalara, seçilen parçacık boyutu aralığında azot akışı altında devam edilerek, sürükleyici gaz etkisi araştırılmıştır. Şekil 7.3 de farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri gösterilmiştir. Piroliz dönüşümünde sürükleyici gaz akış hızlarında bir miktar artış görülmüştür. 50 cm³/dk azot akış hızında % 72,58 olan piroliz dönüşümü 400 cm³/dk azot akış hızında % 74,11 e ulaşmıştır. Sürükleyici gaz akış hızlarıyla sıvı ürün verimlerinde belirgin bir artış olmamasına rağmen

en yüksek sıvı ürün verimi $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ gaz akış hızında elde edilmiş olup, % 24,77 dir.

Katı ürün ve oluşan su verimleri sürükleyici gaz akış hızından etkilenmemesine karşın gaz ürün verimi gaz akış hızıyla artış göstermiştir.



Şekil 7.2. Düşük ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında, farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz sonuçları



Şekil 7.3. 0,850 < D_p < 1,80 Parçacık boyutunda farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz sonuçları

7.3. Piroliz Sıvı Ürününün Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Kullanılan bu yöntemler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

7.3.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonuçları

Pamuk sapının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri Çizelge 7.6 da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri

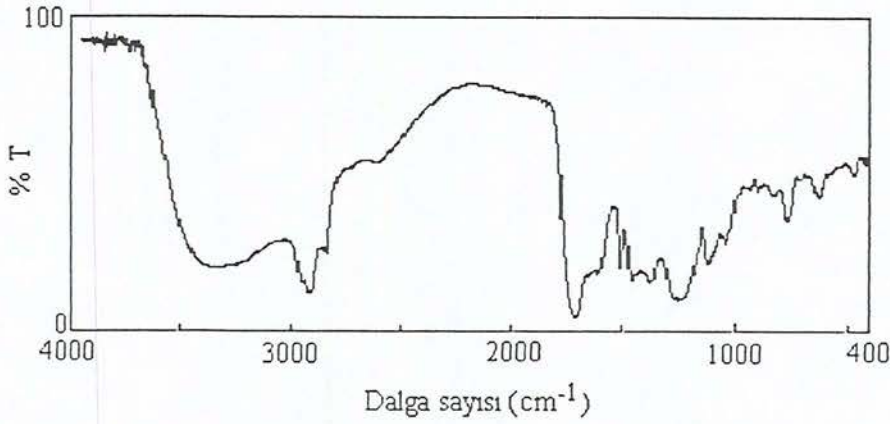
Bileşen	Normal ortam (%)	Sürükleyici gaz (%)
C	58,50	56,65
H	6,48	6,23
N	1,97	1,42
O	33,15	35,70
H/C	1,33	1,32
Molar gösterim	$\text{CH}_{1,33}\text{N}_{0,028}\text{O}_{0,43}$	$\text{CH}_{1,32}\text{N}_{0,021}\text{O}_{0,47}$

7.3.2. Piroliz sıvı ürününün Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu

Pamuk sapının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu, Şekil 7.4 de verilmiştir.

Sıvı ürünün FTIR spektrumları incelendiğinde; 3356 cm^{-1} de oldukça yayvan O-H gerilim gözlenmiş, bu bant fenolik O-H dan dolayı genişlemiştir. 2852 cm^{-1} ve 2927 cm^{-1} de, alifatik CH_3 gruplarının sırasıyla simetrik (ν_{as}) ve asimetrik (ν_{s}) C-H gerilim titreşim bantları, 2852 cm^{-1} ve 2927 cm^{-1} de alifatik CH_2 gruplarının sırasıyla simetrik (ν_{as}) ve asimetrik (ν_{s}) C-H gerilim titreşim bantları, 1714 cm^{-1} de ketonun karbonil titreşim bantı, ayrıca 1600 cm^{-1} de zayıf alken ($\text{C}=\text{C}$) gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. 1460 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının asimetrik (δ_{as}) C-H bükülme titreşim bantı, yine 1460 cm^{-1} de

alifatik CH_2 gruplarının makaslama titreşim bantı, 1377 cm^{-1} alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları (δ_s), 1113 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} de eter (C-O) gerilim titreşim bantları, 1240 cm^{-1} de O-H bükülme titreşim bantı, 1113 cm^{-1} de ketonun karbonil bükülme titreşim bantı, 1034 cm^{-1} de düzlem içi C-H bükülme titreşim bantı ve 754 cm^{-1} de düzlem dışı C-H bükülme titreşim bantı gözlenmiştir.



Şekil 7.4. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumu

7.3.3. Piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumu

Pamuk sapından elde edilen piroliz sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumu, Şekil 7.5 de verilmiştir. Spektrumdaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ise, Çizelge 7.7 de verilmiştir.

^1H -NMR spektrumundan, piroliz sıvı ürününde miktarı en fazla olan proton türü aromatik halkaya α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH (% 57) gruplarıdır. Daha sonraki en yüksek yüzdeye sahip protonlar ise % 20,65 ile aromatik halkaya β konumundaki protonlardır. Fakat bu protonlar naftenik değildir. Miktarı en az olan protonlar (% 1,52) ise aromatik halkaya γ konumunda bağlı CH_3 grupları ile ilgili olan protonlardır. Aromatik halka protonları ise % 5,39 değerinde elde edilmiştir.

Çizelge 7.7. Pamuk sapı sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

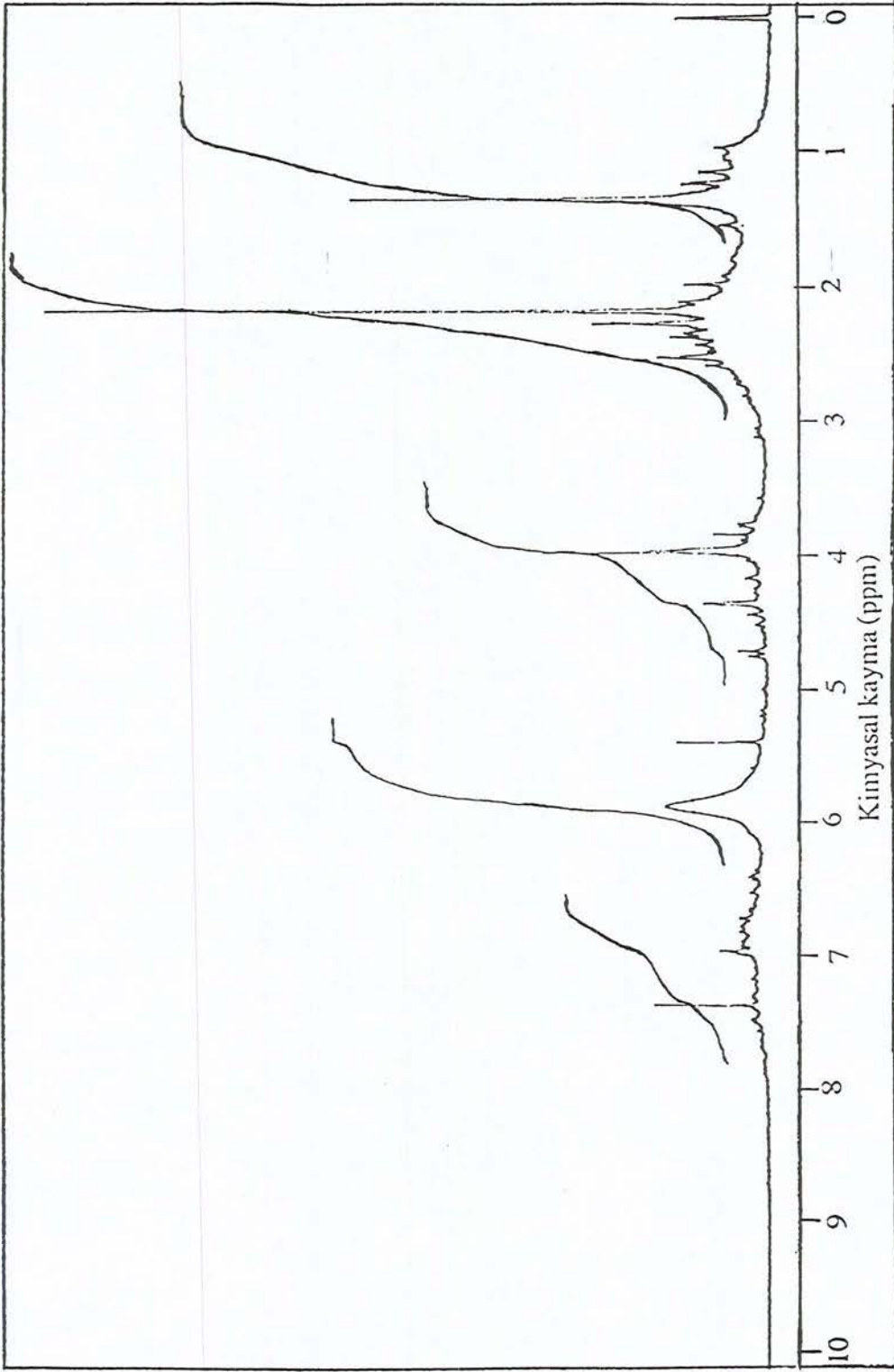
Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Sıvı ürün (%)
Aromatik	6,5-9,0	5,39
Fenolik (-OH) ya da olefinik	5,0-6,5	5,40
Halka birleştiren metilen (Ar-CH ₂ -Ar)	3,3-4,5	2,70
Aromatik halkaya α konumunda (CH ₃ , CH ₂ , CH)	2,0-3,3	57,07
Aromatik halkaya (naftenik) β konumunda CH ₂ , CH ve γ CH	1,6-2,0	7,27
Diğer aromatik halkaya β konumundaki protonlar	1,0-1,6	20,35
Aromatik halkaya γ konumunda CH ₃	0,5-1,0	1,52

