

**KETEN TOHUMUNUN
ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI
OLARAK İNCELENMESİ**

Çağlayan AÇIKGÖZ

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Eylül-2001

**KETEN TOHUMUNUN
ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI
OLARAK İNCELENMESİ**

ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği
Ana Bilim Dalı

2001

Eylül

Bu Tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir.

Proje No: 990240

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Çağlayan Açığöz'ün “Keten Tohumunun Yavaş, Hızlı ve Flash Pirolizi” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezi, 16.10.2001.....tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) :Prof.Dr. Ö.Mete KOÇKAR

Üye :Prof. Dr. Oğuz İNEL

Üye :Yard. Doç. Dr. Zakir POYRAZ

Üye :

Üye :

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 17.10.2001..... tarih ve 32/2..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Doktora Tezi

KETEN TOHUMUNUN ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ

ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR
2001,177 sayfa

Bu çalışmada, biyokütle adayı olarak sabit yağ bakımından yüksek verim gösteren, ülkemizde tarımı yapılan keten (*Linum usitatissimum* L.) tohumunun farklı koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç farklı reaktörde, yavaş, hızlı ve flash piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızı gibi piroliz değişkenlerinin, piroliz ürün verimleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimlerine 550°C piroliz sıcaklığında ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz ortamında ulaşılmıştır. Hızlı piroliz çalışmalarında optimum ısıtma hızı 300 °C/dk olarak belirlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimleri yavaş piroliz ortamında %46, hızlı piroliz ortamında % 59 ve flash piroliz ortamında %69 seviyelerine ulaşmıştır. Yapılan analizler sonucunda, elde edilen sıvı ürünün yenilenebilir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Keten Tohumu, Piroliz, Biyokütle, Sentetik Yakıt

ABSTRACT**PhD Thesis****RESEARCHING OF LINSEED
AS AN ALTERNATIVE ENERGY SOURCES****ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Programme****Supervisor: Prof.Dr. Ö.Mete KOÇKAR****2001, 177 pages**

In this thesis, the pyrolysis of Linseed (*Linum usitatissimum* L.) which is a oil crop and has been grown in Turkey, have been conducted in different pyrolysis conditions. The experiments were performed in slow, fast and flash pyrolysis conditions to investigate, particularly, the influence of pyrolysis temperature, heating rate, particle size and sweep gas velocity on the pyrolysis product yields. In addition, the pyrolysis oil obtained at the different conditions were characterised by using spectroscopic and chromatographic techniques. The maximum oil yields were obtained at pyrolysis temperature of 550°C and sweeping gas flow rate of 100 cm³/min. The optimum heating rate was investigated as 300 °C/ min at the fast pyrolysis studies. Then maximum oil yields of respectively % 46, % 59 and % 69 were obtained at slow pyrolysis, fast pyrolysis and flash pyrolysis. The chemical characterisation has shown that the oil obtained from linseed can be used as a renewable fuel and chemical feedstock.

Keywords: Linseed, Pyrolysis, Biomass, Synthetic Fuels Energy

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamını sağlayan, çalışmalarım süresince beni yönlendiren, her aşamada yardımlarını gördüğüm hocam Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR' a

Doktora çalışmalarına başlamam sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Prof. Dr. Ersan PÜTÜN' e

Desteğini her an yanımda hissettiğim, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen A.Ü. Bilecik Meslek Yüksekokulu Müdürü Yrd. Doç. Dr. Zakir POYRAZ 'a

Analizlerin yapılmasında emeği geçen, her konuda yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Sedat H. BEİS'e ve Araş. Gör. Özlem ONAY' a

Manevi desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Müfide BANAR'a, Yrd. Doç. Dr. Nezihe AZCAN'a ve Araş. Grv. Funda ATEŞ'e

Tezimin yazım aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Öğr. Gör. Alev AKPINAR'a, Hatice YILDIRIM'a ve Mak. Böl. Teknikeri Bülent TURAN' a

Her zaman manevi desteklerini gördüğüm A.Ü. Bilecik M.Y.O çalışanlarına,

Ayrıca bu günlere gelmeme temel oluşturan aileme minnet ve teşekkür borçluyum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
 1. GİRİŞ VE AMAÇ	 1
 2. YİRMİBİRİNCİ YÜZYILDA ENERJİNİN DURUMU	 7
2.1. Türkiye'nin Enerji Kaynakları ve Enerjiye Olan İhtiyacı	8
2.2. Türkiye' de Alternatif Enerji Kaynaklarının Kullanım Düzeyi ve Kullanım Hedefleri.....	12
2.2.1. Güneş enerjisi	12
2.2.2. Rüzgar enerjisi	14
2.2.3. Jeotermal enerji.....	16
2.2.4. Biyokütle enerji	18
2.2.5. Deniz enerjileri	25
2.2.6. Hidrojen enerjisi	26
 3. BİYOKÜTLE	 28
3.1. Biyokütle Potansiyeli.....	29
3.2. Biyokütle Enerji Kaynakları	32
3.2.1. Ağaç ve odun biyokütlesi	34
3.2.2. Ot biyokütlesi.....	37
3.2.3. Hayvansal atıklar	37

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.4. Yiyecek ve taneli besinler.....	38
3.2.5. Küspe	38
3.2.6. Endüstriyel atıklar.....	38
3.2.7. Evsel atıklar	38
3.2.8. Sap atıkları	39
3.2.9. Enerji bitkileri	39
3.2.10. Su bitkileri	40
3.3. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	41
3.3.1 Fiziksel süreçler.....	41
3.3.2.Biyolojik ve biyokimyasal süreçler	41
3.3.3. Isıl süreçler.....	44
3.3.3.1. Yanma.....	45
3.3.3.2. Gazlaştırma	46
3.3.3.3. Sıvılaştırma	47
3.3.3.4. Piroliz.....	47
3.3.4. Kimyasal süreçler	48
4. BİYOKÜTLE PİROLİZİ.....	50
4.1. Hızlı Piroliz Prensipleri ve Uygulamaları.....	52
4.1.1. Proses karakteristikleri ve teknolojik gereksinimler	53
4.1.1.1. Reaktör şekli	54
4.1.1.2 Isı transferi	56
4.1.1.3. Isı gereksinimi	57
4.1.1.4. Reaksiyon sıcaklığı	58
4.1.1.5. Buhar kalış süresi.....	58
4.1.1.6. İkincil buhar krakingi.....	59
4.1.1.7. Sıvıların toplanması	59
4.2. Piroliz Ürünlerinin Oluşum Bölgeleri	59
4.3. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....	60
4.3.1. Birincil ürünler.....	60
4.3.2. İkincil ürünler	63

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4.3. Birincil ve ikincil ürünlerin karşılaştırılması	65
4.4. Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	65
4.5. Piroliz Ürünlerinin Saflaştırılması.....	71
4.6. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması ...	72
5. PİROLİZ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALARIN ÖZETLERİ	75
6. KETEN VE KETEN TOHUMU HAKKINDA BİLGİ	92
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	97
7.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri	97
7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	97
7.1.2. Keten tohumlarında nem tayini	97
7.1.3. Keten tohumlarında uçucu madde tayini	97
7.1.4. Keten tohumlarında toplam kül tayini	98
7.1.5. Keten tohumlarında ham selüloz miktar tayini.....	98
7.1.6. Elementel analiz.....	99
7.2. Hammaddenin Pirolizi	99
7.2.1. Yavaş piroliz ortamında yapılan çalışmalar	99
7.2.2. Hızlı piroliz koşullarında yapılan çalışmalar	102
7.2.3. Flash piroliz ortamında yapılan çalışmalar.....	105
7.3. Piroliz sıvı ürünlerinin incelenmesi	107
7.3.1. Piroliz katranının infrared spektrumu (IR)	107
7.3.2. Piroliz katranının elementel analizi	107
7.3.3. Piroliz katranının ¹ H NMR spektrumu.....	108
7.3.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması	108
7.3.4.1. Sütun kromatografisi eluatlarının IR spektrumu	108
7.3.4.2. Sütun kromatografisi eluatlarının gaz kromatografisi ..	108

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.3.4.3. Sütun kromatografisi eluatlarının elementel analizi	109
7.3.4.4. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının simule edilmiş distilasyonu	109
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	110
8.1.Kullanılan Örneğin Özellikleri	110
8.2.Piroliz Sonuçları	111
8.2.1. Yavaş piroliz koşullarında yapılan çalışmalar	111
8.2.2. Hızlı piroliz ortamında yapılan çalışmalar	120
8.2.3. Flash piroliz ortamında yapılan çalışmalar.....	130
8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi	135
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları	135
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları.....	138
8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumları	141
8.3.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması	144
8.3.5. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri ..	144
8.3.6. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları	146
8.3.7. Sütun kromatografisi n-pentan eluatlarının gaz kromatografisi .	147
8.3.8. Sütun kromatografisi n-pentan fraksiyonunun benzetimli distilasyonu.....	149
9. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	150
KAYNAKLAR	160

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Türkiye'nin enerji kaynağı üretimi	8
2.2. Kaynak bazında tüketim ve üretim karşılaştırılması	9
4.1. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler	61
6.1. Keten tohumu	93
7.1. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği akım şeması	100
7.2. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği	101
7.3. Piroliz reaktörü	101
7.4. Sabit yatak borusal reaktör deney düzeneği akım şeması	103
7.5. Sabit yatak borusal reaktör deney düzeneği	104
7.6. Borusal reaktör sürekli beslemeli deney düzeneği akım şeması	106
7.7. Borusal reaktör sürekli beslemeli deney düzeneği	106
8.1. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları (0,425<Dp<1,8 mm boyutunda).....	113
8.2. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları (0,425<Dp<1,8 mm boyutunda).....	113
8.3. Düşük ısıtma hızında farklı tanecik boyutunda elde edilen deney sonuçları (550°C piroliz sıcaklığında)	114
8.4. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) ve 50 cm ³ /dk azot akış hızında elde edilen deney sonuçları (0,425<Dp<1,8 mm partikül boyutunda ve farklı piroliz sıcaklıklarında)	118
8.5. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) ve 100 cm ³ /dk azot akış hızında elde edilen deney sonuçları (0,425<Dp<1,8 mm partikül boyutunda ve farklı piroliz sıcaklıklarında)	118
8.6. Farklı azot akış hızında elde edilen deney sonuçları (5°C/dk ısıtma hızında, 0,425<Dp<1,8 mm partikül boyutunda).....	119
8.7. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) ve azot ortamında farklı partikül boyutundakki deney sonuçları (100 cm ³ /dk azot akış hızında).....	119
8.8. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar (dp>1,8mm partikül boyutu, 300 °C/dk ısıtma hızı, 100 cm ³ /dk azot akış hızı)	123

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

8.9. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar ($1,25 < d_p < 1,8$ mm partikül boyutu, $300\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	124
8.10. Hızlı piroliz ortamında elde edilen deney sonuçları ($0,85 < D_p < 1,25$ mm partikül boyutu, $300\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	124
8.11. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar ($0,6 < D_p < 0,85$ mm partikül boyutu, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	125
8.12. Hızlı piroliz ortamında elde edilen deney sonuçları ($0,425 < D_p < 0,6$ mm partikül boyutu, $300\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	125
8.13. Hızlı piroliz ortamında elde edilen deney sonuçları ($D_p < 0,425$ mm partikül boyutu, $300\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	126
8.14. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar ($100\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığı ve $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	128
8.15. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar ($800\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığı ve $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	129
8.16. Hızlı piroliz ortamında farklı azot akış hızlarında elde edilen deney sonuçları ($300\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığı, $0,6 < D_p < 1,8$ mm ortalama partikül boyutunda)	129
8.17. Flash piroliz ortamında elde edilen sonuçlar ($0,6 < D_p < 1,8$ mm partikül boyutu, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	132
8.18. Flash Piroliz ortamında yapılan deney sonuçları ($D_p > 1,8$ mm partikül boyutu, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	133
8.19. Flash piroliz sonucu elde edilen sonuçlar ($1,25 < D_p < 1,8$ mm partikül boyutu, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	133
8.20. Flash Piroliz ortamında elde edilen sonuçlar ($0,6 < D_p < 1,25$ mm partikül boyutu, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)	134
8.21. Keten tohumunun (sürekliyici gaz ortamında) yavaş pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu	138
8.22. Keten tohumunun hızlı pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu	139

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

8.23. Keten tohumunun flash pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu	140
8.24. Statik ortamda elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	141
8.25. Sürükleyici gaz ortamında elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu ..	142
8.26. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	142
8.27. Flash piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	143
8.28. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun spektrumu.....	146
8.29. Sütun kromatografisi toluen alt fraksiyonunun spektrumu.....	146
8.30. Sütun kromatografisi metanol alt fraksiyonunun spektrumu.....	147
8.31. Yavaş piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	147
8.32. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	148
8.33. Flash piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	148
8.34. Benzetimli distilasyon eğrileri	149

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Sayfa

8.3. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz deney sonuçları .	112
8.4. Yüksek ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz deney sonuçları	112
8.5. Düşük ısıtma hızında farklı parçacık boyutunda yapılan piroliz deney sonuçları	114
8.6. Düşük ısıtma hızında azot ortamında yapılan çalışmaların deney sonuçları	116
8.7. Düşük ısıtma hızında azot ortamında yapılan çalışmaların sonuçları.....	116
8.8. Farklı sürükleyici gaz akış hızında piroliz deney sonuçları.....	117
8.9. Yüksek ısıtma hızında ve azot ortamında elde edilen deney sonuçları	117
8.10. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar	120
8.11. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar	121
8.12. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçları.....	121
8.13. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar	122
8.14. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar	122
8.15. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar	123
8.16. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar	127
8.17. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar	127
8.18. Hızlı piroliz ortamında farklı azot akış hızlarında elde edilen sonuçlar ...	128
8.19. Flash piroliz ortamında yapılan deney sonuçları	130
8.20. Flash piroliz ortamında yapılan deney sonuçları	131
8.21. Flash piroliz ortamında yapılan deney sonuçları	131
8.22. Flash piroliz ortamında yapılan deney sonuçları	132
8.24. Statik ortam sıvı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri.....	135
8.25. Sürükleyici gaz piroliz ortamında elde edilen sıvı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	135
8.26. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sıvı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	136
8.27. Flash piroliz ortamında elde edilen sıvı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri.....	136

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Türkiye’de güneş enerjisi üretim hedefleri (Btep).....	13
2.2. Türkiye için önerilen rüzgar enerjisi üretim hedefleri	15
2.3. Türkiye’de jeotermal enerji minimum üretim hedefleri (Btep)	18
2.5. Biyokütle enerji üretim hedefleri (Btep)	25
3.1. Dünyadaki bazı biyokütle atıklarından elde edilebilecek enerji.....	30
3.2. Avrupa Topluluğu ülkelerinde biyokütleden elde edilebilecek net enerji potansiyeli	30
3.3. Dünyanın 2000 yılındaki olası biyokütle potansiyeli	31
3.4. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları	32
3.5. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri	34
3.6. Bazı biyokütle yakıtlarının elementel analizi	35
3.7. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri.....	36
3.8. Termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları	44
4.1. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler	50
4.2. Piroliz reaktörleri, ısıtma metodları ve bulundukları organizasyonlar	54
4.3. Reaktör tipleri ve ısı transferi	57
4.4. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak selülozun pirolizi	60
4.5. Bazı endüstriyel lignoselülozik yapıya sahip atıkların hızlı piroliz verimleri	70
4.6. Hızlı pirolizle biyokütle atıklarından elde edilen verimler	71
4.7. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları	73
4.8. Bazı yenilenemeyen yakıt kaynaklarının ve değişik biyokütle ileşenlerinin ısı değerleri	74
6.1. Ülkemizde 1977-1996 yılları arasındaki keten bitkisinin üretim miktarları (Ton).....	96
8.1. Keten tohumunun analiz sonuçları	110
8.2. Keten tohumunun elementel analiz ve ısı değer sonuçları	111

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Sayfa

8.28. Statik ortam pirolizinde elde edilen katı ürünün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	136
8.29. Sürükleyici gaz piroliz ortamında elde edilen katı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	136
8.30. Hızlı piroliz ortamında elde edilen katı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	137
8.31. Flash piroliz ortamında elde edilen katı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri.....	137
8.32. Statik, sürükleyici gaz, hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.....	143
8.33. Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları.....	144
8.34. Yavaş, hızlı ve flash piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi yöntemiyle elde edilen n-pentan fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	145
8.35. Yavaş, hızlı ve flash piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi yöntemiyle elde edilen toluen fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	145
8.36. Yavaş, hızlı ve flash piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi yöntemiyle elde edilen n-pentan fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	145

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Btep	: Bin Ton petrol eşdeğeri
DMİ	: Devlet Meteoroloji İşleri
EİEİ	: Elektrik İşleri Etüt İdaresi
GC	: Gaz Kromatografisi
GJ	: Giga joule
Gtep	: Giga ton petrol eşdeğeri
GW	: Giga watt
GWh	: Giga watt-saat
h/ yıl	: saat/ yıl
kcal	: Kilo kalori
kW	: Kilo watt
kWh	: Kilo watt-saat
MJ	: Mega joule
Mtep	: Milyon ton petrol eşdeğeri
Mton	: Milyon ton
MW	: Mega watt
MWe	: Mega watt enerji
tep	: Ton petrol eşdeğeri
TWh	: Tera watt-saat
TTGV	: Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Hızlı bir sosyo-ekonomik kalkınma ve sanayileşme süreci içerisinde olan ülkelerde, enerjiye olan talep de hızla artmaktadır. Enerji politikalarının en önemli ilkesi, kalkınma hızı ve sosyal gelişmeyi destekleyecek şekilde enerji talebini karşılamak üzere sürekli, güvenilir, kaliteli, temiz ve ekonomik enerji arzının sağlanmasıdır. Enerji üretiminde mümkün olduğu kadar yerli kaynakların kullanılması yanında enerji politikalarında yer alan diğer önemli hususlar ülkenin enerji gereksinimi karşılanırken çevre ve halk sağlığını korumaya özen gösterilmesi, verimliliğin artırılması, kaynak çeşitliliğinin sağlanmasıdır.

Dünya fosil enerji kaynaklarından petrol rezervlerinin yaklaşık 2050 yılında, kömür rezervlerinin ise 2250 yılında tükeneceği tahmin edilmektedir. Dünya enerji üretiminin %75'ini karşılayan ve yakın zamanda tükeneceği hesaplanan bu enerji kaynaklarının yerine alternatif olabilecek yeni enerji kaynaklarının bulunması zorunlu bir hale gelmiştir. Alternatif yeni enerji kaynakları içerisinde biyokütle enerjisi, özellikle gelişmekte olan ülkeler için büyük bir öneme sahiptir.

Türkiye birincil enerji kaynakları olan petrol, taşkömürü ve doğalgaz açısından yeterli bir ülke olmaması nedeniyle ülkenin birincil enerji üretimi ihtiyacı karşılayamamaktadır. Enerjinin üretim ve tüketiminin farklı hızlarda gelişim göstermesi nedeniyle 1976 yılında %76 olan üretimin tüketimi karşılama oranının 1996 yılında %40'a düşmesine sebep olmuştur. Daha sonraki yıllar için yapılan projeksiyonlarda bu azalmanın devam ederek 2020 yılında oranın %26'ya düşmesi beklenmektedir. Ülkemizde 1996 yılında petrolün %12'si, doğal gazın %2,6'sı, taş kömürünün %25'i linyitin %97'si yerli üretimle karşılanabilmiştir. Bu nedenle ülkemizin enerji ihtiyacını karşılayabilmek için bu kaynakları ithal etmesi gerekmektedir. Enerji yönünden dışa bağımlılığı azaltmak için yeni kaynakların araştırılması ve kullanıma açılmasının kaçınılmaz olduğu görülmektedir.

Bu bağlamda Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesi gerekmektedir. Fosil yakıta dayalı enerji kullanımı; fosil yakıt dış alımının büyümesi, ithalat giderinin artması gibi bir olumsuzluktan başka çevre kirlenmesini de arttırmaktadır.

Sürdürülebilir ekonomik büyüme açısından ithalatın ihracata oranının küçük olmasının önemi kadar, üretim güvenilirliği olan enerji alt yapısının oluşturulması, enerji sektörünün çevre ile uyuşması önemlidir. Bu nedenlerle yerel doğal zenginlikler konumunda olan yeni ve yenilenebilir, bir başka deyişle alternatif enerji kaynaklarının, bu kapsamda jeotermal enerjinin, güneş enerjisinin, rüzgar enerjisinin, biyokütle enerjisinin ve deniz enerjilerinin kullanım teknolojilerine bağlı olarak sağlayacağı kazanımlar vardır.

Biyokütle, kökeni fosil olmayan organik madde kütesidir. Biyokütle enerji, yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu, yerli ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır. Klasik biyokütle enerji konvansiyonel ormanlardan elde olunan yakacak odun, yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından oluşmaktadır. Klasik biyokütle enerji kullanımının temel karakteri, ilkelden gelişmişine kadar, çeşitli yakma araçları ile biyokütle materyalden enerjinin direkt yanma tekniği ile elde edilmesidir.

Modern biyokütle kaynakları enerji ormancılığı ürünleri ile orman ve ağaç endüstrisi atıkları, enerji tarımı ürünleri (bir yetiştirme sezonunda ürün alınan enerji bitkileri), tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, kentsel atıklar, tarımsal endüstri atıkları biçiminde sıralanır.

Söz konusu biyokütle materyaller biyokütle yakıt teknikleri ile işlenerek yakıtlara çevrilir. Yakıtlar odun biriketi ve alkolden sentetik ham petrole kadar uzanmaktadır. Yakıt üretmek için piroliz, hidrogazifikasyon, hidrojenasyon, parçalayıcı distilasyon ve asit hidroliz tekniklerinden yararlanılmaktadır. Biyoyakıtlar ısı ve elektrik üretimi için kullanılabilir. Yakıtların fosil yakıt türleri ile karıştırılmış biçimde kullanılmaları da olanaklıdır.

Enerji tarımı ise özellikle bir yıllık C_4 bitkileri ile yapılmaktadır. C_4 tipi bitkiler grubuna tatlı darı (sweet sorghum), şekerkamışı, miscanthus ve mısır gibi bitkiler bulunmaktadır. C_4 bitki materyallerinden yararlanılarak etanol, motor yakıtı, katı yakıt, gaz yakıt ve hidrojen üretilebilmekte, kum materyal elektrik santrallerinde yakıt olarak kullanılabilir.

Ayrıca, yine bir yıllık endüstri bitkilerinden yağ üretiminde kullanılan bitkiler de enerji tarımı türleri arasındadır.

Enerji bitkileri bir yetiştirme sürecinde ikinci ürün olmalıdır. C₄ tipi bitkiler diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanmakta, kuraklığa dayanıklı olmakta, fotosentetik verimleri yüksek bulunmaktadır. Bu bitkilerden alkol ve diğer biyokütle yakıtlar üretmek olanaklıdır. Alkol üretiminde en yüksek verim 3500 lt/ha.yıl ile şeker kamışından sağlanmakta, bunu 3200 lt/ha.yıl ile odun, 3000 lt/ha.yıl ile sorgum izlemektedir. Mısırdaki bu değer 2000 lt/ha.yıl düzeyindedir.

Türkiye’de enerji ormancılığı ve enerji tarımı hızla geliştirilmesi gereken konulardır. Enerji ormancılığı için uygun alanın yaklaşık %15 kadarı bu amaçla değerlendirilmiş ancak değerlendirilememiş %85’i bekleme durumundadır.

Dünya Enerji Konseyi raporlarında 2020 yılında yeni ve yenilenebilir kaynaklarla enerji talebinin minimum %3-4’ünün, maksimum %8-12’sinin karşılanabileceği belirtilmektedir. Ortaya konulan senaryoya göre modern biyokütle ile sağlanacak enerji, jeotermal enerjinin 6,4 katı, rüzgar enerjisinin 2,6-3 katı, güneş enerjisinin 1,6-2,2 katı olabilecektir. Görüldüğü gibi en büyük pay modern biyokütleyle ayrılmıştır. 2020 yılında modern biyokütle enerji üretiminin ABD’de 235-410 Mtep (milyon tep), Almanya’da 11-21 Mtep, Japonya’da 9-12 Mtep olması planlanmıştır. Kısacası, modern biyokütle güneş, rüzgar, jeotermal ve deniz enerjilerinden daha büyük yer kapsayacaktır.

Yenilenebilir enerji kaynakları tükenmez oluşları ve süreklilik göstermeleri açısından önemlidirler. Bu kaynakların teknolojik gelişiminin yeniliği ve klasik kaynaklarla ekonomik rekabet güçlükleri, enerji bütçelerinde arzulanan düzeylerde yer almasını önlemiştir. Bununla birlikte birçok ülkede özel teşviklerle hızlı bir gelişim görülmüştür. Ülkemizde ise konulara ilk olarak 1960-1970 döneminde el atılmakla birlikte arzulanan gelişme sağlanamamıştır. Biyokütle enerji, ticari olmayan odun ve tezeğe dayalı klasik biyokütleden modern biyokütleyle dönüştürülmelidir. Bu açıdan enerji ormancılığı ve enerji bitkileri tarımı önemlidir. Biyokütle enerji üretim planlaması, orman ürünleri planlaması ve tarımsal üretim planlaması ile birlikte ele alınmalıdır. Bakanlık; odun ile hayvan ve bitki artıklarına dayalı olarak klasik biyokütleden enerji üretiminin 2000 yılında 6963 Btep ve 2020 yılında 7530 Btep olmasını planlamıştır. Modern biyokütle enerji üretimi ise hiç öngörülmemiştir. Oysa, ticari olmayan klasik

biyokütle enerji üretiminin giderek azaltılması ve modern biyokütle enerji üretimine başlanarak, bu üretimin artırılması gerekir. Klasik biyokütle enerji üretiminin 2000 yılındaki 6963 Btep'den 2020 yılında 3980 Btep'e düşürülmesi yerine, 2000 yılında 17 Btep ile başlayacak modern biomass üretiminin 2020 yılında 3515 Btep'e yükseltilmesi TÜSİAD enerji raporunda önerilmektedir. Modern biyokütle üretimi, enerji üretiminin yanısıra, kırsal kesimdeki gizli işsizliğe yeni iş alanları bulmak için de değerlendirilmeli ve teşvik edilmelidir.

Birincil enerji kaynakları yönünden yetersiz bir rezerve sahip olan ülkemiz enerji elde edebilecek bir alternatif bulamadığı taktirde enerji yönünden dışa bağımlılığını sürdürecektir.

Ülkemiz biyokütle kaynakları açısından oldukça zengin bir potansiyele sahiptir. Bu kaynakların enerji üretimi için uygun proseslerin geliştirilmesiyle değerlendirilmesi halinde enerji sorununun halledilmesinde önemli rol oynayacağı açıktır. Yağlı tohumların pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin ve kalitesinin yüksek olması nedeniyle bu çalışmada keten tohumu ile çalışılmıştır.

Keten tohumu ile yapılan bu çalışmada piroliz değişkenlerinden piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akım hızının piroliz ürünlerinin verimlerini ve özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Piroliz deneyleri yavaş piroliz (normal ve sürükleyici gaz ortamları olmak üzere iki aşamada), hızlı piroliz ve flash piroliz koşullarında olmak üzere üç grupta yürütülmüştür.

Deneyler öncelikle ortalama 0.425-1.8 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte düşük ısıtma hızı olan 5 °C/dk ve yüksek ısıtma hızı olan 40 °C/dk 'da, 400, 500, 550, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yavaş piroliz ortamında gerçekleştirilmiş ve böylece piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Daha sonra piroliz deneyleri 550 °C piroliz sıcaklığı sabit tutularak düşük ısıtma hızında (5°C/dk), $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.85$, $0.85 < D_p < 1.25$ ve $1.25 < D_p < 1.8$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda çalışılarak, parçacık boyutunun sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır.

Literatürde piroliz çalışmalarında kullanılan sürükleyici gazın pirolizde oluşan hidrokarbon buharlarının ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayarak kütle aktarım sınırlamalarını ortadan kaldırmasıyla sıvı ürün verimine bir artış sağlayabildiği belirtilmektedir. Sıvı ürün verimini artırılabilmesi amacı ile deneyler sürükleyici gaz (N_2) ortamında sürdürülmüştür. Bu gruptaki deneylerde ısıtma hızı $5^\circ\text{C}/\text{dk}$, piroliz sıcaklığı 550°C ve parçacık boyutu $0.425 < D_p < 1.8$ mm olarak alınmış ve çalışmalar $50, 100, 200, 400$ cm^3/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Hızlı piroliz çalışmaları sabit yatak borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle $400, 500, 550, 600, \text{ve } 700$ $^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında, 300 $^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, 100 cm^3/dk azot akış hızında farklı partikül boyutlarındaki keten tohumlarına uygulanmış ve en yüksek sıvı ürün veriminin olduğu sıcaklık ve partikül boyutu araştırılmıştır. Daha sonra 550°C piroliz sıcaklığı ve 100 cm^3/dk azot akış hızı sabit tutularak farklı partikül boyutlarında 100 $^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve 800 $^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında çalışmalar yapılarak ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir.

Daha sonra 550°C piroliz sıcaklığında, ortalama partikül boyutunda, 300 $^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 50 cm^3/dk , 200 cm^3/dk , ve 400 cm^3/dk azot akış hızlarında deneyler yapılarak azot akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Üçüncü grup çalışmada, flash piroliz işlemleri üstten sürekli beslemeli borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Flash piroliz deneyleri $400, 500, 550, 600, \text{ve } 700$ $^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında, 100 cm^3/dk azot akış hızında $D_p > 1.8$, $1.25 < D_p < 1.8$, $0.6 < D_p < 1.25$ mm olmak üzere üç farklı parçacık boyutunda çalışılarak en yüksek sıvı ürün verim şartları araştırılmıştır.

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün elementel analizi yapılmış ve kalorifik değeri belirlenmiştir. Ayrıca sıvı ürünün IR spektrumu ve ^1H NMR'ı alınıp fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürün adsorpsiyon kromatografisi yöntemi ile alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılmıştır. Fraksiyonların IR spekturumları alınmış elementel analizleri yapılmış ve H/C oranları belirlenmiştir. Elde edilen pentan fraksiyonun gaz kromatografisinde kromatogramı alınmış ve karbon dağılımı standart dizel ile

karşılaştırılarak belirlenmiştir. Ayrıca standart dizel yakıt ile benzetimli distilasyon eğrileri karşılaştırılmıştır.

2. YİRMİBİRİNCİ YÜZYILDA ENERJİNİN DURUMU

Ülkemizin enerji ihtiyacı; hızlı nüfus artışı, gelişen sanayileşme ve refah düzeyinin artmasıyla ortaya çıkan yeni tüketim alışkanlıkları gibi faktörler başta olmak üzere çeşitli nedenlerle her geçen gün hızla artmaktadır.

Bu ihtiyacın karşılanması öncelikle ulusal çapta kapasite artışını gerektirir. Enerji politikalarının en önemli prensibi, kalkınma hızı ve sosyal gelişmeyi destekleyecek şekilde enerji talebini karşılamak üzere sürekli, güvenilir, kaliteli, temiz ve ekonomik enerji arzının sağlanmasıdır. Enerji üretiminde mümkün olduğu kadar yerli kaynakların kullanılması yanında enerji politikalarında yer alan diğer önemli hususlar ülkenin enerji gereksinimi karşılanırken çevre ve halk sağlığını korumaya özen gösterilmesi, verimliliğin artırılması, kaynak çeşitliliğinin sağlanmasıdır. Ayrıca, özelleştirmeye yönelik olarak, enerji alanında, yerli ve yabancı özel sektörün yer almasının sağlanabilmesi için ilave politikalar geliştirilmiştir. Bu çerçevede, enerji yatırımlarının yerli ve yabancı sermayenin katkıları ile gerçekleştirilmesi, enerji arzında güvenilirliğin çevre korunmasının geliştirilmesi, enerji verimliliğinin artırılması, kayıp ve kaçakların azaltılması hedeflenmektedir [1].

Türkiye 62 milyonu aşan nüfusu ile gelişmekte olan bir ülkedir. 1997 yılı sonu itibarıyla kişi başına genel enerji tüketimimiz 1141 kg petrol eşdeğerine ve kişi başına elektrik enerjisi tüketimiz ise brüt 1650 kWh'a ulaşmıştır. Bununla birlikte bu rakamlar gelişmiş ülkeler ortalamasının sadece 1/5'i ve dünya ortalamasının ise yaklaşık yarısı düzeyindedir.

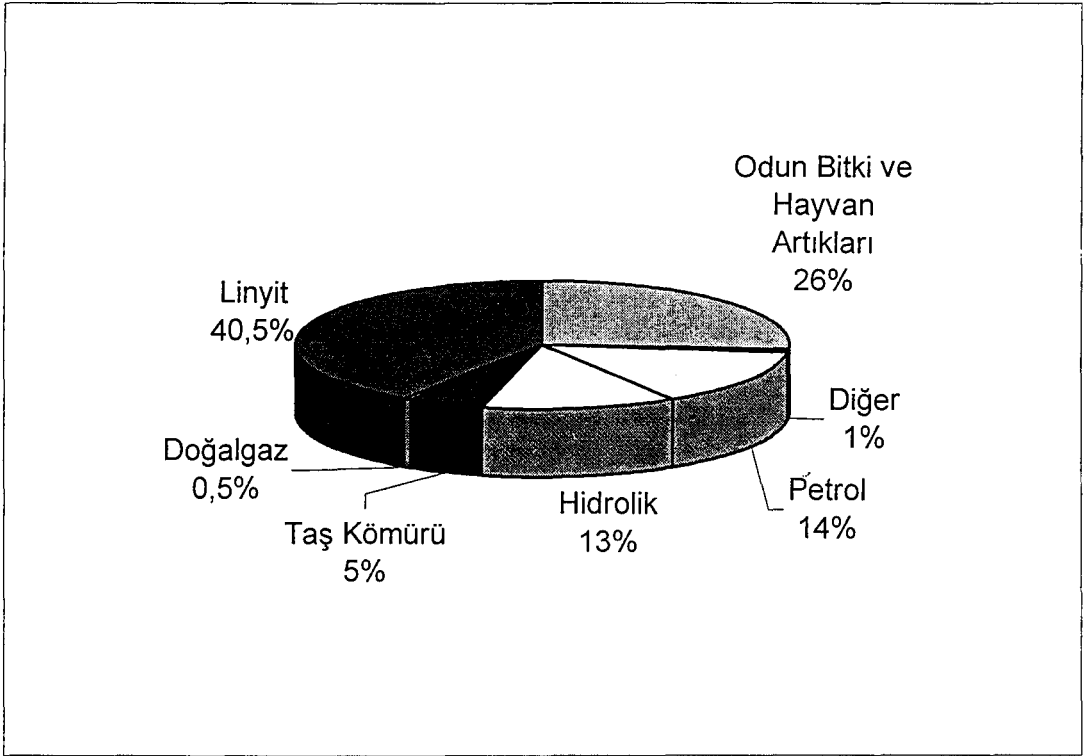
Ülkemiz artık alt yapı yatırımlarını tamamlayarak, ekonomik seviyesini gelişmiş ülkeler ile rekabet edebilecek bir düzeye çıkarma noktasındadır. Bu durum ise özellikle enerji talebinde hızlı bir artışı da beraberinde getirmektedir. Bu talep artışının en uygun şartlarda karşılanması için her şeyden önce piyasanın kapsamlı olarak düzenlenmesi gerekmektedir.

Enerji arzında sürekliliğin ve güvenilirliğin sağlanması esastır. Bunun yanı sıra sanayide üretim ve toplumsal hayatta bir refah girdisi olarak enerji maliyetinin istikrarlı bir şekilde düşük tutulması da öncelikli bir amaçtır [2].

2.1. Türkiye'nin Enerji Kaynakları ve Enerjiye Olan İhtiyacı

Enerji kaynakları fosil yakıtlar ve yenilenebilir olmak üzere iki ana dala ayrılacak olursa halen dünyada ve ülkemizde fosil yakıtlar büyük ölçüde kullanılmaktadır. Fosil yakıtlardan kömür, ısınma ve elektrik enerjisi üretiminde büyük ölçüde kullanılmaktadır.

Bu kaynaklar kullanılırken, dünyadaki teknolojik gelişmeler takip edilip yerli sanayinin katkı payını, artırmak büyük önem arz etmektedir. Türkiye birincil enerji kaynakları açısından yeterli bir ülke olmamasına rağmen linyit ve hidrolik açısından önemli kaynaklara sahiptir. Yenilenebilir kaynak olan hidroliğin % 29' u kullanılabilmektedir. Türkiye' nin enerji kaynağı üretimi şekil 1. de görüldüğü gibi dağılım göstermektedir [3].

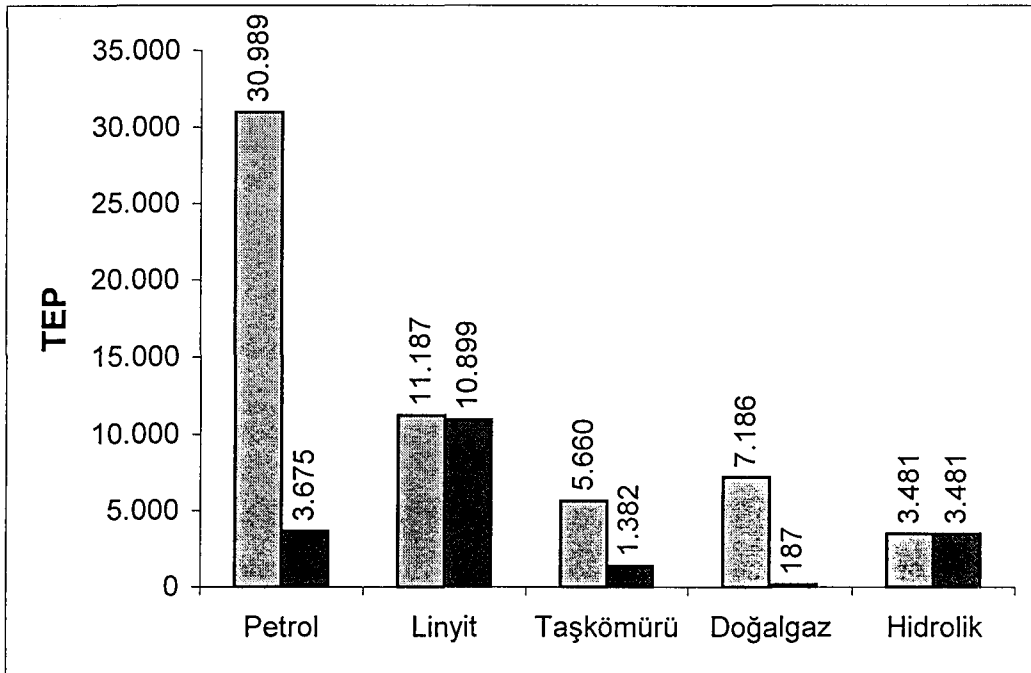


Şekil 2.1. Türkiye'nin enerji kaynağı üretimi

Türkiye'nin birincil enerji üretimi ve talebi şekil 2.1. ve şekil 2.2' de görüldüğü gibi ülkemizin enerji ihtiyacını karşılayamamaktadır.

Enerjinin üretim ve tüketiminin farklı trendlerde gelişim göstermesi 1976 yılında da %76 olan üretimin tüketimi karşılama oranının 1996 yılında %40'a düşmesine sebep olmuştur. Daha sonraki yıllar için yapılan projeksiyonlarda bu azalmanın devam ederek 2020 yılında %26'ya düşmesi beklenmektedir.

1996 yılında petrolün %12' si, doğal gazın %2,6' sı, taş kömürünün %25'i linyitin %97'si yerli üretimle karşılanabilmiştir.



Şekil 2.2. Kaynak bazında tüketim ve üretim karşılaştırılması

Ülkemizin enerji ihtiyacını karşılayabilmek için bu kaynakları ithal etmesi gerekmektedir. Bu kaynakların dışa bağımlılığını azaltmak için yeni kaynakların araştırılması ülkemizin yararına olacaktır.

Bu bağlamda Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesi gerekmektedir. Halen kurulu olan sistemler kendi yerli sanayi desteğinde yenileyerek enerji üretiminde ve tüketiminde tasarrufa yönelmek suretiyle dışarıya, büyük çapta akmakta olan döviz rezervlerinin bir bölümünü tutabilir. Halen kullanılan sistemlerde ciddi değişiklikler yaparak, enerji ekonomik hale getirilmelidir. Yapı sanayinde kullanılan sistemler yenilenerek ısınmada kullanılan enerjinin büyük bir bölümünün kayıpları azaltılabilir. Bu hususta yerli

sanayiye desteklemek gerekmektedir. A.B.D ve Avrupa Birliği ülkeleri kullanmakta olduğu enerjiyi %25 daha azaltabilmek için ısınmada , yapı ve konut sektöründe izolasyonu artırmaktadır. Elektrik enerjisinde ise yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları hidrolik, rüzgar ve güneş olmakla birlikte hidrojen enerjisi üzerinde de ciddi çalışmalar yapılmaktadır.

Fosil yakıtla dayalı enerji kullanımı, fosil yakıt dışalımının büyümesi, ithalat giderinin artması gibi bir olumsuzluktan başka, çevre kirlenmesini arttırmaktadır. Sürdürülebilir ekonomik büyüme açısından ithalatın ihracata oranının küçük olmasının önemi kadar, üretim güvenilirliği olan enerji alt yapısının oluşturulması, enerji sektörünün çevre ile uyumu önemlidir. Bu nedenlerle yerel doğal zenginlikler konumunda olan yeni ve yenilenebilir, bir başka deyişle alternatif enerji kaynaklarının, bu kapsamda jeotermal enerjinin, güneş enerjisinin, rüzgar enerjisinin, biyokütle enerjisinin ve deniz enerjilerinin kullanım teknolojilerine bağlı olarak sağlayacağı kazanımlar vardır.

Enerji ithalatının fiziksel büyüklüğünün yanında parasal büyüklüğü ya da döviz gereksinimi de büyük boyutlardadır. Petrol fiyatlarında görülen dalgalanmalar, 2000 sonrasında sürekli artış trendi biçiminde olacaktır. 2000-2020 arasında petrol fiyatlarının 22,4-42,0 \$/varil, kömür fiyatlarının 52-68 \$/ton ve boru hattı doğal gaz fiyatlarının da 104-135 \$/10³ m³ sınırlarında olması beklenmelidir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının planladığı ithalat miktarlarına, ayrıca yukarıda açıklanan fiyat trendlerine bağlı olarak, yalnızca taşkömürü, petrol ve doğal gaz ithalatı için cari fiyatlarla Türkiye'nin 2000 yılında 7787.2 milyon \$, 2005 yılında 13285.0 milyon \$, 2010 yılında 19952.7 milyon \$, 2015 yılında 29538.4 milyon \$ ve 2020 yılında da 42506.3 milyon \$ ödeme yapması gerekmektedir. 2000-2020 döneminde yapılacak kümülatif ödeme toplamı ise en az 444 187 milyon \$ gibi büyük bir rakamdır[4].

Aşırı fosil yakıt kullanımının getirdiği çevre kirlenmesi önemlidir. Bugün için dünyanın en önemli çevre sorunu sera etkisinden kaynaklanan global ısınmadır. Bunun kökeninde yanma sonucu ortaya çıkan CO₂ emisyonu yatmaktadır. CO₂ emisyonunun global ısınmadan başka olumsuz etkileri olduğu

gibi, yanma reaksiyonunda ortaya çıkan emisyon da yalnızca CO₂ değildir. SO_x ve NO_x gibi diğer zararlı emisyonlar da mevcuttur.

Nispeten temiz yakıt denilen doğal gaz kullanımında, yüksek alev sıcaklığında ortaya çıkan NO_x ozon tabakasını tahrip edici özelliğe sahiptir. Fosil yakıt üretim ve tüketiminin doğal bitki örtüsünün yanısıra, hayvan ve insan sağlığı üzerinde çeşitli olumsuz etkileri bulunmaktadır.