7.3.4. Piroliz katı ürününün elementel analizi

Piroliz katı ürününün elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri Çizelge 7.8 de verilmiştir.

Çizelge 7.8. Pamuk sapının pirolizden elde edilen katı ürünlerin elementel analizi ve molar gösterimi

Bileşen	Normal ortam (%)	Sürükleyici gaz (%)
C	78,43	83,44
H	1,81	1,73
N	1,19	0,82
O	18,57	13,50
H/C	0,28	0,25
Molar gösterim	CH _{0,28} N _{0,01} O _{0,18}	CH _{0,25} N _{0,008} O _{0,12}



Şekil 7.5. Piroлиз sıvı ürününün ^1H -NMR spektrumu

7.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Pamuk sapından elde edilen piroliz sıvı ürününün, öncelikle pentanda çözülmesiyle elde edilen, pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ve daha sonra çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucu elde edilen alt fraksiyonlarının verimleri Çizelge 7.9 da verilmiştir.

Çizelge 7.9. Piroliz sıvı ürününe uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı ürün	% Verim					
	Pentanda çözünenler	Pentanda çözünmeyenler	Pentan	Toluen	Eter	Metanol
Normal ortam	33,91	66,09	7,89	31,58	44,74	15,79
Azot gazı ortamı	36,54	63,46	11,11	30,55	47,22	11,11

7.3.5.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmış olan pamuk sapının elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri, Çizelge 7.10; 7.11; 7.12 ve 7.13 de verilmiştir.

Çizelge 7.10. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun elementel analizi ve molar gösterimi

Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar gösterim
C	72,09	6,01	$\text{CH}_{1,74}\text{O}_{0,1816}$ $\text{H/C} = 1,74$
H	10,45	10,45	
N	0,00	0,00	
O	17,46	1,09	

Çizelge 7.11. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen toluen alt fraksiyonunun elementel analizi ve molar gösterimi

Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar gösterim
C	76,66	6,38	$\text{CH}_{1,41}\text{N}_{0,003}\text{O}_{0,14}$ $\text{H/C} = 1,41$
H	8,99	8,99	
N	0,26	0,02	
O	14,09	0,88	

Çizelge 7.12. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen eter alt fraksiyonunun elementel analizi ve molar gösterimi

Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar gösterim
C	70,44	5,87	$\text{CH}_{1,44}\text{N}_{0,13}\text{O}_{0,18}$ $\text{H/C} = 1,44$
H	8,44	8,44	
N	0,90	0,06	
O	20,22	1,26	

Çizelge 7.13. Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen metanol alt fraksiyonunun elementel analizi ve molar gösterimi

Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar gösterim
C	61,28	5,09	$\text{CH}_{1,47}\text{N}_{0,04}\text{O}_{0,35}$ $\text{H/C} = 1,47$
H	7,46	7,46	
N	2,81	0,20	
O	28,55	1,78	

Özellikle n-pentan alt fraksiyonundaki H/C oranının benzinin H/C oranına yakın değerde bulunması pamuk sapının yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak yenilenemeyen yakıtların yerine kullanılabileceğini gösterir.

7.3.5.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün, sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları alınmıştır.

n-Pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.6 a); 2920-2960 cm^{-1} arasında alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının asimetrik (ν_{as}) C-H gerilim titreşim bantları, 2852-2920 cm^{-1} arasında ise alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik (ν_{s}) C-H gerilim titreşim bantları, 1603 cm^{-1} de zayıf pik, C=C olefinik gerilim titreşim bantı, 1464 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının asimetrik (δ_{as}) C-H bükülme titreşim bantı, 1464 cm^{-1} de alifatik CH_2 gruplarının bükülme (makaslama) titreşim bantı, 1377 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının simetrik (δ_{s}) C-H bükülme titreşim bantı, 905-979 cm^{-1} de oldukça zayıf pik, olefinik düzlem dışı C-H bükülme titreşimi, 721 cm^{-1} de yine zayıf pik, rocking bantı, (karbon atom sayıları C_7 den fazla olduğunda) gözlenmiştir. n-Pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında gözlenen hidrokarbonların fonksiyonel grupları, yapıda hidrokarbonların bulunduğunu kanıtlamakla beraber, bunların varlığı, gaz kromatografisi ile de desteklenmiştir.

Pamuk sapı piroliz sıvı ürünü toluen alt fraksiyonunun (Şekil 7.6 b) spektrumunda; 3421 cm^{-1} merkezlenen bant, O-H gerilim titreşimidir. 3050 cm^{-1} dolaylarında aromatik halkaya bağlı alifatik grupların titreşim bantı, 1810 cm^{-1} , 1925 cm^{-1} ve 2062 cm^{-1} de, oldukça zayıf pikler, overton ve kombinasyon bantlarının varlığını kanıtlanmaktadır. Overton ve kombinasyon bantları sadece aromatik halka varlığında gözlenmektedir. 2920-2960 cm^{-1} de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının asimetrik (ν_{as}) C-H gerilim titreşim bantları, 2852-2924 cm^{-1} arasında ise alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik (ν_{s}) C-H gerilim titreşim bantları, 1732 cm^{-1} de ester karbonilinin gerilim titreşim bantı, 1610 cm^{-1} de zayıf pik, C=C olefinik gerilim titreşim bantı, 1464 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} ve 1599 cm^{-1} de, aromatik C=C halka gerilim titreşimleri, 1377 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının simetrik (δ_{s}) C-H bükülme titreşim bantları, 1271 cm^{-1} de eter (C-O) gerilim titreşim bantı ve 1240 cm^{-1} dolayında O-H bükülme titreşim bantları gözlenmektedir. 1125-1140 cm^{-1} arasında, karbonil gruplarının bükülme titreşim bantları, 1036 cm^{-1} de düzlem içi C-H bükülme titreşim bantı, 700-900 cm^{-1} de aromatik halkaya bağlı birçok süstitüentin bağlı olduğunu kanıtlayan pikler, 756 cm^{-1} de aromatik halkaya komşu dört tane C-H bağı olduğunu gösteren pik, 730 cm^{-1} de düzlem dışı C-H bükülme titreşim bantı, 700 cm^{-1} de düzlem dışı =C-H bükülme titreşim bantı elde edilmiştir.

Eter alt fraksiyonunun FTIR spektrumunda (Şekil 7.6 c); 3384 cm^{-1} de merkezlenen yayvan pik, O-H gerilim titreşimi olup, pikin yayvanlaşmasının nedeni

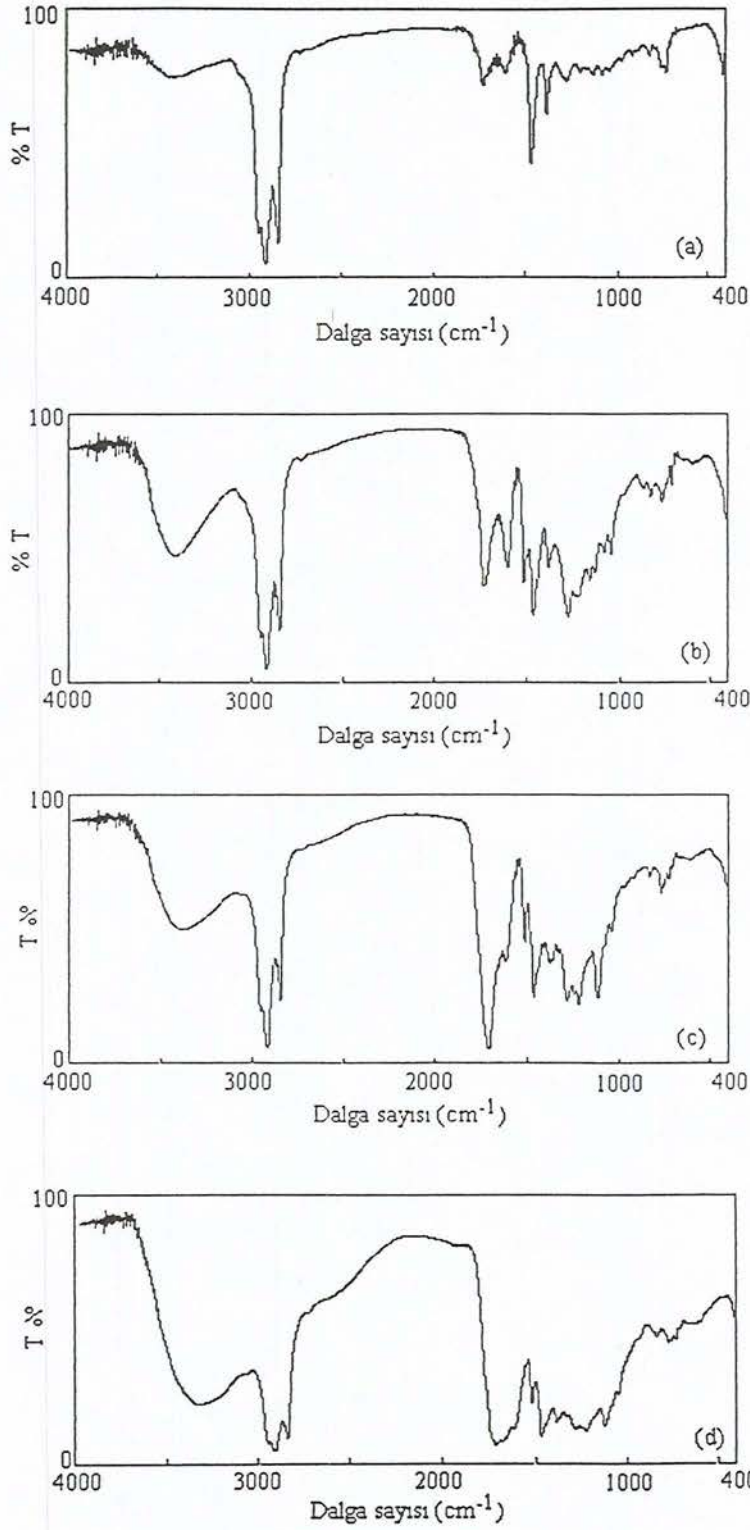
fenolik grupların molekül içi hidrojen bağı oluşturmaktadır. 2850 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} de, alifatik CH_3 gruplarının simetrik (ν_s) ve asimetrik (ν_{as}) C-H gerilim titreşim bantları, 2924 cm^{-1} de alifatik CH_2 gruplarının asimetrik (ν_{as}) C-H gerilim titreşim bantı, 1709 cm^{-1} de kuvvetli pik, keton ya da ester (α , β -doymamış aril formatlar) karbonilinin gerilim titreşim bantı, 1462 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} de aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1462 cm^{-1} de alifatik CH_2 gruplarının bükülme (makaslama) titreşim bantı, 1377 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının simetrik (δ_s) C-H bükülme titreşim bantı, $1263\text{--}1281\text{ cm}^{-1}$ arasında, yayvan, düzensiz pikler, eter (C-O) gerilim titreşim bantları, 1115 cm^{-1} de keton ya da ester karbonili bükülme titreşim bantı, 1050 cm^{-1} dolaylarında, düzlem içi C-H bükülme titreşim bantı, 764 cm^{-1} de aromatik halkaya komşu dört tane C-H bağı olduğunu gösteren pik, $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ de aromatik halkada birçok süstituent ile ilgili titreşim bantları gözlenmiştir.

Metanol alt fraksiyonun FTIR spektrumunda (Şekil 7.6 d) ise; 3330 cm^{-1} de gözlenen yayvan pik, O-H gerilim titreşimi ile ilgilidir. 2924 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının asimetrik (ν_{as}) C-H gerilim titreşim bantları, $2850\text{--}2924\text{ cm}^{-1}$ de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik (ν_s) C-H gerilim titreşim bantları, $1670\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ arasında oldukça yayvan aromatik keton ya da kinonların karbonil bantları, 1462 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} de aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1380 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının simetrik (δ_s) C-H bükülme titreşim bantı, 1215 cm^{-1} de eter (C-O) karbonil gerilim titreşim bantı, 1117 cm^{-1} de keton ya da amid karbonili bükülme titreşimi, 766 cm^{-1} de aromatik halkaya komşu dört tane C-H bağı olduğunu gösteren pik, $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik halkada birçok süstituent ile ilgili bantlar gözlenmiştir.

7.3.5.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

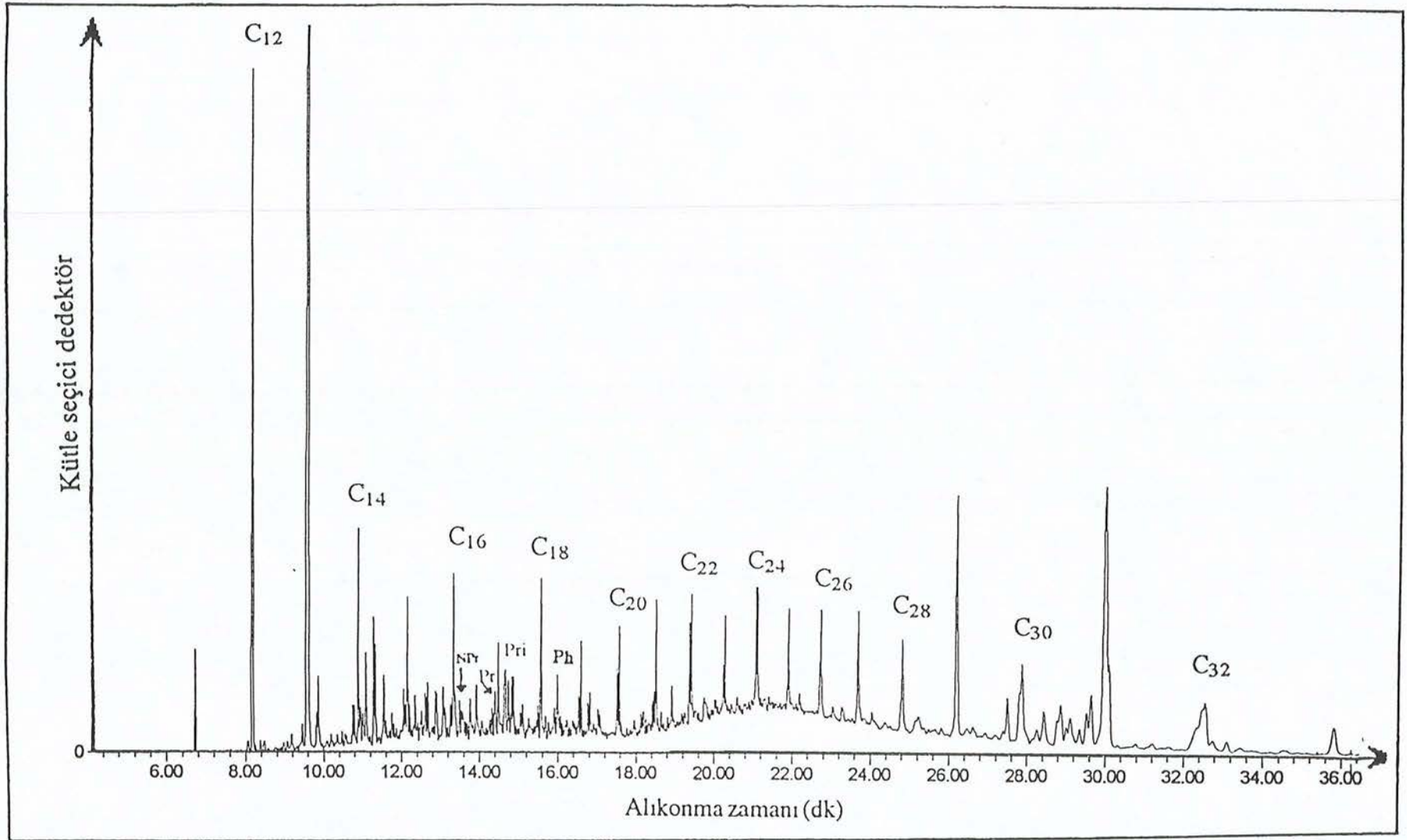
Pamuk sapı piroliz sıvı ürününün, sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Şekil 7.7 de verilmiştir.