Üretilen enerjinin GJ başına ortalama CO₂ emisyonu kömürde 85.5 kg, petrolde 69.4 kg ve doğal gazda 52 kg düzeylerindedir. Başlangıçta kömür, daha sonra petrol ve doğal gaza dayalı fosil kökenli enerji kullanımı atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunu son 150 yıl içinde % 116 artırarak, dünyayı global ısınma süreci ile karşı karşıya bırakmıştır. Tüm dünyada CO₂ emisyonu artışının sınırlandırılması sorun olup, çözüm yollarından biri yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanımının geliştirilmesidir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanımının geliştirilmek istenmesinin bir başka nedeni de, dünyada sınırlı olan fosil yakıt rezervlerini tükenmekten olabildiğince korumaktır. Kanıtlanmış üretilebilir petrol ve doğal gaz rezervlerine insan ömrüne sığacak kadar ömür biçilmesi, insanlığın geleceği açısından düşündürücüdür. Kısacası alışlagelen enerjide bir sınıra yaklaşılmıştır. Sürdürülebilir ekonomik büyüme için ekonomik sınırlar kapsamında kullanıma uygun teknolojilerle yeni ve yenilenebilir enerji eşiğinin aşılması gerekmektedir.

Üç tarafı denizlerle çevrili Türkiye’de önemli potansiyeli olan deniz dalga enerjisinden deniz dalga santralleri ile yararlanılmalıdır. Bu amaçla dalga rasatlarına başlanarak, teknik ve ekonomik incelemeler yapılmalıdır. Karadeniz, Marmara ve Ege Denizi tuzluluk gradyeninin farklı oluşu nedeni ile İstanbul ve Çanakkale boğazlarında üst ve alt akıntılar bulunmaktadır. Bu akıntılarla ilgili ölçümler önemli bir kinetik enerji potansiyeline işaret etmektedir. Gerek deniz dalga ve gerekse boğaz akıntıları üzerinde potansiyel saptama, geliştirilen son teknolojileri izleme amaçları ile Ar-Ge çalışmaları yapılmalıdır.

Hidrojen 21. yüzyılın yakıtı olup, bir enerji taşıyıcısıdır. Bir başka enerji kaynağı kullanılarak, hammadde olarak sudan ve diğer bazı materyallerden üretilmektedir. Türkiye’de hidrojen üretiminde kullanılabilecek kaynaklar; hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, deniz-dalga enerjisi, jeotermal

enerji ve adım atılması gereken nükleer enerjidir. Uzun dönem için fotovoltaiik güneş-hidrojen sistemi uygun görülmektedir. Türkiye'nin hidrojen üretimi açısından bir şansı, Karadeniz'in tabanında kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunmasıdır. Bugün hidrojenle çalışan oto ve otobüsler, uçaklar, hidrojen yakıt pilli lokomotifler ve denizaltılar deneme amacı ile kullanılır durumdadır. Yakıt pilleri ile elektrik üretilmektedir. Birleşmiş Milletler uluslararası hidrojen standartları hazırlamıştır. Önümüzdeki 10 yıl içinde hidrojenin ticari yakıt olarak kullanımının başlaması beklenmektedir. Türkiye'de Birleşmiş Milletler (UNIDO) desteği ile ICHET projesi kapsamında, İstanbul'da Hidrojen Enstitüsü kurulması konusu gündemdir [5].

2.2. Türkiye' de Alternatif Enerji Kaynaklarının Kullanım Düzeyi ve Kullanım Hedefleri

2.2.1. Güneş enerjisi

Türkiye güneş kuşağı içerisinde bulunan bir ülke olup, güneş enerjisince zengindir. Bölgelere göre yıllık toplam güneşlenme süresi 2993-1971 h/yıl arasında değişirken, enerji yoğunluğu 1460- 1120 kWh/m².yıl sınırlarındadır.

Türkiye'nin tüm yüzeyine isabet eden güneş gücü brüt olarak 111500 GW kadardır. Ancak teknik potansiyel 1400 GW olup, kullanılabilir potansiyel 116 GW olarak tahmin edilmektedir. Bu güçle sağlanabilecek enerji; ülke yüzeyinin binde biri, % 10 verimli PV sistemleri ile kaplanması halinde 8800 Btep elektrik, % 30 verimli ısıt sistemlerle 26400 Btep'tir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı verilerine göre Türkiye'nin 1996 ve 1997 yılı güneş enerjisi kullanımı birbirine eşit olup, 80 Btep/yıl kadardır. Oysa, Türkiye'de halen 3 milyon m² kurulu kollektör alanı ile güneşli su ısıtıcılardan 120 Btep/yıl enerji kazanılmaktadır.

Türkiye'de hiçbir teşvik görmemesine karşın, gelişme gösteren ve yurt dışına ihracat yapabilen güneşli su ısıtıcı sektörü bulunmaktadır. Bu sektörde düz yüzeyli klasik kollektör üreten dört büyük kuruluşun yanı sıra, yüzü aşkın orta ve küçük sanayi işletmesi vardır. Sektörde yaklaşık 2000 kişi istihdam edilmektedir.

Türkiye’de güneşli su ısıtıcılarla çekilecek enerjinin ilk etapta 500 Btep'e çıkarılması için kurulu kollektör alanının 12500000 m² düzeyine yükseltilmesi gerekmektedir. Bu açıdan bakılınca, sektörün büyütülmesi ve üretim kapasitesinin artırılması gerekmektedir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı güneşten sağlanacak birincil enerji üretimini 2000 yılı için 121 Btep, 2020 yılı için 706 Btep olarak planlamıştır. Bu planlama yalnızca güneşli su ısıtıcıların, bugünkü gibi teşvik görmeden uygulanması sonucu doğal gelişimi yansıtmaktadır. Uygulamanın doğal gelişime bırakılması, ya da bakanlığın planlamasında yer alan biçimde gelişmesinin öngörülmesi güneş enerjisinin teşvik edilmemesi demektir.

Güneşli su ısıtıcılar teşviklerle yaygınlaştırılmalıdır. Pasif sistemlerle konut ısıtmada güneş enerjisi, özellikle yeni inşa olunan yapılarda teşvik olunmalıdır. Sanayide özellikle düşük sıcaklıklı teknolojik ısı gereksinimi için güneş enerjisinden yararlanılmalı elektrik üretim kaynakları arasında da yer almalıdır. Ekonomik ve teknik koşullara göre güneşten yapılacak enerji üretiminin 2000 yılında 287 Btep ve 2020 yılında 3882 Btep olabileceği TÜSİAD Enerji Raporu için hazırlanan model çalışmalarıyla ortaya konmuştur.

Çizelge1.'de yıllara göre Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı güneş enerjisi üretim planlaması ile su ısıtıcıların yanısıra, diğer kullanım alanlarını da kapsayan biçimde TÜSİAD raporunda önerilen üretim hedefleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. TÜSİAD raporunda önerilen kullanım düzeyi 2000 yılı için Bakanlığın öngördüğünün 2,4 katı ve 2020 yılı için 5,5 katı olup, Türkiye'de kolaylıkla ulaşılabilecek değerlerdir. Burada da aynen önerilmektedir[5].

Çizelge 2.1. Türkiye’de güneş enerjisi üretim hedefleri (Btep) [5]

Yıllar	ETKB'ye göre	TÜSİAD raporunda önerilen
2000	121	287
2005	201	716
2010	355	1458
2015	501	2514
2020	706	3882

2.2.2. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi güneş enerjisinin bir türevidir. Bu nedenle güneş enerjisi potansiyeli ile rüzgar enerjisi potansiyeli arasında ilişki bulunmaktadır. Ülkemizde rüzgar enerjisi ölçümleri iklim amaçlı olarak DMİ tarafından açıklanmaktadır. Ancak bu ölçümler, ölçüm istasyonlarının yerleşim birimlerinin içinde kalması nedeni ile gerçek enerji değerini vermekten uzaktır. Enerji amaçlı ölçümler EİEİ tarafından yapılmakta ise de, yurt genelinde geliştirilememiştir. Türkiye’de rüzgar enerjisi potansiyeli konusunda, DMİ Genel Müdürlüğü’nün ölçümlerine dayanılarak ve saptanan veriler enerji amaçlı düzeltilerek, 1963 yılından bu yana çeşitli üniversitelerde yapılmış potansiyel belirleme çalışmaları vardır.

ABD’nin uzay çalışmaları ile saptadığı meteorolojik veriler, Türkiye’nin rüzgar enerjisi bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Türkiye’nin bulunduğu coğrafi yöreye bağlı olarak komşu ülkelerde yapılmış ölçüm verileri DMİ’den alınan düzenlenmiş verilerle birleştirildiğinde de aynı sonuç görülmektedir.

1998 yılında TÜBİTAK-TTGV Enerji Platformu raporunda belirtildiği gibi Türkiye’nin brüt rüzgar enerjisi potansiyeli yaklaşık 400 TWh/yıl (gerekli güç 220000 MW) düzeylerinde olup, teknik potansiyel 110 TWh/yıl (gerekli güç 55000 MW) kadardır. Bugün için ekonomik boyutu ile kullanılabilir potansiyel 50 TWh/yıl (gerekli güç 20000 MW) düzeyinde bulunmaktadır. ETKB’ye göre bugünkü teknik koşullarda 10 metre yükseklikteki ortalama 6 m/s hızda, yılda 2500 saat kullanma süresi ile kurulabilecek teknik kapasite (yararlanılabilir potansiyel) 10000 MW düzeyindedir. Ölçümlerin geliştirilmesi sonucu bu değerlerde değişme beklenmelidir. Rüzgar potansiyeli bakımından zengin olan yörelerimiz başta Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz olmak üzere kıyılarımızdır. Ancak, İç Anadolu ile Güneydoğu Anadolu’da bugün rüzgar santralı kurma çalışmaları ile ilgili firmaların ve özel araştırma ünitelerinin saptadığı, DMİ kayıtlarından bile görülebilen çeşitli yörelerimiz vardır.

Avrupa’da en büyük kurulu güç Almanya’da olup, onu Danimarka, Hollanda, İngiltere, İspanya, İsveç, İtalya ve Yunanistan izlemektedir. Asya’da

Hindistan ve Çin rüzgar santrallerine önem vermektedir. 2000 yılı için dünyanın kurulu güç hedefi 1997 yılı görüşü ile 14000 MW kadardır. Bunun kesinlikle aşılması beklenmektedir. Avrupa Birliği 2005 yılında, Avrupa'daki kurulu gücü 11500 MW'a çıkarmayı kararlaştırmıştı. Bu, Avrupa kurulu elektrik gücünün o yıl için % 2'sine karşılık gelmektedir.

Avrupa Birliği son olarak, Avrupa rüzgar kurulu gücünün 2000 yılında 8000 MW 2010 yılında 40 000 MW ve 2020 yılında 100 000 MW'a çıkmasını hedeflemiştir Başlangıçta 2030 yılı için 100 000 MW düşünülüyordu. Böylece, Avrupa yeni bir hedef büyütmesi yapmıştır.

Günümüzde rüzgardan elektrik üretimi için büyük güçlü türbinlerle kurulan rüzgar santrallerinin yanında, küçük güçlü türbinler olan rüzgar jeneratörleri de kullanılmaktadır Uygulamada bunlar şebekeden bağımsız çalıştırılan rüzgar jeneratörleri ve şebeke bağlantılı rüzgar sanralleri olarak ayrılmaktadır. Ancak rüzgar enerjisi küçük güçlü otoprodüktörlerden çok, büyük güçlü rüzgar sanralleri ile gelişme göstermektedir. TÜSİAD Enerji Raporu için hazırlanan model çalışmasına göre 2000-2020 döneminde rüzgar enerjisinden sağlanacak güç ve yapılabilecek üretimler çizelge 2.2' de gösterilmiştir. Bu hedefler Enerji İşleri Genel Müdürlüğü ve EİEİ görüşlerine göre yüksek bulunmakla birlikte, dünyadaki teknolojik gelişime paraleldir. Üstelik buradaki kurulu gücü termik ve hidrolik kurulu gücüyle eşdeğer görmemek gerekmektedir. Rüzgar kurulu gücü 1800-3000 h/yıl periyodunda değerlendirilmeye uygundur. Burada 2250 h/yıl çalışma periyodu ile 2020 yılında öngörülen rüzgar elektrik üretimi, toplam elektrik üretim hedefinin %3.2'si kadardır[5].

Çizelge 2. 2. Türkiye için önerilen rüzgar enerjisi üretim hedefleri[5]

Yıl	Kurulu Güç(MW)	Üretim(GWh)	Üretim(Btep)
2000	300	675	58
2005	1359	3058	263
2010	2976	7313	629
2015	5142	11570	995
2020	7848	17660	1519

2.2.3. Jeotermal enerji

Türkiye'nin Jeotermal brüt teorik ısı potansiyelinin 31500 MW, teknik ısı potansiyelinin 7500 MW, ve kullanılabilir ısı potansiyelinin de 2843 MW, olduğu bildirilmektedir. Kullanılabilir potansiyelle sağlanabilecek olan enerji 1800 Btep/yıl kadardır. Kanıtlanmış jeotermal elektrik teknik potansiyeli 500 MW_e kullanılabilir elektrik potansiyeli 350 MW_e , kadardır. Kullanılabilir potansiyelle yapılabilecek elektrik üretimi 1400 GWh/yıl düzeyindedir. Türkiye'de toplam 1000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağı vardır. Türkiye'de bilinen Jeotermal alanların %95'i ısıtmaya uygun sıcaklıkta olup, 40 °C' nin üzerinde toplam 140 jeotermal alan çoğunlukla batı, kuzey-batı ve orta Anadolu'da toplanmıştır.

Jeotermal enerji uygulamalarında ısı ve elektriksel olmak üzere iki temel sistem vardır. Türkiye'deki jeotermal sahaların şu anda 7 tanesinin elektrik üretimine teknik olarak uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu sahalarda elektrik üretimine entegre olarak merkezi ısıtma vb. jeotermal uygulamalar gerçekleştirilebileceği gibi diğer sahalarda merkezi ısıtmaya, sera ısıtmasına, endüstriyel proses ısı kullanımına ve kaplıca kullanımına uygundur.

Dünya'da Jeotermal enerjinin elektrik santralleri dışında kullanımı 1998 yılı itibariyle toplam 11300 MW_e'e ulaşmıştır.

Çin'de 1915 MW, A.B.D.'de 1874 MW, İzlanda'da 1443 MW, Türkiye'de 635 MW, Fransa'da 599 MW, Macaristan'da 340 MW, İtalya'da 307 MW'dir.

Jeotermal enerji terminolojisinde direkt kullanım diye adlandırılan ısıtma, özellikle kent ölçeğine kadar uzanan merkezi ısıtmada önem kazanmaktadır. Bu açıdan ısıtmaya uygun alanlarda kanıtlanmış bulunan potansiyel 2843 MW olarak bildirilmekle birlikte, bu değer 15 °C baz alınarak belirlendiğinden, konut ısıtmaya uygun gerçek kanıtlanmış potansiyel 2250 MW kadardır. Bu güç ısıtmada 350 000 konut eşdeğeri (100 m²/konut) demektir. Isıl potansiyelde hedeflenen 8300 MW ise yaklaşık 1 250 000 konut eşdeğeridir. Türkiye'nin brüt jeotermal ısı kapasitesini gösteren 31500 MW_e güç 5 milyon konut eşdeğerine karşılıktır. Türkiye'de mevcut 20.4 MW_e kurulu güce sahip jeotermal elektrik

santraline karşın dünyada toplam 8600 MW, gücünde jeotermal santral kurulu gücü vardır. Örneğin; A.B.D. 2900 MW_e, Filipinler 1444 MW_e, Meksika 753 MW_e, İtalya 626 MW_e, ve Japonya 529 MW_e, elektrik jeotermal kaynaklardan elde edilmektedir.

Jeotermal enerjiden elektrik üretiminde dünyada uygulanmakta olan bazı ileri teknolojiler henüz Türkiye’de uygulanmamaktadır. Örneğin, jeotermal elektrik santrallerinde yüksek-orta-alçak basınç kademeli buhar türbinleri kullanılmakta, kuyubaşı seperatörlerinde kuru buhardan ayrılan sıcak su daha düşük basınçlı ortamlarda yeniden iki veya daha çok kademede buharlaştırılarak türbinin düşük basınçlı kademeleri beslenir. İkili ve anlık ara ısıtımli çevrim (double flash cycle) olarak bilinen bu yöntemle jeotermal enerjinin elektrik enerjisine dönüşüm verimi arttırılmaktadır. Bu sistem mevcut Kızıldere Santralında kullanılabileceği gibi diğer sahalarda da bu yeni teknolojinin uygulanması daha verimli ve ekonomik olacaktır.

80-170°C sıcaklıktaki jeotermal akışkandan da elektrik enerjisi üretebilmek ikiz çevrim (binary cycle) elektrik santralleriyle mümkün olabilmektedir. Kapalı devre çevrimde ısı taşıyıcı akışkan olarak, buharı ozon tabakasına zarar vermeyen, zehirli olmayan ve düşük sıcaklıklarda kolayca buharlaşabilen hidrokarbonların kullanıldığı bu tür santraller, özellikle ABD’de oldukça yaygın olup güçleri 0.3 MW_e-30 MW_e arasında değişmektedir.

Jeotermal kaynaklarımızın daha çok merkezi ısıtmaya, endüstride proses ısısı olarak kullanıma ve buna entegre kaplıca maksatlı kullanımda değerlendirilmesine uygun olması nedeni ile, 7. beş yıllık kalkınma planı ve diğer raporlarda Türkiye’nin jeotermal potansiyelinin ağırlıklı olarak, direkt uygulamalarla konut ısıtmasında ve buna entegre kaplıca maksatlı kullanımda değerlendirilmesi öngörülmüştür. Konut başına düşen jeotermal merkezi ısıtma sistemi maliyeti (şebeke ve sistem dahil, ev içi kalorifer tesisatı hariç) 2000 \$ olmaktadır. Jeotermal merkezi ısıtma sistemi yatırımları kendilerini en geç 5-10 yılda geri ödeyen, alt yapı hizmeti getiren, kömür, fuel oil, elektrik ve döviz tasarrufu sağlayan enerji üretimi ve çevre koruma (sıfır emisyon) yatırımlarıdır.

ABD Enerji Bakanlığı’nın verilerine göre sera etkisi yaratan CO₂ emisyonunun jeotermalde sıfıra yakın ve diğer fosil ve alternatif enerji

kaynaklarında ise çok daha fazla olduğu saptanmıştır. Ancak bu saptama jeotermal kuyuların doğasına bağlı olarak yerel değişiklikler gösterebilir. Bununla beraber, ABD Enerji Bakanlığı verilerine göre, CO₂ emisyonu kömürde 900-1300 g/kWh, doğal gazda 500-1250 g/kWh, güneş enerjisinde 20-250 g/kWh, rüzgar enerjisinde 20-50 g/kWh iken, jeotermal enerjide 20-35 g/kWh'dır. Modern jeotermal santrallarda ise zararlı emisyon değeri sıfırdır.

Türkiye’de jeotermal enerji ile 50 000 konut eşdeğeri ısıtmanın sonucunda yılda 700 000 ton CO₂ emisyonu havaya atılmamış olmaktadır. Ayrıca, şu andaki mevcut 50 000 konut eşdeğeri ısıtma sayesinde zararlı emisyonların havaya atılmaması 400 000 aracın trafikten kaldırılması ile eşdeğerdir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı jeotermal enerji üretimini 2000 yılı için 432 Btep ve 2020 yılı için de 4860 Btep olarak planlamıştır. 2000-2020 döneminde her yıl jeotermal elektrik üretimine ayrılan pay, birbirine eşit olmak üzere 77 Btep düzeyinde kalmaktadır. Türkiye’de birincil kaynak olarak jeotermal enerji üretiminin 2000 yılındaki 432 Btep’den 2020 yılında en az 5250 Btep’e çıkarılması olanaklı görülmektedir. Çizelge 3. de planlanan ve önerilen üretim düzeyleri karşılaştırmalı biçimde gösterilmiştir [5].

Çizelge 2.3. Türkiye’de jeotermal enerji minimum üretim hedefleri (Btep) [5]

Yıllar	ETKB’ ye göre	Önerilen
2000	432	432
2005	1380	1380
2010	3760	3760
2015	4860	5000
2020	4860	5250

2.2.4. Biyokütle enerji

Türkiye’de klasik biyokütle enerjinin teknik potansiyeli 10 000 Btep/yıl ve kullanılabilir potansiyeli, 7000 Btep/yıl kadardır. Genelde ticari karakterde olmayan klasik biyokütlenin yerine modern biomassın kullanılması uygun olup,

modern biomass teknik potansiyeli 40000 Btep/yıl, kullanılabilir potansiyeli 25 000 Btep/yıl düzeyindedir.

Türkiye’de hububat bitkileri başta olmak üzere çeşitli bitkilerden elde olunan bitkisel artığın kuru bazda hesaplanan toplam miktarı 55-70 milyon ton olmakla birlikte elektrik santralleri dahil olmak üzere, çeşitli yerlerde kullanılabilecek biyokütle yakıt miktarı 37-48 milyon ton düzeyindedir. Bu materyalin alt ısı değeri 17.5 MJ/kg kadar olduğundan söz konusu biyokütle materyalden sağlanabilecek enerji 653-839 PJ/yıl (14800-19000 Btep/yıl) kadardır. Bunun yanında klasik odundan sağlanacak enerji miktarıda 243 PJ/yıl (5512 Btep/yıl) düzeyindedir.

Türkiye’de hayvanlardan elde olunabilecek atık miktarı 10.8 milyon ton kuru madde/yıl olup, 1 ton hayvan gübresinden sağlanacak biyogaz 200 m³ ve biyogazın alt ısı değeri 22.7 MJ/kg olduğundan, biyogaz potansiyeli 49 PJ/yıl (1117 Btep/yıl) kadardır. Türkiye’nin çöp toplamı 21 milyon/ton yıl düzeyindedir. Çöplerin ortalama alt ısı değeri 15 MJ/kg olduğundan çöpten sağlanacak enerji potansiyeli 315 PJ (7150 Btep/yıl) kadardır.

Ülkemizde odun ve tezek biçiminde klasik biyokütle kullanımı olmasına karşın, enerji ormanları ve enerji tarımı ürünlerinin özel tekniklerle değerlendirilmesine ilişkin modern biyokütle kullanımı yoktur.

Biyokütle, kökeni fosil olmayan organik madde kütlesidir. Biyokütle enerji; yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu, yerli ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır. Klasik biyokütle enerji konvansiyonel ormanlardan elde olunan yakacak odun, yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından (özellikle tezekten) oluşmaktadır. Klasik biyokütle enerji kullanımının temel karakteri, ilkelden gelişmişine kadar, çeşitli yakma araçları ile biyokütle materyalden enerjinin direkt yanma tekniği ile elde olunmasıdır. Sanayileşmemiş kırsal toplumlarda kullanımı yaygındır.

Modern biyokütle kaynakları enerji ormancılığı ürünleri ile orman ve ağaç endüstrisi atıkları, enerji tarımı ürünleri (bir yetiştirme sezonunda ürün alınan enerji bitkileri), tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, kentsel atıklar, tarımsal endüstri atıkları biçiminde sıralanır.

Söz konusu biyokütle materyaller alçak ve yüksek biyokütle yakıt teknikleri ile işlenerek biyoyakıtlara çevrilir. Biyoyakıtlar odun biriketi ve alkolden sentetik ham petrole kadar uzanmaktadır. Biyoyakıt üretmek için piroliz, hidrogazifikasyon, hidrojenasyon, parçalayıcı distilasyon ve asit hidroliz tekniklerinden yararlanılmaktadır. Biyoyakıtlar ısı ve elektrik üretimi için kullanılabilir. Biyoyakıtların fosil yakıt türevleri ile karıştırılmış biçimde kullanılmaları da olanaklıdır.

Klasik doğal ormanlardaki ağaç türlerine dayalı verimli baltalıklardan yılda en çok 7 t/ha odun üretmek olanaklı olup, buna göre odun plantasyonunun gücü 2.8 kW/ha kadardır. Ancak, kullanım verimine bağlı olarak özgül güç değeri düştüğünden, buhar üreten odun kazanlı tesislerde 1 kW kurulu güç için gereken plantasyon alanı 1.43 ha düzeyine yükselmektedir. Enerji ormanlarında ise doğal orman veriminden yüksek verim aranmaktadır. Enerji ormanlarının verimi 15-35 t/ha arasında olup, yetiştiricilik dönemi 4-8 yıl kadardır.

Enerji ormanları için uygun ağaç türleri, özellikle onların öze yakın yıllık halkalarını içeren hızla büyüyen genç odunları dikkate alınarak seçilir. Bu seçimde, yerli türlere öncelik vermek koşulu ile bölgeye en iyi uyabilecek türlerin seçiminde iyi sürgün verme özelliğine ve ayrıca mantar ve böcek zararlılarına karşı dayanıklı olmalarına dikkat edilir.

Yapraklı ağaçlar iğnelilerden daha iyi görülmektedir. Çünkü, yapraklıların genç odun büyümeleri daha hızlıdır. Bugün dünyada enerji ormancılığı için daha çok karakavak, balzam kavakları, titrek kavaklar, söğüt, okaliptus gibi ağaçlar kullanılmaktadır. Odun yongalanmış biçimde veya brikete dönüştürülerek modern biyokütle yakıt olarak değerlendirilir. Ayrıca, odundan modern biyokütle yakıtlar olarak metil alkol, etil alkol, jeneratör gazı ve piroliz katranı elde olunabilmektedir.

Enerji tarımı ise özellikle bir yıllık C₄ bitkileri ile yapılmaktadır. C₄ tipi bitkiler grubuna tatlı darı (sweet sorghum), şekerkamışı, miscanthus ve mısır gibi bitkiler bulunmaktadır. C₄ bitki materyallerinden yararlanılarak etanol, motor yakıtı, katı yakıt, gaz yakıt ve hidrojen üretilmekte, kum materyal elektrik santrallerinde yakıt olarak kullanılabilir.

Ayrıca, yine bir yıllık endüstri bitkilerinden yağ üretiminde kullanılan bitkiler de enerji tarımı türleri arasındadır. Enerji bitkileri bir yetiştirme sürecinde ikinci ürün olmalıdır. C₄ tipi bitkiler diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanmakta, kuraklığa dayanıklı olmakta, fotosentetik verimleri yüksek bulunmaktadır. Bu bitkilerden alkol ve diğer biyokütle yakıtları üretmek olanaklıdır. Alkol üretiminde en yüksek verim 3500 lt/ha.yıl ile şeker kamışından sağlanmakta, bunu 3200 lt/ha.yıl ile odun, 3000 lt/ha.yıl ile sorgum izlemektedir. Mısırdaki bu değer 2000 lt/ha.yıl düzeyindedir.

Biyokütle atıkların değerlendirilmesi için biogaz tesisleri ile çöp termik santralleri gerekmektedir. Biogaz tesislerinin daha çok kırsal kesim için uygun olmasına karşın, çöp termik santralleri şebeke ile bağlantılı elektrik üretim üniteleridir. Bu arada Kuzey Avrupa ülkelerinde biomass materyalle ve bu arada biogazla çalışan otoprodüktör kojenerasyon ünitelerinin kurulduğu görülmektedir. Biogaz Danimarka'da kent ısıtılmasında bile kullanılmaktadır.

Biomass materyalin yakma dışında en basit değerlendirmesi anaerobik fermentasyonla biogaz üretimidir. Biogaz, insan faaliyetleri sonucu üretilen organik içerikli çöpler, tarım faaliyetleri sonucu açığa çıkan hayvan dışkıları, pamuk, mısır, buğday gibi bitkilerin sap ve saman artıkları, şeker ve gıda prosesleri sonucu üretilen melas, meyve posaları gibi biyokütle materyalin anaerobik koşullarda, optimal olarak 35 °C mezofilik ve 60 °C termofilik sıcaklıkta, 6.7-7.6 pH ortamında enzimatik hidroliz, bakterilerle organik aside dönüşme ve metan jenerasyonu işlevlerinden oluşan fermentasyon sonucunda elde olunmaktadır. 1 kg kuru organik maddeden elde olunabilecek biogaz miktarı 0.15-0.20 m³ kadardır.

Biogazı oluşturan bileşenler metan, karbondioksit, su buharı, hidrojen sülfür, amonyak, azot ve hidrojenidir. Bileşiminde kabaca %55-70 CH₄ ve %35-45 CO₂ ve az miktarda diğerleri bulunur. Biogazın ısı değeri karışımdaki CH₄ yüzdesine bağlı olarak 19000-27500 kJ/m³ arasındadır. Biogaz üretimi sonucu kalan katı ve sıvı organik artık ise bitki besin değeri yüksek gübredir.

Çöp de biyokütle materyal olup, çöp yakıtları özellikle kent atıklarından sağlanmaktadır. Çöp termik santralleri enerji üretiminin yanısıra, çöp yok etme işlevi de görerek önem kazanmaktadır. Bu santrallerden yalnızca elektrik

üretilebileceği gibi, kombine çevrimli olanları vardır. Kombine çevrimli çöp termik santrallerinden ısı ve elektrik birlikte üretilmektedir.

Çöp yakıtların ısı değerleri değişik olmaktadır. Isıl değer konutsal atıklarda 6200-8400 kJ/kg, büyük yığın atıklarda 8000-16700 kJ/kg, ticarethane, sanayi ve belediye atıklarında 7500-12500 kJ/kg, kağıtsal atıklarda 14200-15000 kJ/kg, mutfak atıklarında 5800-6700 kJ/kg, plastik atıklarda 18000-27200 kJ/kg, tekstil atıklarında 17100-20500 kJ/kg, kanalizasyon atıklarında (kuru organik fraksiyon olarak) 14600-20900 kJ/kg'dır. Bu değerlerin ortalaması bazı linyit santrallerinde kullanılan kömürün ısı değerinden yüksektir.

Bir çöp termik santralına gelen katı atıklar özel ızgaralı (bazen akışkan yataklı) ocakta yakılırken, sıvı atıklar aynı ocağa püskürtülmektedir. Baca gazları filtrasyondan geçirildiği için çevrede herhangi bir hava kirliliğine neden olmamaktadır. Çöp yanmadan önce çeşitli selektörlerden geçirilerek içerisindeki metalik malzeme ve cam gibi parçalar ayrılmaktadır. Dolayısıyla santraldan enerjinin yanısıra, hurda metal ve inşaat materyalleri alınmakta olup, kül de inşaat materyali olarak değerlendirilmektedir.

Çöp yığınlarında açılan özel sondaj kuyuları ile metan elde olunabilmektedir. Çünkü yığın çöpler fermantasyona uğramakta, doğal biçimde üreyen metan gazı sera etkisi oluşturan bir gaz olarak atmosfere atıldığı gibi, çöp yığınının sızamaması durumunda patlamalara neden olmaktadır. Sondaj kuyuları ile alınan metan çevre sorunu oluşturmadan, gaz türbinli bir santralda yakıt olarak değerlendirilebilir. Ülkemizde modern çöplükler yerine kent kenarlarına yığılan ve gecekondulu alanları içerisinde bile kalabilen çöp yığınlarının patlamalarla önemli sorunlar oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle, Türkiye çöp yakıt tipi santrallerin yanısıra çöp gazı santralleri önem kazanmaktadır.

Birincil enerji kaynakları açısından Türkiye'nin enerji bütçesine bakıldığında, son on yıldır hemen hemen sabitleşmiş verilerle yılda 18 milyon ton odunun üretilip tüketildiği görülmektedir. Türkiye'deki baltalıklarında hem verim düzeyleri ve hem de yetiştirilen ağaçların ısı değerleri düşüktür. Ülkemizdeki baltalıkların verimi 0.85 t/ha ve birim gücü de 0.33 kW/ha gibi çok yetersiz düzeydedir. Bu nedenle ülkemizdeki yakacak odun üretiminin verimli

plantasyonlara dayalı biçimde enerji ormancılığı anlayışı ile yeniden düzenlenmesi zorunlu bulunmaktadır.

Kesin istatistik veriler olmamakla birlikte hayvan ve bitki artığının (açık deyişle tezeğin) üretim ve tüketimi son on yıldır 11 milyon tondan 6.6 milyon tona düşürülmüştür. Söz konusu tüketim için ormanlar üretim kapasitesinin iki katı zorlanarak, önemli bir tarımsal girdi olan hayvan gübresi yakılarak yok edilmektedir. Geçmişten bu yana süren bu klasik ve ilkel biyokütle kullanımı, dünya ortalaması altında enerji tüketen Türkiye'nin, enerji sektörünün yeterince gelişmediğinin ve yetersizliğinin bir başka kanıtıdır. 1997 yılı verilerine göre yerli enerji üretiminin %25.5'i odun ve tezekten sağlanmakta, toplam birincil enerji tüketiminin ise %9.8'i odun ve tezek ile karşılanmaktadır.

Türkiye'de enerji ormancılığı ve enerji tarımı hızla geliştirilmesi gereken konulardır. Enerji ormancılığı için uygun alanın yaklaşık %15 kadarı bu amaçla değerlendirilmiş ancak değerlendirilememiş %85'i bekleme durumundadır. Ülkemizde odun ve ağaç artıklarından odun briketi üretimine gidilmelidir. Enerji tarımı ise hiç el atılmamış bir konudur. Ülkemizde enerji bitkileri tarımına C₄ tipi bitkilerle ve özellikle *miscanthus* ve tatlı sorgum ile başlanmalıdır.

Miscanthus'un çeşitli türleri olup, özellikle *Miscanthus sinensis* (*Giganteus*) Türkiye için uygun bir tip olarak görülmektedir. *Miscanthus sinensis* ile sağlanacak enerji verimi 1. yetiştirme yılında 18-19 GJ/da.yıl, 2. yetiştirme yılında 32-35 GJ/da.yıl kadar olmaktadır. Tarlada 15-20 yıl kadar kalabilmekte ve her yıl hasat olunmaktadır. Enerji hububatında bu değer 18-25 GJ/da.yıl, hızlı büyüyen ağaç türleri (kavak, söğüt vb.) ile 19 GJ/da.yıl olduğundan, *Miscanthus*'un avantajı açıkça görülmektedir.

Tatlı sorgum hem yakıt alkolu ve hem de katı biyoyakıt üretmeye uygun bir bitkidir. Bugün yetiştirilmeyen, ancak Türkiye koşullarına uyabilecek enerji bitkileri araştırılarak deneme kültürlerine başlanmalıdır. Enerji bitkileri ile ilgili hibrid tohum üretimi, enerji tarımının mekanizasyonu çözümlenmesi gereken konulardır. Enerji bitkileri yetiştiriciliği kırsal kesimde yeni iş alanları açacaktır. Katı yakıt olarak kullanılacak biyokütlenin sanayi tesislerinde ve termik santrallarda yüksek verimle yakılabilmesi için akışkan yataklı kazanlar geliştirilmesi üzerinde durulmalıdır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın

Türkiye için 2020 yılına kadar uzanan planlama ve projeksiyonlarında modern biyokütleye hiç yer verilmemektedir.

Türkiye’de biyogazla ilgili çalışmalar 1957 yılında başlatılmıştır. 1975 yılından sonra Toprak su ve 1980’li yıllarda Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü kapsamında yürütülen çalışmalar, uluslararası bazı anlaşmalarla desteklenmiş olmasına karşın, 1987 yılında anlaşılamayan bir nedenle kesilmiştir. Türkiye’de biogaz potansiyelinin 1.4-2 Mtep/yıl düzeyinde olduğu belirtilmektedir. Ancak, bugün Türkiye’de biyogaz konusu üzerinde çalışan hiçbir kamu kuruluşu bulunmamaktadır. Ülkemizde biyogaz çalışmaları yeniden başlatılmalı, bölgelerde kurulacak pilot tesisler yaygınlaştırılmalıdır.

Türkiye’de çöp termik santrallerinin kurulmasına girilmiştir. Söz konusu girişimler Yap-işlet-Devret Modeli kapsamında sürdürülmektedir. Bunların 45 MW güçte ve net enerji üretimi 302 milyon kWh/yıl olacak Adana Çöp Santrali’nin sözleşmesi imzalanmıştır. 10 MW güçlü ve 76.8 milyon kWh/yıl kapasiteli Mamak Çöp Gazı Santrali’nin sözleşmesi Danıştay’dan geçmiş ve imza aşamasına gelmiştir. 1.4 MW güçte olan Bursa Çöp Gazı Santrali otoprodüktör statüde gerçekleştirilmiştir. Toplam 7.2 MW’lık İzmit Çöp Santrali de otoprodüktör statüde işletmede bulunmaktadır. Ayrıca, başvuru açamasında olan 18.8 MW güçlü Mersin Çöp Santrali ve 12.5 MW güçlü Tarsus çöp santrali vardır. Ancak bunlar için çöp kaynağı araştırılması yapılmalıdır. Sıralanan santrallerin toplam gücü 94.9 MW ‘dır. Bu santrallerin dışında olmak üzere, 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu çalışmasında İstanbul’da 125 MW, Ankara’da 40 MW, İzmir’de 30 MW’lık çöp santrallerinin kurulması istenmişti. Çöp santrali kurulabilecek illere Antalya, Diyarbakır, Eskişehir, Konya, Sakarya eklenmeli ve santral kurulan illerdeki kurulu güçler artırılmalıdır.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı odun ile hayvan ve bitki artıklarına dayalı olarak klasik biyokütleden enerji üretiminin 2000 yılında 6963 Btep ve 2020 yılında 7530 Btep olmasını planlamıştır. Modern biyokütle enerji üretimi ise hiç öngörülmemiştir. Oysa, ticari olmayan klasik biyokütle enerji üretiminin giderek azaltılması ve modern biyokütle enerji üretimine de başlanarak, bu üretimin artırılması gerekir. Bakanlığın öngördüğü ile TÜSİAD Enerji Raporu’nda

ve burada önerilen bitokütle üretimler karşılaştırmalı biçimde Çizelge 2.5' de yer almaktadır [5].

Çizelge 2.5. Biyokütle enerji üretim hedefleri (Btep) [5]

Yıllar	ETKB 'ye göre	Önerilen Biyokütle	
		Klasik	Modern
2000	6963	6963	17
2005	7057	6491	765
2010	7158	5734	1652
2015	7258	4789	2500
2020	7530	3980	3515

2.2.5. Deniz enerjileri

Deniz kökenli yenilenebilir enerjiler; deniz dalga enerjisi, deniz sıcaklık gradyent enerjisi, deniz akıntıları enerjisi (boğazlarda) ve gel-git (med-cezir) enerjisidir. Ancak Türkiye’de gel-git enerjisi olanağı yoktur. Ülkemiz için söz konusu enerji grubu içerisinde deniz dalga enerjisi ve boğazlarda deniz akıntıları enerjisi vardır.

Üç tarafı denizlerle çevrili Türkiye’de deniz dalga konvertörleri ile bu enerjiden yararlanılması düşünülmelidir. Deniz dalga enerjisinin kökeninde rüzgar enerjisi yatmaktadır. Türkiye’nin Marmara Denizi dışında açık deniz kıyıları 8210 km’yi bulmaktadır. Türkiye’de dalga rasatları ve bunlara ilişkin ölçüm verileri bulunmamaktadır. Ancak, küçük dalga enerji sistemleri için birim dalga cephesi başına güç 10-20 kW/m olurken, geliştirilmiş sistemlerde 40 kW/m düzeyinin üzerine çıkmaktadır. Tüm kıyılarda bu tür tesislerin kurulması deniz trafiği, turizm, balıkçılık, kıyı tesisleri vb nedenlerle olanaklı değildir. Türkiye kıyılarının beşte birinden yararlanılarak sağlanabilecek dalga enerjisi teknik potansiyeli 9000 MW güç ve 18 TWh/yıl enerji düzeyindedir. Bu kaynağın değerlendirilmesi için dalga rasatlarından başlanarak, teknik ve ekonomik incelemeler yapılmalıdır.

Karadeniz, Marmara ve Ege Denizi, tuzluluk gradyeninin farklı oluşu nedeni ile İstanbul ve Çanakkale boğazlarında üst ve alt akıntılar oluşmuş

bulunmaktadır. Ege Denizinden Marmara Denizine ve Marmara Denizinden da Karadenize dip akıntı varken, Karadeniz' den Marmara Denizine ve Marmara Denizinden Ege Denizine üst akıntı vardır. İstanbul'da Deri Sanayiciler'nin Kazlı Çeşme'de denize verdikleri atıkların incelenmesi sırasında yapılan ölçümlere göre, İstanbul Boğazında 30 m derinliğe kadar inen yüzey akıntısı saniyede 20 bin ton suyu Marmara'ya taşımaktadır. Daha tuzlu olan Marmara Denizi'nin suyu saniyede 10 bin ton debi ile Karadeniz'e taşınmaktadır. Akıntının hızı birçok yerde 8 knot ($14.8 \text{ km/h} = 4.1 \text{ m/s}$) olarak saptanmıştır. Bu değer önemli bir kinetik enerji potansiyeline işaret etmektedir.

2.2.6. Hidrojen enerjisi

Hidrojen karbon içermeyen bir yakıt olduğundan, fosil yakıtların neden olduğu türden bir kirliliğe yol açmayacaktır. Yanmadan elektrik üretimine kadar çeşitli alanlara yanıt verebilen kullanımı esnek bir yakıttır. Gaz ve sıvı biçiminde saklanarak uzun mesafelere taşınabilmektedir. Üretiminde yenilenebilir kaynakların kullanılması durumunda, bu kaynakların doğasında bulunan kesintili olma sorununa da çözüm getirmektedir.

2010 yılına kadar yakıt hidrojenin ticari kullanımının başlaması beklenmektedir. Amerika piyasasının koşullarına göre üretim ve dağıtım giderleri ile vergiler de eklenmiş biçimde, otomotiv yakıtı olarak benzin ve hidrojen enerjisinin maliyetleri karşılaştırıldığında, hidrojenin benzinden 1.4-5.5 kat daha pahalı olduğu görülmektedir. Ancak, bu maliyet göreceli olup, hidrojen çağına adım atılmakla hızlı düşüşü beklenmektedir. Çevre etkisini de içeren efektif maliyeti ise düşüktür. Türkiye'de hidrojen teknolojisi ile ilgili araştırma ve geliştirme çalışmalarına girilmekte geç kalınmıştır.

Hidrojenin alevli yanması; içten yanmalı motorlar (Otto - Diesel), gaz türbinleri, jet motorları, roket motorları, ısıtma, pişirme alanlarında kullanılmaktadır. Hidrojenin direkt buhara dönüşme işlemi ise buhar türbinleri, buharlı tahrik, endüstriyel buhar, buharla ısıtma uygulamalarda kullanılır. Hidrojenin katalitik yanması; pişirme, su ısıtma, hacim (ortam) ısıtma, absorpsiyonlu soğutma işlemlerine uygulanmaktadır. Hidrojenin hidridleşme

çevrimi önemli bir özelliği olup, pek çok uygulamada bu özelliğinden yararlanılmaktadır.

Bu uygulamalar; H_2 depolama, H_2 zenginleştirme-ayırma, D_2 ayırma, kompresyon, pompaj, ısı pompası, soğutma, iklimlendirme, elektrik üretimi biçiminde sıralanabilir. Hidrojen Carnot çevriminin etkisi altında kalmadan yakıt pilleri ile elektrik üretiminde kullanılabilir. Bugün için Japonya'da 11 MW'lık hidrojen yakıt pilli bir elektrik santrali vardır.

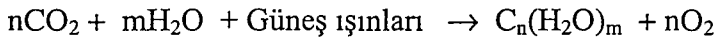
Türkiye'nin 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı Genel Enerji Özel İhtisas Komisyonu Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Raporu (1993) kapsamında, hidrojen teknolojisine kısaca değinilmekle birlikte, resmileşen kalkınma planında hidrojen enerjisinin adı geçmemektedir. Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu tarafından saptanan, 1993-2003 yılı ulusal bilim ve teknoloji politikasında hidrojen yakıtına yer verilmemiştir. Hidrojen konusu Türkiye'de hidrojen yakıtı üretiminde kullanılabilecek olası kaynaklar; hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, deniz-dalga enerjisi jeotermal enerji ve adım atılması gereken nükleer enerjidir. Türkiye gibi gelişme sürecinde ve teknolojik geçiş aşamasındaki ülkeler açısından, uzun dönemde fotovoltaik güneş-hidrojen sistemi uygun görülmektedir. Fotovoltaik panellerden elde olunacak elektrik enerjisi ile suyun elektrolizinden hidrojen üreten bu yöntemde, $1 m^3$ sudan 108.7 kg hidrojen elde olunabilir ki, bu 422 litre benzine eşdeğerdir [5].