Kromatogram incelendiğinde; pamuk sapı piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunda üç tip hidrokarbona rastlanmıştır. Bunlar; n-alkanlar, n-alkenler ve dallanmış hidrokarbonlardır. Üç tip hidrokarbon gözlenmekle birlikte, yapıda n-alkanlar yani doymuş hidrokarbonlar en fazladır.



Şekil 7.6. Pamuk sapı piroliz sıvı ürünü alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları.

(a) n-Pentan, (b) Toluene, (c) Eter, (d) Metanol



Şekil 7.7. Pamuk sapı piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

8. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Dünya üretiminde önemli bir paya sahip olduğumuz pamuk bitkisinin tarlada kalan atıkları, ülkemiz açısından önemli bir doğal zenginliktir. Bu zenginlik ya tarlada bırakılmakta ya da doğrudan yakılarak değerlendirilmeye çalışılmaktadır.

Bu nedenle yapılan çalışmada ülkemizde oldukça büyük bir potansiyele sahip olan pamuk bitkisi tarla atıklarının statik retortda, değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiş ve alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmalar iki aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada, deneyler normal piroliz ortamında yapılmıştır.

Bu grup çalışmada, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla, 1,2 mm ortalama parçacık boyutundaki örnekler 7 °C/dk ısıtma hızında; 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda piroliz uygulanmıştır. Deneyler sonucunda piroliz dönüşümü 400°C de % 69,70; 500-550°C de % 70,83-72,07 e; 700°C de % 74,44 olarak bulunmuştur. Bu durumda 550°C de piroliz tepkimelerinin büyük ölçüde tamamlandığı söylenebilir. 400°C de % 20,28 olan sıvı ürün verimi 550°C de % 23,02 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu değer 700°C piroliz sıcaklığında % 18,59 olarak bulunmuş, bu sıcaklıktaki yüksek piroliz dönüşümü kendini beklenildiği gibi gaz ürün olarak göstermiştir. Buraya kadar yapılan çalışma sonucunda, en uygun piroliz sıcaklığının 550°C olduğu kanısına varılmıştır.

Daha sonra piroliz sıcaklığı 550°C alınarak $1,8 < D_p$; $0,850 < D_p < 1,8$; $0,425 < D_p < 0,850$; $0,225 < D_p < 0,425$ mm parçacık boyutundaki örnekler piroliz işlemi uygulanmıştır.

$0,225 < D_p < 0,425$ Parçacık boyutunda % 72,46 olan piroliz dönüşümü parçacık boyutu $1,8 < D_p$ mm e yükseltilmesi ile % 73,37 e artmıştır. Parçacık boyutunun büyümesi ile piroliz dönüşümünde az da olsa bir artış görülmüştür. Ancak bu beklenen bir durum değildir. Parçacık boyutu ayırımının daha yüksek bir dönüşüm için yapıldığı gözönünü alınırsa, beklenen gelişme olmamıştır. Bunun da, pamuk saplarının homojen olmamasından kaynakladığı söylenebilir. En yüksek sıvı ürün verimine % 23,82 değeri ile $0,850 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda, 550°C de

ulaşılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında; 7 °C/dk ısıtma hızında, $0,850 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda, 550°C sıcaklıkta ve 50, 100, 200, 400 cm³/dk azot akış hızlarında piroliz işlemi gerçekleştirilmiş, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır.

0,850 < D_p < 1,8 mm Parçacık boyutunda, 50, 100, 200, 400 cm³/dk azot akış hızlarındaki deneylerde azot akış hızı arttıkça piroliz dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 24,77 ile 100 cm³/dk azot akış hızında elde edilmiş olup, normal ortamda % 23,02 olan sıvı ürün verimine göre % 7,60 lık artış olmuştur. Bu akış hızında piroliz dönüşümü % 72,97 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün verimi, piroliz dönüşümüne paralel olarak artış göstermiş, oluşan su veriminde ise kaydadeğer bir değişiklik olmamıştır. 200 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında da hemen hemen aynı değer elde edilirken, 400 cm³/dk da sıvı ürün verimi % 23,04 e azalmıştır. Bu da, piroliz sırasında oluşan uçucu bileşenlerin, sürükleyici gazla birlikte yoğunlaşmadan hızlı bir şekilde sistemi terk etmesinden kaynaklanmaktadır.

Pamuk saplarının pirolizinde 100 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızı, sıvı ürün veriminde bir artışa neden olmuş, en uygun piroliz koşullarının; 7°C/dk ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında ve $0,850 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutu aralığında olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiş, sıvı ürünün FTIR ve ¹H-NMR spektrumu alınarak, elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sıvı ürün sütun kromatografisinde fraksiyonlandırılarak, alifatik, aromatik, ester ve polar kısımlara ayrılmış, fraksiyonların FTIR spektrumları alınarak elementel analizleri yapılmış; alifatik fraksiyonun gaz kromatogramı alınmıştır.

Piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumunda, -OH gerilim titreşim bantları 3356 cm⁻¹ de, alifatik CH₂ ve CH₃ gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri 2852-2927 cm⁻¹ arasında, bu titreşimlerle ilgili bükülme titreşim bantları ise 1377-1460 cm⁻¹ arasında gözlenmiştir. Ketonun karbonil titreşim bandı 1714 cm⁻¹ de, zayıf alken gerilim titreşim bandı 1600 cm⁻¹ de, eter gerilim titreşim bandı ise 1240 cm⁻¹ de gözlenmiştir. 754 cm⁻¹ de gözlenen bant (rocking) ise, sıvı ürünün yediden fazla düz zincir

hidrokarbon içerdiğini kanıtlar.

Piroliz sıvı ürününün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2,0-3,3 ppm arasında gözlenen pik (% 57,07) en yüksek değerdedir. Bu pikin yüksek değerde olması aromatik halkaya α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH gruplarını göstermektedir. Daha sonra en yüksek değere sahip protonlar 1,0-1,6 ppm arasında gözlenmiş olup (% 20,35) bunlar aromatik halkaya bağlı alkil gruplarının bulunduğunu kanıtlamaktadır. Aromatik halkaya bağlı naftanik protonlar 1,6-2,0 ppm gözlenmiştir. Aromatik halka protonları ise 6,5-9,0 ppm arasında olup % 5,39 değerindedir. Aromatik halkaya γ konumundaki CH_3 grupları ile ilgili protonlar ise 0,5-1,0 ppm de gözlenmiş olup miktarı en az olan protonlardır (% 1,52).

Sıvı ürünün fraksiyonlandırılmasıyla elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumunda $2852\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşim bandları, bunlarla ilgili bükülme titreşim bantları ise $1377\text{-}1464\text{ cm}^{-1}$ de, 1603 cm^{-1} de ise zayıf alken çift bağ gerilim titreşim bandı gözlenmektedir. n-Pentan alt fraksiyonunda 721 cm^{-1} gözlenen band rocking bandı olup, yapıda yediden fazla düz zincir hidrokarbon bulunduğu görülmektedir. Bu sonuç gaz kromatogramı ile de desteklenmektedir.

Toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumunda; 3421 cm^{-1} de -OH gerilim titreşim bandı gözlenmiştir. 3050 cm^{-1} gözlenen bant ise aromatik halkaya bağlı alifatik grupların varlığını göstermektedir. $1850\text{-}1925\text{-}2062\text{ cm}^{-1}$ deki overton ve kombinasyon bantları ise sadece aromatik halka varlığında görülmektedir. 1732 cm^{-1} de gözlenen bant ise ester karbonil bandıdır. $1464\text{-}1599\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar ise aromatik halka gerilim titreşim göstermektedir. $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik halkada bir çok süstitüentin bulunduğunu kanıtlamaktadır. 756 cm^{-1} deki bant ise, yapıda aromatik halkaya komşu dört tane C-H bağı olduğunu gösterir.

Eter alt fraksiyonlarının FTIR spektrumunda, 3384 cm^{-1} de -OH gerilim titreşimi görülmüştür. Bu pik molekül içi hidrojen bağlanması nedeni ile yayvanlaşmıştır. $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşim bantları 1709 cm^{-1} de görülen pik keton ya da ester karbonilinin gerilim titreşimi, $1263\text{-}1281\text{ cm}^{-1}$ arasındaki yayvan düzensiz pikler eter gerilim titreşim bantıdır. 764 cm^{-1} deki bant aromatik halkaya komşu 4 tane C-H bağı olduğunu gösterir.

Metanol alt fraksiyonunun FTIR spektrumunda, 3350 cm^{-1} de yine -OH gerilim

titreşim bandı gözlenmiştir. 2850-2960 cm^{-1} arasında alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşim bantlarını, 1462-1610 cm^{-1} de aromatik halkanın gerilim titreşim bandını, 700-900 cm^{-1} de gözlenen bant ise, aromatik halkada bir çok sübstitüentin bulunduğunu gösterir.

Sıvı ürünün fraksiyonlanması sonucu elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmış ve hidrokarbon dağılımının C_{12} - C_{32} arasında olduğu gözlenmiştir. Doymuş hidrokarbonların yoğun olduğu bölge C_{12} - C_{29} arası olarak belirlenmiş, alkenlerinde gözlendiği bu fraksiyonda n-alkanların daha fazla olduğu saptanmıştır. n-Pentan alt fraksiyonunda; norpristan (NPr), pristan (Pr), pristen (Pri) ve Phytan (Ph) gibi bazı izoprenoid (dallanmış) hidrokarbonlarda gözlenmiştir.