3. BİYOKÜTLE

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 [6].

Geleneksel yakıtlarda olduğu gibi biyokütledeki enerji, organik moleküllerin içerdiği hidrojen ve karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan kimyasal enerjidir. Buradaki karbon ve hidrojenin kaynağı sırasıyla karbondioksit ve sudur. Bu başlangıç maddelerinin tümü aslında yanma ürünleridir, geleneksel kullanımda bir enerji kaynağı değildir. Karbondioksit ve suyun bitkiler tarafından güneş ışığının yardımıyla yanabilen organik bileşiklere dönüştürülmesi fotosentez yardımıyla olmaktadır [7].

Biyokütlenin esas bileşeni olan karbonhidratlar (CH_2O) aşağıdaki tepkime uyarınca, güneş enerjisinin fotosentez yardımıyla yeşil bitkilerde depolanması sonucu oluşmaktadır[8].



Burada, $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})$ yapısı selüloz ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)'da dahil olmak üzere pek çok organik bileşikler göstermede kullanılır. Fotosentez prosesi ile oksitlenebilen organik maddeler sonucunda oluşan biyokütle, genellikle lignin ve karbonhidratlardır. Bütün karbonhidratlarda sakkarit bulunur ve karbonhidratlar ya şekerdir yada şekerlerin polimeridir.

Şekerlerin biyokütle dönüşümündeki en önemli özelliği fermente olabilmesidir. Fermente olabilen şekerler, D-glikoz, D-mannoz, D-fruktoz, D-galaktoz ve maltozdur. Diğer şekerler hidroliz yoluyla genellikle bir enzim veya asit varlığında fermente edilebilir şekerlere dönüştürülebilir.

Diğer karbonhidratlar, bitkinin kendisinde bulunan selüloz, nişasta ve hemiselülozdur. Bunlar bir tür şeker polimeridir ve polisakkaritler olarak adlandırılırlar.

Selüloz kara bitkilerinin hücre duvarının ana bileşiminde bulunan lifli polisakkarittir. Odun, hint keneviri ve samanda doğal halinde bol miktarda bulunmaktadır.

Nişasta, bitkilerin tohum, kök, gövde gibi depolama organlarında birikebilen toz polisakkarittir. Nişasta, mısır, pirinç ve patatesin önemli bileşenidir. Bunlar % 10-20 suda çözünebilen α -amiloz ve % 80-90 suda çözünemeyen amilopektin içerirler.

Hemiselülozlar, selüllozun birleşmesiyle oluşan polisakkaritlerdir. Hemiselülozlar amorf yapıda, daha düşük kütleye sahiptirler ve selülozdan bu özellikleri sayesinde ayırt edilirler.

Biyokütlenin son önemli bitki maddesi olan bileşeni lignindir. Lignin bir karbonhidrat değildir, fakat alifatik zincirlerle bağlanmış benzen halkalarının polimerleşmiş halidir. Hemiselüloza benzer, selülozdan daha iyi çözünebilir ve amorf yapıdadır [9,10].

3.1. Biyokütle Potansiyeli

Güneş enerjisinin yeryüzüne ulaşan miktarı yaklaşık 100 watt/m²'dir. Ancak bunun % 5,5'den daha az bir kısmı biyokütleye dönüşebilmektedir [11].

Dünya üzerinde bitkilerin fotosentez yolu ile oluşturdıkları karbon miktarının yıllık 2×10^{11} ton dolayında olduğu varsayılmaktadır. Teorik olarak, bu enerji kaynağı dünya nüfusunun enerji gereksiniminin 10 ve besin gereksiniminin ise 100 katını karşılayabilecek değerdedir [10,12,13].

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'te yaklaşık % 14' ü biyokütleden sağlanmaktadır. Dünyada yılda fotosentez ile üretilen biyokütle enerjisi, toplam tüketilen enerjinin 1/8'i kadardır [14].

Dünyada bazı biyokütle kaynaklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli çizelge 3.1'de verilmiştir. Avrupa ülkeleri 2000 yılına kadar, yıllık yaklaşık $3,78 \times 10^9$ GJ'lük kullanılabilir enerjiye dönüşebilecek biyokütle potansiyeline sahiptir [15,16].

Çizelge 3.1. Dünyadaki bazı biyokütle atıklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli [16]

Biyokütle kaynağı	Net($J \times 10^{15}$)
Orman atıkları	8670
Tarımsal atıklar	4548
Hayvansal atıklar	141,14
Toplam	13359,14

Çizelge 3.2. Avrupa Topluluğu ülkelerinde biyokütleden elde edilebilecek net enerji potansiyeli [15]

Biyokütle kaynağı	Net ($GJ \times 10^7$)
Kalıntılar ve atıklar	
Hayvansal atıklar	48,3
Tarımsal atıklar	52,5
Orman ve odun atıkları	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

A.B.D.'de, 2000'li yıllarda enerji üretiminde toplam biyokütle potansiyelinin, yaklaşık 700 milyon ton olacağı sanılmaktadır [17]. 2000 yılındaki dünya biyokütle potansiyeli, çizelge 3.3.'de verilmiştir [18].

Çizelge 3.3. Dünyanın 2000 yılındaki olası biyokütle potansiyeli [18]

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

Ülkemiz biyokütle potansiyeli açıdan oldukça zengin kaynaklara sahiptir. 1984 yılı verilerine göre hayvansal, bitkisel ve kentsel atıklardan elde edilebilecek enerjinin 17,2 megaton petrole eşdeğer olduğu hesaplanmıştır [19].

Biyokütle kaynağı olan odun, diğer yakıt kaynaklarına göre, daha kısa sürede yanma ve çabuk ısı verme özellikleri yanında, kolay sağlanabilmesi ve fiyatının ucuz olması nedeniyle orman içi köylerde yakacak olarak geniş şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca bitki atıkları da enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır [20].

Tarım ve hayvancılığın önemli bir uğraş alanı olan ülkemiz, hayvan atıkları yönünden de zengin bir potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların % 25-30'u gübre, % 25'i tezek üretiminde kullanılmakta, geri kalanı ise değerlendirilememektedir [21]. Ayrıca yurdumuzda, hayvan gübresinden her yıl 2,8-3,9 milyar/ m^3 biyogaz elde edilmesi olası olup, bu 2,0-2,8 milyar/ton taşkömürüne eşdeğerdir [22].

Ülkemiz için önemli olan bir diğer yenilenebilir enerji kaynağı da, pamuk sapıdır. Mevcut ekilme alanına bağlı olarak 324 milyon ton/yıl pamuk sapı üretilmektedir ve enerji eşdeğeri $5,93 \times 10^{12}$ MW/yıl dolayında olup bu değer 2 milyon ton taşkömürüne eşdeğerdir [23,24].

Süpürge tohumu (Sorghum) olarak bilinen bitki Türkiye'nin iklim koşullarına uygun olan bir enerji bitkisidir. Bitkinin doğrudan yakılması ile enerji elde edilebileceği gibi, kimyasal işlemler sonucu alkol de üretilir. Bu bitkinin 100 kg'ından elde edilebilecek alkol miktarı 35-38 litredir [25].

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 [26]. Çizelge 3.4.'te bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları verilmiştir [27].

Çizelge 3.4. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları [27]

Tarla atığı	Bin ton (kuru temel)	Enerji üretimi	
		$\text{kJ} \times 10^{12}$	Milyon varil* petrol
Çeltik sapı	1584	25,8	4,2
Buğday sapı	1456	23,7	3,9
Arpa sapı	1315	21,4	3,5
Mısır sapı	1101	17,9	2,9
Süpürge sapı	397	6,5	1,1
Pamuk sapı	1365	22,2	3,6
Toplam	7218	117,5	19,2

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

Biyokütle yakıtları atmosferdeki CO_2 derişiminden etkilenmeyen, temiz yanabilen maddeler olup kükürt , azot derişimleri düşüktür ve H/C oranı genellikle yüksektir [28,29,30].

3.2. Biyokütle Enerji Kaynakları

Enerji ve organik kimyasallar üretmek amacıyla kullanılabilecek biyokütle kaynakları; bitkisel, hayvansal, endüstriyel ve kentsel atık ve artıklarına bağlıdır. Bunların yanında bazı yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olabilecek enerji bitkileri de yetiştirilmektedir. Enerji bitkisi olarak sorgum bitkisi, şeker pancarı (alkol üretimi), *Eichornia crassipes* (metanol üretimi), yağlı tohumlar (yağ üretimi) örnek olarak verilebilir [31,32,33].

Enerji için biyokütlenin kullanımı dört ana grupta incelenebilir;

1. Odun yakıtları; odun ve odun ürünlerinden türetilmiş tüm enerji kaynaklarını kapsamaktadır. Önemli birincil biyoyakıtlardır. Genellikle odunsu biyokütlelerden elde edilirler ve kırsal kesimlerde en yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bununla

beraber fırın ve tuğla işletmeleri, kiremit fabrikaları gibi küçük ölçekli endüstrilerde de tüketilmektedirler.

a) Yakıt odunu veya yakacak odunu; burada odun direkt enerji olarak kullanılmakta ve normal de kurutmadan başka bir temizleme veya saflaştırma işlemi uygulanmamaktadır. Yakıt odununun temel kaynakları doğal ormanlar, ekilmiş ağaçlar, bitki atıkları, odunsu bitkilerden türetilen tüm atıklardır[34,35].

b) Aktif kömür; odun karbonizasyon veya piroliz işlemine tabi tutulduğunda arta kalan siyah katı atıktır.

c) Orman atıkları ve odun atıklarından enerji üretimidir.

2 .Tarım kaynaklı atıklar; ekinin işlenmesi veya ekilmesi sırasında oluşan tüm atıklardır. Bunlara pirinç kabukları, tahıl sapları ve küspe örnek olarak verilebilir. Ekin atıklarının yakıt için kullanılmasında bazı önemli sınırlamalar vardır. Atıklar genelde çok yer kaplarlar, bu sebepten üretim alanlarından uzağa taşınması zordur. Tarımsal alanlardan biyokütlenin büyük miktarının uzaklaştırılması tarımsal üretkenlikte azalmaya ve toprağın besin kaybına neden olmaktadır. Yakıt için tarımsal atıkların kullanımındaki bir diğer sorun da sezonluk olmasıdır. Atıklar yıl boyunca belli zamanlarda sağlanabilir ve diğer zamanlarda kullanılmak istendiğinde büyük ölçekli depolar gerektirir.

3 . Hayvansal atıklar; hayvan gübrelere aittir. İnek, kümes hayvanları gübresi örnek olarak verilebilir. Hayvan gübresi kurutulduğunda enerji içeriği, odunun enerji içeriğine benzer. Bu enerji anaerobik bozunma ile biyogaza dönüşümüyle veya direkt yanma ile açığa çıkmaktadır. Peru'nun yüksek kesimlerinde iklim çok soğuk ve kuru, biyokütle üretimi çok düşüktür. Burada insanlar gübreyi enerji kaynağı olarak değerlendirmektedirler.

4. Yakıt bitkileri; tüm bitkiler ağaçlar dahil olmak üzere enerji için yetiştirilirler. Şeker kamışı ve cassavanın alkol elde etmek için yetiştirilmesi örnek olarak verilebilir [6]. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri çizelge 3.5.'de verilmiştir [28].

Çizelge 3.5. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri [28]

	Odun	Tahıl	Kentsel atık	Hayvansal atık
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	-	0,3	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	-	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	19,8-21,0	16,8	19,0	13,4

3.2.1. Ağaç ve odun biyokütlesi

Ağaç biyokütlesi özellikle de odun, tarih öncesinden beri yakıt olarak kullanılmaktadır. Odun 8500 Btu/lb'luk ısı içeriği ile, petrol 21.000 Btu/lb ve kömür yaklaşık 13.500 Btu/lb'luk ısı içerikleriyle karşılaştırıldığında önemli bir yakıttır [10].

Enerji için odun biyokütlesi kaynakları çok çeşitlidir. Bunlar, bitkisel atıklar; hasatlardan sonra tarlada kalan bitki parçaları, paketleme işlemlerinden üretilen kalıntılar, enerji bitkisi atıklarından oluşan tarımsal kalıntılar ve odun, odun atıklarından oluşan orman kaynaklı bitkisel atıklar, ölmüş ağaçlar ve kısa ömürlü bitkilerdir [36,12]

Bazı biyokütle yakıtlarının elementel analizi çizelge 3.6.'da verilmiştir[6]. Çizelgeden de görüleceği gibi bir çok yakıtın bileşimi % 50 karbon, % 43 oksijen ve % 6 hidrojen' den oluşmaktadır. Ormanlar, dünya biyokütle potansiyelinin yaklaşık % 70'ini oluştururlar. Bu nedenle ağaç ve türevleri biyoyakıt endüstrisinde önemli bir potansiyeldir. Günümüzde A.B.D., enerji gereksinmesinin % 3,7'sini ağaçtan karşılamaktadır [37].

Çizelge 3.6. Bazı biyokütle yakıtlarının elementel analizi [6]

Biyokütle Yakıtları	% Karbon	%Hidrojen	%Azot ve kükürt	% Oksijen
Saman	49,4	6,0	0,4	44,2
Küspe	48,0	6,0	–	46,0
Hindistan cevizi kabuğu	53,0	5,8	0,2	41,0
Odun				
Meşe	49,4	6,3	–	44,5
Çam	49,9	6,3	–	43,8
Turba	60,0	6,0	2,0	32

A.B.D.'de elde edilen odunun yaklaşık 1/3'ü enerji alanında kullanılmaktadır. Orman atıklarının bir kısmı sıvı ve gaz yakıt, bir kısmı da elektrik üretiminde, hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir [38].

Günümüzde biyokütle kaynağı olarak yetiştirilen ormanlar, kısa sürede büyümesi ve yenilenebilir olması nedeniyle tercih edilmektedirler [39]. Bunlardan yaygın olarak yetiştirilenleri, *Eucalyptus* (sıtma ağacı) ve kızıl kavak ağaçlarıdır. Bu ağaçlar 2-5 yıl arasında 3-6 m yüksekliğe ulaşmakta ve daha sonra kesilerek, yakıt olarak kullanılmaktadır [12,40].

Biyokütle kaynağı odunun bileşiminde yaklaşık % 50 selüloz, % 20 hemiselüloz ve % 30 lignin bulunmaktadır [41,7]. Yapıları hemiselüloz ve ligninden oluşmuş, odun ve odunsu bitkilere "lignoselülozik bileşikler" denir. Bunların bileşimlerinde ise % 50 karbon, % 40 oksijen ve % 5 dolaylarında hidrojen bulunmaktadır [42].

Kuru temelde, ortalama 18.610 kJ/kg ısı değere sahip olan orman atıklarının kül içerikleri genelde % 1'den az olup, kabuklu atıklarda ise % 2-10 arasında değişmektedir. Nem içerikleri ise % 40-60 arasındadır [42].

Yaygın olarak bilinen tarımsal kalıntılar buğday samanı, mısır sapları, soya fasulyesi tarla atıkları, pirinç kabukları, yerfıstığı kabukları ve pamuk

saplarıdır. Bazı tarımsal kalıntıların bileşimleri ve ısı değerleri, çizelge 3.7.'de verilmiştir [16].

Çizelge 3.7. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri [16]

Tarımsal Atık	Kuru madde (%)	Organik madde (%)	Ham protein (%)	Ham yağ (%)	Ham elyaf (%)	Azot içermeyen özütler (%)	Kül (%)	Isı değeri (MJ/kg)
Buğday	82-88	94,0	3,2	1,6	45,5	43,7	6,0	12,9-14,9
Arpa sapı	82-88	93,9	4,0	1,8	43,5	44,6	6,1	12,9-14,9
Mısır sapı	70-86	91,0	9,4	1,6	30,9	49,2	9,0	3,3-7,2
Pirinç sapı	82-88	83,0	5,1	1,6	38,9	36,9	17,4	10,9-12,6
Buğday kabuğu	84-90	86,9	5,5	1,9	34,4	45,0	13,1	12,3-13,7
Arpa kabuğu	84-90	80,9	4,5	1,8	26,9	47,8	19,1	10,8-13,5

Tarımsal atıklardan farklı şekillerde yararlanmada belirli kimyasal elementlerin (C, H, N, O) analizleri önemli olmaktadır. Bu analizlerden yanma özelliklerinin değerlendirilmesinde de yararlanılmaktadır. Farklı kimyasal atıkların elementel bileşimlerinde ortalama karbon içeriği % 40-50, hidrojen içeriği % 5-6 ve oksijen içeriği % 40'ın altında olmaktadır. Azot içeriği ise ham proteinin azot değeri olan 6,25 ile çarpılarak bulunur ve genellikle % 1 den daha azdır. Kükürt içeriğinin çoğu bitkide yok denecek kadar az olması, günümüzde tarımsal atıkların enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde de avantaj sağlamaktadır [16,6].

Şeker kamışı besin ve yakıt hammaddesi olup, endüstriyel ve biyokütle kaynağı olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu bitki hızlı bir şekilde büyümekte, şeker kamışı özütlemesinden geriye kalan selülozlu atık, yakıt olarak değerlendirilmekte ve elde edilen etil alkol, benzin ile birlikte kullanılmaktadır. Şeker kamışının içerdiği organik maddenin yarısını şeker, kalanının ise selülozik yapı oluşturmaktadır. Kuru halde kamış verimi 80-85 ton/h² yıl'dır [43].

Kıraç arazilerde yetişen bazı bitkiler de sıvı yakıt üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Hızla büyüyen ve selülozik yapıya sahip olan kenaf (kağıt), sorgum(etil alkol)üretiminde kullanılmaktadır [44]. Ayçiçeği ise hidrokarbon (dizel yakıtı olarak) ve protein kaynağı olarak kullanılabilir [45]. 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 [46-49].

3.2.2. Ot biyokütlesi

Hayvan yemi olarak kullanılan baklagil kabukları ve otlar ot biyokütlesinin büyük bölümünü oluştururlar. Doğrudan yakma, gazlaştırma veya alkole dönüşümü için pellet haline getirilip kullanılmaktadırlar. Yakıt elde etmek için kullanılan ot biyokütlesinin enerji eşdeğeri yaklaşık 8500 Btu/lb'dur.

3.2.3. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıklar, gübrenin sağlanması veya hazır bulunması hayvan üretimiyle yakından ilgilidir. Az gelişmiş ülkelerde ısınma amaçlı olarak doğrudan yakıt şeklinde kullanılmaktadır. Hayvan atıklarının enerji amaçlı kullanımında en uygun yöntem biyogaz üretimidir. Biyogaz; biyokütlenin biyokimyasal parçalanması sonucu elde edilen, özellikle metan ve CO₂ karışımından oluşan gazdır [28,50].

Hayvansal atıklardan yararlanmak amacıyla atıklara ısı ve biyolojik dönüşüm süreçleri uygulanır. Çoğu biyolojik süreç işleminde, mikroorganizmalar, atıklardaki besinleri tüketerek, değişik gazlara ve daha basit karbonhidrat bileşiklerine dönüştürülürler. Biyolojik süreçler için iki yöntem vardır. Bunlar; biyokimyasal parçalanma ile biyogaz üretimi ve biyokimyasal hidrolizdir. Biyokimyasal işlemlerden esas olarak protein, şeker, alkol ve metan üretilir. Isıl süreçlerden ise gaz, sıvı ve katı yakıtlar elde edilir.

3.2.4. Yiyecek ve taneli besinler

Taneler, nişastalı sapsar ve şekerli bitkiler fermentasyon yoluyla yakıt üretimi için alkol elde etmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Bunun için temel kaynaklar mısır, buğday ve sorgum (süpürge sapı)dur [51,45]. Mısır, Amerika’da yakıt üretimi için kullanılan en önemli kaynaktır ve selülozun etil alkole dönüşümü için ticari prosesler geliştirilmektedir. Şeker kamışı ve pancarı alkol üretimi için en iyi kaynaklardır [52,53].

3.2.5. Köspe

Köspe, şeker kamışının artıkları, şeker pancarı atıkları ve yağ üretimi için kullanılan sapsarın suları ve yağları alındıktan sonra geri kalan kısımları olarak tanımlanabilir. Köspe geleneksel olarak işletme şartlarına bağılı olarak ek bir yakıta gerek kalmadan kazan yakıtı olarak kullanılabilir.

3.2.6. Endüstriyel atıklar

Endüstriyel atıklar; işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğeri işlemler sonucu oluşan atıklardır. Bunlar seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton, plastik, tekstil gibi atıklardan oluşmaktadır. Yıllık üretilen endüstriyel atık miktarı 150 milyon ton olup, organik madde içerikleri minimum % 40’dır [54]. Yiyecek endüstrisi atıkları, köspe ve kağıt, odun, plastik, organik madde atıkları, petrokimyasal atıklar gibi organik madde üreten endüstri atıkları toplam atıkların %76’sını oluşturmaktadırlar [55]. Isı ve buhar elde etmek amacıyla bu atıkların kullanılması çevresel problemlerin bir kısmını ortadan kaldıracaktır.

3.2.7. Evsel atıklar

Kentsel atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek vb. atıklardan ve kanalizasyon atıklarından oluşur. A.B.D.’de kentsel ve endüstriyel katı atık miktarları yaklaşık 160 milyon tondur ve bunun 2000 yılında 193 milyon tona ulaşması beklenmektedir. A.B.D.’ de yıllık toplam 13,6 Mt evsel atık üretildiğı tahmin edilmektedir [12].

Atığın bileşiminde % 30 kağıt, % 20 yanamayan atıklar (cam, demir, alüminyum ve inertler), % 20 şantiye atıkları, % 17 yiyecek atıkları, % 4 plastik ve % 9 diğerleri olarak belirlenmiştir [56,57]. Evsel atıkların en etkili biçimde kullanımı elektrik ve buhar üretiminde görülmektedir.

Biyokütleden yanma ile elektrik üretiminin bazı avantajları vardır [58,59]. Biyokütle atıkları, biyokütle kaynaklarının yanma yapıları tesiste elektrik enerjisine dönüştürülebilir ve böylelikle biyokütlenin taşınma sorunu ortadan kalkar. Biyokütle kömürle karşılaştırıldığında temiz bir yakıttır ve kil atığı kömürden daha azdır. Biyokütlenin külü bir gübre gibi kullanılabilir.

Çoğu yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı yakıt içeren kent çöpleri, kuru temel üzerinden % 80'e varan oranlarda organik madde içermektedir. Bu çöpler, daha yüksek oranlarda oksijen ve nem içermelerinin dışında, bileşimce yenilenemeyen yakıtlara benzerler, çoğu kömürden daha düşük miktarda kükürt ve kül içermektedir. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt ve kağıt ürünleri, tekstil ve odun atıkları oluşturmaktadır [60].

Kanalizasyon atıklarında bulunan organik katı (insan, kağıt ve gıda atıkları) süzülerek suyundan ayrıldıktan sonra bileşimince ortalama, % 50 karbonhidratlar, % 40 azotlu maddeler ve % 10 kadar da yağlardan oluşmaktadır [54].

3.2.8. Sap atıkları

Bu atıkların çoğu hasat yapıldıktan sonra tarlada kalmasına rağmen, sap atıkları kazanlarda doğrudan yakma ile ısıya dönüştürülebilmektedir [61]. Danimarka'da samanın gazlaştırılmasıyla 50 kWh' lik ısı üreten pilot tesis % 90 verimle çalıştırılmıştır [62,63]. Sap atıkları ayrıca etanole dönüştürülmektedir. Bunların tamamen dönüştürülmesi ile elde edilecek net enerji 1,2-3,3 milyon Btu/ton olarak hesaplanmıştır [64].

3.2.9. Enerji bitkileri

Çok sayıda bitki enerji üretimi için aday olarak önerilmiştir [65,66]. Bunların içinde yaklaşık 2000 türü bulunan *Euphorbia* petrol üretimi için

hidrokarbonca zengin lateks içermektedir [67]. *Euphorbia* türlerinden özütlenen sıvı hidrokarbonlar benzin gibi değerli yakıtlara dönüştürülebilirler [68]. Bu bitkinin pek çok türü deneysel olarak çalışılmaktadır [69,70].

Optimum şartlarda bu bitkiden her yıl her 0,404 dönümden 10 varil petrole eşdeğer hammadde üretilebilir [71].

Capaifera langdarfi, *simondria chinenris*, *parthenum argentatum*, ayçiçeği *Asclepias speciosa* [72] ve *aspir* dizel motorlarında kullanılabilecek petrol üretimi için uygun bitki türleridir. Bir çok bitki türünün de enerji üretimine uygunluğu araştırılmaktadır [73].

3.2.10. Su bitkileri

Su bitkileri, suyun besince zengin olduğu özellikle ılık, güneşli bölgelerde yetişirler. Bunları toplamak ve sularını gidermek oldukça zordur [74].

Su bitkilerinden enerji kaynağı olarak yararlanılmak üzere sıklıkla tek ve çok hücreli su yosunları kullanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarından olan *Chlorella* ve *Scenedesmus*, fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilebilirler. *Chlorella* bitkisinin yıllık üretim miktarı, 401 ton/hm² yıl'dır. Su yosunlarının üretiminde gerekli besin maddeleri, atık sulardan sağlanabilmektedir. Tek hücreli su yosunlarının çoğu temiz sularda da yetiştirilebilmekte ve bunlardan çiftliklerde kısıtlı da olsa enerji uygulamalarında yararlanılmaktadır. Bunun yanında tek hücreli su yosunlarının fazla su içeriği, bunların enerji üretiminde kullanılmalarını zorlaştırmaktadır [44].

Çok hücreli su yosunlarının, yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi üzerinde değişik çalışmalar yapılmaktadır. En önemli çok hücreli su yosunları *Macrocystis pyrifera*, *Rhodophyta* (kırmızı su yosunu) ve *Sargassum* olup, bunlardan sentetik yakıt ve kimyasal maddelerin üretiminde yararlanılmaktadır. Çok yüksek su içeriğinden dolayı sentetik yakıt üretimi için ısıl dönüşüm süreçleri yerine, biyolojik dönüşüm süreçleri uygulanmaktadır. Çok hücreli su yosunlarının biyolojik dönüşümünden elde edilen, polisakkarit gibi yan ürünlerden de ısıl süreçlerle sentetik yakıt üretilmektedir [75].

3.3. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

3.3.1 Fiziksel süreçler

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

Kurutma işlemi, biyokütleden suyun uzaklaştırılması işlemi olarak tanımlanır. Biyokütlenin en ucuz kurutma yöntemi açık havada yapılanıdır. Ancak açık havada kurutma yeterli değil ise, püskürtmeli kurutucular ve sıcak hava akımlı fırınlar kullanılabilir.

Parçacık boyutunun küçültülmesi biyokütlenin, doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak biriketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir. Biyokütlenin son parçacık boyutu, ona uygulanacak dönüşüm sürecine bağlıdır. Örneğin, termal gazlaştırma işlemlerinde parçacık boyutu sürecin oluşum hızını etkiler.

Biyokütle için ayırma süreçlerine, özütleme, damıtma, filtrasyon ve kristalizasyon işlemleri örnek verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücülerle, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücülerle fenolik maddeler kazanılabilir.

Özütleme işlemi atığı, bitki küspesinden doğrudan yakmayla enerji elde edilmesinin yanı sıra biyolojik ve ısı dönüşümü; alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi, yapay gaz ve benzerleri elde edilebilir.

3.3.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler

Biyolojik süreçleri aerobik ve anaerobik parçalanma olarak iki grupta inceleyebiliriz. Aerobik bozunma geleneksel olarak gübre üretimi ve kirliliği azaltmada hayvan atıklarını işleme süreci olarak kullanılır Orman atıkları gibi diğer hammaddeler için de kullanılabilecek olan aerobik bozunma, talebin olmadığı düşük enerjili ısı sağlar.

Anaerobik şartlar altında bitkiler ve hayvansal atıklar gibi biyokütle hammaddeleri kullanılarak, metan ve karbondioksit karışımı olan biyogaz

üretilmektedir. Anaerobik parçalanma tarımsal ve endüstriyel biyokütle atık ve kalıntıları için bir işlem süreci olarak büyük ilgi çekmiştir. Anaerobik parçalanmadan üretilen biyogazın kalitesi ve verimi hammadde tipine, bozunma sıcaklığına ve kalış süresine bağlı olacaktır. Bu süreçte kullanılan hammaddeler için genellikle ön işleme gerek duyulmaz, fakat bitkisel maddelerin maserasyonu gaz verimini artırır. Bazı hammaddelerden elde edilen biyogaz %50'ye kadar CO₂ ve örneğin yakıt olarak kullanılmadan önce uzaklaştırılması gereken H₂S gibi diğer gazları da içerir. İnsan ve hayvan atıkları üzerine çalışan basit biyogaz tesisleri geliştirilmiştir ve bu tesislerden pek çok sayıda Hindistan ve Çin'de kurulmuştur[76].

Metan gazının, biyokütlenin sudaki bulamacında oksijensiz ortamda elde edildiği süreç, yıllardır kanalizasyonlarda biriken atıkların parçalanarak yakıt gazı üretilmesi için kullanılmaktadır.

Biyokimyasal süreçlerden fermantasyonla alkol ve buna bağlı olarak yakıt eldesi, biyokütlenin en fazla değerlendirildiği alanlardan biridir. Geleneksel fermantasyon doğal yüksek şeker içerikli olan, veya tahıllardaki nişasta gibi kolaylıkla hidroliz olabilen karbonhidratları içeren hammaddeleri kullanır. Fermantasyonda kullanılan bitkilerden ilk akla geleni şeker kamışı, tatlı sorgum, şeker pancarı ve ananastır. Mısır, buğday, patates ve casava(bir tür Euphorbia) gibi nişasta hammaddeleri nişastaları şekerlere çevirmek için enzim yada asit hidrolize girmeleri gereklidir. Ağaç ve ürün kalıntıları gibi selülozik ve lignoselülozik hammaddeler daha güçlü ön işlem gerektirirler. Uygun bakteri kullanarak selülozu, doğrudan etanol ve asetik asite dönüştürmek mümkündür [76].

Tahıllardan alkol üretim ve dönüşüm teknolojileri oldukça gelişmiştir. Tahıllardan üretilen etanolün fiyatı, fermantasyon organizmaları Zymononas mobilis veya yeni prosesler,örneğin ekstraktif fermantasyon proseslerinin uygulanmasıyla biraz daha düşürülebilir. Tahıl ürünlerinin fiyatlarının büyük miktarda değişkenlik göstermesi dolayısıyla yapılan çalışmaların büyük kısmı, lignoselülozik maddelerden etanol üretim teknolojilen üzerinedir. Alkol üretimi için iyi bir potansiyel kaynak olan şeker kamışı ve şeker pancarı, enerji üretimi için ekonomik bir kaynak değildir.

Brezilya, dünyada şeker kamışını en fazla üreten ülkelerden biridir, 1974 yılında şeker kamışından 10 milyon ton ham şeker ve melasından da fermantasyonla 700 milyon litre alkol elde edilmiştir.

Şeker kamışından fermantasyonla alkol üretimi 1978'de $2,7 \cdot 10^9$ litreye, 1981'de $4,4 \cdot 10^9$ litreye, 1985 yılında ise $7 \cdot 10^9$ litreye ulaşmıştır [871]. Brezilya'da kullanılan sıvı yakıtın %20'sinin alkolden elde edilmesi hedef alınmış ve bu enerji kaynağına dayalı kimya endüstrilerini geliştirme çabalarına ağırlık verilmiştir. Ayrıca Brezilya otomotiv endüstrisi de doğrudan alkolle çalışan otomobiller üretmeye ve Brezilya'ya otomobil ihraç eden ülkeler de sattıkları otomobilleri bu yeni yakıtı göre tasarlamaya başlamışlardır [65].

Fermantasyonla elde edilen alkolün önemli bir kullanım şekli de petrokimya endüstrisinin önemli bir hammaddesi olan etilene dönüştürülerek giderilmesidir. Etanol dehidratasyonunun bilinen yöntemi, alkolün alüminyum oksit üzerinden geçirilerek etilen elde edilmesidir. Böylece petrol parçalanması ile elde edilen etilenin bitkilerden elde edilebileceği kanıtlanmaktadır [77].

A.B.D.'de fermantasyon yakıtı alanında çalışmalar yapılmaktadır. A.B.D.'nin bazı eyaletlerinde özellikle Nebraska'da "Gasohol" adı verilen yakıt, mısırdan fermantasyonla üretilmiştir. Bu yakıtın %10'u alkol, %90'ı ise benzindir. Yapılan çalışmada uygulanan programın sadece teknik açıdan değil, ekonomik açıdan da başarılı olduğu görülmüştür.

Bitkilerden yakıt üretimi konusundaki son gelişmelerden biri de A.B.D.'de yapılan çalışmalar sonucu bitki tohumlarından elde edilen yağların trans esterleşme yöntemi ile dizel yakıt haline dönüştürülmesidir. Bu işlemde genellikle trigliserid olan ve yakıt olarak doğrudan kullanılmayan tohum yağları metanol ile bir asit katalizörü eşliğinde tepkimeye sokularak ester değişimi sağlanır. Oluşan üründe altta gliserin, üstte ise metil esterleri vardır. Bu ilk madde birbirinden kolaylıkla ayrılabilir ve metil esterleri karışımı dizel yakıt olarak doğrudan kullanılabilir.

3.3.3 Isıl süreçler

Biyokütle dönüşümü için uygulanan dört ana termokimyasal yöntem vardır. Bunlar; yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Hepsinde farklı reaktörler kullanılmakta, farklı işletme koşullarında çalışılmakta ve farklı özelliklere sahip ürünler elde edilmektedir. Çizelge 3.8’de termokimyasal dönüşüm süreçleri, elde edilen ürünler ve bu ürünlerin kullanıldığı alanlar verilmiştir [78,6].

Çizelge 3.8. Termokimyasal dönüşüm süreçleri, ürünleri ve kullanım alanları [78,6]

Dönüşüm süreci	Birincil ürünler	Kullanım alanı
Piroliz	Sıvı Gaz Katı	Sıvı yakıt Yakıt gazı Katı yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Yanma	Isı	Isıtma
Karbonizasyon	Aktif kömür	Adsorpsiyon
Biyolojik süreçler		
Anaerobik	Biyogaz	Yakıt gazı
Hidroliz	Etanol ve metanol	Kimyasal madde

Termokimyasal dönüşüm süreçlerinden elde edilen birincil ürünler, kullanılan dönüşüm sürecine bağlı olarak gaz, sıvı veya katı olabilir. Bunlar, doğrudan doğruya kullanılabileceği gibi, daha değerli kimyasal bileşiklere ya da yakıtlara çevrilerek de kullanılabilirler [78]. Biyokütlenin, geleneksel fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında olumlu veya olumsuz yönleri şöyle özetlenebilir;

Biyokütle, yüksek miktarda nem içerdiğinden yanma sürecinde engel teşkil eder ve önemli miktarda enerji kaybına neden olur. Biyokütle, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha düşük ısı içeriğine sahiptir. Genellikle düşük yığın yoğunluğuna sahip olduklarından, depolamada ve yakma işlemlerinde daha

büyük hacimde malzemelere gereksinim duyulur. Fiziksel halleri homojen değildir. Bu nedenle taşınması, ölçülmesi, depolanması ve pompalanması işlemlerinde sorunlar ortaya çıkmaktadır. Dönüşüm süreci sonucunda yüksek miktarda katı ürün oluşur ve bunlar düşük sıcaklıklarda su buharı ile hızlı bir şekilde gazlaştırılabilir.

Biyokütle, düşük miktarda kükürt ve kül içermekte olup örneğin, yiyecek hammaddeleri % 0,2'den daha düşük kükürt içermektedirler. Odun ve diğer önemli biyokütle kaynakları ise % 3'den daha az kül içeriğine sahiptirler. Oluşan külün bileşimi genelde SiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 ten oluşmaktadır ve bazı reaksiyonlarda katalitik rol oynamaktadır [79,6,80].

3.3.3.1. Yanma

Doğrudan yanma, biyokütlenin kendisi yakıt olarak kullanılması nedeniyle, tam bir dönüşüm süreci değildir. Biyokütleden yanma ile elde edilen enerjinin, geleneksel şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlasına enerji sağlar [81].

Doğrudan yanma sistemlerinin verimliliği, biyokütlenin nem içeriğine, yanmanın tam olup olmadığına ve ısı transfer şekline bağlıdır. Yanma için, hammadde kuru olmalıdır.

Nemli hammaddelerde enerjinin bir kısmı biyokütledeki nemi buharlaştırmada kullanılacağından yanma verimi düşer.

Yanma, biyokütlenin parçacık boyutu/şekli, yoğunluk/yapı, nem içeriği ve kalorifik değer gibi faktörlere bağlıdır. Bu faktörlerin yanma sürecine etkileri;

Parçacık boyutu/şekl; biyokütlenin yanma sürecinde, ısı ve oksijeni tam olarak sağladığında, yanan kısmın tüm yüzey alanı büyüdükçe yanma işlemi daha da hızlanır ve dışarı verilen güç artar. Örneğin, küçük odun yongaları aynı odunun daha büyük parçalarından daha hızlı yanar. Saman, pirinç kabukları gibi biyokütleler biriktelenerek daha kullanışlı hale getirilebilir. Böylece tüm yüzey alanı küçülmemekte, yanma yavaşlamakta ve daha kolay işlenebilmektedir.

Yoğunluk/yapı; biyokütlenin gözeneginin boyutuna ve büyüklüğüne bağlı olarak yoğunluğu değişir. Katı maddenin gözenek çapı arttıkça, gözenekler hava

ve nemi tutacağından, yoğunluk düşer. Bu da uçucu gazların uzaklaşmasını engeller. Yakıt olarak kullanılan odunda bitki yapısındaki lifler genellikle paraleldir. Bu gibi yakıtlarda yanma, daha iyi iletilir ve uçucu maddeler daha kolay uzaklaşabilmektedir.

Nem içeriği; bir çok biyokütle ya su çeker yada suludur, nadiren kuru halde bulunmaktadır. Aktif kömür çok az nem çeker, fakat ıslatılırsa suyun büyük miktarını gözenekli yapısında tutabilir.

Isıl değer; biyokütlenin ısı değeri, fırın ve reaktör dizaynını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Biyokütlenin ısı değeri kimyasal bileşimine ve nem içeriğine bağlıdır.

3.3.3.2. Gazlaştırma

İkinci Dünya savaşı sırasında petrolü bulamayan gelişmekte olan ülkeler içten yanmalı motorlarda biyokütlenin gazlaştırılması ile güç üretmişler ve geniş bir şekilde kullanmışlardır. Bu yöntem pahalı olmasına rağmen alternatif olarak yapılmış ve daha sonra da ticari hale getirmek için bir çok ülkede bu yöndeki araştırmalara devam edilmiştir [82]. Gazlaştırma biyokütlenin oksijen ortamında ekzotermik reaksiyonla gaz haline dönüşmesidir. Oksijen, saf oksijen, hava veya oksijenle zenginleştirilmiş hava ile verilebilir. Oksijenle gazlaştırmada, reaksiyon sıcaklığını düşürmek ve iyi bir sıcaklık kontrolü sağlamak için buhar verilmektedir. Gazlaştırmada elde edilen ürünler, hammadde ve reaktör tiplerine bağlı olarak, farklı miktarlarda oluşmakta, düşük ve orta ısı değere sahip yakıt gaz, sıvı ürün, karbonca zengin katı ürün ve küldür. Sıvı ürün, ikincil tepkimelerle, metan gibi düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüşebilir [83-88,6].

Gazlaştırma işlemi düşük enerji gazları veren hava gazlaştırması, sentetik gaz üreten oksijen gazlaştırması ve sentetik doğal gaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olmak üzere üç ana grupta toplanabilen ısı dönüşüm süreçlerini içerir [76,11].

Biyokütle gazlaştırması için kullanılan hammaddeler, genellikle odun ve selülozik tahıl atıklarıdır. Nemli hammaddelerin varlığında, sentez gazlarının verimi arttığından, oksijen gazlaştırmasında, diğer ısı süreçlerden daha nemli

hammadeler kullanılabilir. Hava gazlaştırmasından elde edilen düşük enerjili gazlar, genellikle elektrik ve ısı üretimi için kullanılır [76,89,90].

Gazlaştırmada, karbon CO'e, pirolignoz ürünlere ve sıvılara ısı parçalanma ve kısmi oksidasyon yardımıyla oksitlenir. İdealde ürün olarak katı ve sıvı ürün yerine sadece yakıt gazı üretilebilir, fakat pratikte tam olarak gerçekleşmesi mümkün değildir [91].

3.3.3.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör (H_2 veya CO) varlığında gerçekleştirilen ve maksimum sıvı ürün elde edilen bir ısı sürecidir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak, piroliz sıvı ürünlerinden daha karardır ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminde elde edilen üründen daha düşük oksijen içeren ürün vermektedir. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütlenin besleme işleminin zorluğu, ayrıca kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin en olumsuz yönleridir [78,92-96].

Kavak odununun yüksek basınçta sıvılaştırmayla elde edilen biyolojik yakıtın saflaştırılması için HZSM-5 katalizörü kullanılmıştır, atmosferik basınçta ve 370-410°C sıcaklık aralığında sabit yataklı mikro reaktörde yapılmıştır. Yakıt tetralin veya metanol gibi çözücüsü ile birlikte beslenmiştir. Biyolojik yakıtın distilasyonu ve tüm ürünlerin verim tayinleri yapılmıştır [97].

3.3.3.4. Piroliz

Piroliz, ortamda hiç bir oksitleyicinin bulunmadığı bir ısı bozunma işlemidir. Bu nedenle önemli miktarda gazlaştırma oluşmaz. Diğer taraftan, kısmi gazlaştırma olarak da tanımlanabilir. Isı çeşitli şekillerde dolaylı olarak verilebilir. Bu bozundurma işlemi; katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır [98-101].

Piroliz genellikle düşük sıcaklıklarda 500-800°C'de gerçekleşir. Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık, ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün çıkışı 300°C dolayında başlamakta ve 550-600°C'ye kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise, 900-1000°C'ye kadar devam etmektedir. Karbonizasyon işlemi üçe ayrılmaktadır.

- a) Düşük sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 600°C'ye kadar olan işlemlerdir.
- b) Orta sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 900°C'ye kadar olan işlemlerdir.
- c) Yüksek sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 900°C'den yüksek olan işlemlerdir.

Oksijensiz ortamda ısıl bozunma olan piroliz (500-800°C), gazlaştırma (800-1100°C) ile karşılaştırıldığında, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ürünlerin miktarları, piroliz yöntemlerine ve reaksiyon parametrelerine çok fazla bağlıdır.

Piroliz, değerlendirilmesi zor biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Elde edilen ürünlerin taşınma, depolama ve yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pek çok sentezlerde kullanılabilir olmaları pirolizin önemini arttırmaktadır [78].

3.3.4. Kimyasal süreçler

Kimyasal süreçler biyokütlenin tam yanması için gerekli oksijenin stokiyometrik miktarından daha az oksijenle yürüyen çeşitli ısıl dönüşüm süreçleri, kısmi yükseltgenme süreci olarak tanımlanır. Bu süreçlerde, düşük ısıl değerli gazlar, piroliz gazlarına benzer şekilde, yüksek hidrojen ve karbonmonoksit içerecek hale getirilir. Bu gaz karışımları sentez gazı olarak adlandırılır ve kimyasal maddelere ve yapay yakıtlara dönüştürülebilir.

Biyokütleden kimyasal madde üretiminde, fosil yakıtlardan elde edilen kimyasal maddelerin çoğu ile rekabet şansı olmamasına rağmen, odun hala hammadde kaynağı olarak tercih edilmektedir. Odunun yaklaşık olarak %50 selüloz, %25 hemiselüloz, %25 lignin içeren kimyasal bileşime sahip olması tercih nedeni olmaktadır. Bununla beraber odunun dışındaki diğer biyokütle

kaynaklarından da spesifik kimyasal maddeler üretilmektedir. Alginik asitlerin *Macrocystis pyrifera* bitkisinden elde edilmesi ve etanolün, fermentasyon ile nişastalı biyokütle kaynaklarından kimyasal yöntemlerle elde edilmesi örnek olarak verilebilir.