Hammadde, elementel analizinden görüleceği gibi % 44,71 oranında yüksek oksijen içeriğine sahip olup, sıvı ürünlerde de bu etki kendini göstermiştir. Sıvı ürünlerin % 33-36 gibi yüksek oksijen içeriğine sahip olması büyük ölçüde oksijenli bileşikleri içermesinden kaynaklanmaktadır. Bu da sıvı ürünlerin ayrıca iyi bir petrokimyasal endüstri girdisi olabileceğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sıvı ürünlerin incelenmesiyle esas amacımız olan; bunların yapay yakıt olarak kullanılabilirlikleri konusunda bilgi elde edilmiştir. Genelde sobalarda doğrudan yakıt olarak kullanılan pamuk saplarının oldukça basit ve kolay bir yöntem olan pirolizle günümüzde büyük önem taşıyan enerji sorununa alternatif oluşturması düşünülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarımızda endüstriyel değeri olmayan diğer bitki ve atıkları da kapsayacak şekilde farklı piroliz reaktörlerinde ve farklı piroliz koşullarında araştırmalarımıza devam etmeyi planlamaktayız.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Achladas, G.E., 1991, Analysis of biomass pyrolysis liquids-separation and characterization of phenols, *J. Chromatogr.*, 1991, 542, 263-275.
- Agblevor, F.A. and Beşler, S., 1996, Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1. Effect on the quality of fast pyrolysis oils, *Energy & Fuels*, 10, 293-298.
- Agblevor, F.A., Beşler, S. and Wiselogle, A.E., 1995, Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks, *Energy & Fuels*, 9, 635-640.
- Akyüz, A. A., Tolun, S., 1997, Rüzgar enerjisinin dönüştürme sistemleri ve gelişmeler, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3) Ankara 85-101
- Alibaş, K. ve Kudal, F., 1990, Değişik fermantasyon şekillerindeki biyogaz üretimi, fermantasyon sıcaklığının biyogaz üretimine etkisi ve biyogaz fermantörlerinin enerji kayıplarının belirlenmesi, *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 13, 37-41.
- Altaş, M., Fikret, H. ve Çelebi E., 1994, Türkiye enerji sektörünün gelişimi ve arz talep projeksiyonları (1970-2010), Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, 213 s.
- Anderson, L.L., 1977, A wealth of waste: A shortage of energy, *Fuels from waste*, L.L. Anderson and D.A. Tillman (Eds.), Academic Press, Inc., New York, 1-16.
- Anon, 1982, Bitkisel yağ sanayi T.C başbakanlık D.P.T. 5.beşyıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyon raporları, D.P.T., Ankara
- Anon, 1990, Pamuklu, D.P.T. 6.beşyıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyon raporları, D.P.T., Ankara
- ASTM, 1983, 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- ASTM, 1983, 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.
- ASTM, 1983, Standard test method for volatile matter in the 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.
- Atagündüz, G., 1994, Yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanılabilmesi için yerel ve merkezi politikalar, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği (4), İzmir, 152-166.
- Aybar, E.N., 1990, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Genel enerji planlaması çalışmalarının ilk sonuçları, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara, 220 s.
- Babayiğit, M., 1985, Türkiye için yenilenebilir enerji kaynaklarını da içeren bir enerji politikası ne olabilir?, Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu, Eskişehir, 100-110.
- Bartle, K.D., Jones, D.W. and Pakdel, H., 1978, Separation and spectroscopy of paraffinic hydrocarbons from coal, Analytical methods for coal and coal products, C.Karr (Edi.), Vol. 2, Academic Press, New York, 210-262.
- Beaumont, O. and Schwob, Y., 1984, Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 637-641.
- Bilitewski, B., Hardtle, G. and Marek, K., 1989, Usage of carbon black and activated carbon in related to input and technical aspects of the pyrolysis process, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 98-105.
- Blackadder, W.H. and Rensfelt, E., 1984, Synthesis gas from wood and peat-The Mino process, Thermochemical processing of biomass, 1st E.C. Conference, A.V. Bridgwater (Edi.), Butterworths and Co, UK, 137-149.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Bonfitto, E. and Iacoboni, S., 1990, Pyrolysis tests of ligno-cellulosic fast growth biomass and of residuals coming from agroindustrial process of distilleries for vinous materials and olive residues processing, Biomass for energy and industry 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 789-792.
- Boyle, D.T., 1986, Biomass for energy, J. Chem. Tech. Biotech., 36, 495-511.
- Bridgwater, A.V., 1984, The thermochemical processing system, Thermochemical processing of biomass, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 35-52.
- Bridgwater, A.V. and Beenackers, A.A.C.M., 1985, Research priorities in thermal conversion technology, Energy from biomass, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 247-259.
- Bridgwater, A.V. and Kuester, J.L., 1988, Effects of feedstock components on municipal solid waste pyrolysis, Research in Thermochemical Biomass Conversion, The Int. Con. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 111-126.
- Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A., 1991, A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G.Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92.
- Bridgwater, A.V., 1991, Review of thermochemical biomass conversion, Crown Company, UK, 76 p.
- Bridgwater, A.V. and Cottam, M.L., 1992, Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, Energy & Fuels, 6, 113-120.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Bridgwater, A.V., 1996, Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, *Catalysis Today*, 29, 285-295.
- Bull, S.R., 1992, The U.S. Department of Energy alternative fuels programme, 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, 1032-1038.
- Büyük Larousse Sözlük ve Ansiklopedisi, 1992, Milliyet Yayınları, İstanbul, 18.Cilt, 9129.
- Calvin, M., 1977, Energy and materials via photosynthesis, living systems as energy converters, Elsevier Applied Science, New York, Vol. 1, 299-327.
- Calvin, M., 1978, Chemistry population resources, *Pure and App. Chem.*, 50, 407-425.
- Calvin, M., 1979, Petroleum plantations for fuel and materials, *Bio. Sci.*, 29, 533-539.
- Calvin, M., 1980, Hydrocarbons from plants: Analytical methods and observations, *Die Naturwissenschaften*, 67, 11, 525-533.
- Calvin, M., 1985, Fuel oils from higher plants, *Ame. Proc. Phyto. Chem. Soc. Eur.*, 26, 147-160.
- Chartier, Ph. and Beenackers, A.A.C.M., 1995, Executive summary key issues for developing a strategy, Biomass for energy, environment, agriculture and industry, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers and G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, 200-212.
- Chartier, Ph., 1992, General synthesis of the conference, Biomass for energy, industry and environment, 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, 1406-1414.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Chung, C.H. and Hixon, N.A., 1981, C₁ to C₄ Oxygenated compounds by promoted pyrolysis of cellulose, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 109-114.
- Churin, E., Maggi, R. and Delmon, B., 1989, Characterization and composition of bio-oils obtained by pyrolysis, *Biomass for Energy and Industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse, and G. Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London and New York, Vol. 2, 2621-2626.
- Cliff, E.P., 1973, Prepared for the national commission on materials policy, *Timber: The renewable materials*, 3-6.
- Cook, J., 1988, Not in anybody's backyard, *Forbes*, 142, 82-172.
- Corella, J., Herguido, J. and Gonzalez-Saiz, J., 1989, Steam gasification of biomass in fluidized bed effect of the type of feedstock, *Pyrolysis and gasification*, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 618-623.
- Corella, J., Alday, F.J. and Herguido, J., 1990a, A model to the non-stationary states of a commercial fluidized bed air gasifier of biomass, *Biomass for energy and industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London, Vol. 2, 804-809.
- Corella, J., Aznar, M.P., Martinez, M.P. and Iglesias, J.I., 1990b, Steam gasification of biomass in fluidized bed with a secondary catalytic bed: III.-use of methanation catalysts, *Biomass for energy and industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London, Vol. 2, 749-754.
- Czernik, S., Scahill, J. and Diebold, J., 1995, The production of liquid fuel by fast pyrolysis of biomass, *J. Solar Energy Eng.-Transactions of the ASME*, 117, 2-6.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Çıtıroğlu, M., Madralı, Ş., Pütün, A.E. ve Ekinci, E., 1990, Çeşitli Türk bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (3), Ankara, 387-402.
- Çıtıroğlu, M., 1993, Pyrolysis processes and characterisation studies on three solid fuels, Ph.D. Thesis, I.T.U., 141 p.
- Deglise, X. and Magne, P., 1987, Pyrolysis and industrial charcoal, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London,
- Deniz, Y., 1987, Türkiye’de biyogaz potansiyeli ve biyogazın sağlayabileceği yararlar, Köy Hizmetleri Araştırma Enstitüsü, Yayın No: 133, Ankara, 39 s.
- Demirel, Z., 1997, Jeotermal suların arama- araştırma ve kullanımları ile ilgili mevcut yasalar , hazırlanmakta olan yasa ile ilgili kişise görüşler ve öneriler, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3), Ankara 263-271
- Demirel, Z. ve Ünalın, G., 1997, Ülkemizde açılan jeotermal amaçlı sondajların ekonomik etkileri, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3) , Ankara 287-300
- Diaz, L.F. and Golueke, C.G., 1981, Residues and wastes, Biomass conversion process for energy and fuels, S.S. Sofer and O.R. Zaborsky (Eds.), Plenum Press, New York, 3-24.
- Diebold, J.P. and Scahill, J.W., 1988, Zeolite catalysts for producing hydrocarbon fuels from biomass, Thermochemical conversion program annual meeting:proceedings, Golden, CO, USA, 21-32.
- Ege, Ö., 1996, Sentetik sıvı yakıt üretimi için *Euphorbia rigida* pirolizi ve ürünlerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s. (yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Eisa, M.H., Barghouti, S., Gillham, F and Alsaffaty, M. T., 1994, World bank technical paper 201., p112
- Ekinci, E. ve Okutan, H., 1991, Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu, Kömür, O.Kural (Ed.), İstanbul, 632-652.
- Ekinci, E., Pütün, A.E., Çıtıroğlu, M., Lafferty, C.J and Snape, C.E, 1991, Effect of steam and hyrdojen pressure on fixed-bed pyrolysis lignites and oil shales, ICCS 520-523
- Ekinci, E., Çıtıroğlu, M, Pütün, E., Love, G. D., Lafferty, C.J and Snape, C.E, 1992, Effect of lignite addition and steam on the pyrolysis of turkish oil shales, Fuel 71, 1511-1515
- Elliott, D.C., 1987, Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils, Pyrolysis oils from biomass producing, analyzing and upgrading, J. Soltes and T.A. Milne (Eds.), ACS Series 376, 55-65.
- Enerji raporu, 1997, Dünya enerji konseyi Türk milli komitesi Ankara 70 s
- Essig, M., Iovary, T., Bichords, G.N. and Schencle, E., 1988, Influences of neutral salts on thermochemical conversion of cellulose and of sucrose, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 143 p.
- Erdik, E., 1993, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Ankara 470.
- Font, R., Marcilla, A., Verdu, E. and Devesa, J., 1990, Catalytic pyrolysis of almond shells: Influence of temperature and CoCl_2 to almond shell ratio, The Can. J. Chem. Eng., 68, 312-318.
- Fraga, A.R., Gaines, A.F. and Kandiyoti, R., 1991, Characterization of biomass pyrolysis tars produced in the relative absence of extraparticle secondary reactions, Fuel, 70, 803-809.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Garcia, P., Bilbao, R., Rodrigo, R. and Logrono, A.C., 1990, A study of the gasification of agricultural and forest residues in a downdraft moving bed gasifier, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 775-779.
- Gerçel, F., Çitiroğlu, M., Snape, C.E., Pütün, E. and Ekinci, E., 1993, Beneficial effects of hydrogen pressure in the pyrolysis of biomass: A study of *Euphorbia rigida*, Fuel Processing Tech., 36, 299-305.
- Grimm, H.P. and Helm, P., 1992, Consideration on environmental impacts of collection and conversion of forest biomass and energy use of resulting liquid fuels, Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London and New York, 1103-1109
- Goldstein, I.S., 1981, Composition of biomass, Organic chemicals from biomass, I.S. Goldstein (Ed.), CRC Press, Inc., Florida, 9-19.
- Graham, R.G., Bergougnou, M.A. and Mok, L.K., 1984, UltrapYROLYSIS of cellulose and wood components, 5th Canadian bioenergy R&D seminar, S. Hasnain (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 386-390.
- Graham, R.G., Freel, B.A., Bergougnou, M.A., Overend, R.P. and Mok, L.K., 1985, Fast pyrolysis of cellulose, Energy from biomass, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 860-864.
- Grohmann, K., Wyman C.E. and Himmel, M.E., 1992, Potential for fuels from biomass and wastes, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 354-392

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Gupta, P.L., Dogra, P.V., Kuchhal, R.K. and Kumar, P., 1986, Estimation of average structural parameters of petroleum crudes and coal-derived liquids by ^{13}C - and ^1H -NMR, *Fuel*, 65, 515-519.
- Gül, M., Çelik, S. ve Demirbaş, A., 1985, Tahıl saplarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, *Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu*, Eskişehir, 349-355.
- Gürü, M. ve Alıcılar, A., 1994, Doğal gaz ve çevre, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği (3), İzmir, 39-46.
- Hall, D.O., 1991, Biomass energy, *Energy Policy*, Vol. 19, 711-737.
- Hall, D.O., Barnard, G.W. and Mass, P.A., 1982, Biomass for energy in developing countries, Pergamon Press, Oxford.
- Hall, D.O. and Groot, P.J.D., 1987, Introduction: The biomass framework, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 3-24.
- Helt, J.E and Agrowal, R.K., 1988, Liquids from municipal solidwaste, Pyrolysis oils from biomass, J. Soltes and T.A. Milne (Eds.), ACS Symposium Series 376, Washington D.C., 79-92
- Heuvel, E.J.M.T.V.D., 1995, Conversion routes for energy crops: Integrating agricultural and environmental oppurtunities in Europe, Biomass for energy, environment, agriculture and industry, 8th E.C. Conference, A.A.C.M. Beenackers and G.Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1612-1617.
- Horne, P.A. and Williams, P.T., 1996a, Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass, *Fuel*, 75, 1051-1059.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Horne, P.A. and Williams, P.T., 1996b, Reaction of oxygenated biomass pyrolysis model compounds over a ZSM-5 catalyst, *Renewable Energy*, 7, 131-144.
- Houghton, R.A., 1990, The relationship of standing and residual biomass to global warming, *Energy from biomass and wastes XIII*, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 197-227.
- Hyver, K.J., 1989, High resolution gas chromatography, Hewlett-Packard Co, USA, 299 p.
- İkizler, A.A., 1988, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, *Spektroskopi 88 Yaz Okulu*, S. Özden (Edi.), K.T.Ü., Trabzon, 3. Bölüm
- İstanbul Ticaret Odası, İhracata yönelik gıda sanayi ve rekabet gücünün artırılması, 1996, Yayın No: , 56, 1-44.
- Jenkins, B.M., Horafeld, B.C., Dobie, J.B. and Miller, G., 1981, Agricultural residues renewable energy for utility power companies, *Transactions of the Asae*, 24, 197-207.
- Karayığit, A.İ. ve Okandan, E., 1990, Konvansiyonel ve yeni enerji kaynakları ile enerji tasarrufu, *Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları*, Ankara, 118 s
- Klass, D.L., 1978 , *Energy from biomass and wastes* , Institute of gas technology, Washington dD.C., 29-38 p, 1-46.
- Klass, D.L., 1980, Fuels from waste, *Encyclopedia of Chemical Technology*, K.Othmer (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 11, 334-392.
- Klass, D.L., 1983, Energy and synthetic fuels from biomass and wastes, *Handbook of energy technology and economy*, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 17, 712-785.
- Klass, D.L., 1990a, The U.S. biofuels industry, *Chemtech*, 20, 720-731.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Klass, D.L., 1990b, The U.S. biofuels industry, Energy from biomass and wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 1-46.
- Koçak, A., 1994, Türkiye'deki jeotermal enerji potansiyeli ve kullanımı, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 69-82.
- Kuleli, Ö., 1990, Enerji teknolojileri, araştırma/geliştirme çalışmaları, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118 s.
- Kulsum, A., 1994, Renewable energy technologies, world bank technical paper 240., p 87
- Lemieux, R., Roy, C., Caumia, B.D. and Blanchette, D., 1987, Preliminary engineering data for scale up of a biomass vacuum pyrolysis reactor, Production, analysis and upgrading of oil from biomass, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., 32, 12-20.
- Levie, B., Diebold, J.P. and West, R., 1988, Pyrolysis and combustion of refuse derived fuel, Thermochemical conversion program annual meeting:proceedings, Golden, CO, USA, 21-32.
- Leweilen, P.C., Peters, W.A. and Howard, J.B., 1976, 16th Int. Symposium on Combustion, Pitts., The Combustion Institute, 1471 p.
- Lewis, C.W., 1983, Biological fuels, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 59 p.
- Lucchesi, A., Giuseppe, M., Casimo, R. and Giusto, S., 1988, A pilot-plant for the study of the production of hydrogen rich synthesis gas by gasification of biomass, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 642-654.
- Maggi, R. and Delmon, B., 1994, Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass, Fuel, 73, 671-677.
- Magne, P., Donnat, A. and Deglise, X., 1985, Kinetics of wood tar pyrolysis, Energy from biomass, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 822-826.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Mariatis, K. and Buekens, A., 1988, Fast pyrolysis of biomass, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 179-191.
- Maschio, G., Koufopoulos, C. and Lucchesi, A., 1992, Pyrolysis a promising route for biomass utilization, Bioresource Technology, 42, 219-231.
- Matthew, R.J., 1989, Biomass for energy, Biomass Handbook, O. Kinati, C.W. Hall, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki and S. Sudo (Eds.), Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 97-107.
- McGhee, B., Norton, F., Snape, C.E. and Hall, P. J, 1995 The co pyrolysis of poly.(vinylchloride) with cellulose derived materials as a model for municipal waste derived chars, Fuel, 74, 29-31
- Meier, D., Ante, R. and Faix, O., 1992, Thermochemical conversion of industrial lignins into valuable phenols, Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London and New York, 1255-1261.
- and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176.
- Minkova, V., Razvigorova, M., Goronova, M., Ljutzkanov, L and Angelova, G., 1991, Effect of water vapour on pyrolysis of solid fuels, Fuel, 70, 713-719
- Montane, D., Castells, F. and Farriol, X., 1990, Forestry wastes upgrading by charcoal production, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 690-694.
- Mudge, L.K., Gerber, M.A. and Wilcox, W.A., 1988, Improved gasification by catalytic destruction of tars in biomass-derived gases, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings, Golden, CO, USA, 87-101.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Nemethy, E.K., Otvos, J.W. and Calvin, M., 1981, Hydrocarbons from *Euphorbia lathyris*, Pure and App. Chem., 53, 1101-1108.
- Onay, Ö., 1996, Fındık kabuklarının yenilenebilir enerji kaynağı olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 133 s. (yayımlanmamış).
- Othmer, K., 1980, Encyclopedia of chemical technology, John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 11, 995 p.
- Othmer, K., 1983, Encyclopedia of chemical technology, John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 21, 442-455.
- Özcan, A., 1997, Üç farklı biyokütlenin pirolizi ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 182 s. (yayımlanmamış).
- Özden, T., 1988, Infrared spektroskopisi, Spektroskopi 88 Yaz Okulu, S. Özden (Edi.), K.T.Ü., Trabzon, 8. Bölüm.
- Pala, C., 1984, T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı , Enerji Politikaları , 4. Kaynaklar, 298s.
- Pasin, S. ve Altınbilek, D., 1997, Türkiye hidroelektrik potansiyeli ve gelişme durumu, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3) Ankara, S1-26
- Parodi, E. and Zanella, E., 1990, Fast pyrolysis of almond shells and grape husks in an entrained flow reactor, Energy from biomass and wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 879-896.
- Pimental, D., 1983, Review article biomass energy, Solar Energy, 30, 1-131.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Prasad, M.N.V., 1995, 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. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, 530-534.
- Probstein, R.F. and Hicks, R.E., 1982, Synthetic fuels, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 490 p.
- Pütün, E., Beşler, S. ve Bingöl, N., 1988, İki *Euphorbia* türünden biyolojik ham petrol elde edilmesine çözücü etkisinin araştırılması, Anadolu Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Dergisi, Eskişehir, C. IV, 73-91.
- Pütün, E., Beşler, S., Pütün, A.E. and Ekinci, E., 1989, Hydrocarbon production in arid lands, Chimica Acta Turcica, 17, 307-316.
- Pütün, E., Koçkar, M., Gerçel, F., Brown, S., Andresen, J., McRae, C. and Snape, C.E., 1994a, Assessment of the effects of hydrogen pressure on biomass pyrolysis-A study of *Euphorbia rigida*, sunflower oil, industrial-waste and pure cellulose, World Renewable Energy Congress, 5, 816-818.
- Pütün, E., Koçkar, O.M., Gerçel, F., Ekinci, E., Andresen, J., Maroto-Valer, M.M. and Snape, C.E., 1994b, Effects of mass transfer and hydrogen pressure on the fixed-bed pyrolysis of sunflower bagasse, ACS Fuel Chemistry, Preprints August, Washington meeting.
- Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M., Yorgun, S., Gerçel, H.F., Andresen, J., Snape, C.E. and Pütün, E., 1996a, Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse: Product yields and compositions, Fuel Processing Technology, 46, 49-62.
- Pütün, A.E., Gerçel, H.F., Koçkar, Ö.M., Ege, Ö., Snape, C.E. and Pütün, E., 1996b, Oil production from an arid-land plant: Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of *Euphorbia rigida*, Fuel, 75, 1307-1312.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Ranney, J.W. and Cushman, J.H., 1991, Energy from biomass, The energy sourcebook, R. Howes and A. Fainberg (Eds.), American Institute of Physics, New York, 299-311.
- Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilar, K.C., 1995, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, 74, 1812-1822.
- Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilar, K.C., 1996 Pyrolysis characteristic of biomass and biomass components, *Fuel*, 75, 987-997
- Razvigorova, M., Goronova, M., Minkova, V. and Rusyanova, n., 1995, Comparative analysis of extractables and steam pyrolysis product from high volatile bituminous coal, *Fuel*, 74, 1333-1341
- Renaud, M., Grandmaison, J.L., Roy, C.H. and Kaliaguine, S., 1987, Conversion of vacuum pyrolytic oils from *populus deltoides* over HZSM-5, Production, analysis and upgrading of oil from biomass, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., 32, 276-286.
- Rodriguez, R., Magne, P. and Deglise, X., 1987, Sugarcane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 12, 301-318.
- Roy, C., Lemieux, R., Kaliaguine, S., Pakdel, H., Caumia, B.D. and Blanchette, D., 1989, Advanced vacuum pyrolysis project: state of the art and perspectives, Pyrolysis as a basic technology for large agro-energy project, E. Mattucci, G. Grassi and W. Palz (Eds.), Published by commission of the E.C., Luxembourg, 101-114.
- Roy, C. and Unsworth, J., 1989, Pilot plant demonstration of used tires vacuum pyrolysis, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 180-189.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Roy, C., Caumia, B.D. and Plante, P., 1990, Performance study of 30 kg/h vacuum pyrolysis process development unit, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 595-599.
- Schiefelbein, G.F., 1988, Proceedings of the 1988 biomass thermochemical conversion contractors' review meeting, Thermochemical conversion program annual meeting: Proceedings, Golden, CO, USA, 1-4.
- Scott, D.S., Piskorz, J. and Radlein, D., 1985, Liquid product the continuous flash pyrolysis of biomass, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 581-588.
- Scott, D.S., Radlein, D.A.G., Piskorz, J. and Mason, S.L., 1990, The thermocatalytic pyrolysis of biomass, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 600-604.
- Scott, D.S., Piskorz, J. and Radlein, D.A.G., 1992, Pyrolysis of agricultural and forest wastes, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 422-436.
- Sharma, R.K. and Bakhshi, N.N., 1993, Conversion of nonphenolic fraction of biomass-derived pyrolysis oil to hydrocarbon fuels over HZSM-5 using a dual reactor systems, Bioresource Technology, 45, 195-203.
- Sharma, D. K., Sulimma, A. and Van heek, K.H., 1986, Hyropyrolysis of coal in the presence of steam, Fuel, 65, 1571-1574
- Sharypov, V. I., Kuznetsov, B. N., Beregoutsova, N. g., Baryshnikov, V. S. and Sidel'nikov, V.N., 1996 Steam cracking of coal-derived liquids and some aromatic compaund in the presence of heamatite, Fuel, 75, 791-794