Biyokütleden yakıt eldesinde, besin ve endüstri bitkileri yerine, bu bitkilerin yetişmediği kıraç, çölümsü arazilerde yetişen bitkilerin çalışmaları geliştirilmektedir. Alternatif enerji kaynağı olarak bu bitkilerin önerilmesi, bu bitkilerin besin ve endüstri alanında kullanılmaması ve kıraç arazilerin enerji üretimi için yararlı hale getirilmesi açısından önemlidir.

4. BİYOKÜTLE PİROLİZİ

Piroliz, gaz, sıvı ve katı ürün üretmek amacıyla oksijensiz ortamda organik maddelerin ısıl bozundurulmasıdır. Piroliz, aktif karbon üretiminde yüzyıllardan beri kullanılmaktadır. Üretilen maddenin miktarı, uygulanan metot ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır [102]. Piroliz süreci; geleneksel, flash, hızlı, hidropiroliz, vakum ve ultra piroliz şeklinde gerçekleştirilebilir. Dünyada piroliz işlemlerinin çoğu, yüksek enerji yoğunluğu ve sıvı yakıt yerine kullanılabilmesinde potansiyel oluşturmaktan dolayı sıvı ürün üzerine yoğunlaşmıştır. Yüksek miktarda katı ürün elde etmek için, hammadde düşük sıcaklıklarda yavaş tepkimeye sokulmaktadır. Hızlı veya flash piroliz maksimum sıvı ürün elde etmek için uygulanır. Kuru besleme temelinde, laboratuvar ölçeğinde ağırlıkça %70'e kadar sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Bu süreç yüksek ısıtma hızı ve 650°C'yi geçmeyen orta sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler çizelge 4.1'de verilmiştir [78].

Çizelge 4.1. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler [78]

Yöntem	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Maksimum sıcaklık (°C)	Ana Ürün
Karbonizasyon	Saatler-	Çok düşük	400	Aktif kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, aktif kömür ve gaz
Hızlı	0,5-5 s	Biraz yüksek	650	Biyoyakıt
Flash				Biyoyakıt
Sıvı	< 1 s	Yüksek	<650	Kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Gaz	< 1 s	Yüksek	<650	
Ultra	< 0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasal maddeler ve yakıt
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	<500	Biyoyakıt ve kimyasal maddeler
Metanla piroliz	< 10 s	Yüksek	>700	Kimyasal maddeler

Karbonizasyon, maksimum aktif kömür üretimi için düşük reaksiyon hızlarında yapılan piroliz işlemidir. Burada aktif kömürün yanında oluşan gaz ve sıvı ürünler enerji üretim süreçleri için kullanılabilen yan ürünlerdir.

Geleneksel piroliz, 600°C'den daha düşük sıcaklıklarda ve uygun ısıtma hızlarında yapılmakta ve yaklaşık olarak eşit miktarlarda gaz, sıvı ve katı ürünler oluşmaktadır. Gaz ürün için 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir [103,104].

Hızlı piroliz flash piroliz ile geleneksel piroliz arasında bir ara basamak, olarak bilinmektedir. Flash veya hızlı piroliz işlemleri maksimum gaz veya sıvı ürün elde etmek için yapılmaktadır [105-107].

Piroliz işleminde yüksek ısıtma hızlarında (1000 °C/s' den daha fazla) maksimum sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda oluşan buharların hızlı bir şekilde soğutulması ile yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin kırılarak gaz ürünlere dönüşmesi önlenir ve bu şekilde hızla yoğunlaşması sağlanır. Bu şekilde uygulanan yüksek reaksiyon hızlarında minimum katı ürün oluşur. Bu sıcaklıklardaki piroliz işlemi alıkonma zamanı ve ısıtma hızına göre hızlı, flash veya ultra piroliz olarak adlandırılır [108,109].

Flash piroliz veya hidropiroliz birkaç saniyelik alıkonma zamanlarında gerçekleşmektedir. Flash piroliz, genellikle atmosferik basınçta, hidropiroliz ise çoğu zaman 20 Mpa'lık bir basınçta gerçekleşmektedir. Tüm flash piroliz süreçleri, yüksek sıcaklıklarda, kısa etkileşim zamanına sahiptirler. Piroliz işleminde ortamda oksijen ve diğer reaktif gazlar bulunmamaktadır.

Flash pirolizde etkileşim zamanı ile birlikte tepkime sıcaklığı da önemli olmaktadır. 400°C'nin altındaki flash piroliz işlemlerinde, reaksiyon 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 artış görülmekte ve 650°C'den sonra gaz, ana ürün olmaktadır. 700°C'nin 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 [78,110].

Vakum pirolizinde kütle ve ısı transferi zayıftır ve büyük boyutta ekipmana ihtiyaç vardır. Biyokütle kademeli fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir. Avantajlarından birisi fırından çıkan buharların çok kısa sürede uzaklaştırılarak yoğunlaştırılmasına, birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin vermemesidir [111].

4.1. Hızlı Piroliz Prensip ve Uygulamaları

Hızlı piroliz sistemlerinin tasarımlarında beslemenin kurutulması, tanecik boyutu, reaktörün şekli, ısı miktarı, ısı transferi, ısıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı, buhar fazında kalma süresi, ikincil kraking oluşumu, çarın ayrılması, oluşan külün ayrılması, sıvı ürünün toplanması konuları tek tek ele alınır ve tartışılır.

Biyokütle farklı hızlarda ve mekanizmalarda piroliz olan hemiselüloz, selüloz , lignin ve az miktarda diğer organikleri içeren bir karışımdır. Lignin; daha dar bir sıcaklık aralığında hızla parçalanan selüloz ve hemiselülozla karşılaştırıldığında daha geniş bir sıcaklık aralığında bozunur.

Bu bileşenlerin herbirinin bozunma süresi ve hızı reaktörün proses parametreleri olan piroliz sıcaklığı, biyokütle ısıtma hızı ve basıncına bağlıdır.

Gaz/buhar ürünlerinin ikincil reaksiyon derecesi reaktör şeklinin etkisiyle toplama öncesindeki zaman-sıcaklık sürecine bağlıdır. Bazı araştırmalar biyokütleye ait bileşenleri ortaya çıkarmasına rağmen, daha geniş ölçüdeki bir çalışma ön ayırma maliyetinin çok yüksek olduğuna dikkati çekmiştir. Ayrıca, saf selülozun üretimi gerçekten kolay olmasına rağmen , lignin ve hemiselülozun saf olarak elde edilmesi ve ayrılması işlem sırasında yapısal değişime uğraması nedeniyle zordur.

Araştırmalar, ikincil reaksiyonların minimuma indirilmesi için maksimum sıvı verimlerinin kısa buhar kalış süresi ve yüksek ısıtma hızıyla yaklaşık 500 °C civarında elde edildiğini göstermiştir.

Hızlı piroliz prosesleri daha düşük verime sahip geleneksel (yavaş) piroliz proseslerinin yerine yiyeceklere tat veren maddelerin üretimi, özel kimyasallar ve yakıtların üretimi için geliştirilmiştir. Bunlar 30-1500 ms buhar kalış süresi ve yaklaşık 500°C reaktör sıcaklığında çalışırlar. Çoğu kimyasalın bağlandığı ortamı

sağlamak için 400-500°C' ye ayarlanmış gaz/buhar fazı hem alıkonma zamanı hemde sıcaklık kontrolüyle, ürünü elde etmeden önce organik sıvı ürünü maksimuma getirmek için önemlidir.

Yakıt olarak kullanılan sıvılar daha uzun buhar alıkonma zamanı ile ($\approx 6s$) üretilir . Verim iki yönden etkilenebilir; 500°C üzerinde ikincil uçucuların bozunumu ve 400°C'nin altında gaz buhar ürünlerinde yoğunlaşma reaksiyonları. Çoğu odunlar 1s den daha az buhar kalış süresinde 500-520°C sıcaklıkta kuru besleme temelinde %80wt (%64wt organik ve %16wt su) maksimum sıvı ürün verir.

Çok kısa alıkonma zamanı ligninin düzensiz yapısı nedeniyle tam olmayan depolimerizasyona neden olur. Ligninin makro molekülünün ara reaksiyonunda daha az homojen sıvı ürün oluşumuna sebep olur. Daha uzun alıkonma zamanı ise birincil ürünlerin ikincil krakingine, verimin azalmasına ve biyo-yakıt özelliklerini zıt yönde etkilemesine sebep olur.

Sıvıların analizlerindeki bulgular, reaktör şeklinin ve baskın olan ısı transferinin ortalama ürün molekül ağırlığına etkisinin kuvvetli olduğunu gösterir [112].

4.1.1. Proses karakteristikleri ve teknolojik gereksinimler

Biyokütlenin hızlı pirolizi ticari statüde başarılı olmasına rağmen, hala prosesin geliştirilmesi gereken yönleri bulunmaktadır. Güvenirliliğinin, performansının, ürünlerin uyumunun, ürün özelliklerinin ve kalitesinin düzeltilmesi için daha ileri düzeyde çalışmalara gereksinim vardır.

4.1.1.1. Reaktör şekli

Reaktör tipleri, ısıtma metodları kullanıldığı işletmeler çizelge 4.2. verilmiştir. Piroliz diğer dönüşüm yöntemlerinden daha fazla sıvı ürün için gerekli kısa kalış süresini, ısıtma hızını, sıcaklık ayarlarını sağlayan reaktörlerin yenilenmesini ve yaratıcılığı dikkate değer almaktadır.

Pirolizin gaz, sıvı ve katı olarak üç ürün verdiğini hatırlamak önemlidir. Uygulanan proseslerden edinilen bilgiye göre ürünlerden herhangi birini maksimum yapmanın mümkün olduğu görülmektedir. Mühendisler ürün miktarını ve kalitesini artırırken çevre ile ilgili sorunları ve maliyeti minimuma indirmek için optimizasyon çalışmaları yapmaktadır.

Ablative piroliz, biyokütle partikülleri sıcak yüzey üzerinde kayarken ısı transferinin oluşumu üzerine kurulmuştur. Siklonik türlerde dönüşümün yüksek olmasını sağlamak için kısmen reaksiyona girmiş partiküllerin sirkülasyonu gerekmektedir. Ablative reaktörün diğer tiplerinde, örneğin konik ve düz olanlarda mekanik yapı daha komplekstir. Çünkü yüksek sıcaklık pirolizini sağlamak için hareketli parçaya ihtiyaç vardır. Sıcak yüzey sıcaklığı reaksiyon sıcaklığının üzerinde olduğu için ısı kaybıda söz konusudur [113].

Çizelge 4.2. Piroлиз reaktörleri, ısıtma metodları ve bulundukları organizasyonlar[112]

Reaktör tipi	Isıtma metodu	Organizasyon
Sargılı Ablative	Duvar ısıtmalı	BBC+Castle Capital enervision
Öğütücülü Ablative	Duvar (disk) ısıtmalı	Kolorado Maden Okulu
Düz Ablative	Duvar ısıtmalı	U. Aston, CNRS-Nancy
Vorteks Ablative	Duvar ısıtmalı	Interchem, NREL
Auger Fırın	Duvar ısıtmalı	U.Tubingen, WTC
Sirkülasyonlu Akışkan Yatak	Isıtılmış kumla çarın yatakta gazlaşması	CRES Yunanistan
Siklon veya Vorteks	Duvar ısıtmalı	CNRS-Nancy
Süzülmemiş Akış	Yanma ürünleri Sıcak kum	Egemin, GTRI U. Western Ontario
Sabit Yatak	Yanma ürünleri Kısmi gazlaşma Üsten ateşlemeli gaz	Bio-alternatif, Chemviron Alten, Italenergie U. Cardiff
Akışkan Yatak	Isıtılmış geri dönüşüm gazı Sıcak inert gazla Kısmi gazlaşma Ateş tüpleri	Dynamotive, INETI, IWC, RTI, Union Fenosa, U.Hamburg, U. Waterloo, Wellman, Worting CPERI, NREL, U.Aston, U.Leeds, U. Sassari, U. Stuttgart Alten, Italenergie MTCI
Yatay Yatak	Ateş tüpleri	AEI, Pyrosol, Wastech
Döner Fırın	Duvar ısıtmalı	Deutsche Babcock, PKA, Stenau, Siemens+KWU, Waste Gas
Dönen Koni	Duvar ve kum ısıtmalı	U.Twente+BTG+KARA
Karıştırmalı Yatak	Kısmi gazlaşma	Alten
Taşınabilir Yatak	Geri sirkülasyonlu sıcak kumla	Ensyn
Vakumlu Hareketli Yatak	Sıcak yüzeyle direkt temas	U.Laval+Pyrovac

4.1.1.2 Isı transferi

Piroliz reaktörlerinde ısı transferi için iki önemli spesifikasyon vardır; birincisi; reaktör ısı transfer ortamı, ikincisi ve ısıнын ısı transfer ortamından piroliz olan biyokütleyle aktarımı.

Hızlı piroliz sisteminde biyokütle parçacıklarının ısıtılmasında iki ana yol söz konusudur; ısıнын sıcak gazdan biyokütle parçacıklarına konveksiyonla transfer edildiği akış reaktörlerindeki gaz-katı ısı transferi(örneğin GTRI veya Egemin prosesleri) ve çoğunlukla kondüksiyon ısı transferiyle katı-katı ısı transferidir. Akışkan yatak pirolizinde iyi karışan katılarda ısıнын %90'ı biyokütleyle katı-katı ısı transferiyle, %10 ise gaz-katı konveksiyon ısı transferiyle aktarılır. Sirküle akışkan yatak ve taşımali(transport) reaktörler hem akışkan gaz nedeniyle gaz-katı konveksiyon ısı transferine, hemde sıcak akışkan katı sebebiyle katı-katı ısı transferine dayanır. Bütün reaktör tiplerinde radyasyon etkileri meydana gelir.

Ablative ısı transferinin en önemli özelliği oluşan sıcak (Çar)katının reaksiyona girecek taze biyokütle partiküllerinden uzaklaştırılmasıdır. Belirli ablative reaktörlerde bu durum partikül boyut sınırını ortadan kaldırır(NREL Vortex reaktörleri), ancak üretilen mikrokarbonların buhar fazından uzaklaştırılması pahalıdır.

Yavaş piroliz reaksiyonlarından kaçınmak için (>2mm) büyük partiküllerdeki çarın uzaklaştırılması esastır. Biyokütlenin düşük termal iletkenliği büyük partiküllere düşük ısıtma hızı sağlar. Buda çar oluşumunu artırır ve sıcak çarın katalitik olarak aktif olduğu bilinir. Sıcak çar organik buharları ikincil çara ve suya dönüştürür. Bu nedenle oluşan gaz/buhar sıcak reaktör bölgesinden hemen uzaklaştırılmalıdır.

Biyokütlenin termal iletkenliği çok zayıf olduğundan (0.1 WmK^{-1} hububat üzerinden) gaz-katı ısı transferiyle yüksek sıvı verimini elde etmek için biyokütle partiküllerinin çok küçük olmasını gerektirir. Partikül boyutu büyüdükçe sıvı verimi düşer çünkü partikül üzerinde ikincil reaksiyonlar önemli miktarda artar. Union Fenosa en düşük iki milimetre boyutunda saatte iki yüz kilogram akışkan yatakta kuru beslemede toplam sıvı verimini yaklaşık % 55 su verimini de % 15 olarak elde etmiştir. Ensyn' de reaktörlerinde 6 milimetre partikül boyutuna

yatakta kuru beslemede toplam sıvı verimini yaklaşık % 55 su verimini de % 15 olarak elde etmiştir. Ensyn' de reaktörlerinde 6 milimetre partikül boyutuna kadar toplam sıvı veriminin % 8 nem içeren beslemede % 70 olduğunu (kuru temelde % 76 olduğunu) öne sürmüştür. Egemin 6 milimetre partikül boyutunu kullanımının büyük oranda zayıf ısı transferi nedeniyle reaksiyona girmeden reaktörden atıldığını buldu.

Ürün verimlerinin hesaplanmış olduğu metoda ürün verimlerinin karşılaştırılması esnasındaki şüpheleri ortadan kaldırmak için ihtiyaç duyulur. Beslemedeki suyun en son piroliz ürününden bertaraf edilmesi yalnızca piroliz esnasında ortaya çıkan suyun hesaplanması ve ürün verimlerinin kuru temelde açıklanması önerilir. Baş parmak kuralı piroliz suyunun kuru temelde tipik olarak % 12 olduğudur [112].

4.1.1.3. Isı gereksinimi

Endotermik piroliz reaksiyonları ve yüksek ısıtma hızını eşlemek için gerekli yüksek ısı akışını tasarlanan miktarda partiküllere aktarmak için yüksek ısıtma hızına ihtiyaç vardır. Reed ve arkadaşları hızlı piroliz şartlarını başarmak için ısı akışının 50 W/cm^2 olması gerektiğini fakat ticari proseslerde bu şekilde pratik olmadığını ileri sürdüler.

Hızlı piroliz teknolojilerinde kondüktif ve konvektif ısı aktarımı baskındır. Her biri maksimum yapılabilir veya reaktörün şekline bağlı olarak değişebilir [112]. Çizelge 4.3.'de reaktör ve ısı transfer modeli verilmiştir.

Çizelge 4.3. Reaktör tipleri ve ısı transferi [112]

Reaktör tipi	Önerilen ısı transfer modeli
Ablative	%95 Kondüksiyon; %4 konveksiyon; %1 radyasyon
Sirkülasyon akışkan yatak	%80 Kondüksiyon; %19 konveksiyon; %1 radyasyon
Akışkan yatak	%90 Kondüksiyon; %9 konveksiyon; %1 radyasyon
Entrained(süzülmemiş) akış	%4Kondüksiyon; %95 konveksiyon; %1 radyasyon

4.1.1.4. Reaksiyon sıcaklığı

Reaksiyon sıcaklığı ve reaktör sıcaklığı arasındaki farkın birbirinden ayrılması gerekir. Isı transferini etkileyen sıcaklık gradyanı çok daha yüksektir. Hızlı piroliz için en düşük limit düşük reaksiyon süresinde en az %50 sıvı verimin elde edilmesi için yaklaşık 435°C ' dir. Odunsu biyokütleler için toplam maksimum ürün verimine $500-520^{\circ}\text{C}$ ' de ulaşıldığı anlaşılmıştır. Diğer tahıllar da farklı sıcaklıklarda maksimuma ulaşılır [112].

4.1.1.5. Buhar kalış süresi

Buhar kalış süresi ile sıcaklık ilişkisi daha az anlaşılır olmasına rağmen buhar kalış süresinin organik sıvı verimi üzerine etkisi gerçekten iyi anlaşılmıştır. Diebold ve arkadaşları, Liden ve arkadaşları, Knight ve arkadaşları birincil sıvı oluşumu ve ikincil kraking arasındaki bağlantı üzerine çalışmışlardır. Fakat ihmal edilen esas bileşenlerden biri sıcaklık ve kalış süresi ile su veriminin değişimi olmuştur. 400°C altındaki sıcaklıkta ikincil kondenzasyon reaksiyonlarının olduğuna ve sıvı ürün ortalama moleküler ağırlığının düşeceğine inanılır. Boroson ve arkadaşları ikincil reaksiyonun derecesi ile ortalama moleküler ağırlığın düşüşünü artan kalış süresi ve sıcaklıkla olduğunu gösterdiler.

Kimyasallar için en yüksek sıvı verimi için, en uygun sıcaklık- zaman noktası gerekir. Yakıtlar daha az spesifik proses gereksinimine sahiptir ve çoğu çalışma ürün kalitesinden çok sıvı ürün veriminin artırılması ile ilgilenir. Yakıt üretiminde ürün kalitesini arttırmak için proses parametrelerini belirlemeye ve prosesi daha iyi anlamak için daha çok araştırmaya ihtiyaç vardır. Şu an fiziksel, kimyasal ve bileşim olarak ürün kalitesinin kesin bir tanımı yoktur ve bu alanda daha fazla uygulamaya ve alternatif biyo- yakıt çalışmalarına ihtiyaç vardır [112].

4.1.1.6. İkincil buhar krakingi

Uzun buhar kalış süresi ve yüksek sıcaklıklar ($>500^{\circ}\text{C}$) organik sıvının ve spesifik ürünlerin azaldığı birincil ürünlerin ikincil krakingine sebep olur. Düşük sıcaklıklar ($<400^{\circ}\text{C}$) kondenzasyon reaksiyonlarına ve reaksiyona giren daha düşük molekül ağırlıklı sıvıların ekstra oluşumuna neden olur [112].

4.1.1.7. Sıvıların toplanması

Sıvıların toplanması uzun süredir araştırmacıların en büyük problemidir. Piroliz buharı, sigara dumanına benzer özelliklere sahiptir ve hemen hemen bütün toplama cihazları yetersizdir. Buhar ürünler, gerçek buharlar değildir. İçinde soğutma ve kondenzasyon problemlerini arttıran gerçekten çok düşük konsantrasyon da inert gazları bulundurur. Bu buhar ürünler, gerçek buharlar mikron boyutunda damlacıklar ve su buharına bağlı polar moleküllerin bileşimleri olarak karakterize edilir.

Elektrostatik çöktürücüler şu an birçok araştırmacı tarafından kullanılan etkili ayırıcılardır fakat ürünün polar yapısından dolayı bazı problemler oluşturmuş ve sıvıların akarken oluşturdukları kemerler elektrostatik çöktürücülerin kısa devre yapmasına neden olmuştur. Direkt temaslı soğutucularda çok hızlı bir şekilde ürünün soğutulması sıvının toplanması için önerilen en etkili yöntemdir [112].

4.2. Piroliz Ürünlerinin Oluşum Bölgeleri

Selülozun pirolizinde, $150-240^{\circ}\text{C}$ 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, sıcaklık arttıkça karbon içeriğinin artmasına rağmen azalmaktadır. Çok yüksek sıcaklıklarda, gaz ürün verimi artmaktadır. Bununla beraber orta sıcaklıklarda yapılan pirolizde ($450-550^{\circ}\text{C}$), uçucu fraksiyon, yoğunlaşabilen

ürünlerin önemli miktarının (kuru besleme temeline göre yaklaşık ağırlıkça % 25) yapısında bulundurabilmektedir [114,115]. Çizelge 4.4’de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak selülozun pirolizi görülmektedir [114].

Çizelge4.4. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak selülozun pirolizi [114]

Sıcaklık	Kimyasal süreç
25-150 °C	Kurutma
150-240°C	Çok fazla oksijen içeren hidrokarbonlar ve kimyasal olarak bağlı suyun ayrılması
240-400°C	Polimerik yapının bozulması, levoglikozun oluşumu, piroliz sıvısı, yoğunlaşabilen piroliz sıvıları, CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , ve etilen oluşumu
400-700°C	Hidrojen giderme, polisiklik aromatik bileşiklerin oluşumu, karbonca zengin katı ürünün ve CO ₂ , H ₂ , CH ₄ gazlarının oluşumu

Piroliz sürecinin sorunları, reaktöre ısı aktarımı, gerekli tüm karışımı sağlamak için süreç kontrolü, oluşan ürünlerin ayrılması özellikle yoğunlaştırma ve sıvı ürünün toplaması şeklinde verilebilir.

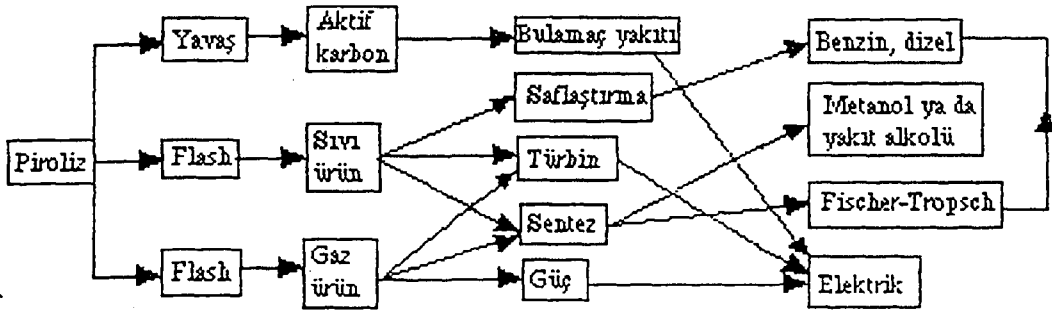
4.3. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Piroliz işleminden elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olarak ikiye ayrılabilir.

4.3.1. Birincil ürünler

Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler, şekil 4.1.’de verilmiştir [103].

Bu birincil ürünler doğrudan kullanılabileceği gibi daha ileri kimyasal işlemlerle daha yüksek değerli ve kaliteli yakıta veya kimyasal ürünlere dönüştürülebilirler [116].



Şekil 4.1. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler [103]

Termokimyasal dönüşümle elde edilen birincil ürünler, uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak sıvı, gaz, ve katı ürün şeklinde olabilir.

a) Sıvı ürün; elementel bileşimde biyokütleyle benzer ve oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, biyo-yakıt, veya tar olarak adlandırılmaktadır. Bu ürünlerin adlandırılması, flash pirolizle elde edilen sıvı; birincil sıvılar, yavaş piroliz ürünleri de ikincil sıvılar veya tar olarak yapılmaktadır. Birincil sıvılar daha düşük viskoziteye sahip, oda koşullarında daha kararlı, su ile daha az karışan ve daha homojen özelliktedir. Biyokütle kaynağının yapısındaki ligninin bozunması ve fenolik bileşiklerin oluşması ile bu komplekslik, daha da artar. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, katran olarak adlandırılan suda çözünmeyen, yüksek molekül ağırlıklı, organik bileşiklerdir [102,105,103,78,118,119]. Sıvı ürünlerin bazı karakteristik özellikleri şu şekildedir;

Sıvı ürünün bozunması, 100°C dolaylarında veya daha yüksek sıcaklıklarda fiziksel özelliklerine (viskozite,faz ayrımı), polimerizasyona ve yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Ortamda hava bulunması da bozunmaya neden olur, ancak bozunma sıcaklık artışından daha yavaştır. Bu tür istenmeyen etkilerin önlenmesi için ürünün üzeri sıkıca kapatılmalı, basınçtan kaçınılmalı ve ortamda oksijen bulundurulmamalıdır. Ayrıca asetik asit ve formik asit gibi organik asitlerin korozyonunu önlemek için, polipropilen ve paslanmaz çelik kaplar kullanılmalıdır [103,120].

Su içeriği, ürünler üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle, ürünlerin ısıl değerinin ve viskozitesinin düşmesinde, pH'sında, fiziksel-kimyasal kararlılığında ve saflaştırma işlemlerinde etkili olabilmektedir. Bunların birbiri

arasındaki ilişki çok az bilinmektedir. Ortamdaki su, normal sıcaklıkta distilasyon ile veya 100°C dolayında buharlaştırma ile uzaklaştırılamamaktadır. Çünkü 100°C ve daha yüksek sıcaklıklarda yapılan bu işlem, sıvının fiziksel ve kimyasal yapısında değişikliklere neden olmaktadır. Daha düşük sıcaklıkta kurutma organik bileşik ve suyun arasındaki ilişkinin doğasına bağlı olarak başarılamamıştır. Çünkü burada su kimyasal olarak birleşmiştir [103,117].

Sıvı ürünlerdeki parçacık miktarı katı üründen yüksek olabilir ve kül taşır. Sıvılardan katıların ayrılması çok az araştırılmıştır.

Piroliz sıvılarının oksijen içeriği çok yüksektir ve bazen ağırlıkça %40'a kadar çıkabilmektedir. Bu da piroliz sıvısının enerji içeriğinin düşmesine neden olmaktadır. Kuru veya düşük nem içeriğine sahip bir biyokütleden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 20-25 MJ/kg arasında değişmektedir [78,121].

Sıvı ürün, üründeki organik asitlerden dolayı düşük pH'ya sahiptir. Bunlar da korozyona neden olurlar. Bunun için ince çeliklerin depolama ve işletme süreçlerinde kullanılması uygun değildir [122].

100°C'nin üzerindeki sıcaklıklar ve hava ile temas etmesi sıvının polimerleşmesi veya bozunmasına neden olur. Hava bitümene benzer maddelerin birikmesiyle oluşan faz ayrışması gibi fiziksel özellikleri etkiler, bu nedenle hava ile temas etmesi sıvının bozunmasına neden olur. Sıvı ısıtılırsa viskozitesi düşer. Açık havada tutulması bozunmasına neden olur, fakat sıcaklığın yükselmesi ile oluşan bozunmadan daha düşük hızda gerçekleşir [78,116,123,125].

Piroliz sıvılarının yoğunluğu daima 1'den yüksektir. Piroliz sıvıları genelde düşük yoğunluktaki ürünlere dönüştürülür, bu işlem sırasında piroliz sıvısının su içeriği çok önemlidir. Su içeriği %15'den %0'a düştüğünde sıvının viskozitesi 60°C'de 60 cp'den 450 cp'ye yükselir [121].

Piroliz sıvılarının sağlığa zararları çok az bilinmektedir. Bazı zehirlilik ve sağlık testleri birincil biyo yakıtlara yapılmış ve eşdeğer bir fosil yakıt sıvısından daha az tehlikeli oldukları bildirilmiştir. Piroliz sıvılarının kanserojenliği pirolizin yapıldığı reaksiyon koşullarına bağlıdır. Buradan hareketle, yüksek sıcaklıkta yapılan piroliz sonucunda elde edilen piroliz sıvılarının çok fazla miktarda polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerdiği belirlenmiştir [78,121].

b) Gaz ürün; bileşiminde; H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O ve doymuş ve doymamış hidrokarbon bileşiklerinin buharları bulunmaktadır. Piroliz gaz ürünü besleme ve süreç parametrelerine bağlı olarak kısmi gazlaştırma ile 15-22 MJ/Nm^3 orta ısı değerli yakıt gazı veya 4-8 MJ/Nm^3 düşük ısı değerli yakıt gazı elde edilir. Gaz ürün, orta ısı değerli bir yakıt gazı olup güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir [117,78,118].

c) Katı ürün; aktif karbondur. Piroliz işleminde kuru besleme temelinde ağırlıkça %30'a kadar yüksek verim elde edilebilir. Bu işlem yavaş pirolizle gerçekleşir. Reaksiyon saatler hatta günlerce sürer. Ürün yüksek miktarlarda uçucular içerdiğinde kısmi karbonizasyonla daha yüksek verim elde edilir. Çok yüksek ısıtma hızları hızlı veya ultra piroliz olarak adlandırılır ve çok düşük katı ürün verimi ile sonuçlanır. Hatta bazı proses şartları altında sıfıra yakın değerler elde edilmiştir [78,125].

Ayrıca katı yakıt olarak, piroliz katısının kullanılması çok uygun olmaktadır. Katının çok düşük miktarlarda kükürt içermesi SO_2 emisyonunu minimuma indirmektedir. Katının yüksek poroziteye ve yüzey alanına sahip olması dolayısıyla ekolojik bir üstünlük sağlamaktadır [117].

Pirolizden elde edilen katı ürün, biyoyakıtla, suyla, veya biyoyakıt ve su karışımı ile bulamaç halinde olabilir [126,121]. Katı ürün derişiminin ağırlıkça % 25' den yüksek olduğu durumlarda yüksek vizkozite nedeniyle katı ürünün çok az miktarı piroliz sıvısı içersine girebilir. Su içersinde katı ürünün derişimi maksimum %60 olmalıdır [78].

Kömür-su bulamaçları büyük kazanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu bulamaçların yerini kısmen veya tamamen katı ürün-su bulamaçları alabilir [127].

4.3.2. İkincil ürünler

İkincil ürünler, hidrokarbon ulaşım yakıtları, oksijen ulaşım yakıtları, güç, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddeler ve özel kimyasal maddeler içeren kimyasalların büyük bölümü, yukarıda özetlenen birincil ürünlerden üretilmektedir.

Saflaştırma teknolojisi, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojisi ve direkt olarak aromatik veya yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları üretmek için zeolit teknolojisinden oluşmaktadır.

Hidrojenle arıtma teknolojisi petrol endüstrisinde çok sık olarak kullanılmaktadır. Bu süreç piroliz sıvılarına da kolayca adapte edilebilir. Buradan elde edilecek benzin düşük kaliteli benzindir ve bu benzin daha değerli ürünlerle karıştırılarak kullanılabilir. Zeolite dayanan sentez alkol beslemeleri için geniş olarak uygulamakta ve Yeni Zellanda'da bu alanda ticari bir tesis işletilmektedir [78,128].

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılabilir. Avrupa'da karbonizasyon teknolojisi, metalurji ve mobilya endüstrilerinde çok sık kullanılmaktadır. Ayrıca pirolizden elde edilen katı ürün olan aktif karbondan da kirliliği önlemek amacıyla yararlanılmaktadır [105,117].

Biyokütle kaynağı olan odunun pirolizindeki temel mekanizma şu şekilde özetlenebilir.

200°C'ye kadar: kurutma basamağıdır. Odun nemini ve bununla birlikte bazı uçucu bileşiklerini (yağ ve yağlı reçineler) kaybeder.

200-280°C arası: daha düşük ısı kararlı hemiselülozun bozunma basamağıdır. Ksilanlar, su, asetik asit, formik asit ve furfural açığa çıkarılır. Aynı zamanda karbonmonoksit, karbondioksit ve metanol bu basamakta görülmeye başlar.

280-350°C arası: 280°C civarında bağımsız olarak ekzotermik reaksiyon başlar. Dışarıdan herhangi bir enerji girişi olmadan sıcaklık hızla 350°C'ye yükselir. Karbonmonoksit ve karbondioksit emisyonları devam eder ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların (metan, etan, etilen) emisyonları bu basamakta başlar. Hafif piroliz sıvıları, asetik asit, formik asit, metanol ve aseton da burada görülmektedir.

350-500°C arası: dışarıdan enerji gereksinimi vardır. Selüloz bozunarak su, karbondioksit ve aktif kömür oluşmaktadır. Hızlı bir reaksiyon ile kararsız ara ürünler(levoglükosanlar) oluşur. Bu ürünler hemiselülozdan elde edilen benzer

ürünlere tekrar bozunurlar. Lignin, fenol bileşenleri (fenol, kresoller, gaiacol) ve metanole bozunur. Daha ağır piroliz sıvıları bu basamakta görünmeye başlar.

550°C ve üstü: Ayrışma bu basamakta tamamlanır. Oluşan değersiz gazlar daha değerli hale getirilmek için hidrojenle zenginleştirilir[30,129].

4.4.3. Birincil ve ikincil ürünlerin karşılaştırılması

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ve ikincil ürünler arasında belirgin bazı farklılıklar vardır. Birincil piroliz ürünleri ile ikincil ürünler arasındaki en önemli farklardan birisi faz ayırımıdır. Birincil sıvı ürünler faz ayırımı oluşmadan önce, ağırlıkça % 50 veya daha fazla su absorplayabilmektedirler. İkincil sıvı ürünlerin ise kullanılan yõteme bağlı olarak, maksimum su absorplama yeteneği, ağırlıkça yaklaşık % 20'dir. Yavaş piroliz işleminde suyun ayrılması m¼mk¼nken, flash pirolizde suyun ayrılması çok zor olmaktadır. Diğer bir fark ise, viskozite ile ilgili özelliklerdir. Birincil ürünlerin viskozitesi daha d¼ř¼kt¼r [103].

4.4. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, katalizör kullanımı ve piroliz ortamıdır.

Sıcaklığın etkisi; piroliz sıcaklığı, uçucu mağdenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir [28]. Her maddenin piroliz sıcaklığı farklı olmaktadır. Örneğin; çam kabukları için piroliz sıcaklığı 650°C [130], kavak, akçaabağ, buğday sapları, mısır sapları ve şeker kamışı küspesi için 450-650°C, ayçiçeği sapları ve keten bitkisi atıkları için 500°C [131]), fındık kabukları, zeytin çekirdekleri, kayısı ve şeftali çekirdekleri için 450-520°C [132], çöpler için 700°C [131], badem kabukları için 425-610°C [134], *Euphorbia rigida* ve *Euphorbia macroclada* [135] için 520°C civarındadır.

Sıvı, gaz ve aktifkarbon (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 [136].

Yüksek sıcaklıklarda ($>700^{\circ}\text{C}$) H_2 , CO ve CH_4 gibi gazlar elde edilmektedir. Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlenmektedir [137].

Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır [138].

Isıtma hızının etkisi; odunun pirolizinde ısıtma hızının etkisi $0.5\text{-}20^{\circ}\text{C/ms}$ 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 [139].

Selülozik maddelerin pirolizinde, yavaş ısıtma hızlarında, katı ürün oluşumu artmaktadır. Uzun alıkonma zamanları, düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda, katı ürün verimi maksimum olmaktadır [114,136].

Parçacık boyutunun etkisi; 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 [140].

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

Maniatis and Buckens'in [139], 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'ye düşüş gözlenmiştir. Parçacık boyutunun etkisi yanında hammaddenin parçacık 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 1,4mm 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 olduğunu belirlemişlerdir.

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 [130].

Katalizörün etkisi; hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülebilmektedir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdaki 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 [141].

Prasad ve arkadaşlarının [142] 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 gazının kullanıldığı sabit yataklı reaktörlerde, piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Saf selüloz pirolizinde, sıvı üründe az miktarda furan içeren levoglükosan karbonhidrat türevleri bulunmuştur. NaOH-selüloz karışımları pirolizlendiğinde elde edilen organik ürünler metanol, etilen, 2-metil 2-propen 1-ol'dür. Yüksek H₂ 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 [143].

Font ve arkadaşlarının [134] yaptığı başka bir çalışmada ise, badem kabukları akışkan yataklı reaktör ve flash piroliz reaktöründe pirolizi gerçekleştirilmiştir. Flash piroliz deneylerinde, NaOH, MnCo ve CoCl₂

katalizörleri farklı katalizör/badem kabukları oranlarında incelenmiştir. MnCo ve CoCl_2 katalizörleriyle yapılan deneylerde yüksek verimde 2-furan aldehit elde edilmiştir.

Pirolizde elde 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 [144].

Piroliz ortamının etkisi; biyokütlenin pirolizi normal, sürükleyici gaz (N_2 , He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve subuharı ortamlarında gerçekleştirilebilir.

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 [133].

Yorgun [145] 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 $7^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 450°C sıcaklıkta ve $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında 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 katı ürünün birikmesi şeklinde ya da ortamdan hızla uzaklaştırılamayan buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır [146].

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 [147].

Hidrojen atmosferinde yapılan pirolize "hidropiroliz" denilmektedir. Hidropiroliz sonucu uçucu ürün verimi ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların oranları artmaktadır. 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 [28].

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 [148].

Düşük basınçlı piroliz işlemlerinde, uçucu bileşenlerin alıkonma zamanları da düşmektedir. Düşük basınçlarda ve orta derece sıcaklıklarda, sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmektedir[136].

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 piroliz sıvılarındaki aromatikliğin artmasına dolayısıyla gaz ürünün artmasına neden olmuştur [151].

Yüksek H₂ 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'dir. 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'den 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 [138].

Subuharının, piroliz ortamına 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, işleme ve hidrojen tüketimi açısından olumlu gelişmeler olarak görülmüştür. Ayrıca subuharının enjeksiyonu ile sıvı ürün dağılımındaki asfalten oranı düşerken, nötral aromatik oranı artmaktadır [148,140].

Bazı endüstriyel ve biyokütle atıkları ile yapılan hızlı piroliz çalışmalarından elde edilen verimler ve piroliz şartları çizelge 4.5. ve çizelge 4.6' da verilmiştir [112].

Çizelge 4.5. Bazı endüstriyel lignoselülozik yapıya sahip atıkların hızlı piroliz verimleri (kuru bazda) [112]

Besleme	Buğday samanı	Keten parçaları	Gazete kağıdı	İnce kağıt	Küspe atıkları	Bataklık yosunu, turba
Nem(%wt)	1,3	16,3	5,9	4,1	5,3	10,3
Kül(%wt)	4,6	2,7	0,6	22,4	2,2	3,7
Max.Partikül boyutu(µm)	0,25	2,0	1,0	0,5	0,25	0,1-0,5
Sıcaklık(°C)	550	500	500	556	500	505
Gaz(%wt)	17,8	18,2	9,0	9,9	9,6	14,3
Katı(Çar) (%wt)	24,5	20,9	15,5	8,2	19,5	30,8
Reaksiyon suyu(%wt)	8,1	14,1	7,4	19,8	20,8	9,8
Organik sıvı(%wt)	44,7	43,6	65,8	62,3	47,9	47,8

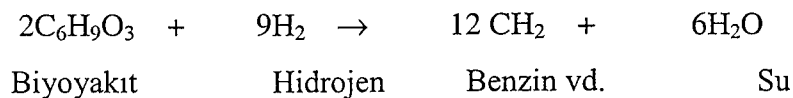
Çizelge 4.6. Hızlı pirolizle biyokütle atıklarından elde edilen verimler (kuru bazda)[112]

Besleme	Kavak talaşı	Çam talaşı	Şeker pancarı posası	Sorgum posası	Buğday samanı	Ayçiçeği kabuğu
Nem(%wt)	4,6	7,0	5,5	10,1	6,0	11,1
Kül(%wt)	0,46	0,50	3,9	9,2	22,5	4,0
Max.Partikül boyutu (mm)	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0
Sıcaklık(°C)	504	500	500	510	515	500
Gaz(%wt)	11,0	7,8	11,6	11,7	15,9	19,6
Katı(Çar) (%wt)	11,8	12,2	18,8	13,4	17,6	23,2
Reaksiyon suyu(%wt)	10,7	11,6	7,3	10,6	15,7	9,8
Organik sıvı(%wt)	66,2	66,5	61,4	58,8	51	46,3

4.5. Piroliz Ürünlerinin Saflaştırılması

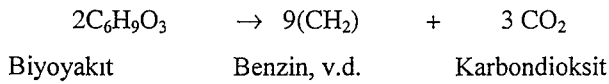
Kimyasal yapısı karmaşık olan biyokütleden pirolizle elde edilen biyoyakıtlar (birincil ürünler), çok miktarda oksijenli bileşik içerirler. Oksijen miktarı yüksek olan ürünlerin ısı değerleri düşük olup, bu ürünler kararsız ve korozif özelliğe sahiptir. Bu nedenle oksijenli bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Biyoyakıtlardaki oksijenlerin ortamdan uzaklaştırılabilmesi için, uygun iki yöntem vardır. Bunlar, hidrojenle zenginleştirme ve zeolit katalizörlerin kullanımıdır [150,121,151,152].

a) Hidrojenle zenginleştirme yönteminde oksijen içeriği azaltılmakta ve yapıdaki oksijen su olarak ortamdan kısmen de olsa uzaklaştırılmaktadır. En iyi bilinen katalizörler kobalt-molibdenyum ve nikel-molibdenyum olup reaksiyon sıcaklık aralığı 180-420°C arasındadır [150,153,154,121,155].



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 sıvıları, oksijen giderme ile saflaştırılarak, benzin ve dizelin kaynama noktası aralığındaki hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedirler. Daha ağır fraksiyonlar ise yüksek molekül ağırlıklı polisiklik aromatik bileşikler olup hidrojenle parçalama işlemi zorunlu olmaktadır. Hidrojenle parçalama sonucu, aromatik halka kısmi doygunluk kazanmaktadır. Bu konuda bir kaç katalizör denenmektedir. Başlangıçta yüksek basınçla, tipik hidrojenle parçalama yada hidrojenle zenginleştirme katalizörleri denenmesine rağmen son yıllarda daha düşük basınçlarda, asidik zeolitler kullanılmaktadır [156,157].

b-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 sıvıların 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 [150,123].

4.6. 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 4.7' de verilmiştir. H/C oranı arttıkça yakıt sıvı yakıt özelliği kazanmaktadır [28,41].

Çizelge 4.7. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları [28,41]

Yakıt kaynağı	H/C Oranı	Molar gösterim
Kömür	0,8	CH _{0,8}
Benzen	1,0	CH _{1,0}
Ham petrol	1,3	CH _{1,8}
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 ısı dönüşüm süreçleriyle veya biyokimyasal işlemlerle ısı değeri artırılabilir [74].

Biyokütleden biyolojik ham petrol elde etmek amacıyla yapılan çalışmalarda değişik bitki özütlerinin elementel analizleri gerçekleştirilerek ısı değeri belirlenmiştir. *Euphorbia lathyris* ile gerçekleştirilen bir çalışmada [48], heptanla özütlenen biyolojik hampetrolün molar gösterimi CH_{1,77}O_{0,06} 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. Bazı yenilenemeyen yakıt kaynaklarının ve değişik biyokütle bileşenlerinin ısı değeri çizelge 4.8'de verilmiştir [41].

Çizelge 4.8. Bazı yenilenemeyen yakıt kaynaklarının ve değişik biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri [41]

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
Yenilenemeyen yakıtlar	
Yağ	44,0
Kömür	33,5
Antrasit	36,4

5. PİROLİZ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALARIN ÖZETLERİ

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 ürünlerin içerikleri 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 hidrokarbonlarının 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 [159].

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 [160].

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 reaktivitesinin, yüksek ısıtma hızlarında, küçük parçacık boyutunda ve yüksek sıcaklıkta, kısa alıkonma zamanlarında arttığı gözlenmiştir [161].

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 tıkayabilirler ve dışarıya atılmaları oldukça zordur. Bu sorunun giderilmesi amacıyla, soğuk süzme yöntemi ile piroliz sıvıları asetonunda 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 ve kül içeriği de istenilen düzeye düşürülebilir [162].

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 [163].

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 ^{13}C -NMR sonuçları 500°C dolaylarında, başlangıçtaki karbonun % 40'nın aromatisize olduğunu göstermiştir [164].

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 [165].

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 0,4s'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 [166].

Biyokütle kaynağı olarak odun parçacıkları ve pirinç kabuklarının kullanıldığı bir diğer çalışmada, akışkan yataklı bir reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Odun parçacıklarının pirolizinde, 700°C '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 863K'de ağırlıkça % 6,3'e yükselmiştir [167].

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

bileşikleri içerdikleri ve ürünlerin susuz bazda, yüksek ısı değere (22,5-24,4 MJ/kg) sahip oldukları görülmüştür [168].

Horne and Williams [169]'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 [170].

Williams ve arkadaşlarının yaptıkları bir diğer çalışmada, evsel atıkları pirolizlemişler ve ürün dağılımını gözlemlemişlerdir. Sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisini incelemişlerdir [171].

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 ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla n-hekzan ve metanol ile

özütlenmiş, sonuçta selülozik yapının aromatik karakteri arttırılmıştır. 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 [172-174].

Erica arborea'nın flash pirolizi üzerine Zabaniotou ve arkadaşlarının [175], yaptıkları çalışmada, ürünlerin bileşimleri ve verimleri üzerine sıcaklık ve nem içeriğinin etkisi araştırılmıştır. *Erica arborea*'nın pirolizinde parçacık boyutu 100-500 µm, piroliz sıcaklığı 100-700°C, alıkonma zamanı 0,1-1,0 s ve ısıtma hızı 100-150°C/s olarak seçilmiştir. Deneyler azot atmosferinde, atmosferik basınçta yapılmıştır. Katı ürün veriminde 500°C'ye kadar azalma, aynı koşullarda gaz ürün veriminde ise artma gözlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimine 400°C de ağırlıkça kuru odun üzerinden % 45 ile ulaşılmıştır. Bitkinin pirolizinden elde edilen gaz ürün bileşimi ise H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ şeklindedir. Esas ürünler CO ve CO₂'dir. Sıcaklık artışı ile her iki gazın da artışı çok az olmuş fakat katı ürünün ısı içeriği 24.500 kJ/kg'dan 30.200 kJ/kg'a artmıştır.

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. Bazik 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 [176].

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, dolgulu 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 yapılarıdaki 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 ortamdan 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 arttırılmasıyla bunların derişimlerinde azalma görülmüştür [177].

Pütün ve arkadaşlarının [178], *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 ağırlıkta % 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 [179].

Euphorbia rigida'nın pirolizi ve hidropirolizi üzerine hidrojen basıncının etkisi, Gerçel ve arkadaşları [147] 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.

Ayçiçeği pres küspesi üzerine Yorgun [143]'un yaptığı bir çalışmada piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve ısıtma hızının piroliz verimleri üzerine etkileri araştırılmış ve piroliz sonucunda % 38-39 gibi yüksek bir sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Ayrıca ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri de yapılmıştır.

Sharma ve Bakhshi [180], 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, ksilen, lignin ve çam talaşının 350-500°C arasında pirolizi yapılmış ve ürün dağılımı incelenmiştir. Sıvı ürün verimi en yüksek % 68,4 olarak selülozda bulunmuş bunu çam talaşı % 64 olarak izlemiştir. Reaksiyon süresince

gaz ürünün CO, CO₂, CH₄, ve H₂ verimini analiz etmişler ve modellemesini yapmışlardır [181].

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°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°C’de 5 saat tutulmuştur. Piroliz sıvısının dönüşümünü %99,8 olarak tespit etmişlerdir [182-185].

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 [186].

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 [187].

Maschio ve arkadaşları [188], 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 ısıl değeri olup, kolaylıkla yanabilir. Hızlı pirolizde aktif karbon üretimi minimum ve elde edilen esas ürün H₂ ve CO’ ce zengin orta ısıl değeri bir gazdır.

Scott ve arkadaşlarının [189] 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 sapsı, mısırsapsı ve şekerkamışı küspesi 104-295 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 .

Aynı araştırmacılar buğday, ayçiçek sapsı ve keten bitkisi atıklarını Waterloo hızlı piroliz prosesinde çalışmışlardır. Sırasıyla nem içerikleri %6,9', %11,1 ve %16,3 ayrıca parçacık boyutlarında <0,1 mm ve <2 mm altındaki hammaddelerin 500 °C piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimlerini kuru temelde sırasıyla %51, %44,4 ve %42,4 olarak elde etmişlerdir.

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 [190].

Meier ve arkadaşları [191] 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 analiz etmişlerdir.

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 [192].

Köknar 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 [193].

Boateng ve arkadaşları [156] yaptıkları bir çalışmada, akışkan yatak rektöründe pirinç kabuklarının bozundurulması üzerine çalışmışlar ve bozunma sıcaklığının 185°C civarında başlayıp 520°C'de de bittiğini belirlemişlerdir. Odun ve kurutulmuş lağım atığının flash pirolizi üzerine yapılan çalışmada optimum sıvı ürün veriminin her iki biyokütle için de 600°C civarında olduğunu belirlemiştir. Aktif karbon ve gaz veriminin hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda arttığı gözlenilmiştir [194].

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 $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCL} > \text{NaCL}$ şeklinde belirlemişlerdir.

Mısır koçanı, tahıl samanı, ağaç dalları, yongaları ve atıkları gibi biyokütle kaynaklarının aşağı çekişli hareketli yatakta hava ile gazlaştırılması çalışılmış ve düşük ısı değerli gaz ve az miktarda piroliz sıvısı elde edilmiştir [195].

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 [196,197].

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 fizikokimyasal 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 [198].

Çeşitli biyokütle kaynaklarının ve zeytin atıklarının pirolizi laboratuvar ölçekle 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 değeri kurutulmuş üzüm çekirdeklerinde 8300 kcal/kg olarak elde edilmiştir [199].

Piroliz ürünleri üzerine basıncın etkisini araştırmak için yapılan bir çalışmada, selüloz ve üç çeşit turbanın pirolizi çeşitli basınçlarda çalışılmış ve gaz akış hızının önemli bir parametre olduğu saptanmıştır. Basıncı 0,1MPa’ dan 4Mpa’ a kadar değiştirmişler ve selülozun pirolizinde 0,1 Mpa’ a kadar reaksiyon ısısının endotermik olduğunu belirlemişlerdir [200].

Badem kabuklarının akışkan yataklı reaktörde flash pirolizi, reaktörde kalış süresinin ürün verimine etkisini belirlemek için yapılmıştır. 710-950°C sıcaklık aralığında yapılan çalışmalarda, maksimum gaz ürün verimi 850°C’de elde edilmiş ve 1000°C/s gibi çok yüksek ısıtma hızında çalışılmıştır. Piroliz zamanı 20 s olarak belirlenmiştir [132].

Odunun pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, çam kabukları, sirkülasyonlu akışkan yatakta piroliz edilerek, gaz, katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmüş ve odunun pirolizinin kinetiğinin açıklanması üzerine araştırmalar

yapılmıştır. Piroliz deneylerinde, kumun, dolamitin ve gazların ısı değerlerinin katalitik etkinliği araştırılmış ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır [201,202].

Bir başka çalışmada meşe ve zeytin odununun pirolizi 300-900°C sıcaklık aralığında çalışılmış ve elde edilen aktif kömürün özellikleri araştırılmıştır. Aynı anda sistemden çıkan gazların da analizi yapılmıştır. Biyokütlenin karbon içeriğinin 600-700°C piroliz sıcaklığına kadar yükseldiğini bundan sonra da önemli bir artışın olmadığını belirlemişlerdir. Oluşan gazların tüm sıcaklıklarda bileşimlerini ve ısı değerlerini hesaplamışlar ve optimum piroliz sıcaklığının 600°C olduğunu bulmuşlardır [203].

Bao ve arkadaşları [204] yaptıkları çalışmada, birçok bitki ve odun türünün hızlı pirolizini yapmışlardır. Sıvı ürün verimlerinin % 30 ile % 40 arasında değiştiğini belirlemişler ve 850-900°C'de CO₂ ile katı ürünü aktive ederek toz aktif karbon üretmişlerdir. Elde ettikleri aktif karbonun adsorbanlığını metilen mavisi ile test etmişler ve genel ve atık suların arıtılması işlemlerinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Montane ve arkadaşları [205] orman atıklarını aktif kömür üretmek amacıyla pirolizlemişler ve bu arada sıvının, gazın ve aktif kömürün verimini belirlemişlerdir. Üretilen aktif kömürün ısı değerini, uçucu madde içeriğini hesaplamışlardır; optimum sıcaklığı 500°C ve verimi de %33 olarak bulmuşlardır.

Scott ve arkadaşları [206] 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 bulmuşlardır.

Yeni bir piroliz yöntemi olarak süspansiyon pirolizinde çok küçük parçacık boyutuna sahip atıklar kullanılmakta ve siklonik reaktörde pirolizi gerçekleştirilmektedir. Yapılan çalışmada, atık olarak saman kullanılmış ve optimum sıcaklık 600°C olarak tespit edilmiştir [207]

Laboratuvar ölçeğinde, erimiş tuz ortamında odunun pirolizinin normal ortam pirolizine göre, 4-10 katı kadar hızlı bir reaksiyon verdiği bulunmuştur. Odunun

pirolizi Li/Na/K karbonat ötektiğinde çalışılmıştır. Odunun ergimiş tuzlu ortamda ayrışmasıyla yüksek saflıkta hidrojen üretilmiştir [208].

Roy ve arkadaşları [209] 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 [210].

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 [132,211]. 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 [130].

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 [212].

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 [213].

Kurutulmuş kanalizasyon atığının dolaylı olarak ısıtılan akışkan yatak reaktöründe, 620-750°C’de pirolizi gerçekleştirilmiştir. Saate 40kg’a kadar çıkan besleme hızı ile pilot ölçekteki reaktörde bu işlem gerçekleşmiştir. Pirolizden oluşan gazın ısı değeri belirlenmiş ve 23 MJ/m³ olarak hesaplanmıştır. Piroliz gazlarının hidrojen, metan, etan, eten ve propen olduğu bunun yanında karbonmonoksit ve karbondioksitte oluştuğu bildirilmiştir. Sıvı ürünün % 30’a kadar ulaşabilen aromatik bileşikler içerdiği bildirilmiştir [214].

Çeşitli kavak odunu ve çam odununun hızlı pirolizini Scott ve arkadaşları [215] çalışmışlardır. Değişik yörelerden elde edilen kavak odununa, asitle hidroliz gibi ön işlemlerden geçirerek ve ön işlem uygulanmadan doğrudan 500°C'de ve 0,5 saniye reaktörde kalış süresinde hızlı piroliz uygulanmıştır. Deneyler sonucunda % 80 sıvı ürün verimine ulaşmışlar ve selülozu da % 35 oranında şekerlere dönüştürmeyi gerçekleştirmişlerdir.

Maniatis ve arkadaşları [216], parçalanmış odunu hava ile akışkan yataкта gazlaştırmışlar ve 4-7 MJ/Nm³ üst ısı değere sahip gaz üretmişlerdir. Gazlaştırma sıcaklığının 750-900°C arasında tutmuşlardır.

Danimarka'da yapılan bir çalışmada ise, saman, kesikli ve sürekli reaktörde gazlaştırmışlar ve parçalanma reaksiyonlarına, dolamitin, CaCO₃ ve paslanmaz çelik parçalarının etkisini, piroliz sıvı ürünlerinin ısı parçalanmasını ve parçalanma bölgesinde kalış süresinin etkisi araştırmışlardır [217].

Keten, ayçiçek, soya, canola, hardal ve kolza yağının direkt katalitik dönüşümü ile kimyasallara ve benzin kaynama aralığındaki hidrokarbonlara dönüşümü incelenmiştir. Çalışmalarda H-ZSM-5 katalizörü sabit yataklı mikro reaktör kullanılmış deneysel koşullar sıcaklık 370°C, yağ besleme akımı 7 ml/saat ve 1 atm. basınçtır. Toplam dönüşme beslemenin %73-89'u arasında değişmektedir. Sıvı ürün verimi ağırlıkça %64-79 arasında iken gaz ürün verimi ise ağırlıkça %8-10 olup genelde C₃-C₄ parafinleri içermektedir. Benzin kaynama aralığındaki sıvı hidrokarbon ürünlerde C₆-C₉ aralığındaki aromatik hidrokarbonlar %57-80'ini içermekte olduğu görülmüştür [140].

Lucchesi ve arkadaşları [130] 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.

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 [131].

Maniatis ve Buekens [137], 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.

Selülozun pirolizinde, NaCl katalizör olarak kullanılmış ve bunun piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı sıvı ve katı ürün veriminde artış gözlenmiştir [218].

Mudge ve arkadaşları [219] odunu 725°C' de akışkan yatakta, 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.

Yapılan diğer bir çalışma evsel atıkların gazlaştırılması ile orta ısı değerli gaz elde etmek içindir. Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen çalışmanın ticari ölçeğe geçirilmesi için maliyet analizi de yapılmıştır [220].

Yapılan diğer bir çalışmada da biyokütlenin pirolizi ile ulaştırmada kullanılabilecek yakıt üretiminin maliyet analizi yapılmıştır. Bu amaçla iki farklı yöntem uygulanmıştır. Birinci yöntem, odunun pirolizlenip iki kademeli reaktörde benzine çevrilmesi için kullanılmakta olan hızlı, sürüklenen yatak pirolizi ve ikincisi, piroliz sıvılarının zeolit katalizörü varlığında oksijen giderme ile benzine dönüştürülüp saflaştırılması olan flash piroliz yöntemidir. Gelecekte benzinin 1000 ton/günlük tesiste biyokütleden üretilebileceği ve maliyetinin hızlı pirolizle galonu 0,96 \$, flash pirolizle ise galonu 1,05 \$ olacağı hesaplanmıştır [221].

Evsel atıklara farklı oksijen derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanmıştır. Ticari yönden bir piroliz reaktörü için gerekli parametreler araştırılmıştır [222].

Vasalos ve arkadaşlarının [223] 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.

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 [128].

Scott ve arkadaşlarının [129] yaptıkları çalışmada ise, laboratuvar ölçekli, sürekli flash piroliz ile akışkan yatakta, atmosferik basınçta, çeşitli biyokütle kaynaklarından maksimum organik sıvı ürün verimlerinin elde edilme koşulları araştırılmıştır. Akçaağaç, çınar, kavak ağacı kabuklarının pirolizinde kuru temelde organik sıvı ürün verimleri, % 60-70 olarak bulunmuş, bu verim şeker kamışı küspesi, pirinç ve buğday sapları ile yapılan piroliz işlemlerinde ise % 40-50'ye düşmüştür [224].

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 [225,226].

Jaster [227] yaptığı çalışmada, büyük parçacıklar ve toz halindeki odun atıklarını sabit yatak ve akışkan yatakta gazlaştırmıştır. Bu iki sistemin özelliklerini birbiri ile karşılaştırmıştır.

Yüksek sıcaklık Winkler prosesinde biyokütlenin gazlaştırılması Teggers ve arkadaşları [228] tarafından çalışılmış, sıcaklık ve basınç yükseldiğinde karbon dönüşümünün arttığı belirtilmiştir. Gazlaştırmada oksijen/subuharı

kullandıklarında karbon dönüşümünün % 91'den % 96'ya yükseldiğini gözlemişlerdir.

Küçük ölçekte hareketli yatak reaktöründe pirinç kabuklarının gazlaştırılmasını Manurung ve Beenackers [229] çalışmıştır. Gazlaştırıcının verimliliğini araştırmışlar ve gelişmekte olan ülkelerin kırsal kesimlerinde enerji eldesi için kullanılabilirliğini incelemişlerdir.

Kallury ve arkadaşları [230] yaptıkları çalışmada çeşitli türde kavak odunlarının hızlı hidropirolizini yapmışlar ve elde edilen piroliz sıvılarının yapısını aydınlatmaya çalışmışlardır. Odunun başlangıç pH'sının yapıyı nasıl etkilediğini araştırmışlardır.

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 molekül ağırlıklı oksijenli bileşiklerden oluştuğu bulunmuş, deneylerde katalizör olarak, Ni, Zn ve Co kullanılmıştır [141].

Biyokütlenin düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonları, doğrudan sıvı yakıt olarak kullanılırken çoğunlukla trigliseritlerden oluşan yağlar ise dizel yakıtı, lateks ve reçine içeren bitkilerin özütleri ise iyileştirildikten sonra kullanılabilirler. "Mobil Research Company" ZSM-5 zeolit katalizörü kullanılarak bitki özütlerinden benzin üretilebileceği kanıtlanmış ve bu çalışmada mısır ile hint yağının (jojoba) uzun zincirli esterlerinin, yüksek kalitede kimyasal bileşenlere ve yakıta dönüşebileceği yapılan deneylerle doğrulanmıştır [231].

6. KETEN VE KETEN TOHUMU HAKKINDA BİLGİ

Keten bitkisinin takımı Geraniales, familyası Linaceae, cinsi Linum ve türü Linum usitatissimum L.dir.

Keten bir lif ve aynı zamanda bir yağ bitkisidir. Saplarından elde edilen lifleri pamuk lifinden daha sağlam olduğu gibi, tekstil sanayinde yazlık kumaşların üretimi yapılarak, insanların serin tutma özelliğinden istifade edilir. Ayrıca masa örtüleri, peçeteler, perdelik kumaşlar, çanta kılıfları, bel kayışları da keten lifinden yapılmaktadır. Saplarından selüloz sanayinde sigara kağıdı imal edilmektedir. Tohumlarında bulunan %30-45 oranındaki yağları kuruyan yağlardan olduğundan özellikle yağlı boya sanayinde "Bezir" yağı olarak ticari değeri çok yüksek bir hammaddeyi sağlamaktadır. Dünyada üretilen keten tohumlarının %80'i boyacılıkta ve vernik sanayiinde tüketilmektedir. Yemeklik yağ olarak kullanılmayan keten yağları ayrıca sabun imalinde de değerlendirilir. Küspesi içerdiği %25-30 protein ve %5-8 yağ ile iyi bir hayvan yemidir. Keten lifinin sıcaklığı serin tutma özelliği sentetik liflerle mücadelesini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca dünyaca ünlü Brüksel dantelleri çok ince keten saplarından elde edilen liflerin işlenmesiyle elde edilmektedir.

Buğday ve arpa ile birlikte keten çok eski bir kültüre sahiptir. Dünyadaki kültüre alınış zamanı kesin olarak bilinmekle beraber M.Ö 3500-4000 yıllarında Mezopotamya ve Mısır'da tarımının yapıldığı belirtilmektedir. Eski mısır piramitlerinde keten kapsülü ve lifi bulunmuştur. Piramitler içerisindeki mumyaların keten bezleri ile sarıldıkları anlaşılmıştır. Bugün kültürü yapılan tek yıllık bir bitki olan ketenin şimdiye kadar yabancı formları bulunmadığından kökeni kesin olarak bilinmemektedir. Buna rağmen bir çok araştırmacı, kromozon sayıları aynı olan ve kültür formlarıyla melezlenebilen, tek yıllık, nispeten alçak boylu köken olarak sıcak koşullara adapte olabilen *Linum angustifolium* türünden kan aldığı kabul etmiştir. *Linum* cinsine ılıman ve subtropikal iklim bölgelerinde yetişen 200 tür dahildir. Bunlardan yaklaşık 100 kadarı yabancı karakterlidir.

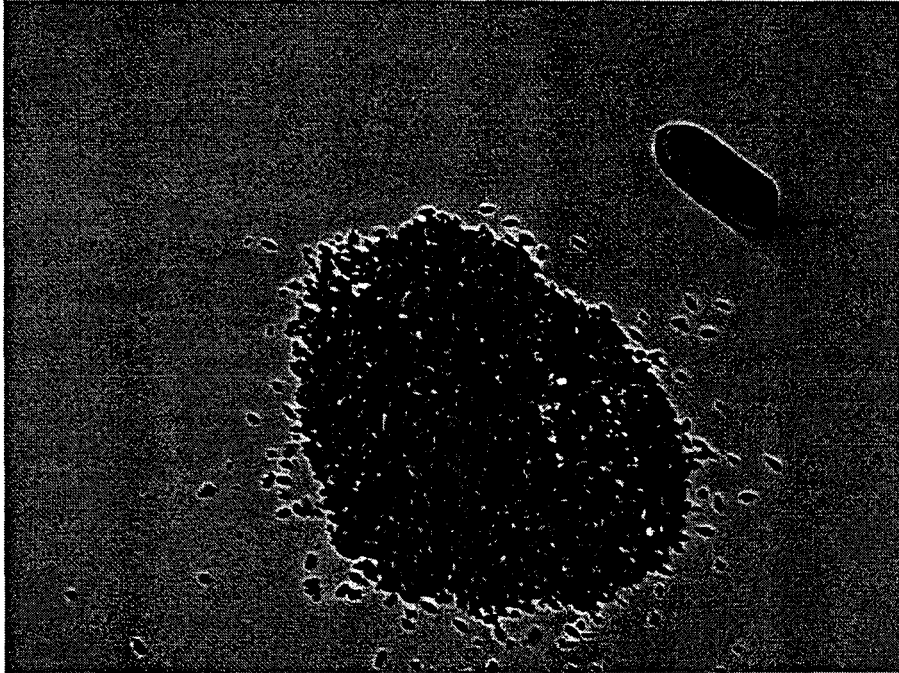
Keten bitkisinin 90-100cm derinlere inebilen, 15cm yanlara yayılan bir kazık kökü vardır. Kök sistemleri fazla kuvvetli olmadığından aşırı yağış ve rüzgarlarda yatma gösterir.

Yağ ketenlerinde 40-80cm, lif ketenlerinde 60-120cm boylanan sap, dik, lif ketenlerinde uçta, yağ ketenlerinde orta kısımda itibaren dallanma gösterir. Her ana sap ve yan dalların ucunda çiçek ve kapsül oluşur. Dokuma sanayiinde kullanılacak keten lifleri, ilk kotyledan (yaprakların çıktığı yerden) ilk dallanmanın olduğu yere kadar olan ve "teknik sap uzunluğu" olarak ifade edilen kısımdan elde edilir. Uygun bir lif keteninde teknik sap uzunluğu 60cm ve 1-2mm kalınlıkta olmalıdır.

Sap üzerinde yaprak sarı olmaksızın bağlanmış olan yapraklar açık yeşil renkte iğne veya mızrak şeklinde sapa dar veya dik açı yaparak oluşturmuştur. Yağ ketenlerinde lif ketenlerine nazaran daha fazla yaprak bulunur. yaprak fazlalığı lif kalitesine olumsuz etki yapar.

Keten bitkisinin çiçeği dağınık ve bileşik salkımdır. Önce ana sap, daha sonra sırasıyla ikinci ve üçüncü dallar çiçek açar. Çiçekleri beşlidir. Beş adet açık yeşil renkteki çanak yaprakları meyveyi sarmıştır. Ve olgunlukla beraber dökülür. Viyole, beyaz pembe veya mavi renkte beş adet taç yaprağı vardır.

Kapsül adı verilen meyveleri uçları sivri, yuvarlak, oval, uzun, konik veya basık fıçı şeklindedir. Kapsül 5 gözlü olup, her göz iki bölmeye ayrılmıştır. Her bölmede normal olarak tohum oluşur.



Şekil 6.1. Keten tohumu

Şekil 6.1' de görüldüğü gibi tohumları susam tohumuna benzer, uçlarında gagamsı bir çıkıntı vardır. Parlak renkte ve kaygan özelliği ile ayrılır. Tohum renkleri sarı, yeşil ve kahverengi tonlarındadır. 1000 tohum ağırlığı lif ketenlerinde 3-5g, yağ ketenlerinde 5-15g arasındadır.

Keten ılıman iklim bitkisidir. Gelişme periyodundaki değişiklikleri lif kalitesine etki eder. Yağ ketenleri yıllık 500m³ civarında bir yağış altında yetişirse de, lif ketenleri daha fazla yağışa gereksinim duyarlar. Nispi nemi yüksek olan serin kıyı bölgelerinde daha kaliteli lif elde edilir. Ketenin toprak istekleri fazla sayılmaz. Yeter miktarda su depolayabilen topraklarda yetişebilir. Genelde keten bitkisi tarlayı fazla yormaz hatta keten ekili tarlaların nadas yerine geçtiği ifade edilir. Keten fazla seçici bir bitki olmamakla beraber iyi hazırlanmış bir tarla toprağında daha yüksek verim artışı elde edilir.

Genellikle ilkbaharda yazlık olarak ekildiği gibi yağlık ketenler kışlık olarakta ekilebilir. Keten bitkisi genellikle sulanmadan yetiştirilir. Ancak lif keteni kurak bölgelerde sulamak gerekir. Keten iyi bir ön bitkidir. Hatta yarı nadas yerine geçer, tarlayı yormaz. Tarla temiz tutulursa keten her bitki ile ekim nöbetine alınabilir.

Eğer keten sapsız alttan üste doğru sararmış veya meyve kapsülleri esmer bir renk almaya başlamışsa hasat zamanının geldiği anlaşılır. Bu sürede yaklaşık ekimden itibaren 100 gün sonraya isabet eder. Keten hasatı makine ile biçilerek veya lif ketenlerinde olduğu gibi lif kaybını minimuma indirmek için elle sökülerek hasat edilir. yağlık ketenler biçerdöğerler ile de hasat edilebilir.

Lif ketenlerinden alınan sap verimi 300-400kg/da tohum verimi ise 50-80kg/da iken, yağ ketenlerinde sap verimi 200-300kg/da tohum verimi ise 100-200kg/da dır. Lif ketenlerinde lif randımanı %20-24 olduğu halde yağ ketenlerinde %12-15 kadardır.

Keten 4 olgunluk devresinde hasat edilir:

1. Yeşil Olgunluk Devresi: En ince kaliteli lif elde edilmesine rağmen lif verimi çok düşüktür.
2. Yeşil-Sarı Olgunluk Devresi: İyi verimli kaliteli lifle birlikte yağ oranı düşük tohumda elde edilir.

3. Sarı (tam) Olgunluk Devresi: Fazla miktarda tohum ve lif verimi elde edilirse de lif kalitesi düşüktür.
4. Ölü Olgunluk Devresi: Tohum için bu devrede hasat edilir, en kaliteli tohumluk eldesi yanında, lifler tamamıyla sert ve kaba bir yapı gösterdiğinden lif eldesi ekonomik olmamaktadır.

Türkiye'nin dünya keten tarımında önemli bir yeri yoktur,yalnız tohum verimi bakımından yüksek verim gösteren ülkelerde karşılaştırılabilir. Ülkemizde en fazla tarımı Marmara, Batı Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgesinde yapılır. Lif üretimi Karadeniz bölgesinde, tohum üretimi Güneydoğu Anadolu bölgesinde yapılmaktadır. Sinop iline bağlı Ayancık, Kocaeli'ne bağlı Kandıra ilçelerinde Kastamonu, Diyarbakır, Zonguldak ve Tokat illerinde keten tarımı yapılmaktadır.Keten ekiliş ve üretim miktarı yıldan yıla düşüş göstermektedir

Dünya keten lifi ekiliş alanı 1.4 milyon ha, üretimi ise 669 bin ton, lif verimi ise 48kg/da' dır. En fazla Rusya, Çin, Romanya, ABD, ve Arjantin'de ekiliş alanı bulmaktadır. Lif keteninin en iyi yetiştirdiği ülkeler Belçika, Hollanda,Doğu Almanya ve İrlanda kabul edilmektedir. Arjantin, Uruguay ve ABD önemli keten tohumu üreten ülkeler arasında yer almaktadır [232].

Devlet İstatistik enstitüsü tarım istatistiklerine göre 1977-1996 yıllarına ait üretim miktarları çizelge 6.1. verilmiştir [233].

Çizelge 6.1. Ülkemizde 1977-1996 yılları arasındaki keten bitkisinin üretim miktarları (Ton)
[233]

Yıl	Keten lifi üretimi(ton)	Keten tohumu(ton)
1977	1750	6000
1978	1150	2900
1979	1150	3350
1980	2300	2500
1981	2000	2150
1982	385	1290
1983	1000	1900
1984	885	5000
1985	850	5000
1986	600	4000
1987	600	4000
1988	600	3350
1989	408	2700
1990	101	1570
1991	44	1440
1992	45	758
1993	45	488
1994	35	650
1995	42	390
1996	17	228

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda, Konya yöresinden alınan keten tohumu kullanılmıştır. Öncelikli olarak örnekte bulunan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz, yağ miktar tayinleri yapılmıştır. Ayrıca hammaddenin elementel analizi yapılarak örneğin ısı değeri belirlenmiştir.

7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Keten tohumları, değirmende öğütüldükten sonra Retsh-Vibra elek setinde parçacık boyutu $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.60$, $0.60 < D_p < 0.85$, $0.85 < D_p < 1.25$, $1.25 < D_p < 1.8$, ve $D_p > 1.8$ mm olacak şekilde elenmiş ve ayrıca uygulanan elek analizi sonucunda ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

7.1.2. Keten tohumlarında nem tayini

Sabit tartıma getirilmiş olan saat camına öğütülmüş örnekten %0,2 duyarlılıkla bir miktar alınarak $103 \pm 2^\circ\text{C}$ ' a ayarlanmış etüvde bekletilir. Etüve konulan örnek 2 saat arayla desikatörde soğutularak tartılır ve bu işleme istenilen duyarlıkta ağırlık kaybı olana kadar devam edilir. Nem miktarı örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki şekilde hesaplanır [234].

$$\text{Nem (\%)} = [(A-B)/A] * 100 \dots\dots\dots(7-1)$$

Burada;

A: Kurutma işleminden önce örneğin ağırlığı, (g)

B: Kurutma işleminden sonra örneğin ağırlığı, (g)

7.1.3. Keten tohumlarında uçucu madde tayini

Sabit tartıma gelmiş kroze içine havada kurutulmuş örnekten 0,0001 g hassasiyetle yaklaşık 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek $950 \pm 20^\circ\text{C}$ 'deki fırına yerleştirilir. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika tutulduktan sonra fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur. Soğutma

işleminin 15 dakikayı geçmemesine dikkat edilmelidir. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanır [235].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left[\frac{(A-B)}{A} \times 100 \right] - M \quad \dots\dots\dots(7-2)$$

Burada;

A: Örneğin ağırlığı, (g)

B: Örneğin işlem sonundaki ağırlığı, (g)

M: Örneğin nemi, (%)

7.1.4. Keten tohumlarında toplam kül tayini

Delik büyüklüğü 0.425 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen örnekten yaklaşık 2 g tartılır ve daha önce 600°C fırında, 0,1 mg hassasiyetle sabit tartıma getirilmiş kroze konulur. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek 100 ± 5 °C ' deki etüve konulur. 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınır ve tartılır. İki işlem arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Daha sonra içindeki karbon uzaklaşınca kadar kroze kapağı açık olarak fırında yakılır. Fırın sıcaklığı 580-600 °C arasında olmalı ve örneğin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş yapılmalıdır. Kroze kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulur, 30 dakikalık aralıklarla iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formülden hesaplanır [236].

$$\text{Kül (\%)} = (W_1/W_2) \times 100 \dots\dots\dots (7-3)$$

Burada;

W₁; Kül ağırlığı, (g)

W₂; Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

7.1.5. Keten tohumlarında ham selüloz miktar tayini

Öğütülmüş olan örnekten 0.001 g duyarlılıkla 3 g alınır. 200 ml 0.255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek kaynatma kabında 200 ml 0.313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml H₂SO₄ ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül 103 $\pm$ 2°C

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. Bu 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 formül ile hesaplanır [237].

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = [(M_1 - M_2) / M_0] * 100 \dots\dots\dots (7-4)$$

Burada;

M_0 : Örneğin ağırlığı, (g)

M_1 : Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

M_2 : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

7.1.6. Elementel analiz

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla, keten tohumlarının elementel analizi Fisons EA 1108 cihazında yapılmıştır.

7.2. Hammaddenin Pirolizi

Hammaddenin pirolizi yavaş, hızlı ve flash piroliz ortamlarında gerçekleştirilmiştir.

7.2.1. Yavaş piroliz ortamında yapılan çalışmalar

Birinci grup piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 350 cm^3 hacmindeki retort ve bu retortu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Değirmende öğütülerek parçacık boyutu belirlenen keten tohumlarından 10 g tartılarak statik retortda konulmuş, daha sonra retort fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile olan bağlantıları yapılmıştır. Piroliz düzeneğinin akım şeması, düzeneğin ve reaktörün fotoğrafı şekil 7.1, şekil 7.2 ve şekil 7.3 'de gösterilmektedir. Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama şişelerine toplanan sıvı ürün (katran)-su

karışımından su ayrılmış ve miktarı belirlenmiştir. Katran diklorometan ile yıkanarak alınmış, daha sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak sıvı ürün (tar) verimi, retortda kalan katı ürün (char) tartılarak katı ürün verimi belirlenmiştir. Gaz ürün verimi toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

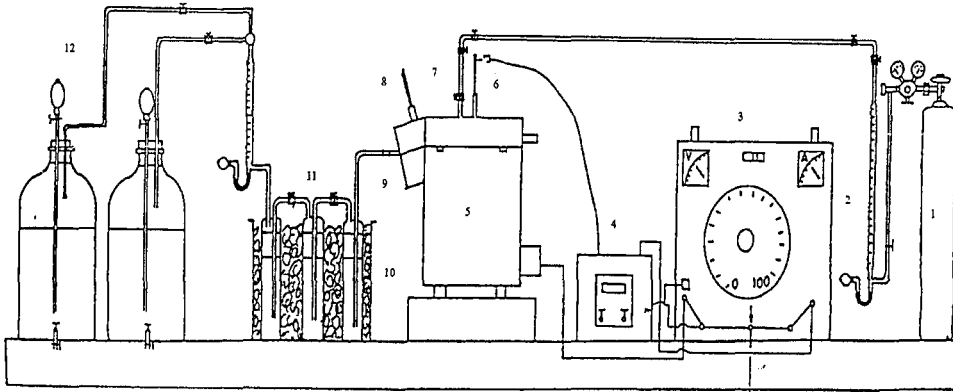
Keten tohumunun pirolizi değişik piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle ortalama 0.425-1.8 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte düşük ısıtma hızı olan 5 °C/dk ve yüksek ısıtma hızı olan 40 °C/dk 'da, 400, 500, 550, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş ve böylece piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir.

Daha sonra piroliz deneyleri 550 °C piroliz sıcaklığı sabit tutularak düşük ısıtma hızında (5°C/dk), $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.85$, $0.85 < D_p < 1.25$ ve $1.25 < D_p < 1.8$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda çalışılarak, parçacık boyutunun sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır.

1. Azot tüpü

5. Fırın ve retort

9. Retort çıkış borusu



2. Gaz akış ölçeri

6. Isıl çift

10. Buz banyosu

3. Güç ünitesi

7. Sürükleyici gaz girişi

11. Sıvı ürün toplama kapları

4. Kontrol ünitesi

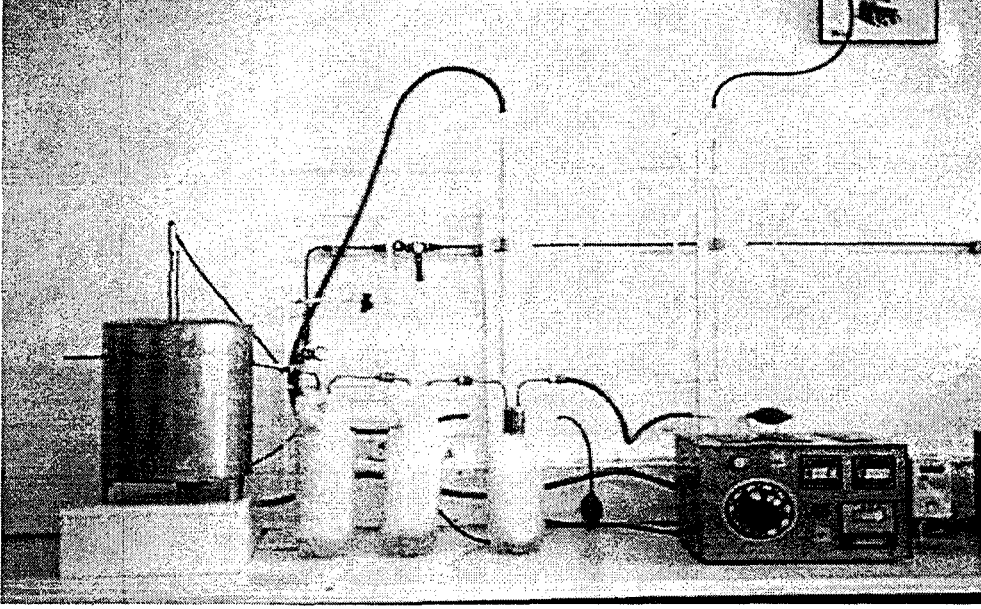
8. Termometre

12. Gaz toplayıcı

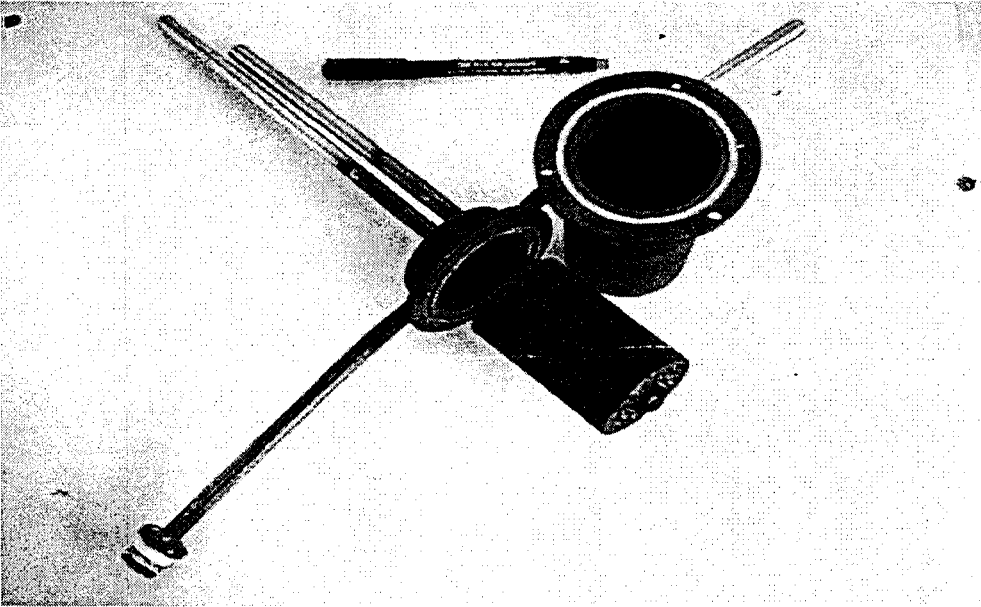
Şekil 7.1. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği akım şeması

Literatürde piroliz çalışmalarında kullanılan sürükleyici gazın pirolizde oluşan hidrokarbon buharlarının ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasını

sağlayarak kütle aktarım sınırlamalarını ortadan kaldırmasıyla sıvı ürün verimine bir artış sağlayabildiği belirtilmektedir. Sıvı ürün verimini artırılabilmesi amacı ile deneyler sürükleyici gaz (N_2) ortamında sürdürülmüştür. Bu gruptaki deneylerde ısıtma hızı $5^\circ\text{C}/\text{dk}$, piroliz sıcaklığı 550°C ve parçacık boyutu $0.425 < D_p < 1.8$ mm olarak alınmış ve çalışmalar $50, 100, 200, 400$ cm^3/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada her bir deney en az üç kez tekrar edilmiş sonuçlar ortalama alınarak kuru külsüz temelde verilmiştir.



Şekil 7.2. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği

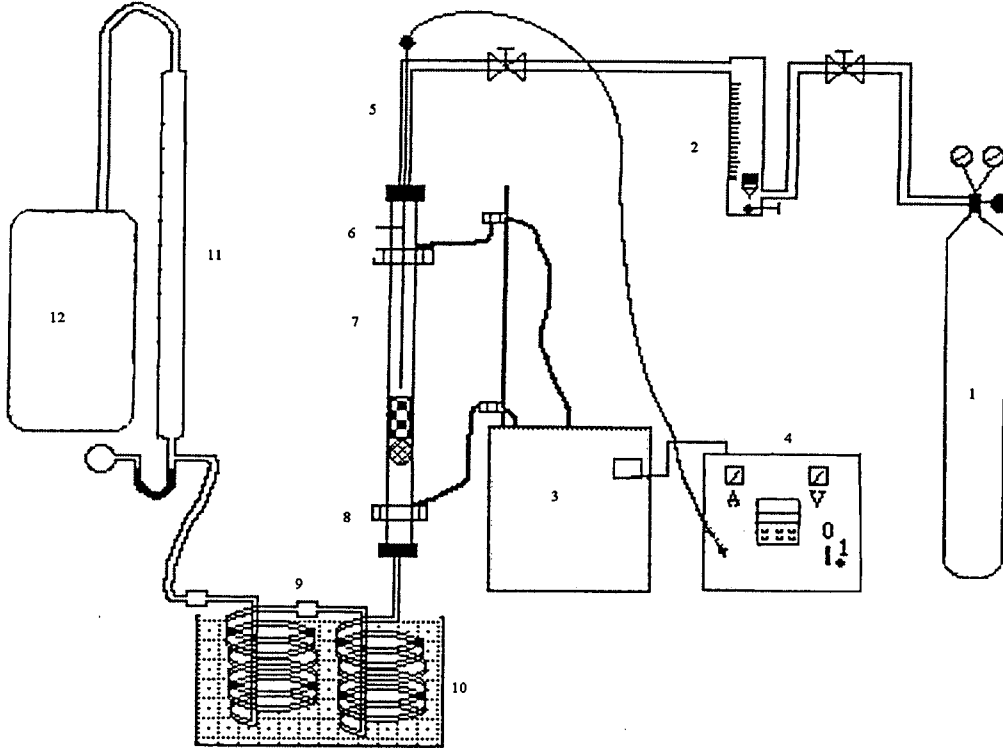


Şekil 7.3. Piroliz reaktörü

7.2.2.Hızlı piroliz koşullarında yapılan çalışmalar

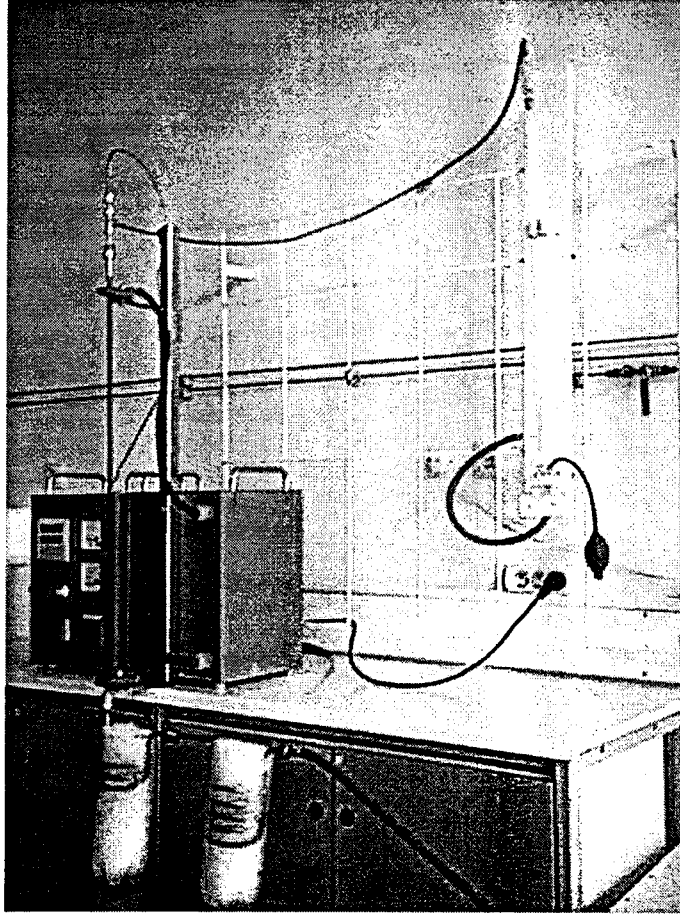
İkinci piroliz çalışmaları 0.8 cm. iç çapında, 80 cm. boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtılmalı bir borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, borusal reaktörün ortasında bulunan ısı çifti (thermo couple) ile yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Deneylerde kullanılan uçlardan ısıtılmalı reaktörün uçları 3.5 kw enerji verebilen trafoya 2 cm. çaplı kablolarla bağlı olup, bu trafo istenilen şekilde kontrol etme (oransal, differansiyel, oransal-differansiyel) yeteneğine sahip olan Commander-300 kontrol ünitesi ile kontrol edilebilmektedir. Deney sisteminde tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı olup, sürükleyici gaz boru hattında FT-37 hidrolik çelik çekme boru kullanılmıştır. Reaktöre girmeden önce akış hızının tam olarak ayarlanabilmesi için 316 paslanmaz çelik swagelok iğne vana kullanılmıştır. Piroliz deney düzeneği akım şeması ve düzeneğin fotoğrafı şekil 7.4 ve 7.5' de görülmektedir.