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C., 1974, Spectrometric identification of organic compounds, 3th Edi., John Wiley and Sons Inc., New York, 340 p.
- Siren, G., Sennerby-Forsse, L. and Ledin, S., 1987, Energy plantations-short rotation forestry in Sweden, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 119-135.
- Soltes, J., 1987, Of biomass pyrolysis and liquids therefrom Pyrolysis oils from biomass, J. Soltes and T.A. Milne (Eds.), ACS Symposium Series 376, Washington D.C., 1-7.
- Söhmen, H.M., 1997, Toplam güneş radyasyonun tahmin edilmesinde yeni bir model,Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3) Ankara,149-155
- Stout, B.A., 1983, In biomass energy profiles, FAO agricultural services, Bulletin, 54 p.
- Strehler, A. and Stütze, W., 1987, Biomass residues, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, 75-102.
- Strub, A., 1984, The Commission of the European Communities R&D programme, Energy from biomass, Thermochemical processing of biomass, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 1-10.
- Sunol, Z.S.G. and Sunol, A.K., 1994, Pyrolysis of coal, Coal, resources, properties, utilization, O.Kural (Ed.), İstanbul, 337-351.
- Taşdemiroğlu, E., 1986, Biomass energy potential in Turkey, Proc. of the 1986 Int. Cong. on Renew. Ener. Sour., Spain, 148-165.
- Tırıs, Ç., 1994, Tarımsal ürünlerin kurutulması için geliştirilmiş küçük ölçekli bir güneşli kurutma sistemi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği (1), İzmir, 261-273.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Tırıs, Ç. ve Varol, H.S., 1994, Güneş enerjisi kollektörlerinin dizayn parametrelerinin bilgisayar yardımıyla belirlenmesi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 304-318.
- Tilmann, D.A., 1977, Energy from wastes, Fuels from wastes, L.L. Anderson and D.A. Tillman (Eds), Academic Press, Inc., New York, 17-39
- Tokinan, N., Hamzaoglu, A., Yurteri, C., 1997, Rüzgar enerjisinden elektrik üretiminin Türkiye'de uygulanabilirliği üzerine bir çalışma: Gökçeada örneği, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3), Ankara, 73-85
- TS., 1981, Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları, Türk Standartları Enstitüsü, TS 324, 1. Baskı.
- Türe, S., Özdoğan, S. ve Saygın, Ö., 1994, Biyokütleden enerji üretimi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 486-493.
- Türkiye İstatistik Yıllığı, 1996, T.C. Başbakanlık D.İ.E., Ankara, Yayın No :1985
- Ural, G., 1994, Rüzgâr enerjisinin dünyadaki ve Türkiye'deki durumu, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 366-381.
- Ültanır, M.Ö., 1997, Temiz enerji olarak hidrojen yakıtı ve teknolojisi, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3), Ankara, 193-211
- Yazıcıoğlu, T ve Karaali, A., 1983, Türk bitkisel yağlarının yağ asitleri ve bileşimi, TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, yayın no: 70
- Yorgun, S., Koçkar, Ö.M., Gerçel, H.F., Pütün, E. ve Tülbentçi, H.S., 1994, Statik retordda ayçiçek pres küspesinin pirolizi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 475-485.
- Yumak, H. ve Evcim, H.Ü., 1990, Yenilenebilir enerji kaynağı olarak pamuk sapı, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (2), Ankara, 325-331.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Vasalos, J.A., Samolada, M.C. and Achladas, G.E., 1988, Biomass pyrolysis for maximizing phenolic liquids, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 251-263.
- Wang, C., Machida, H., Nakagawa, N., Takarada, T. and Kato, K., 1995, Catalytic pyrolysis of plant-biomass in a powder-particle fluidized-bed, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 21, 531-539.
- World, R.L. and Burnham, A.K., 1984, Identification by ^{13}C -NMR of carbon types in shale oil and their relation of pyrolysis conditions, Fuel, 63, 909-914.
- Wereko-Brobby, C.Y. and Hagan, E.B., 1996, Biomass conversion and technology, John Wiley and Sons, Sussex, 203 p.
- White L.P. and Plaskett, L.G., 1981, Biomass as fuel, Academic Press, London, 211 p.
- Williams, P.T. and Taylor, D.T., 1989, The fuel properties of hydrocarbon liquids derived from pyrolysis of waste, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 486-491.
- Williams, P.T. and Taylor, D.T., 1990, The degradation of pyrolytic oils derived from waste and biomass, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London, Vol. 2, 823-826.
- Williams, P.T., Shamsuddin, A.H. and Taylor, D.T., 1992, Pyrolysis of oil palm waste, 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, 757-761.
- Williams, P.T. and Horne, P.A., 1994, Characterization of oils from the fluidized-bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading, Biomass and Bioenergy, 7, 223-236.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Williams, E.A., Besler, S. and Williams, P.T., 1995, Influence of process conditions on the pyrolysis of municipal solid waste, Biomass for energy, environment, agriculture and industry, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers and G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1726-1733.
- Williams, P.T. and Horne, P.A., 1995, The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils, Fuel, 74, 1839-1851.
- Williams, P.T. and Besler, S., 1996, The influence of temperature and heating rate on the pyrolysis of biomass, Renewable Energy, 7, 233-250.
- Wymann, C. E. and Hinman, N.D., 1990, Ethanol: Fundamentals of production from renewable feedstocks and use as transportation, Fuel
- Zanzi, R., Sjostrom, K. and Bjornbom, E., 1996, Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, Fuel, 75, 545-550.
- Zerbe, J., 1988, Forest residuals, The Universal Energy Source, Proceedings of the Southern Biomass Conference, USA.
- Zhitian, L., Capart, R. and Gelus, M., 1990, Study of catalytic effects of alkali metal salts in the gasification of charcoal, Biomass for energy and industry 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 760-764.