Farklı parçacık boyutunda olan numuneden 2 g tartılarak, reaktörün içine yerleştirilen çelik yününün üzerine konulmuştur. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gerekli bağlantılar yapılmıştır. Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı, rotametre ile ayarlanmıştır. Kontrol istenen sıcaklık ve ısıtma hızı ayarlanarak, deney süresince, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için 15 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir.



- | | | |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1. Azot tüpü | 5. Sürükleyici gaz girişi | 9. Sıvı ürün toplama kabı |
| 2. Rotametre | 6. Isıl çift | 10. Buz banyosu |
| 3. Güç ünitesi | 7. Borusal reaktör | 11. Gaz akış ölçer |
| 4. Kontrol ünitesi | 8. Isıtma elemanı | 12. Gaz toplayıcı |

Şekil 7.4. Sabit yatak borusal reaktör deney düzeneği akım şeması



Şekil 7.5. Sabit yatak borusal reaktör deney düzeneği

Piroliz işlemi sonunda, spiral soğutmalı tuzaklarda birikmiş olan sıvı ürün –su karışımı diklorometan ile yıkanarak katran–su karışımı ayırma hunisine alınmıştır. Burada suyu katrandan ayırarak oluşan su verimi belirlenmiştir. Katran ise Na_2SO_4 'ten süzölmüş, böylece katran tamamen susuzlaştırılmıştır. Süzöldükten sonraki diklorometan-katran karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve katran daha sonraki analizler için saklanmıştır. Reaktör deney başında sonunda tartılarak katı ürün verimi, ağırlık farkından hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır. Oluşan su veriminin doğruluğunu kanıtlamak için su tayin metodu olan Dean & Stark metodu ile su verimi ayrıca belirlenmiştir.

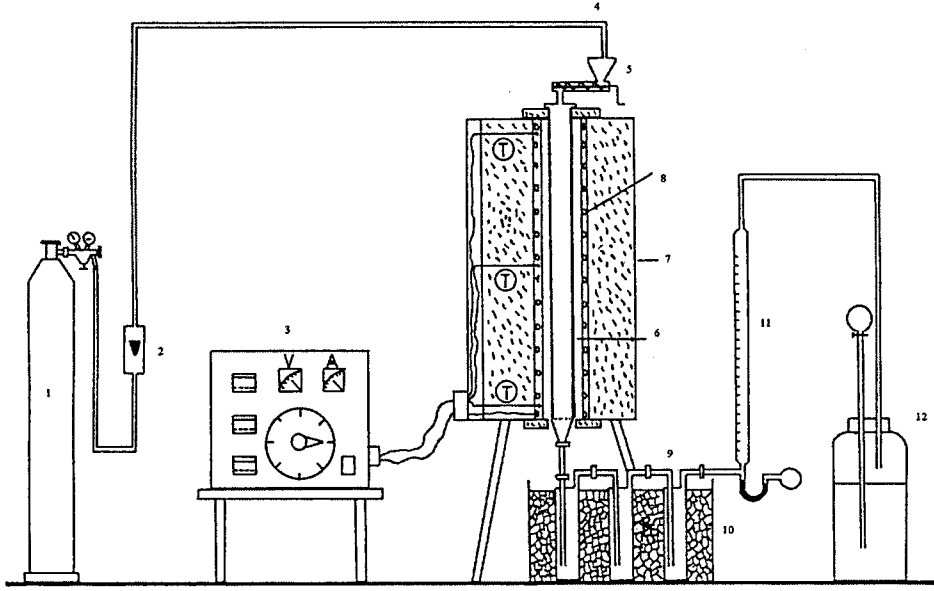
Deneyler öncelikle 400, 500, 550, 600, ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, 300 °C/dk ısıtma hızı, 100 cm³/dk azot akış hızında farklı partikül boyutlarındaki keten tohumlarına uygulanmıştır ve en yüksek sıvı ürün veriminin oluştuğu

sıcaklık ve partikül boyutu araştırılmıştır. Daha sonra 550⁰C piroliz sıcaklığı ve 100 cm³/dk azot akış hızı sabit tutularak farklı partikül boyutlarında 100 ⁰C/dk ısıtma hızında ve 800 ⁰C/ dk ısıtma hızında çalışmalar yapılarak ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir.

Son olarakta 550⁰C piroliz sıcaklığında, ortalama partikül boyutunda, 300⁰C/dk ısıtma hızında 50 cm³/dk, 200 cm³/dk, ve 400 cm³/dk azot akış hızlarında deneyler yapılarak azot akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmalarda her bir deney en az üç kere tekrarlanmış sonuçlar ortalama alınarak kuru külsüz temelde verilmiştir.

7.2.3. Flash piroliz ortamında yapılan çalışmalar

Üçüncü grup çalışmada, piroliz işlemleri 1,2 cm iç çapında ve 70 cm boyundaki paslanmaz çelikten yapılan borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemlerinin gerçekleştiği borusal reaktörün üst kısmına, numune besleme ünitesi monte edilmiştir. Isıtıcı olarak, izolasyonu yapılmış fırın kullanılmıştır. Fırının iç çapı 9,55 cm, yüksekliği 61,5 cm olup çevresi 12 cm kalınlığında asbest ile yalıtılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla fırının üst, orta ve alt kısımlarına ısıl çiftler yerleştirilmiştir. Termal çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri kontrol panelinde bulunan sayısal göstergeler ile takip edilebilmektedir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanlarıdır. Piroliz deney düzeneği akım şeması ve fotoğrafı şekil 7.6 ve 7.7. gösterilmiştir.



T.Termometre

1.Azot tüpü

2.Rotametre

3.Güç ünitesi ve kontrol paneli

4.Sürükleyici gaz girişi

5.Beslem ünitesi

6.Borusal reaktör

7.Fırın

8.Isıtma elemanı

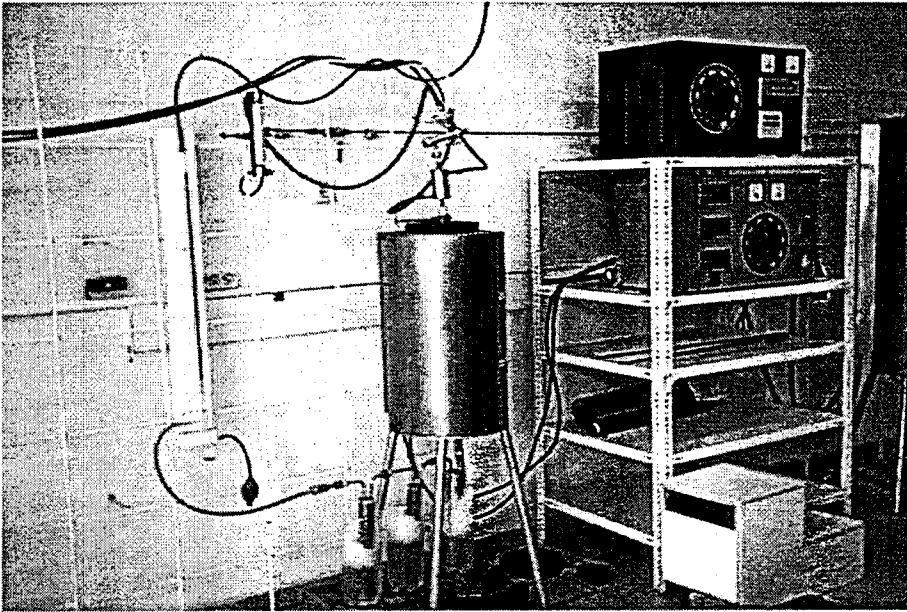
9.Sıvı ürün toplama kapları

10.Buz banyosu

11.Gaz akış ölçer

12.Gaz toplama kabı

Şekil 7.6. Borusal reaktör sürekli beslemeli deney düzeneği akım şeması



Şekil 7.7. Borusal reaktör sürekli beslemeli deney düzeneği

Deneylerde, borusal reaktör fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile bağlantıları yapılmıştır. Daha sonra kontrol panelinde istenilen piroliz sıcaklığı ayarlanarak, reaktörün istenilen piroliz sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. İstenilen piroliz sıcaklığı sağlandıktan sonra stoklanmış ve partikül boyutu belirlenmiş keten tohumundan 3 gr tartılarak numune besleme ünitesine konulmuştur. İstenilen sürükleyici gaz (N_2) debisi, akış ölçer ile sağlandıktan sonra numune, piroliz sıcaklığındaki reaktöre beslenmiştir. Besleme bittikten sonra deneye son verilmiştir. Sıvı toplama şişelerinde toplanan katran diğer çalışmalarda kullanılan yöntemlerle toplanmıştır.

Flash piroliz deneyleri gene 400, 500, 550, 600, ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, 100 cm³/dk azot akış hızında $D_p > 1.8$, $1.25 < D_p < 1.8$, $0.6 < D_p < 1.25$ mm olmak üzere üç farklı parçacık boyutunda çalışılarak en yüksek sıvı ürün verim şartları araştırılmıştır.

7.3. Piroliz sıvı ürünlerinin incelenmesi

Piroliz sıvı ürünlerinin incelenmesi amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanmış, ayrıca elementel analiz gerçekleştirilmiştir.

7.3.1. Piroliz katranının infrared spektrumu (IR)

Piroliz katranının fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi amacıyla IR spektrumları Shimadzu IR-435 Infrared spectrophotometer cihazında alınmıştır.

7.3.2. Piroliz katranının elementel analizi

Piroliz katranının içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarını belirlemek üzere Fisons EA 1108 elementel analiz cihazı ile elementel analizleri yapılmıştır.

7.3.3. Piroliz katranının ^1H NMR spektrumu

Piroliz katranının farklı kimyasal yapılarıdaki hidrojen ve karbon bağlarını belirlemek amacı ile ^1H NMR spektrumları Jeol JNM-EX90A FT NMR Sistem cihazı ile alınmıştır.

7.3.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Keten tohumlarının piroliz katranında içerdiği hidrokarbon gruplarını belirlemek amacı ile sütun kromatografisi uygulanmıştır.

70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel 600 °C de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Piroliz katranından 1 g örnek hassas olarak tartılmış ve n-pentanda çözünebilen kısım tamamen çözünerek çözülmeyen kısmı ayrılmıştır. Çözünen kısmın çözücüsü uçurularak kalan kısım tartılmış ve n-pentanda çözünenlerin verimi hesaplanmıştır. Daha sonra silikajelle karıştırılarak önceden hazırlanmış sütuna yüklenmiştir.

Sütun kromatografisi uygulanarak alifatik, aromatik, ester ve polar fraksiyonlarına ayrılması sağlanmıştır. Bu ayırma işleminde sırası ile 200' er ml olmak üzere n-pentan, toluen ve metanol çözücülerini kullanılmıştır. Sütun kromatografisi, normal ortam ve sürükleyici gaz ortamı (N_2), hızlı piroliz ortamı ve flash piroliz ortamı piroliz katranlarına ayrı ayrı uygulanmıştır.

7.3.4.1. Sütun kromatografisi eluatlarının IR spektrumu

Piroliz katranının n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan, toluen ve metanol eluatının IR spektrumu Shimadzu IR-435 Infrared spectrophotometer cihazı ile alınmış ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

7.3.4.2. Sütun kromatografisi eluatlarının gaz kromatografisi

gaz kromatografisinde kromatogramı alınmış ve karbon dağılımı standart dizel ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

7.3.4.3. Sütun kromatografisi eluatlarının elementel analizi

Piroliz katranının n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan, toluen ve metanol eluatlarının elementel analizi Fisons 1108 elementel analiz cihazı ile karbon, hidrojen, oksijen, azot, kükürt analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.3.4.4. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının simule edilmiş distilasyonu

Piroliz sonucunda elde edilen katranın kimyasal hammadde girdisi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi ve diğer yakıt kaynakları ile karşılaştırılabilmesi için katranın pentan eluatının, simule edilmiş distilasyon eğrileri standart yöntem kullanılarak gaz kromatografisinde kromatogramları alınmıştır [239].

8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle deneylerde kullanılan biyokütle adayı olan keten tohumunun nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ısıl değer tayini ve elementel analiz sonuçları verilerek tanıtılmıştır. Hammadde belirlendikten sonra piroliz deneylerinde elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızının etkisi farklı grafiklerde gösterilerek tartışılmıştır. Daha sonra elde edilen sıvı ürünler üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları verilmiş ve petrol türevi sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

8.1.Kullanılan Örneğin Özellikleri

Keten tohumunda yapılan nem, uçucu madde, sabit karbon, toplam kül, ham selüloz ve yağ tayinlerinin sonuçları ve gerçekleştirilen elementel analiz ile ısıl değer sonuçları kuru külsüz baz üzerinden sırası ile çizelge 8.1 ve çizelge 8.2.'de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Keten tohumunun analiz sonuçları

Analiz	%Ağırlık
Nem	6,7
Uçucu Madde	77,0
Sabit Karbon	10,7
Kül	5,6
Ham Selüloz	14,1
Yağ	42,2

Çizelge 8.2. Keten tohumunun elementel analiz ve ısı değeri sonuçları

Bileşen	%
C	61,0
H	8,5
N	2,3
O	28,2
Isıl değeri(kcal/kg)	6700

8.2. Piroliz Sonuçları

Keten tohumu ile yapılan bu çalışmada piroliz değişkenlerinden piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akım hızının piroliz ürünlerinin verimlerini ve özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Piroliz deneyleri yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flash piroliz ortamında olmak üzere üç grupta yürütülmüş ve deneylerden elde edilen sonuçlar sırasıyla verilmiştir.

8.2.1. Yavaş piroliz koşullarında yapılan çalışmalar

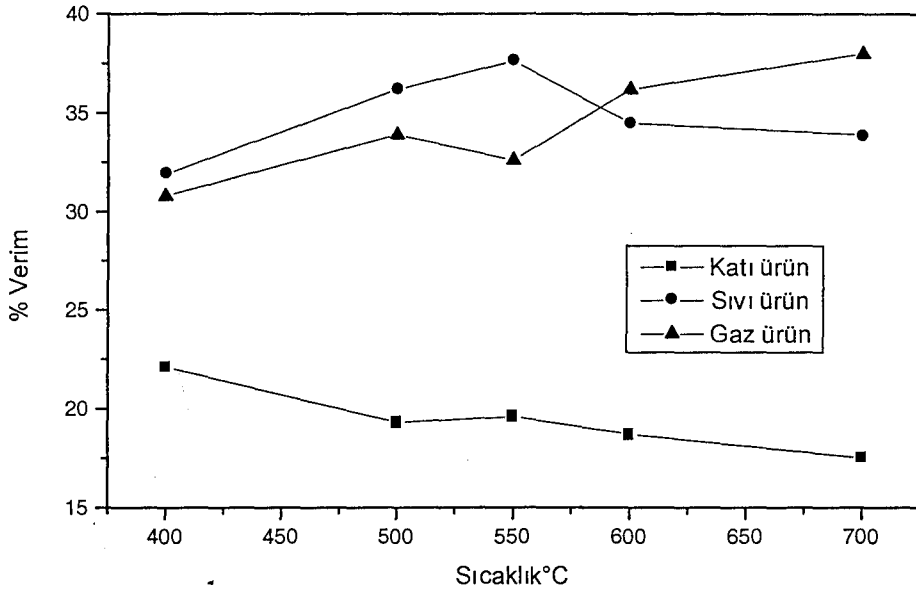
Ortalama 0,425 – 1,8 mm partikül boyutu aralığındaki örnekte düşük ısıtma hızında (5 °C/dk), farklı piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilen çalışma sonuçları çizelge 8.3.'de, yüksek ısıtma hızında(40°C/dk) gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ise çizelge 8.4.'de verilmiştir. Çizelge 8.3. ve çizelge 8.4.'deki değerlerin grafiklerle gösterimi şekil 8.1. ve şekil 8.2.'de verilmiştir.

Çizelge 8.3. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz deney sonuçları

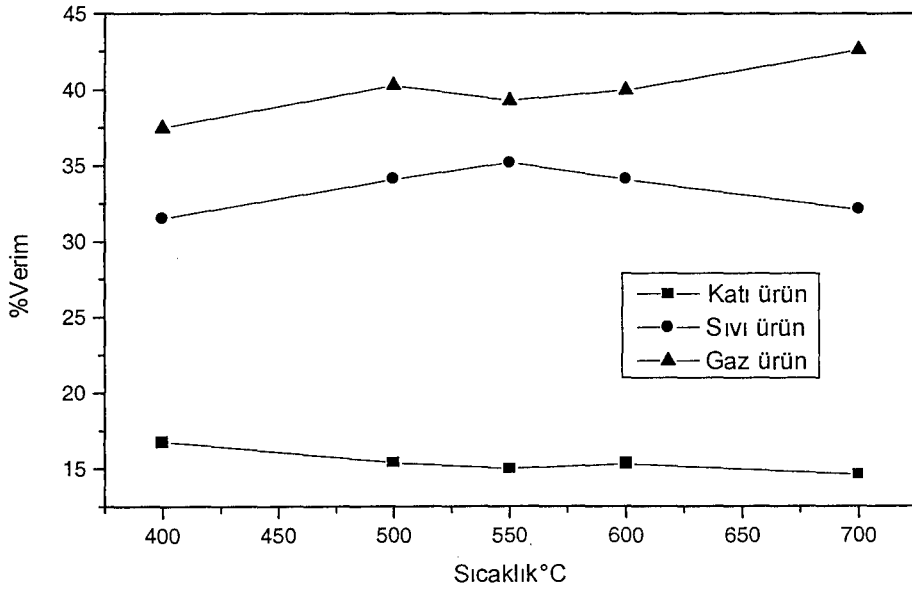
Isıtma hızı : 5°C/dk Partikül boyutu : 0,85<Dp<1,8 mm					
Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz dönüşümü verimi(%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Toplanan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	77,9	22,1	31,9	15,2	30,8
500	80,7	19,3	36,2	10,6	33,9
550	80,4	19,6	37,6	10,2	32,6
600	81,3	18,7	34,5	10,6	36,2
700	82,5	17,5	33,9	10,6	38,0

Çizelge 8.4. Yüksek ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı :40°C/dk Partikül boyutu : 0,85<Dp<1,8 mm					
Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	83,2	16,8	31,5	14,2	37,5
500	84,6	15,4	34,1	10,2	40,3
550	84,6	15,4	35,2	10,1	39,3
600	84,7	15,3	34,1	10,6	40,0
700	85,4	14,6	32,1	10,7	42,6



Şekil 8.1. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları(0,425<Dp<1,8 mm boyutunda)

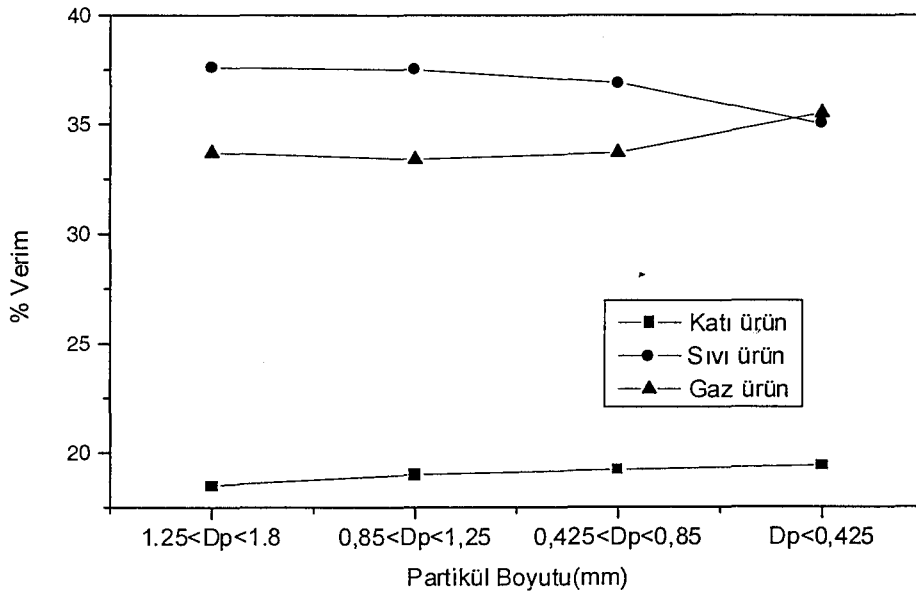


Şekil 8.2. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları(0,425<Dp<1,8 mm boyutunda)

Daha sonra 550 °C piroliz sıcaklığında düşük ısıtma hızında partikül boyutunun etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışma sonuçları çizelge 8.5.'de verilmiştir. Çizelge 8.5.'deki değerlerin grafiğe geçirilmesi şekil 8.3.'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.5. Düşük ısıtma hızında farklı parçacık boyutunda yapılan piroliz deney sonuçları

Piroliz sıcaklığı :550°C					
Isıtma hızı : 5°C/dk					
Partikül boyutu (mm)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Toplanan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
1, 25<Dp<1,8	81,5	18,5	37,6	10,2	33,7
0,85<Dp<1,25	81,0	19,0	37,5	10,1	33,4
0,425<Dp<0,85	80,8	19,2	36,9	10,2	33,7
Dp<0,425	80,6	19,4	35,0	10,1	35,5



Şekil 8.3. Düşük ısıtma hızında farklı tanecik boyutunda elde edilen deney sonuçları (550°C piroliz sıcaklığında)

Şekil 8.1 ve şekil 8.2 incelendiğinde düşük ısıtma hızında sıcaklık artışıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde bir artış gözlenirken, sıvı ürün veriminde 550 °C sıcaklığa kadar artış daha sonra da azalış gözlenmektedir. En yüksek sıvı ürün verimine 550 °C sıcaklıkta %37,6 ile ulaşılmıştır.

Yüksek ısıtma hızında yapılan çalışmalarda ise piroliz dönüşümü düşük ısıtma hızında yapılanlara göre daha yüksek olmasına rağmen sıvı ürün veriminde %31,5'den başlayan, ancak daha düşük olan verimler elde edilmiştir; en yüksek sıvı ürün verimi 550 °C sıcaklıkta %35.2 olarak belirlenmiş, sıcaklık artışıyla sıvı ürün veriminde azalma görülmüştür.

Şekil 8.3' ün irdelenmesi sonucunda sıcaklık 550 °C' da sabit tutularak farklı partikül boyutlarında düşük ısıtma hızında yapılan çalışmalarda $1,25 < D_p < 1,8$, $0,85 < D_p < 1,25$ ve $0,425 < D_p < 0,85$ aralıklarında sıvı ürün verimlerinin %37,6 – 36,9 seviyesinde olması buna karşın $0,425 < D_p$ aralığında da sıvı ürün veriminin %35 düzeyinde olması nedeniyle en uygun partikül boyut aralığı; 0.425-1.8 olarak kabul edilmiştir.

Sürükleyici gaz (N_2) ortamında yapılan deneyler 5°C/dk ısıtma hızında, ortalama $0,425 < D_p < 1,8$ mm partikül boyut aralığında 50cm³/dk ve 100 cm³/dk azot akış hızında 400, 500, 550, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yürütülmüş sonuçlar çizelge 8.6. ve çizelge 8.7.'de verilmiştir. Daha sonra en yüksek sıvı ürün veriminin 550°C piroliz sıcaklığında elde edilmesi nedeniyle 550°C piroliz sıcaklığında ve ortalama partikül boyutunda 200 cm³/dk ve 400 cm³/dk azot akış hızları için deneyler yapılmıştır. Farklı azot akış hızlarının piroliz ürün verimlerine etkisi çizelge 8.8 de gösterilmiştir. 550°C piroliz sıcaklığında ve 100 cm³/dk azot akış hızında, $1,25 < D_p < 1,8$, $0,85 < D_p < 1,25$, $0,425 < D_p < 0,85$, $D_p < 0,425$ partikül aralıklarında 40°C/dk ısıtma hızında yapılan deney sonuçları ise çizelge 8.9.'da verilmiştir. Çizelge 8.6, 8.7, 8.8 ve 8.9.'daki verilerin grafiksel gösterimi şekil 8.4, 8.5, 8.6 ve 8.7.' de gösterilmektedir.

Çizelge 8.6 Düşük ısıtma hızında azot ortamında yapılan çalışmaların deney sonuçları

Isıtma hızı : 5°C/dk					
Partikül boyutu : 0.425<Dp<1.8 mm					
Azot akış hızı : 50cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı °C	Piroliz dönüşüm verimi(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	77,9	22,1	38,3	15,2	24,4
500	81,1	18,7	40,3	15,2	25,8
550	81,3	18,7	40,6	15,2	25,5
600	83,5	14,9	40	15,2	30
700	86,9	13	38,9	15,2	33

Çizelge 8.7 Düşük ısıtma hızında azot ortamında yapılan çalışmaların sonuçları

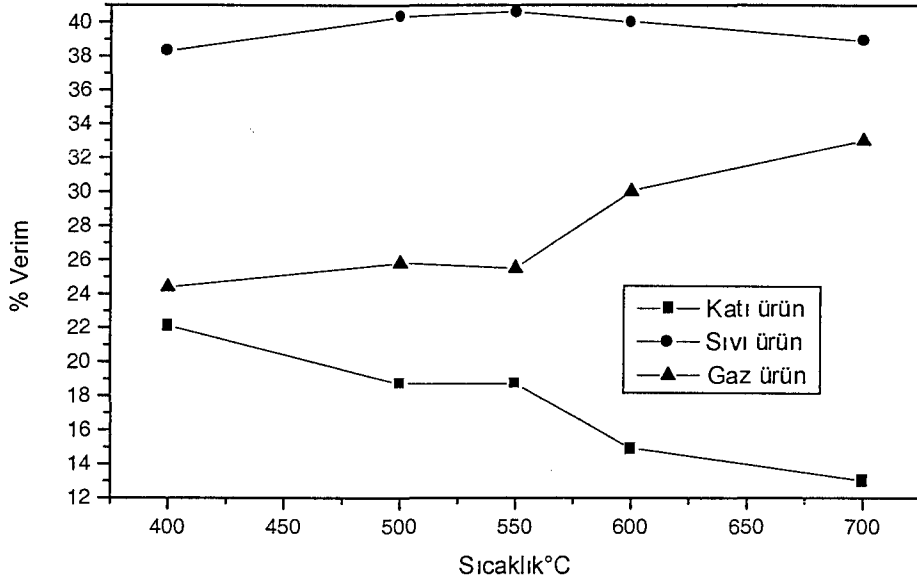
Isıtma hızı : 5°C/dk					
Partikül boyutu : 0.425<Dp<1.8 mm					
Azot akış hızı : 100cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı °C	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	79,1	21	36	24,3	18,7
500	81,6	18,3	38,3	18,2	23,7
550	81,8	18,2	46,1	22,1	14,4
600	82,4	17,6	40,6	31,2	10,7
700	83,6	16,4	42,4	28,9	11,9

Çizelge 8.8. Farklı sürükleyici gaz akış hızında piroliz deney sonuçları

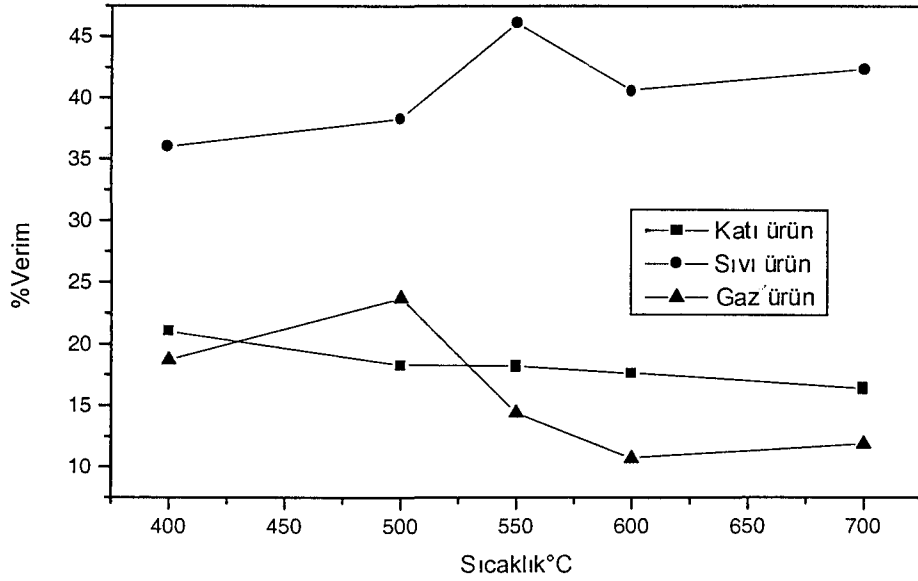
Piroliz sıcaklığı : 550°C					
Isıtma hızı : 5°C/dk					
Partikül boyutu : 0.425<Dp<1.8					
Azot akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	81,3	18,7	40,4	14,2	26,7
100	81,7	18,3	46,4	14,1	21,2
200	81,8	18,2	43,2	14,2	24,4
400	81,8	18,2	40,1	12,6	29,1

Çizelge 8.9. Yüksek ısıtma hızında ve azot ortamında elde edilen deney sonuçları

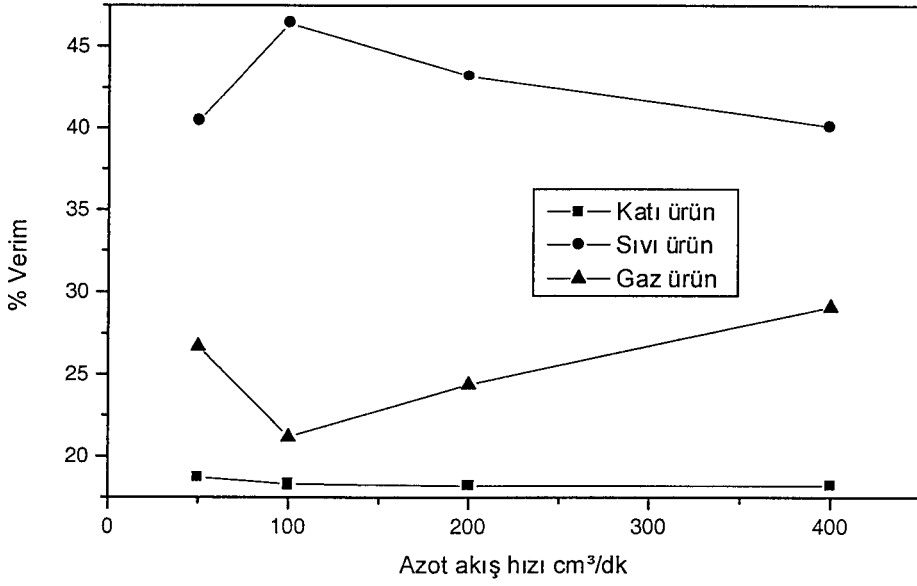
Piroliz Sıcaklığı: 550°C					
Isıtma Hızı: 40°C/dk					
Azot hızı: 100cm ³ /dk					
Partikül Boyutu(mm)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı Ürün verimi (%)	Sıvı Ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz Ürün verimi (%)
1,25<Dp<1,8	84,3	15,7	39,3	15,2	29,7
0,85<Dp<1,25	84,1	16	39,9	15,2	28,9
0,425<Dp<0,85	83,2	16,8	39,4	10,6	33,2
Dp<0,425	83,6	16,4	38,5	15,2	29,9



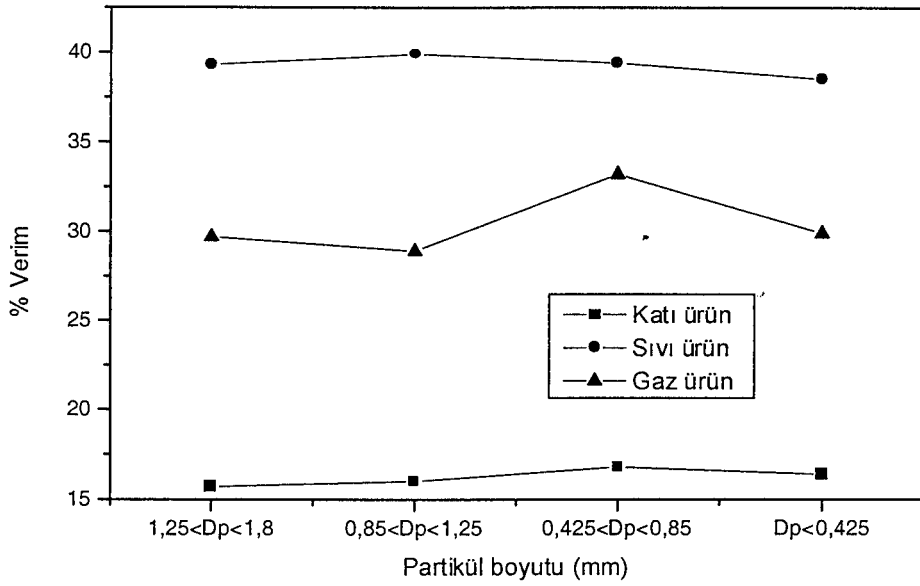
Şekil 8.4. Düşük ısıtma hızında (5 °C/dk) ve 50cm³/dk azot akış hızında elde edilen deney sonuçları (0,425<Dp<1,8 mm partikül boyutunda ve farklı piroliz sıcaklıklarında)



Şekil 8.5. Düşük ısıtma hızında (5 °C/dk) ve 100cm³/dk azot akış hızında elde edilen deney sonuçları (0,425<Dp<1,8 mm partikül boyutunda ve farklı piroliz sıcaklıklarında)



Şekil 8.6. Farklı azot akış hızında elde edilen deney sonuçları (5°C/dk ısıtma hızında, 0,425 < D_p < 1,8 mm partikül boyutunda)



Şekil 8.7. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) ve azot ortamında farklı partikül boyutundaki deney sonuçları (100 cm^3/dk azot akış hızında)

Çizelge 8.6.'da verilen sürükleyici gaz akımı altındaki düşük ısıtma hızında ($5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) ve 550°C piroliz sıcaklığında farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan çalışmalar sonucunda; sıvı ürün veriminin % 37 düzeyinden önemli sayılabilecek bir yükselişle en yüksek sıvı ürün verimi olan % 46,4 düzeyine $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz akış hızında ulaştığı görülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek sıvı ürün verimine parçacık boyutu aralığının $0,425\text{--}1,8\text{ mm}$, ısıtma hızının $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, piroliz sıcaklığının 550°C ve sürükleyici gaz akım hızının $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ olduğu şartlarda ulaşıldığı belirlenmiştir.

8.2.2. Hızlı piroliz ortamında yapılan çalışmalar

Bu bölümde hızlı piroliz ortamında yapılan çalışma sonuçları verilmiştir. Deneyler $300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici (N_2) gaz ortamında $\text{Dp}>1,8$, $1,25<\text{Dp}<1,8$, $0,85<\text{Dp}<1,25$, $0,6<\text{Dp}<0,85$, $0,425<\text{Dp}<0,6$ ve $\text{Dp}<0,425$ olmak üzere altı farklı partikül boyutunda ve 400, 500, 550, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 8.10, 8.11, 8.12, 8.13, 8.14 ,8.15'te verilmiştir.

Çizelge 8.10. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı: $300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$					
Partikül boyutu: $\text{Dp}>1,8\text{ mm}$					
Azot akış hızı: $100\text{ cm}^3/\text{dk}$					
Piroliz sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	70	29	27	3,8	41
500	80,1	19,9	56,3	3,8	20,1
550	88,1	11,9	57,1	3,8	27,2
600	88,11	11,9	56,6	9,5	22,1
700	83,2	16,8	55,4	9,5	18,3

Çizelge 8.11. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı: 300 °C/dk					
Partikül boyutu: 1.25<Dp<1.8 mm					
Azot akış hızı: 100 cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	59,6	40,5	28	3,8	27,8
500	87	13	54,6	3,8	28,6
550	87	13	57,8	3,8	25,5
600	88,1	11,9	55,4	9,5	22,3
700	62,4	11,9	54,1	9,5	24,6

Çizelge 8.12 Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçları

Isıtma hızı: 300 °C/dk					
Partikül boyutu: 0,85<Dp<1,25 mm					
Azot akış hızı: 100 cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	62,4	37,6	27,2	3,8	31,5
500	80,9	19	55,9	3,8	28,6
550	85,6	14,5	57,7	3,8	24,1
600	86,4	13,2	55,2	9,5	22,3
700	86,4	13,6	54,3	9,5	22,6

Çizelge 8.13. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı: 300 °C/dk Partikül boyutu: 0.6 < Dp < 0.85 mm Azot akış hızı: 100 cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı (C°)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	75,6	24,5	47,4	3,8	24,4
500	81	19,6	55,2	3,88	21,8
550	83,5	16,5	56,6	3,88	23,2
600	84,3	15,7	53,7	9,5	20,3
700	85,5	14,5	54,3	9,5	21,8

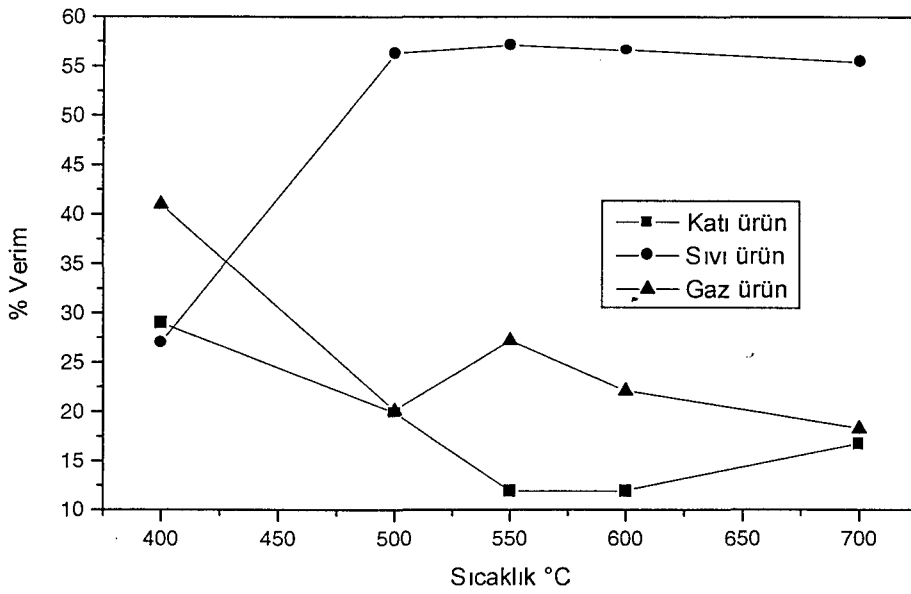
Çizelge 8.14. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı: 300 °C/dk Partikül boyutu: 0.425 < Dp < 0.6 Azot akış hızı: 100 cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı (C°)	Piroliz Dönüşüm Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan su Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	80,4	19,6	48,6	3,8	28,1
500	82,1	17,9	56,6	3,8	21,8
550	82,4	17,6	56,6	3,8	22,1
600	82,3	17	53,1	9,5	20,3
700	84,7	15,3	53,7	9,5	21,5

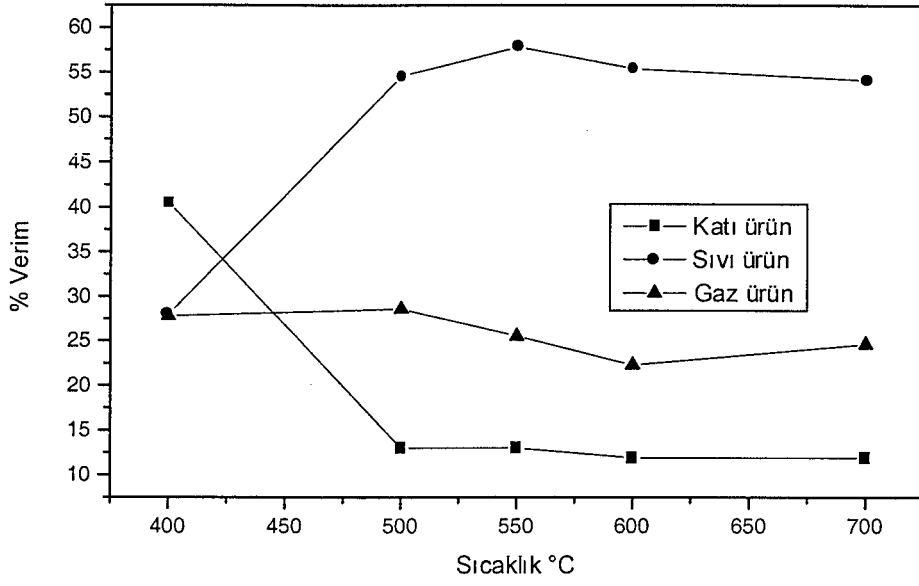
Çizelge 8.15. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı: 300 °C/dk Partikül boyutu: Dp<0.425 Azot akış hızı: 100 cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi(%)
400	57	41,5	40,9	3,8	12,4
500	78,11	21,9	56	3,8	18,3
550	81,4	18,2	56	3,8	22,1
600	82,1	17,9	54,3	9,5	18,3
700	84,7	15,3	51,4	9,5	23,8

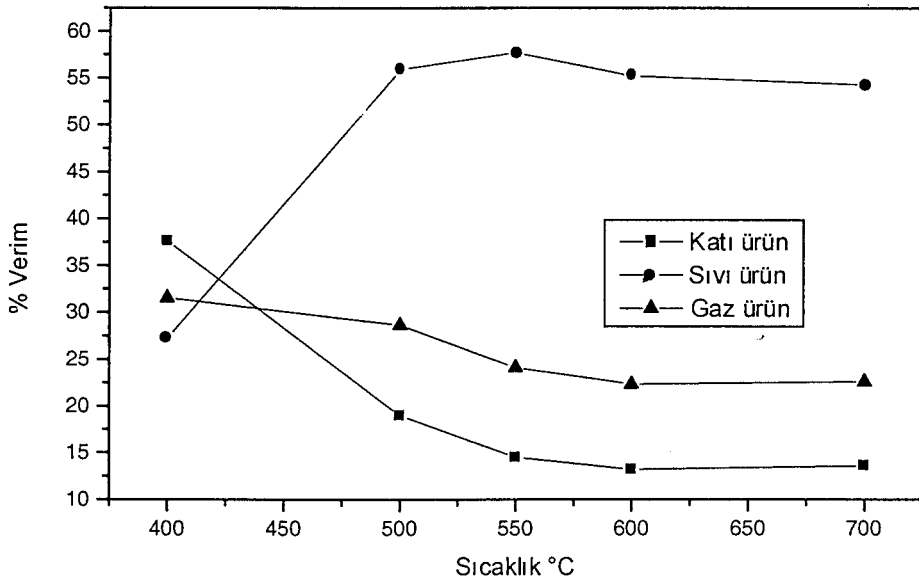
Çizelge 8.10,11, 12, 13,14,15.' deki sonuçların grafiksel gösterimi şekil 8.8, 9, 10, 11, 12, 13' te gösterilmiştir.



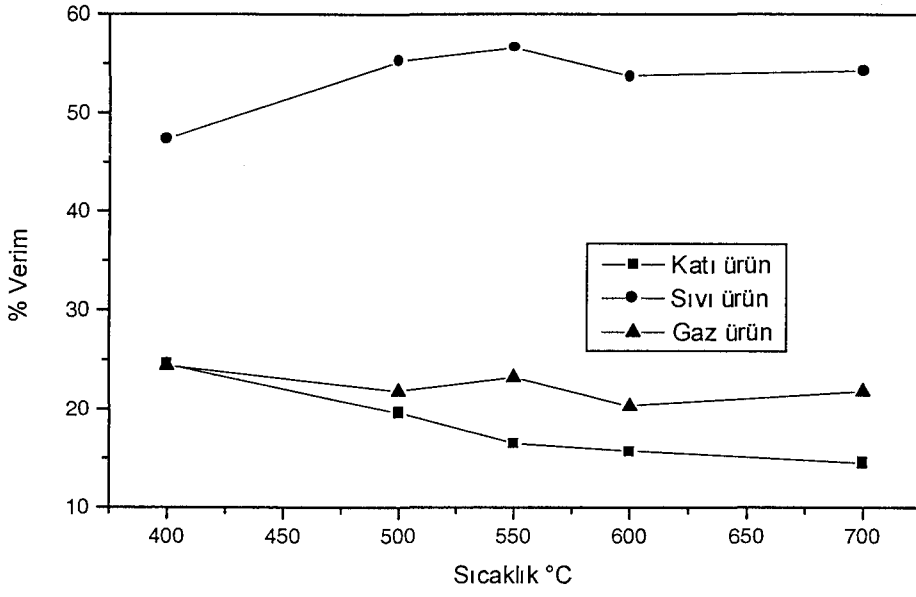
Şekil 8.8. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar(Dp>1.8 mm partikül boyutu, 300°C/dk ısıtma hızı, 100cm³/dk ısıtma hızı)



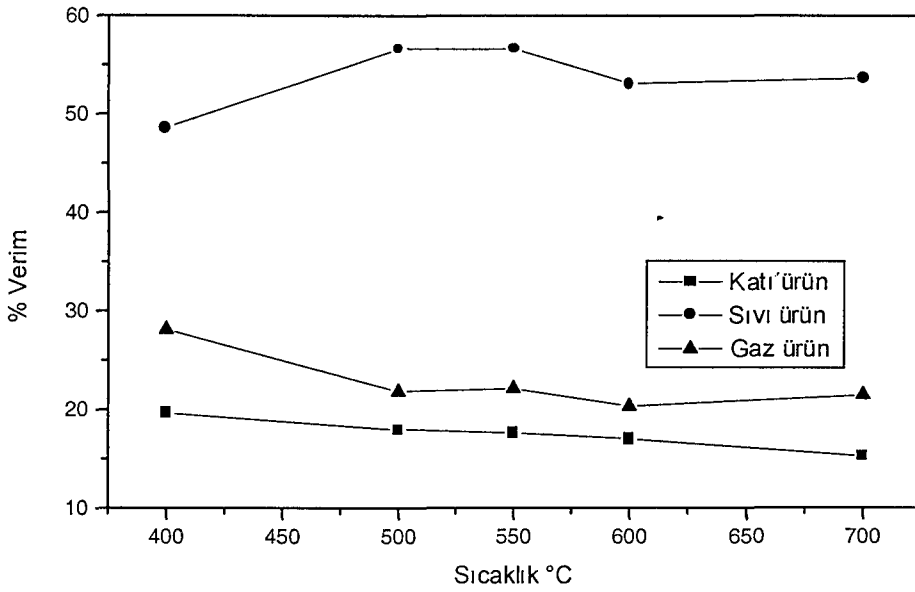
Şekil 8.9. Hızlı piroliz ortamında elde edilen deney sonuçları ($1.25 < D_p < 1.8 \text{ mm}$ partikül boyutu, $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)



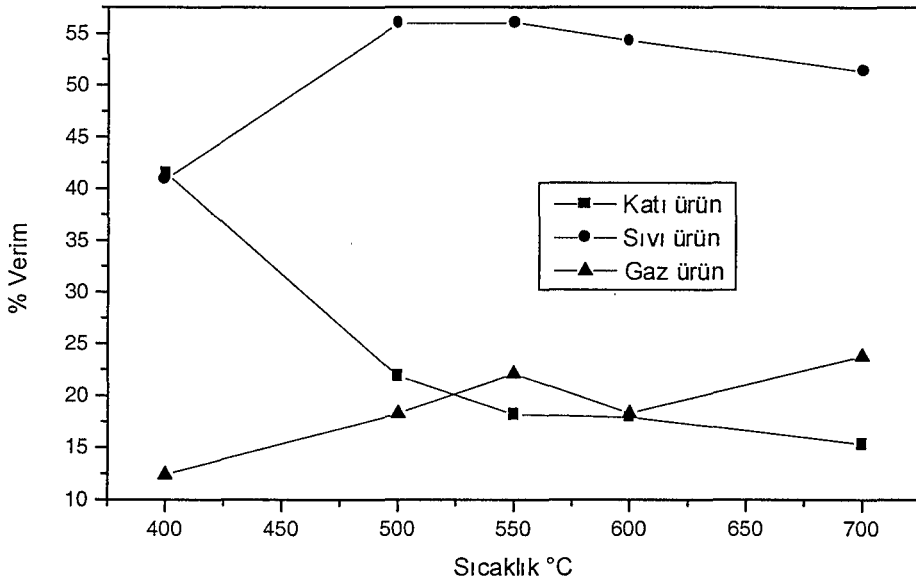
Şekil 8.10. Hızlı piroliz ortamında elde edilen deney sonuçları ($0.85 < D_p < 1.25 \text{ mm}$ partikül boyutu, $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)



Şekil 8.11. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar($0,6 < D_p < 0,85$ mm partikül boyutu, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)



Şekil 8.12. Hızlı piroliz ortamında elde edilen deney sonuçları($0,425 < D_p < 0,6$ mm partikül boyutu, $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)



Şekil 8.13. Hızlı piroliz ortamında elde edilen deney sonuçları($D_p < 0.425$ mm partikül boyutu, $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, $100\text{cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)

Keten tohumunun pirolizi için $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ azot gazı akış hızında yapılan deney sonuçlarında en yüksek sıvı ürün veriminin 550°C 'de %58-59 arasında olduğu ve farklı partikül aralıklarında sıvı ürün veriminde önemsenecek bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Sıcaklık 550°C ve azot akış hızı $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ sabit tutularak ısıtma hızı $100^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve $800^\circ\text{C}/\text{dk}$ altı farklı partikül boyutunda yapılan deney sonuçları çizelge 8.16. ve 8.17.'te verilmiştir. Isıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalara göre partikül boyutunun sıvı verimini çok fazla etkilememesi nedeniyle azot akış hızının sıvı verimine etkisi $0,6 < D_p < 1,8$ ortalama partikül boyutu için 550°C de $300\text{ cm}^3/\text{dk}$ ısıtma hızında $50\text{ cm}^3/\text{dk}$, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$, $200\text{ cm}^3/\text{dk}$, $400\text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızları için denenmiş elde edilen sonuçlar çizelge 8.18.'de verilmiştir.

Çizelge 8.16. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı: 100 °C/dk Piroliz sıcaklığı : 550°C Azot akış hızı:100 cm ³ /dk					
Partikül boyutu (mm)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
Dp>1,8	88,4	11,6	56,3	3,8	28,4
1,25<Dp<1,8	88,2	12,8	54,6	3,8	28,9
0,85<Dp<1,25	83,5	16,5	55,7	3,8	25,77
0,6<Dp<0,85	82,7	17,3	55,7	3,8	23,2
0,425<Dp<0,6	81,3	18,2	55,7	3,8	22,4
Dp<0,425	83,1	17	54,3	3,8	22,4

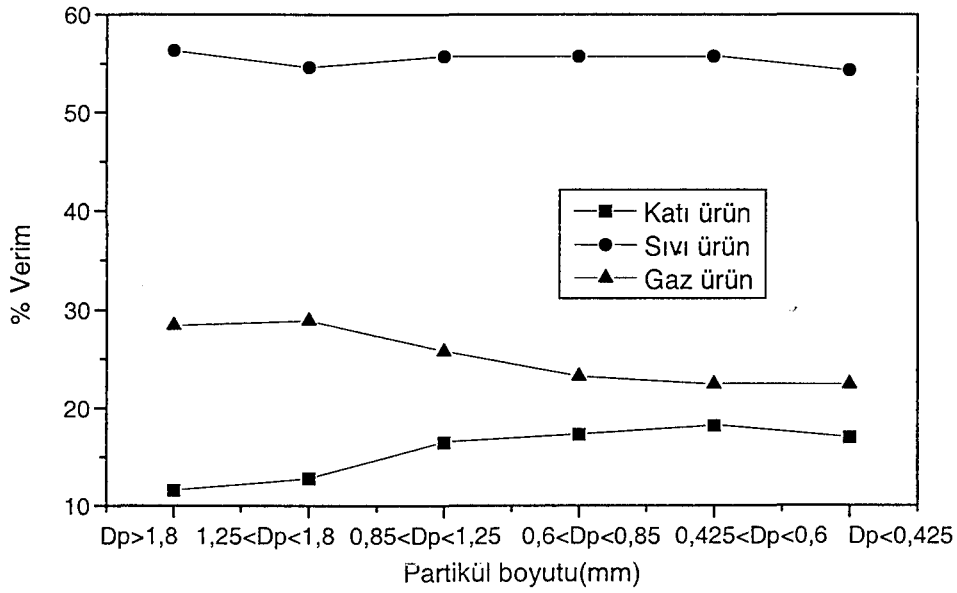
Çizelge 8.17. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı :800 °C/dk Piroliz sıcaklığı: 550°C Azot akış hızı:100 cm ³ /dk					
Partikül boyutu (mm)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
Dp>1,8	90,4	9,6	54	3,8	32,6
1,25<Dp<1,8	88,1	11,9	54,9	3,8	29,4
0,85<Dp<1,25	87,0	13	53,4	3,8	30
0,6<Dp<0,85	83,7	15,3	53,1	3,8	27,8
0,425<Dp<0,6	83,8	16,2	53,4	3,8	26,5
Dp<0,425	83,0	16,0	52,8	3,8	25,8

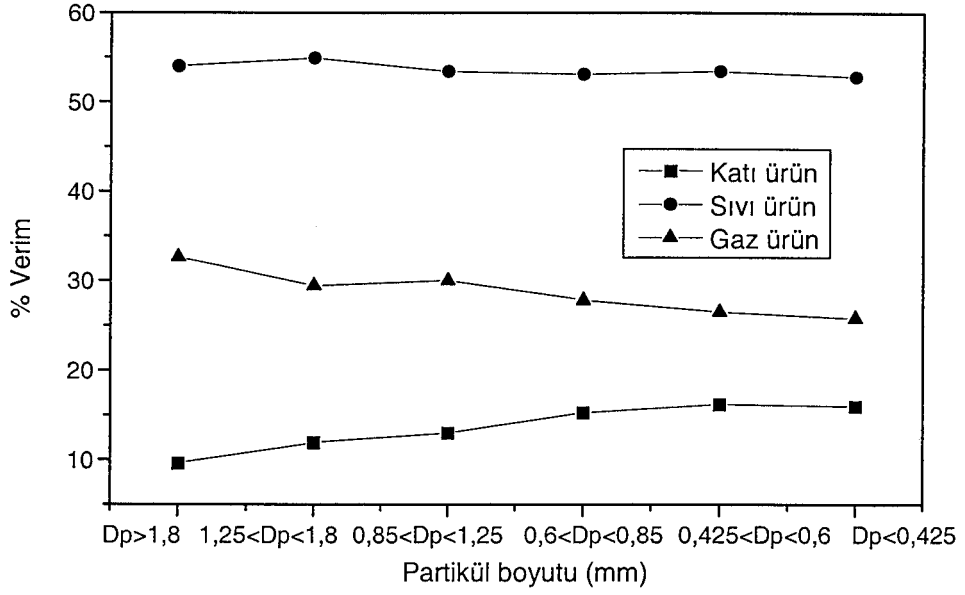
Çizelge 8.18. Hızlı piroliz ortamında farklı azot akış hızlarında elde edilen sonuçlar

Piroliz Sıcaklığı: 550 °C					
Isıtma Hızı: 300°C/dk					
Partikül Boyutu: $0,6 < D_p < 1,8$ mm					
Azot Akış Hızı (cm ³ /dk)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	87,3	12,7	55,7	3,8	27,8
100	85,6	14,5	57,7	3,8	24,1
200	87,8	12,2	46,9	3,8	37,2
400	87,5	12,5	48	3,8	35,8

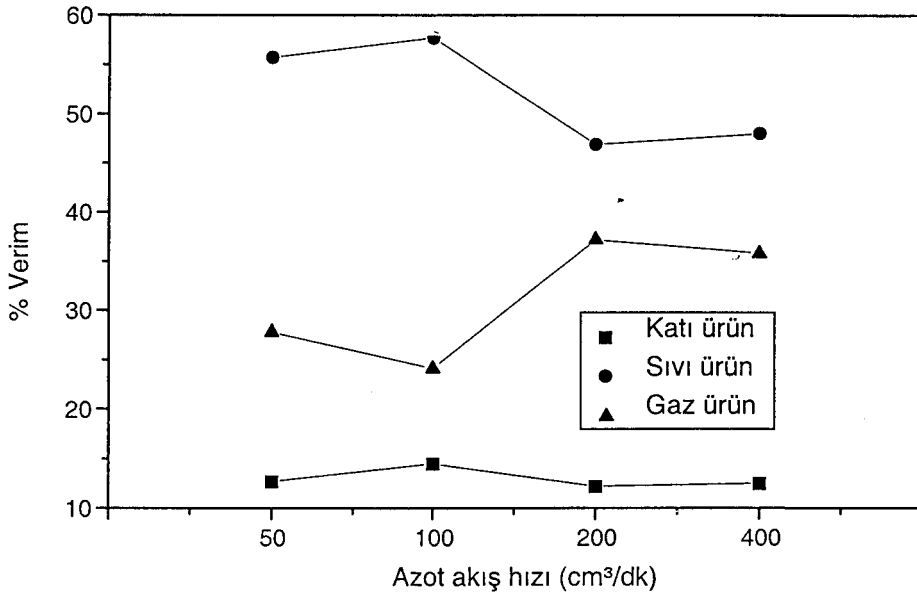
Çizelge 8.16, 17, 18' deki deney sonuçlarının grafiksel gösterimi şekil 8.14,15,16' de gösterilmiştir.



Şekil 8.14. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar (100°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığı ve 100 cm³/dk azot akış hızı)



Şekil 8.15. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar(800°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığı ve 100 cm³/dk azot akış hızı)



Şekil 8.16. Hızlı piroliz ortamında farklı azot akış hızlarında elde edilen deney sonuçları(300°C/dk ısıtma hızı, 550°C piroliz sıcaklığı, 0,6 < D_p < 1,8 mm ortalama partikül boyutunda)

Şekil 8.14'den de görüldüğü gibi 550°C piroliz sıcaklığında partikül boyutunun sıvı ürün verimine fazlaca etkisinin olmadığı ve verimin %55,7-56,3 arasında değiştiği belirlenmiştir. Şekil 8.15.'i incelediğimizde ise 800°C/dk ısıtma hızında da sıvı ürün verimi çok az etkilemiştir ve ürün verimide %53,4-54 olarak belirlenmiştir. 550°C piroliz sıcaklığında, $0,6 < D_p < 1,8$ mm partikül boyutunda ve 300 cm³/dk ısıtma hızının farklı azot akış hızlarına karşı durumları şekil 8.16' da irdelenmiştir ve 50 cm³/dk düşük azot akış hızında, 200-400 cm³/dk yüksek azot akış hızlarında sıvı ürün verimlerinin düştüğü buna karşın 100 cm³/dk azot akış hızında sıvı ürün veriminin % 57,7 ile maksimuma ulaştığı belirlenmiştir.

8.2.3 Flash piroliz ortamında yapılan çalışmalar

Flash piroliz çalışmalarında önce $0,6 < D_p < 1,8$ partikül aralığında, farklı piroliz sıcaklıklarında ve 100cm³/dk azot akış hızında çalışılmıştır. Daha sonra $D_p > 1,8$, $1,25 < D_p < 1,8$, $0,6 < D_p < 1,25$ partikül aralıklarında çalışılmıştır. Elde edilen deney sonuçları çizelge 8.19, 20, 21, 22' de verilmiştir. Ayrıca çizelgelerde verilen deney sonuçlarının grafiksel gösterimleri şekil 8.17,18,19,20'de verilmiştir.

Çizelge 8.19.Flash piroliz ortamında yapılan deney sonuçları

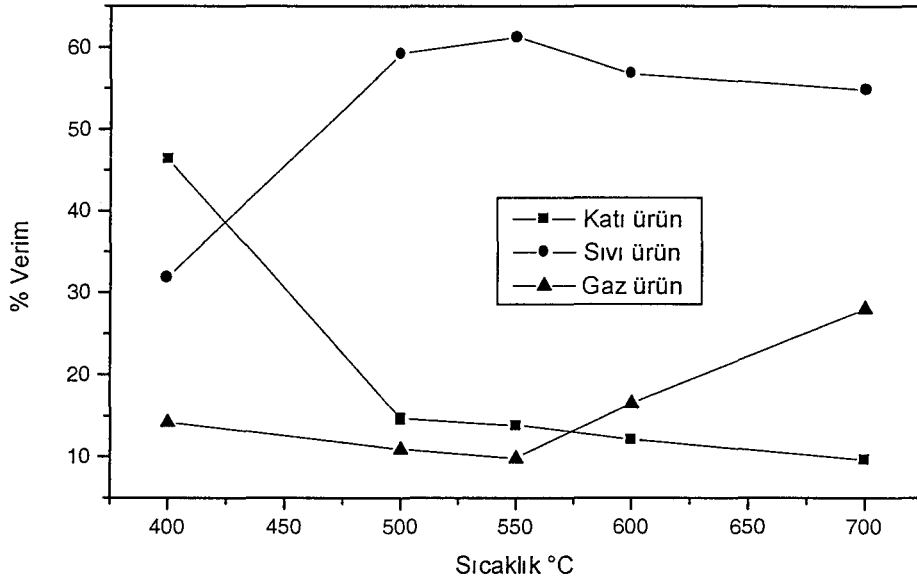
Isıtma hızı: flash					
Partikül boyutu: $0,6 < D_p < 1,8$ mm					
Azot akış hızı: 100 cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı (C°)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	53,8	46,3	31,9	7,6	14,2
500	85,3	14,7	59,2	15,2	10,9
550	86,3	13,8	61,2	15,2	9,8
600	88	12,1	56,7	15,2	16,5
700	90,7	9,6	54,8	7,6	28

Çizelge 8.20. Flash piroliz ortamında yapılan deney sonuçları

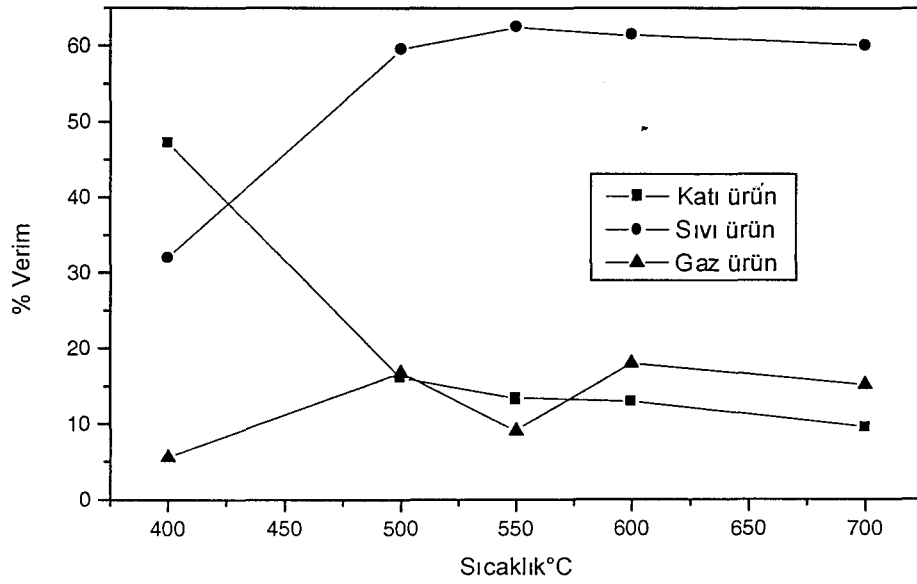
Isıtma hızı: flash					
Partikül boyutu: $D_p > 1.8 \text{ mm}$					
Azot akış hızı: $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$					
Piroliz sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	53,5	46,5	31,2	15,2	7,2
500	88,1	11,9	65,9	7,6	14,6
550	88,5	11,5	68,8	15,2	4,5
600	89,1	10,9	64,2	7,6	17,2
700	89	10,5	62,2	7,6	19,7

Çizelge 8.21. Flash piroliz ortamında yapılan deney sonuçları

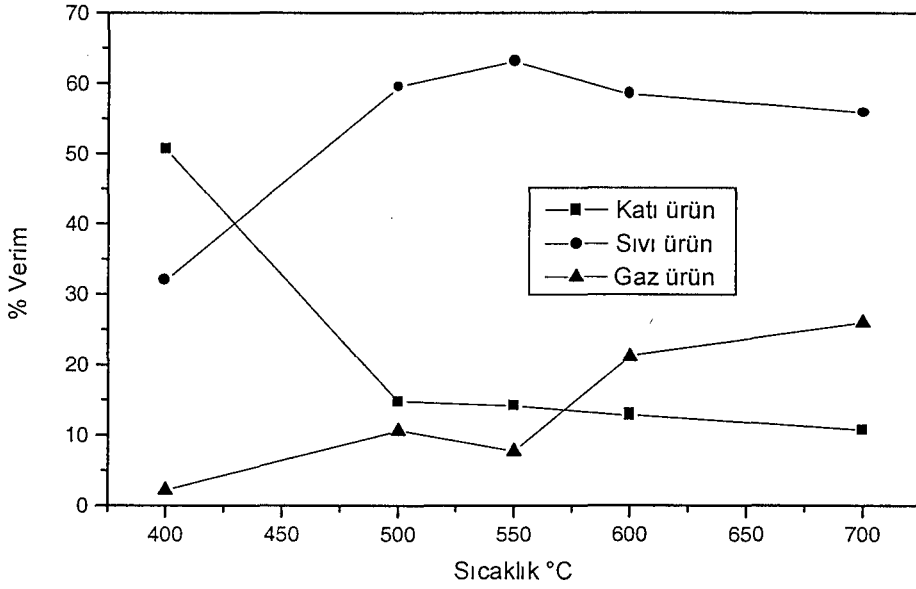
Isıtma hızı: flash					
Partikül boyutu: $1.25 < D_p < 1.8 \text{ mm}$					
Azot akış hızı: $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$					
Piroliz sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	52,8	47,22	32	15,2	5,6
500	84	16,1	59,5	7,6	16,8
550	86,6	13,4	62,4	15,2	9,1
600	87	13	61,4	7,6	18
700	90,4	9,6	60,1	15,2	15,2



Şekil 8.18. Flash Piroлиз ortamında yapılan deney sonuçları($D_p > 1,8$ mm partikül boyutu, $100\text{cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)



Şekil 8.19. Flash piroliz sonucu elde edilen sonuçla($1,25 < D_p < 1,8$ mm partikül boyutu, $100\text{cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)



Şekil 8.20. Flash piroliz ortamında elde edilen sonuçlar($0,6 < D_p < 1,25$ mm partikül boyutu, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı)

Flash piroliz çalışmalarında $0,6 < D_p < 1,8$ ortalama partikül aralığındaki verilere göre 400°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimi %31,9'la en düşük seviyesinde katı ürün verimi ise %46,3' le en yüksek seviyededir. 550°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimi %61,2 lere yükselmiştir. 700°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimi %54,8' e düşerken gaz ürün verimi %28'lere ulaşmıştır. Daha sonra partikül boyutunun sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi amacıyla $D_p > 1,8$, $1,25 < D_p < 1,8$ ve $0,6 < D_p < 1,25$ aralığındaki partiküllerle farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Daha küçük partikül boyutlarıyla, yağlı tohumun çok ince toz halinde, hafif, yapışkan bir yapıya sahip olması ve besleme ağzına uygun olmaması nedeniyle çalışılamamıştır.

Ancak diğer partikül boyutları ile yapılan çalışma sonuçları incelendiğinde; $D_p > 1,8$, $1,25 < D_p < 1,8$ ve $0,6 < D_p < 1,25$ partikül aralıklarında 400°C 'deki sıvı ürün verimlerinin sırasıyla %31,2, %32 ve %31,9'larda olduğunu 550°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün veriminin %68,8, %62,4 ve %63 olarak bulunduğunu, 700°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün veriminde ve oluşan su

verimlerinde düşüş olmasına rağmen gaz ürün verimlerinde artış olduğunu görülmüştür.

8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Keten tohumunun statik, sürükleyici gaz, hızlı ve flash piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünlerinin ve katı ürünlerinin elementel analiz sonuçları çizelge 8.24, 8.25, 8.26, 8.27, 8.28, 8.29, 8.30 ve 8.31.'de verilmiştir.

Çizelge 8.24. Statik ortam sıvı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	% Miktar	Mol Sayısı	Molar Gösterimi
C	74,523	6,21	C H _{1,614} O _{0,068} N _{0,013} Mol oranı H/C=1,644
H	10,208	10,208	
N	2,210	0,158	
O	13,059	0,816	

Çizelge 8.25. Sürükleyici gaz piroliz ortamında elde edilen sıvı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	% Miktar	Mol Sayısı	Molar Gösterimi
C	74,2	6,2	C H _{1,694} O _{0,145} N _{0,016} Mol oranı H/C=1.694
H	10,5	10,5	
N	1,5	0,1	
O	13,8	0,9	

Çizelge 8.26. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sıvı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	% Miktar	Mol Sayısı	Molar Gösterimi
C	75,42	6,285	$C H_{1.639} O_{0.113} N_{0.033}$
H	10,256	10,256	
N	1,5	0,208	
O	13,8	0,713	Mol oranı H/C=1.639

Çizelge 8.27. Flash piroliz ortamında elde edilen sıvı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	% Miktar	Mol Sayısı	Molar Gösterimi
C	75,268	6,272	$C H_{0.715} O_{0.405} N_{0.036}$
H	10,762	10,762	
N	3,166	0,226	
O	10,804	0,675	Mol oranı H/C=1.715

Çizelge 8.28. Statik ortam pirolizinde elde edilen katı ürünün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	% Miktar	Mol Sayısı	Molar Gösterimi
C	69,665	5,801	$C H_{0.300} O_{0.252} N_{0.064}$
H	1,742	1,742	
N	5,222	0,373	
O	23,371	1.461	Mol oranı H/C=0.300

Çizelge 8.29. Sürükleyici gaz piroliz ortamında elde edilen katı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	% Miktar	Mol Sayısı	Molar Gösterimi
C	73,1	6,092	$C H_{0.410} O_{0.189} N_{0.069}$
H	2,5	2,5	
N	5,9	0,42	
O	18,5	1,156	Mol oranı H/C= 0.410

Çizelge 8.30. Hızlı piroliz ortamında elde edilen katı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

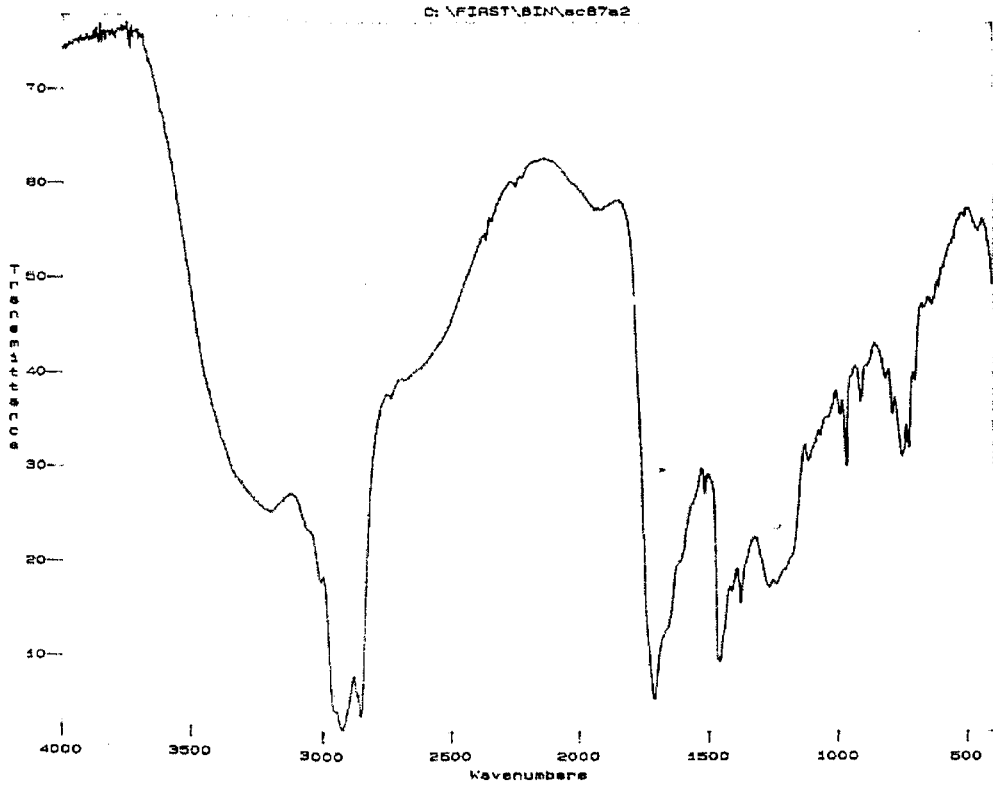
Bileşen	% Miktar	Mol Sayısı	Molar Gösterimi
C	61,627	5,136	$C H_{0.499} O_{0.386} N_{0.057}$ Mol oranı H/C= 0.499
H	2,566	2,566	
N	4,081	0,292	
O	31,726	1,98	

Çizelge 8.31. Flash piroliz ortamında elde edilen katı ürününün elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	% Miktar	Mol Sayısı	Molar Gösterimi
C	62,530	5,21	$C H_{0.23} O_{0.367} N_{0.0035}$ Mol oranı H/C=0.23
H	1,199	1,199	
N	4,879	0,018	
O	30,601	1,912	

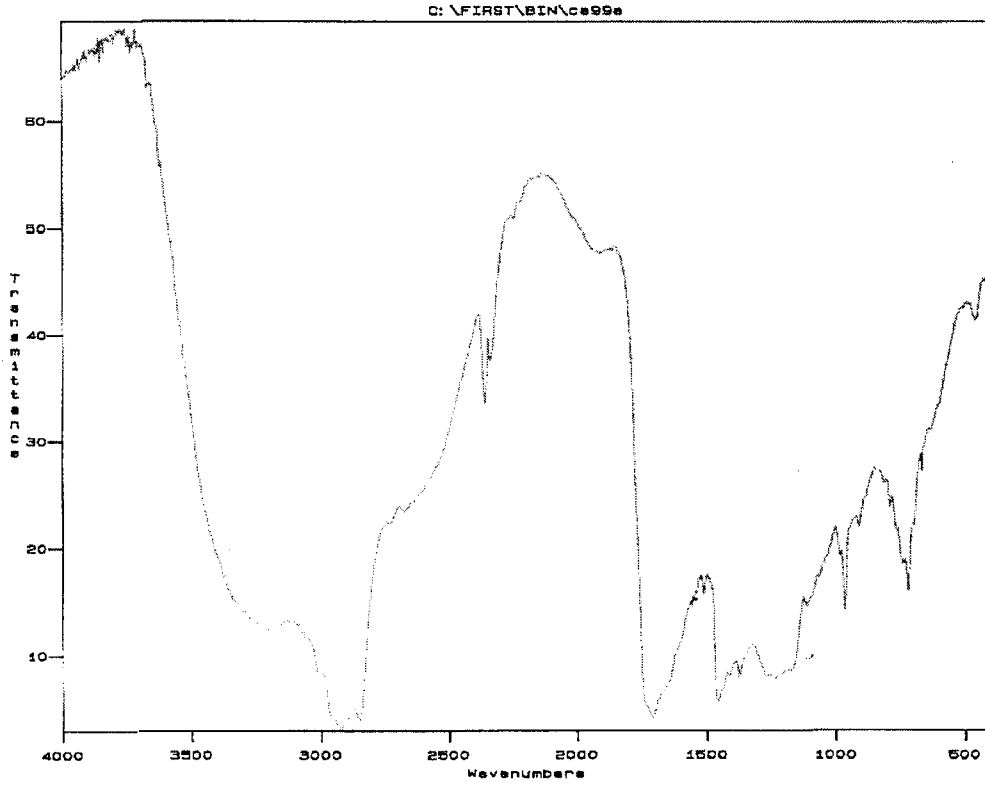
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları

Keten tohumunun; yavaş, hızlı ve flash pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları, şekil 8.21, 8.22, 8.23.' de verilmiştir. Spektrumlar tamamen benzerlik göstermektedir.

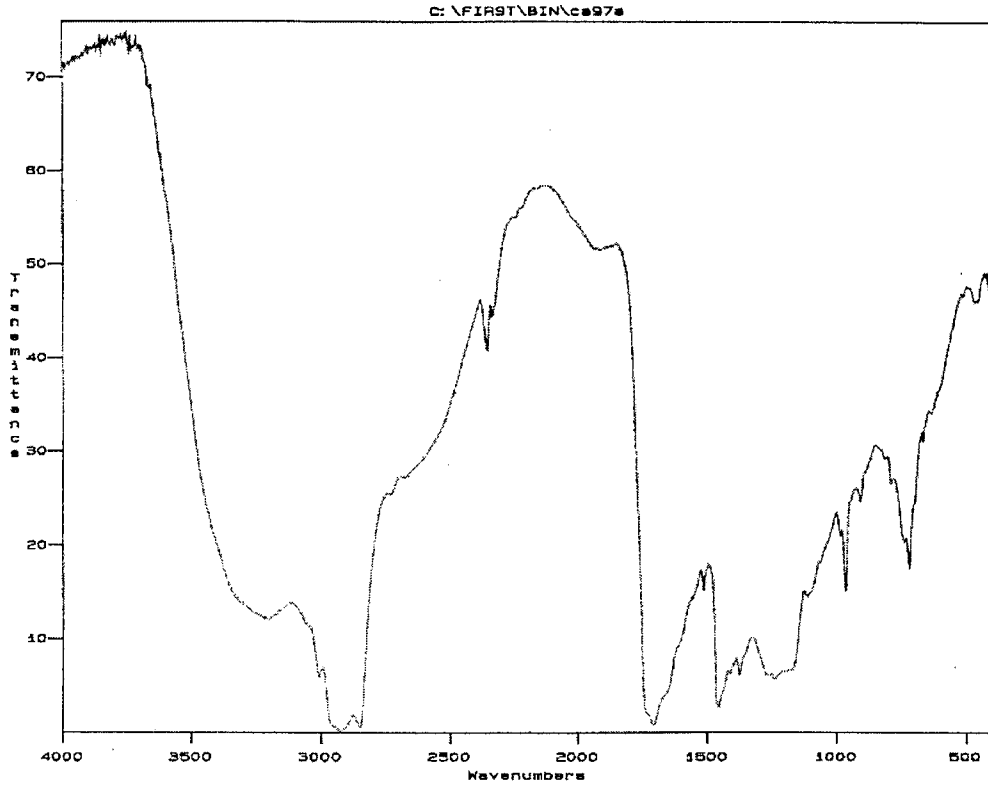


Şekil 8.21. Keten tohumunun(sürükleyici gaz ortamında) yavaş pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu

Spektrumlarda $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ dolaylarında görülen O-H hidroksil grubu polar yapıda olan fenol, alkol ve asidik yapıyı göstermektedir. $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında ve $1350-1475\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bandın alkan varlığını gösteren C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. C=O bağları ise $1650-1750\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmekte ve keton, aldehit ve asit varlığını göstermektedir. $1575-1675\text{ cm}^{-1}$ deki absorpsiyon pikleri ise alken ve aromatikleri belirleyen C=C bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır.



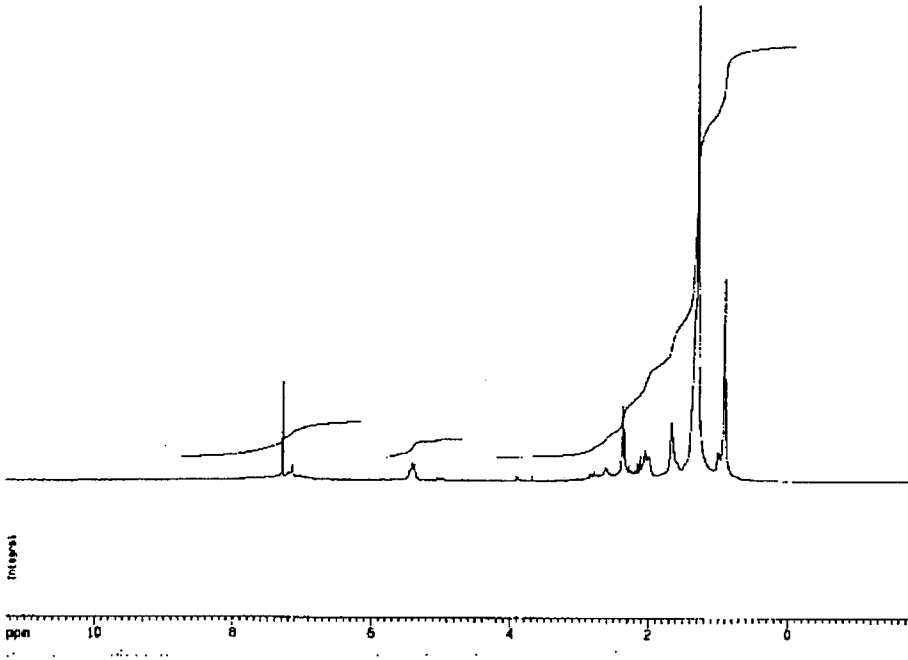
Şekil 8.22. Keten tohumunun hızlı pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu



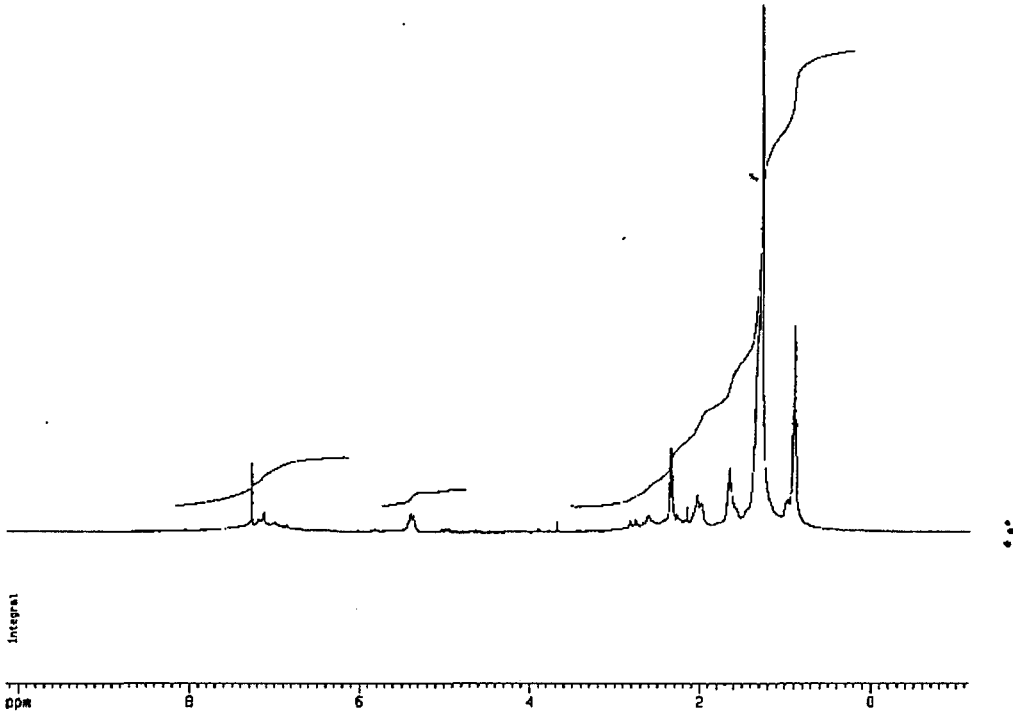
Şekil 8.23. Keten tohumunun flash pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu

8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin ^1H - NMR spektrumları

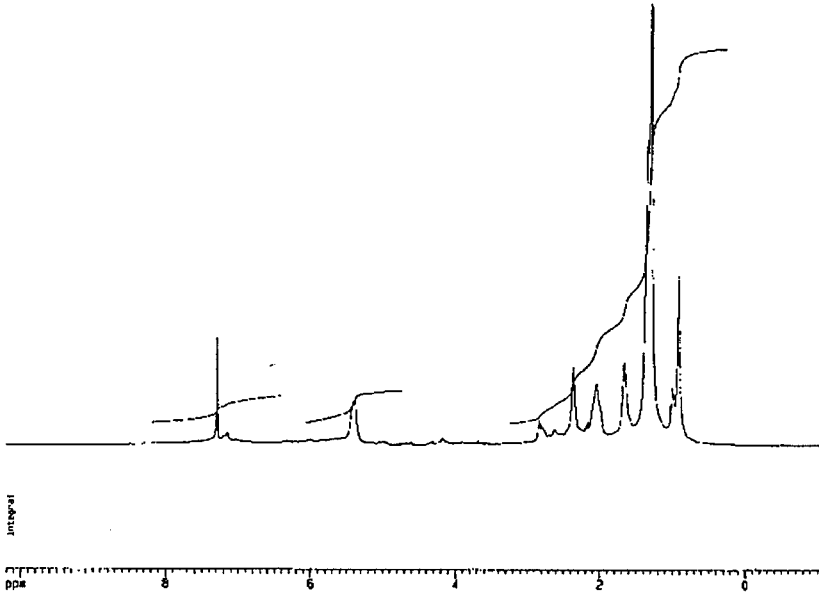
Keten tohumundan elde edilen statik, sürükleyici gaz, hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin ^1H -NMR spektrumları şekil 8.24, 8.25, 8.26 ve 8.27’ de verilmiştir. Spektrumlardaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ve hidrojen türleri çizelge 8.32’de verilmiştir.



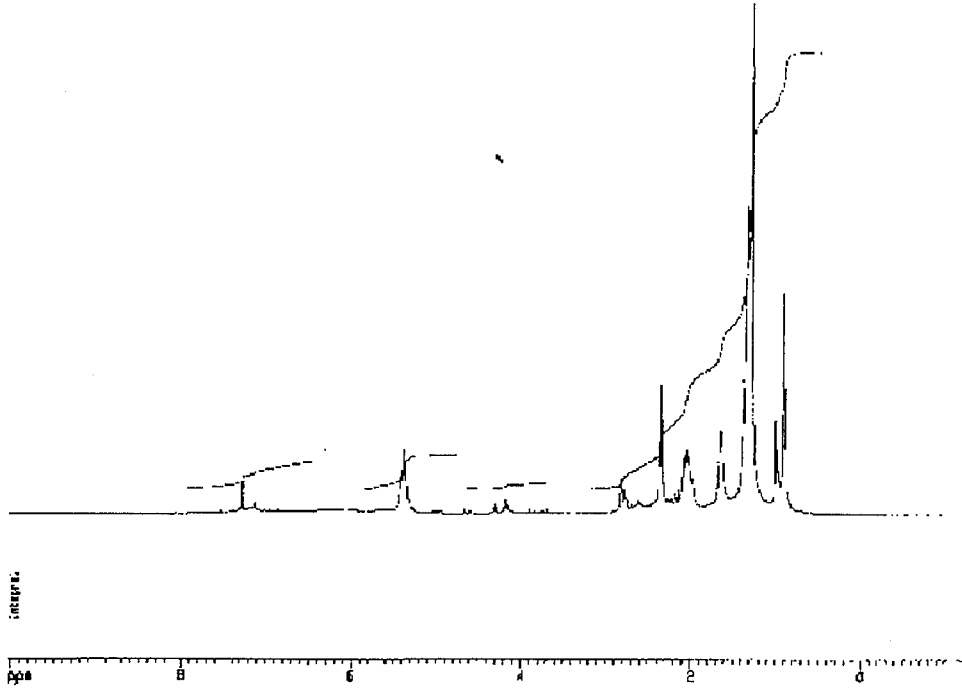
Şekil 8.24. Statik ortamda elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 8.25. Sürükleyici gaz ortamında elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 8.26. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 8.27. Flash piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 8.32. Statik, sürükleyici gaz, hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin ^1H -NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma	Sıvı ürün			
		Normal(Statik) piroliz ortamı	Statik(azotlu) piroliz ortamı	Hızlı piroliz ortamı	Flash piroliz ortamı
Aromatik/ alken grupları	5,5 ve üstü	9,27	7,47	11,89	6,18
Oksijene bağlı alifatikler	3,3-4,5	3,18	3,93	1,38	7,35
Aromatikler/ Alken gruplarına bağlı alifatikler	1,8-3,3	13,6	12,32	26,25	14,22
Diğer alifatikler	0,4-1,8	73,95	76,28	60,48	72,25

8.3.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Keten tohumunun yavaş, hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerine ayrı ayrı sütun kromatografisi uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdesi belirlenmiştir. Stün kromatografisi sonuçları çizelge 8.33.' de verilmiştir.

Çizelge8.33. Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz katranı	n-pentanda çözünen kısım (%)	Asfaltenler (%)	% Verim		
			n-Pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
Yavaş piroliz ortamı (statik)	88	12	30	34	36
Yavaş piroliz ortamı (azotlu)	88	12	30	34	36
Hızlı piroliz ortamı	80	20	8,75	28,75	62,5
Flash piroliz ortamı	79,81	20,19	8,43	21,69	69,88

8.3.5. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Keten tohumunun yavaş, hızlı ve flash pirolizinde elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi yöntemi ile ayrılmış olan n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları çizelge 8.34, 8.35, ve 8.36' da verilmiştir.

Çizelge 8.34. Yavaş, hızlı ve flash piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi yöntemiyle elde edilen n-pentan fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	% Miktar (Yavaş piroliz)	% Miktar (Hızlı piroliz)	% Miktar (Flash piroliz)
C	75,2	82,3	81,4
H	12,3	13,3	12,9
N	0,05	0,05	0,08
O	12,46	4,3	5,6
Molar gösterimi	$C H_{1,96} O_{0,12} N_{0,0005}$	$C H_{1,94} O_{0,039} N_{0,0005}$	$C H_{1,90} O_{0,052} N_{0,0007}$
H/C mol oranı	1,96	1,94	1,90

Çizelge 8.35. Yavaş, hızlı ve flash piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi yöntemiyle elde edilen toluen fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

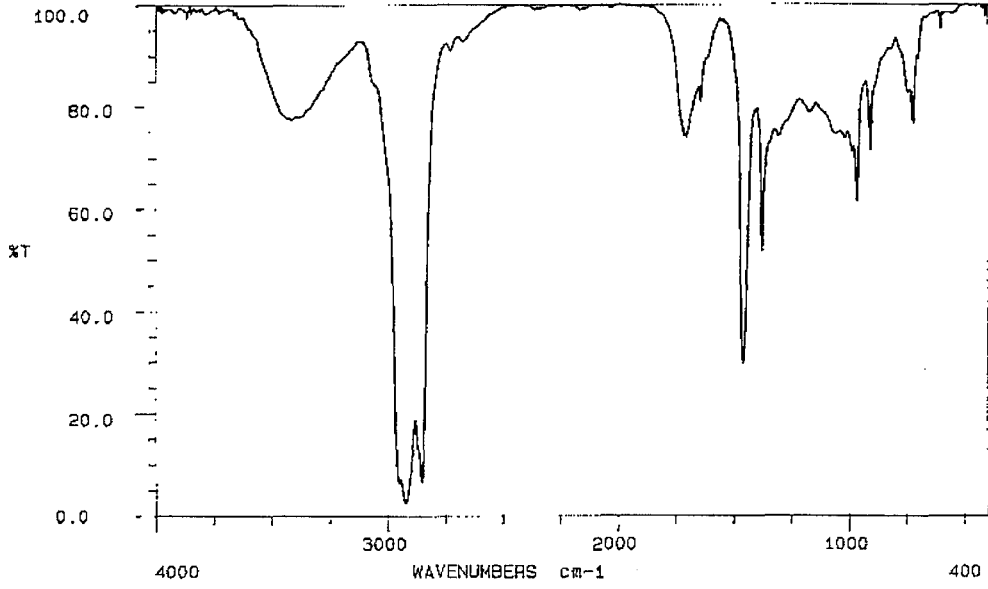
Bileşen	% Miktar (Yavaş piroliz)	% Miktar (Hızlı piroliz)	% Miktar (Flash piroliz)
C	81,2	81,0	82,9
H	12,2	12,6	12,8
N	1,2	0,4	0,7
O	5,4	6,0	
Molar gösterimi	$C H_{1,8} O_{0,05} N_{0,013}$	$C H_{1,87} O_{0,89} N_{0,005}$	$C H_{1,85} O_{0,519} N_{0,098}$
H/C mol oranı	1,8	1,87	1,85

Çizelge 8.36. Yavaş, hızlı ve flash piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi yöntemiyle elde edilen n-pentan fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

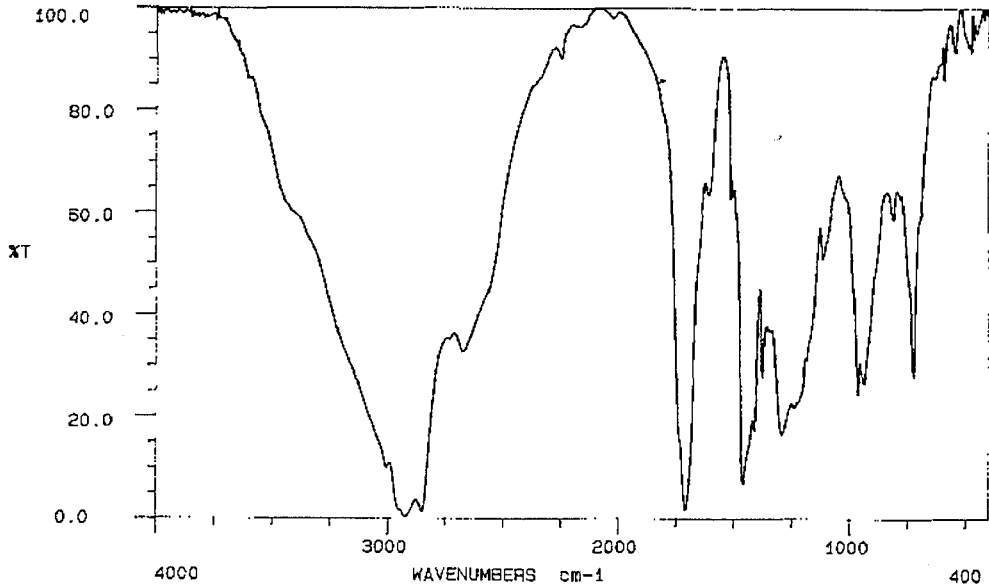
Bileşen	% Miktar (Yavaş piroliz)	% Miktar (Hızlı piroliz)	% Miktar (Flash piroliz)
C	74,1	76,5	75,6
H	10,8	11,6	11,1
N	2,3	1,6	1,8
O	12,8	10,4	11,5
Molar gösterimi	$C H_{1,75} O_{0,13} N_{0,03}$	$C H_{1,82} O_{0,1} N_{0,02}$	$C H_{1,76} O_{0,11} N_{0,02}$
H/C mol oranı	1,75	1,82	1,76

8.3.6. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

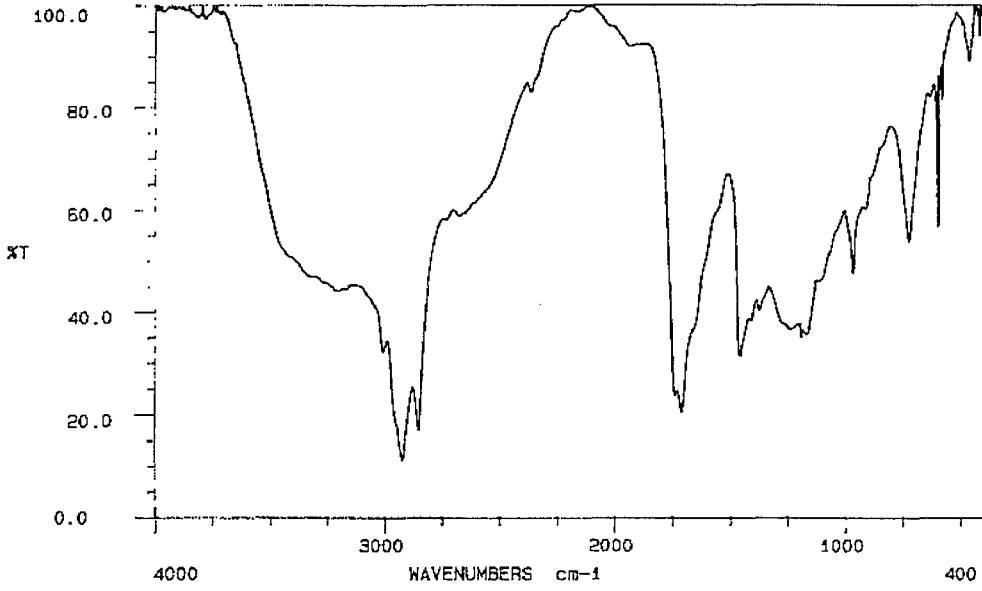
Keten tohumunun piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları alınmıştır. N- pentan, toluen ve metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları şekil 8. 28, 8.29 ve 8.30’ da verilmiştir.



Şekil 8.28. Sütun kromatografisi n- Pentan alt fraksiyonunun spektrumu



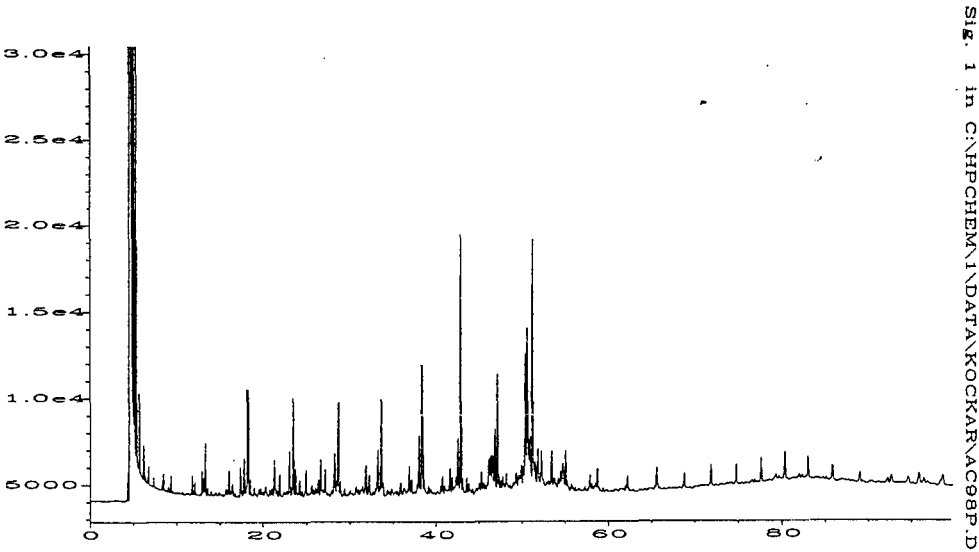
Şekil 8.29. Sütun kromatografisi toluen alt fraksiyonunun spektrumu



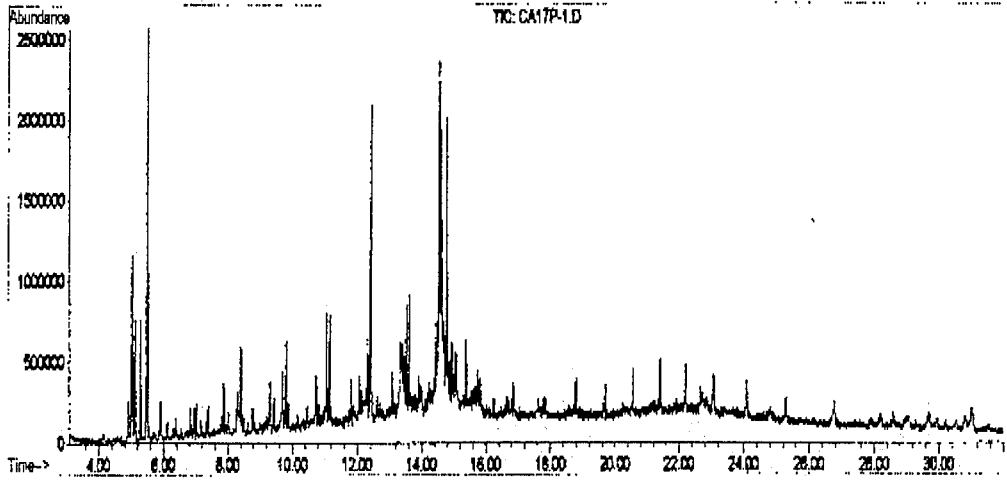
Şekil 8.30. Sütun kromatografisi metanol alt fraksiyonunun spektrumu

8.3.7. Sütun kromatografisi n-pentan eluatlarının gaz kromatografisi

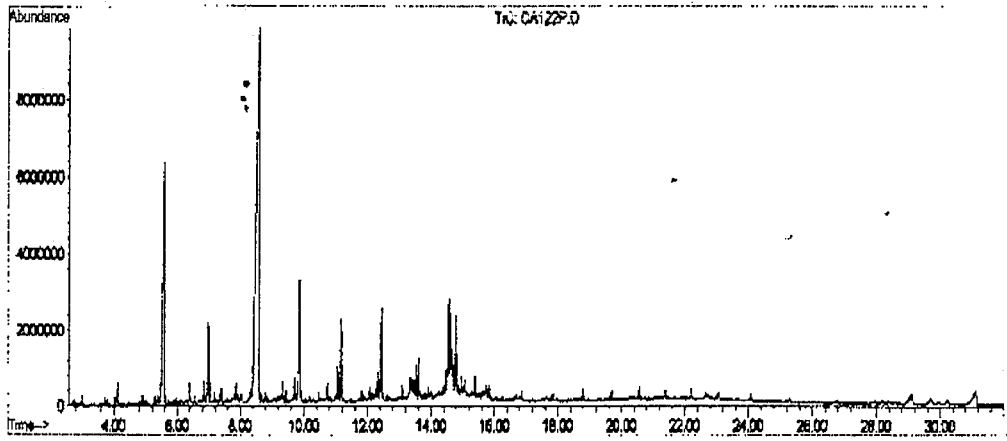
Yavaş, hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen katranların sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan eluatlarının gaz kromatogramları şekil 8.31, şekil 8.32 ve şekil 8.33’ da verilmiştir.



Şekil 8.31. Yavaş piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı



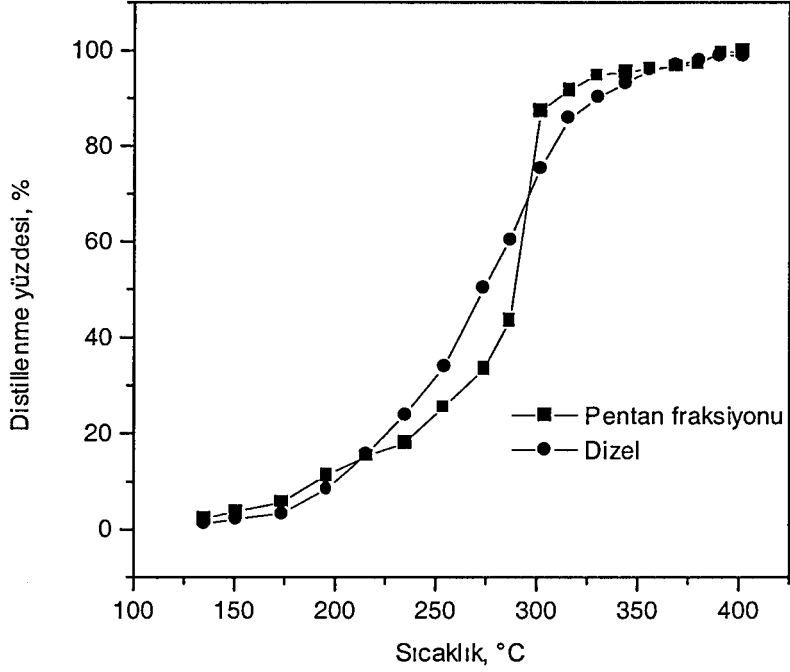
Şekil 8.32. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı



Şekil 8.33. Flash piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı

8.3.8. Sütun kromatografisi n-pentan fraksiyonunun benzetimli distilasyonu

Şekil 8.34'de n-pentan fraksiyonunun standart dizel yakıtla benzetimli distilasyon eğrilerinin karşılaştırılması görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi oldukça iyi sayılabilecek bir uyum gözlenmektedir.



Şekil 8.34. Benzetimli distilasyon eğrileri

9. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Dünya Enerji Konseyi raporlarında 2020 yılında yeni ve yenilenebilir kaynaklarla enerji talebinin minimum %3-4'ünün, maksimum %8-12'sinin karşılanabileceği belirtilmektedir. Ortaya konulan senaryoya göre modern biyokütle ile sağlanacak enerji, jeotermal enerjinin 6,4 katı, rüzgar enerjisinin 2,6-3 katı, güneş enerjisinin 1,6-2,2 katı olabilecektir. Görüleceği gibi en büyük pay modern biyokütleyle ayrılmıştır. 2020 yılında modern biyokütle enerji üretiminin ABD'de 235-410 Mtep (milyon tep), Almanya'da 11-21 Mtep, Japonya'da 9-12 Mtep olması planlanmıştır. Kısacası, modern biyokütle güneş, rüzgar, jeotermal ve deniz enerjilerinden daha büyük yer kapsayacaktır. Biyokütle yetiştiricilik enerji ormanlarına ve enerji bitkilerine bağlı olarak yapılmaktadır. Bu yetiştiriciliğin amacı, modern biyokütle yakıt hammaddesini elde etmektir. Ormancılık ve tarıma dayalı bu yetiştiriciliğin temelinde enerji çevrimi olarak fotosentez yatmakta ve hızlı fotosentezle çabuk büyüyen bitkiler üzerinde durulmaktadır. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanımının geliştirilmek istenmesinin bir başka nedeni de dünyada sınırlı olan fosil yakıt rezervlerini tükenmekten olabildiğince korumaktır. Kanıtlanmış üretilebilir petrol ve doğal gaz rezervlerine insan ömrüne sığacak kadar ömür biçilmesi, insanlığın geleceği açısından düşündürücüdür. Kısacası alışlagelen enerjide bir sınıra yaklaşmıştır. Sürdürülebilir ekonomik büyüme için ekonomik sınırlar kapsamında kullanıma uygun teknolojilerle yeni ve yenilenebilir enerji eşiğinin aşılması gerekmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları tükenmez oluşları ve süreklilik göstermeleri açısından önemlidirler. Bu kaynakların teknolojik gelişiminin yeniliği ve klasik kaynaklarla ekonomik rekabet güçlükleri, enerji bütçelerinde arzulan düzeylerde yer almasını önlemiştir. Bununla birlikte birçok ülkede özel teşviklerle hızlı bir gelişim görülmüştür. Ülkemizde ise konulara ilk olarak 1960-1970 döneminde el atılmakla birlikte arzulan gelişme sağlanamamıştır. Biyokütle enerji, ticari olmayan odun ve tezeğe dayalı klasik biyokütleden modern biyokütleyle dönüştürülmelidir. Bu açıdan enerji ormancılığı ve enerji bitkileri tarımı önemlidir. Biyokütle enerji üretim planlaması, orman ürünleri planlaması ve tarımsal üretim planlaması ile birlikte ele alınmalıdır. Bakanlık;

odun ile hayvan ve bitki artıklarına dayalı olarak klasik biyokütleden enerji üretiminin 2000 yılında 6963 Btep ve 2020 yılında 7530 Btep olmasını planlamıştır. Modern biyokütle enerji üretimi ise hiç öngörülmemiştir. Oysa, ticari olmayan klasik biyokütle enerji üretiminin giderek azaltılması ve modern biyokütle enerji üretimine başlanarak, bu üretimin artırılması gerekir. Klasik biyokütle enerji üretiminin 2000 yılındaki 6963 Btep'den 2020 yılında 3980 Btep'e düşürülmesi yerine, 2000 yılında 17 Btep ile başlayacak modern biomass üretiminin 2020 yılında 3515 Btep'e yükseltilmesi önerilmektedir. Modern biyokütle üretimi, enerji üretiminin yanısıra, kırsal kesimdeki gizli işsizliğe yeni iş alanları bulmak için de değerlendirilmeli ve teşvik edilmelidir. Biyokütle üretiminin sürekliliği için üreticilerle uzun dönemli anlaşmalar yapılmalı, üretim için termik santraller de tüketici kabul olunup, % 100 alım garantisi getirilmelidir. Teşvik için vergi indirimleri getirilmelidir. Türkiye' de iklim ve toprak koşullarına uygun, rotasyon süresi kısa, hibrid ağaç türleri yetiştirilmesi üzerinde durulmalıdır. Ormanlık alanların dışında, kentlerde gecekondulaşmayı önlemeye yardımcı olacak biçimde kısa süreli biyokütle ağaç yetiştiriciliği yapılmalıdır. Enerji tarımı ise hiç el atılmamış bir konudur. Ülkemizde enerji bitkileri tarımına C₄ tipi bitkilerle başlanmalıdır. Biyokütle enerji uygulamaları ile ilgili araştırma merkezi oluşturulmalı, Ar-Ge çalışmaları desteklenmeli ve gerekli teknoloji transferlerine girişilmelidir [5].

Birincil enerji kaynakları yönünden yetersiz bir rezerve sahip olan ülkemiz enerji elde edebilecek bir alternatif bulamadığı takdirde enerji yönünden dışa bağımlılığını sürdürecektir.

Ülkemiz biyokütle kaynakları açısından oldukça zengin bir potansiyele sahiptir. Bu kaynakların enerji üretimi için uygun proseslerin geliştirilmesiyle değerlendirilmesi halinde enerji sorununun halledilmesinde önemli rol oynayacağı açıktır. Yağlı tohumların pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin ve kalitesinin yüksek olması nedeniyle bu çalışmada keten tohumu ile çalışılmıştır. Keten ılıman iklim bitkisidir. Gelişme periyodundaki değişiklikleri lif kalitesine etki eder. Yağ ketenleri yıllık 500m³ civarında bir yağış altında yetişirse de, lif ketenleri daha fazla yağışa gereksinim duyarlar. Nispi nemi yüksek olan serin kıyı bölgelerinde daha kaliteli lif elde edilir. Ketenin toprak istekleri fazla sayılmaz.

Yeter miktarda su depolayabilen topraklarda yetişebilir. Genelde keten bitkisi tarlayı fazla yormaz hatta keten ekili tarlaların nadas yerine geçtiği ifade edilir. Keten fazla seçici bir bitki olmamakla beraber iyi hazırlanmış bir tarla toprağında daha yüksek verim artışı elde edilir.

Genellikle ilkbaharda yazlık olarak ekildiği gibi yağlık ketenler kışlık olarakta ekilebilir. Keten bitkisi genellikle sulanmadan yetiştirilir. Ancak lif keteni kurak bölgelerde sulamak gerekir. Keten iyi bir ön bitkidir. Hatta yarı nadas yerine geçer, tarlayı yormaz. Tarla temiz tutulursa keten her bitki ile ekim nöbetine alınabilir.

Türkiye'nin dünya keten tarımında önemli bir yeri yoktur, yalnız tohum verimi bakımından yüksek verim gösteren ülkelerde karşılaştırılabilir [232]. 1977 yılında 6000ton olan keten tohumu verimi 1996 verilerine göre 228 tona düşmüştür [233]. Keten tohumu üretiminin ülkemizde yeniden yaygınlaştırılması, hem tarım sektöründe canlanmaya hem de işsizlik problemine çare olabilir.

Keten tohumu ile yapılan bu çalışmada piroliz değişkenlerinden piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akım hızının piroliz ürünlerinin verimlerini ve özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Piroliz deneyleri yavaş piroliz; normal (statik) ve sürükleyici gaz ortamlarında, hızlı piroliz ve flash piroliz koşullarında olmak üzere üç grupta yürütülmüştür. Yapılan çalışmalarda umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

Deneyler öncelikle ortalama 0.425-1.8 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte düşük ısıtma hızı olan 5 °C/dk ve yüksek ısıtma hızı olan 40 °C/dk 'da, 400, 500, 550, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yavaş piroliz ortamında gerçekleştirilmiş ve böylece piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Daha sonra piroliz deneyleri 550 °C piroliz sıcaklığı sabit tutularak düşük ısıtma hızında (5°C/dk), $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.85$, $0.85 < D_p < 1.25$ ve $1.25 < D_p < 1.8$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda çalışılarak, parçacık boyutunun sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır.

Literatürde piroliz çalışmalarında kullanılan sürükleyici gazın pirolizde oluşan hidrokarbon buharlarının ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayarak kütle aktarım sınırlamalarını ortadan kaldırmasıyla sıvı ürün verimine bir artış sağlayabildiği belirtilmektedir. Sıvı ürün verimini artırılabilmesi amacı ile

deneyler sürükleyici gaz (N_2) ortamında sürdürülmüştür. Bu gruptaki deneylerde ısıtma hızı $5^\circ\text{C}/\text{dk}$, piroliz sıcaklığı 550°C ve parçacık boyutu $0.425 < D_p < 1.8$ mm olarak alınmış ve çalışmalar $50, 100, 200, 400 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Keten tohumunun sabit yataklı reaktörde yapılan pirolizinde en yüksek sıvı ürün verimi $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz akım hızında, $0.425 < d_p < 1.8$ mm partikül boyut aralığında, $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve 550°C piroliz sıcaklığında %46 olarak belirlenmiştir.

Hızlı piroliz çalışmaları 0.8 cm iç çapında, 80 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtmalı bir sabit yatak borsal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle $400, 500, 550, 600, \text{ ve } 700^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında, $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında farklı partikül boyutlarındaki keten tohumlarına uygulanmış ve en yüksek sıvı ürün veriminin olduğu sıcaklık ve partikül boyutu araştırılmıştır. Daha sonra 550°C piroliz sıcaklığı ve $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızı sabit tutularak farklı partikül boyutlarında $100^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve $800^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında çalışmalar yapılarak ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Daha sonra 550°C piroliz sıcaklığında, ortalama partikül boyutunda, $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$, $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$, ve $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızlarında deneyler yapılarak azot akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada ise en yüksek sıvı ürün verimi $300^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında ve $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz akış hızında % 59 olarak elde edilmiştir.

Üçüncü grup çalışmada, flash piroliz işlemleri $1,2$ cm iç çapında ve 70 cm boyundaki paslanmaz çelikten yapılan üstten beslemeli borsal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Flash piroliz deneyleri gene $400, 500, 550, 600, \text{ ve } 700^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında $D_p > 1.8$, $1.25 < D_p < 1.8$, $0.6 < D_p < 1.25$ mm olmak üzere üç farklı parçacık boyutunda çalışılarak en yüksek sıvı ürün verim şartları araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi bu çalışmada % 69' lara ulaşmıştır.

Çizelge 8.3.'de piroliz sıcaklığının artması ile birlikte piroliz dönüşümünde artış gözlenmiştir. 400°C da %77,9 olan piroliz dönüşümü verimi 550°C ' de %80,4' e çıkmış 700°C ' de ise %82,5'e kadar ulaşmıştır. Piroliz sıcaklığındaki artışla dönüşümde bir artış görülmesine karşın sıvı ürün ve katı

veriminde 550⁰C'ye kadar bir artış gözlemlenirken daha yüksek sıcaklıklarda azalma olmuştur. Reaksiyon sonucu oluşan su veriminde de sıcaklıkla belirgin bir değişiklik görülmemiş ve böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış kendisini gaz ürün veriminde göstermiştir. 400⁰C deki gaz ürün verimi %30,8 iken 700⁰C de %38' lere ulaşmıştır. 400⁰C'de hammaddenin pirolizinin henüz başladığı, 500-550⁰C ise pirolizin büyük ölçüde gerçekleştiği ve ayrıca sıvı ürün oluşumunda belirgin bir artış gözlemlendiği, 550⁰C'nin üzerinde ise ikincil reaksiyonlar sebebiyle sıvı ürün veriminde azalmanın, gaz ürün veriminde artışın olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 8.4.' de sonuçları verilen yüksek ısıtma hızında (40⁰C/dk) yapılan bu grup deneylerden piroliz sıcaklığıyla birlikte piroliz dönüşümünde azda olsa bir artış görülmüş 400⁰C de %83,2 olan dönüşüm 700⁰C de %85,4 çıkmıştır. Buna paralel olarak ta sıvı üründe de azda olsa 550⁰C'ye kadar bir artış görülmüş ve sıcaklık artışıyla gene bir azalma izlenmiştir. 400⁰C de %31,5 olan verim 550⁰C de %35,2 yükselmiş, 700⁰C de ise %32,1'lere düşmüştür. Oluşan su veriminde belirgin bir artış görülmemiştir. 550⁰C piroliz sıcaklığında; düşük ısıtma hızında (5⁰C/dk) ve yüksek ısıtma hızında (40⁰C/dk) en yüksek sıvı ürün verimleri %37,6 ve %35,2 olarak bulunmuştur.

Çizelge 8.6.'da düşük ısıtma hızında ve 50cm³/dk azot akış hızında farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarına göre piroliz dönüşümünde sıcaklık artışıyla bir artış gözlenmektedir. 400⁰C' de piroliz dönüşüm verim %77,9 iken; 550⁰C' de %81,3; 700⁰C' de ise %86 lara ulaşmıştır. Sıvı ürün veriminde önemli sayılabilecek bir değişim gözlenmezken katı ürün veriminde 400⁰C' de % 22,1 seviyelerinde olan verim 550⁰C'de % 18,7 ye 700⁰C' de ise % 13'e kadar düşmüştür. Gaz ürün veriminde ise % 24.4 seviyelerinden 550⁰C'de % 25,5 seviyesine çok az bir artış gözlenmiş ancak 700⁰C' de %33 lere çıkmıştır. 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 katı ürünün birikmesi şeklinde ya da

ortamdan hızla uzaklaştırılamayan hidrokarbon buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır [144].

Çizelge 8.7.' de ise $100 \text{ cm}^3 / \text{dk}$ azot akış hızında ve farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarına göre piroliz dönüşümünde görülen artış sıvı ürün veriminde 400°C de %36' dan 550°C ' de % 46,1' e ve 700°C de % 42,4 seviyesine düşmüştür. Katı ürün verimindeki azalış gaz ürün veriminde de gözlenmiştir.

Düşük ısıtma hızında ($5^\circ \text{C}/\text{dk}$) 550°C piroliz sıcaklığında en yüksek sıvı verimine ulaşıldığı için $0,425 < D_p < 1,8$ aralığı için $200 \text{ cm}^3 / \text{dk}$ ve $400 \text{ cm}^3 / \text{dk}$ azot akış hızlarında birer çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalara göre çizelge 8.8.'den de görüleceği gibi $200 \text{ cm}^3 / \text{dk}$ azot akış hızında sıvı ürün verimi %43,2'den $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında ise % 40,1' e düşmüştür. Piroliz dönüşüm verimi, katı ürün verimi, oluşan su ürün verimlerinde çok fazla fark olmamasına rağmen gaz ürün veriminde oldukça büyük farklar vardır.

Sürükleyici gaz olmayan ortamda $5^\circ \text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, $0,85 < D_p < 1,8 \text{ mm}$ partikül aralığında 550°C de yapılan çalışmada sıvı ürün verimi %37,6 bulunmuştur. Aynı ısıtma hızı, aynı partikül boyutu aynı sıcaklıkta ve $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında yapılan çalışmada sıvı ürün verimi %40,6 seviyesinde, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında %46,1 seviyesine ulaşmıştır. Bu sonuçlardan $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızının oluşan buhar ürünlerin yeteri kadar hızlı sürüklenmesini sağlayamadığından sıvı ürün yeterince artıramadığı, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızının oluşan buharın alıkonma süresini azaltıp birincil reaksiyonların tamamlanıp oluşan buharın zamanında sürüklenmesini sağlayan hız olduğu gözlenmiştir.

Farklı piroliz sıcaklıklarında, $300^\circ \text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında farklı partikül boyutları için yapılan çalışma sonuçlarının çizelge 7.10,11,12,13 ve 14' teki gösterimi incelendiğinde; 400°C $D_p > 1,8 / 1,25 < D_p < 1,8 / 0,85 < D_p < 1,25$ partikül boyutu aralıkları için piroliz dönüşüm verimleri sırasıyla %70, %59,6, %62,4 olarak bulunmuştur. Sıvı ürün verimleri %27, %28, %27,2, gaz ürün verimleri %41, %27,8, %31,5 olarak bulunmuş, oluşan su verimi ise bütün partikül boyutları için %3,8 olarak sabit kalmıştır. Bu sonuçlardan $0,85 < D_p < 1,8$ aralığı için 400°C de piroliz reaksiyonu için gerekli ısı aktarımının

partiküller arasında sağlanamadığını söyleyebiliriz. Bunun sebebi biyokütlenin düşük ısı iletkenliği daha büyük partiküllere düşük ısı vermesi ve katı ürün oluşumunu arttırmasıdır. Ayrıca, 400°C' nin altında gaz/buhar ürünlerin kondenzasyon gerçekleşmektedir [112]. Partikül boyutunun $0,6 < D_p < 0,85$ ve $0,425 < D_p < 0,6$ olduğu aralıkta piroliz dönüşüm veriminin %75,6 ve %80,4'e yükselmiş $D_p < 0,425$ boyutunda %57' ye düşmüştür, bu partikül boyutlarındaki; katı ürün verimleri olan %24,5 ve %19,6 ve $D_p < 0,425$ mm boyutunda %41,5 olarak bulunmuştur, sıvı ürün verimleri %47,4 ve %48,6 seviyesine yükselmiş $D_p < 0,425$ mm' de ise %40,9 olmuştur, gaz ürün verimleri ise %24,4 ve %28,1 $D_p < 0,425$ mm iken %12,4 olarak belirlenmiştir. Oluşan su veriminde bir değişim yoktur.

Piroliz sıcaklığı 550°C de yapılan çalışma sonuçlarına göre $D_p > 1,8$, $1,25 < D_p < 1,8$, $0,85 < D_p < 1,25$, $0,6 < D_p < 0,85$ ve $0,425 < D_p < 0,6$ mm partikül boyutlarında elde edilen sıvı ürün verimi sırasıyla %57,1, %57,8, %57,7, %56,6 ve %56,6 olarak katı ürün verimi %11,9, %13, %19, %16,5, %17,6, gaz ürün verimi ise %27,2, %25,5, %24,1, %23,2 ve %22,1 olarak bulunmuş, oluşan su verimi ise %3,8 olarak değişmeden aynı kalmıştır. $D_p < 0,425$ boyutunda sıvı verimi %56 seviyesine düşmüştür. Bu sonuçlardan ise 550° C de partikül boyutunun çok etkili olmadığını, partiküller arasında ısı aktarımı ve kütle aktarımının reaksiyonun tamamlanabilmesi yeterli olduğunu söyleyebiliriz. Sıcaklık 600-700° C ye ulaştığında bütün partikül boyutlarında sıvı ürün verimi %54-55 seviyesine düşerken, oluşan su verimi %3,8 den %9,5 seviyesine yükselmiş, oluşan katı ve gaz ürün seviyelerinde önemli sayılabilecek bir değişim gözlenmemiştir. Bunun sebebini ise 500-550°C piroliz sıcaklığı üzerinde organik ve spesifik ürünlerde azalma ve birincil ürünlerin ikincil krakinginin oluşum gerçeği olarak gösterilebilir.

100°C/dk ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında 100cm³/dk azot akış hızında farklı partikül boyutu için yapılan deney sonuçlarına göre sıvı ürün verimi farklı partikül boyutlarında $0,425 < D_p < 0,6$ ila $D_p > 1,8$ aralığında %55,7-56,3 arasında fazla bir değişim göstermemiştir.

800°C/dk ısıtma hızında ve aynı şartlarda yapılan deney sonuçlarına göre ise sıvı ürün verimi %53,4 -54 seviyesinde seyretmiştir.

300°C/dk ısıtma hızında sıvı ürün verimi %58 seviyelerindeyken; 100°C/dk ısıtma hızında %56, 800°C/dk ısıtma hızında ise %54 seviyelerine düşmüştür. 550°C piroliz sıcaklığında ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisini görmektedir, ancak partikül boyutlarının ısıtma hızında çok fazla etkisinin olmadığını görülmüştür. Yapılan çalışma sonuçlarına göre 550°C piroliz sıcaklığında partikül boyutunun sıvı verimine çok fazla etkilenmemesi nedeniyle azot akış hızının sıvı verimine etkisi 300°C/dk ısıtma hızında ve $0,6 < D_p < 1,8$ ortalama partikül boyutunda, $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$, $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$, ve $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızları için denenmiş elde edilen sonuçlar çizelge 8.18'de verilmiştir. Sürükleyici gaz akış hızı piroliz dönüşüm verimini, katı ürün verimini ve oluşan su verimini fazla etkilemezken $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında sıvı ürün veriminin %55,7'e düşmesine ve gaz ürün veriminin %27,8'e yükselmesinden dolayı olmuştur. Çünkü reaktör içindeki uçucular daha yavaş sürüklenerek bunların bir miktarı ikincil parçalanmaya uğramıştır. $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında maksimum olan sıvı ürün verimi %57,7 ve gaz ürün verimi %24,1 iken $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ve $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızlarında sıvı ürün verimi sırasıyla %46,9 ve %48'e düşmüş gaz ürün verimi ise %37,2 ve %35,8'e yükselmiştir. Burada sıvı ürün verimindeki azalmanın nedeni, oluşan buharın sürükleyici gazla yoğunlaşmadan hızla dışarı atılmasıdır.

Flash piroliz çalışmalarında $0,6 < D_p < 1,8$ ortalama partikül aralığındaki verilere göre 400°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimi %31,9'la en düşük seviyesinde katı ürün verimi ise %46,3'le en yüksek seviyededir. 550°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimi %61,2 lere yükselmiştir. 700°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün verimi %54,8'e düşerken gaz ürün verimi %28'lere ulaşmıştır. Daha sonra partikül boyutunun sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi amacıyla $D_p > 1,8$, $1,25 < D_p < 1,8$ ve $0,6 < D_p < 1,25$ aralığındaki partiküllerle farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır.

Ancak diğer partikül boyutları ile yapılan çalışma sonuçları incelendiğinde; $D_p > 1,8$, $1,25 < D_p < 1,8$ ve $0,6 < D_p < 1,25$ partikül aralıklarında 400°C'deki sıvı ürün verimlerinin sırasıyla %31,2, %32 ve %31,9'larda olduğunu 550°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün veriminin %68,8, %62,4 ve %63 olarak bulunduğunu 700°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün veriminde ve oluşan su

verimlerinde düşüş olmasına rağmen gaz ürün verimlerinde artış olduğunu görmekteyiz.

Isı , reaktörün ısı değiştirici yüzeyinden biyokütle partiküllerine direkt olarak kondüksiyonla aktarılmaktadır. $D_p > 1,8$ partikül boyutunda sıvı ürün veriminin çok yüksek olmasını partiküllerin sıcak yüzeye tane tane düşerken ısı aktarımının daha iyi gerçekleşmesine, partikül boyutu küçüldükçe taneciklerin yığın (topak) halinde düşerek ısı aktarımını güçleştirerek sıvı ürün veriminde azalmaya neden olduğunu söyleyebiliriz.

Tüm bu çalışmalardan elde edilen sıvı ürünlerin öncelikle elementel analizleri yapılmış ve IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Ayrıca ^1H NMR spektrumları ile farklı hidrojen türlerinin yüzde dağılımları izlenmiştir. Hızlı ve ani piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürün daha fazla polar yapıda olduğu, oksijenli bileşikler içerdiği belirlenmiştir.

Sıvı ürünlerin sütun kromatografisinde fraksiyonlanmaları sonucundan da yavaş piroliz koşullarında %36 düzeyinde görülen polar bileşiklerin alındığı metanol fraksiyonu, hızlı ve flash piroliz %60-70 değerini almıştır. Tüm sıvı ürünlerin n-pentanda çözünen fraksiyonlarının %80-90 civarında olması sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi açısından önemli bir gösterge sayılabilir.

Sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramlarının incelenmesi ve bunların dizel ile kıyaslanması ile aralarında çok önemli bir uyum olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak yapılan çalışmada keten tohumlarının pirolizinde sıvı ürün veriminin artırılması için pirolizde etkili parametreler laboratuvar ölçeğe incelenmiş ve en uygun koşullar ortaya konmuştur. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçların biyokütle pirolizi için uygun koşulların belirlenmesinin yanısıra daha sonra yapılacak sistemli, tutarlı, sonuçları güvenilir piroliz çalışmaları için bir katkı yapacağı düşünülmektedir.

Ayrıca bütün bu çalışmaların ekonomikliğinin belirlenebilmesi ve endüstriye uygulanabilmesi için daha sonraki çalışmalarda pilot ölçeğe piroliz işlemlerinin tasarlanıp uygulanması zorunludur.

KAYNAKLAR

1. *Enerji ve Çevre Komisyonu Özet Raporu*, Türkiye 1. Enerji Şurası, 9. Alt Komisyon, İstanbul, 91 (1998).
2. *Enerji Sektöründe Özel Sektörün Katılma ve Yeniden Yapılanma ve İlgili Yasal Düzenlemeler Komisyonu Özet Raporu*, Türkiye 1. Enerji Şurası, 11. Alt Komisyon, İstanbul, 109-110 (1998).
3. *Enerjide Yerli Sanayii, Teknoloji Transferi ve AR-GE Çalışmaları*, Türkiye Birinci Enerji Şurası, 7. Alt Komisyon, İstanbul 5-7 (1998)
4. *Yeni ve Yenilebilir Enerji Kaynakları Komisyonu Özet Raporu*, Türkiye 1. Enerji Şurası, 6. Alt Komisyon, İstanbul 55 (1998)
5. *Yeni ve Yenilebilir Enerji Kaynakları*, Türkiye 1. Enerji Şurası Alt Komisyon Raporları Cilt 1, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, İstanbul, 2-40 (1998)
6. WEREKO-BROBBY, C.Y. and HAGAN, E.B., *Biomass conversion and technology*, John Wiley and Sons, Sussex, 203p. (1996)
7. KLASS, D.L., *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 (1983)
8. KLASS, D.L., *Fuels from biomass and wastes- An Introduction*, *Fuels from biomass and wastes*, D.L. Klass, and G.H. Emert (Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 1-41 (1981).
9. GOLDSTEIN, I.S., *Composition of biomass. Organic chemicals from biomass*, I.S. Goldstein (Ed.). CRC Press, Inc., Florida, 9-19 (1981).
10. Grohmann, K., Wyman C.E. and Himmel, M.E., *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 (1992).
11. BRIDGWATER, A.V., *The thermochemical processing system, thermochemical processing of biomass*, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 35-52 (1984)
12. BARRIER, J.M. and BULLS, M.M., *Feedstock availability of biomass and wastes, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass*, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), Ame. Chem. Soc., Symp. Series 476, Washington, D.C., 410-421 (1992)
13. STOUT, B.A., *In biomass energy profiles*, FAO agricultural services Bulletin, 54 p. (1983)
14. HALL, D.O., *Biomass energy*, Energy Policy, Vol. 19, 711-737 (1991).
15. STRUB, A., *Energy from biomass, Thermochemical processing of biomass*, The Commission of the European Communities R&D programme, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 1-10 (1984).
16. STREHLER, A. and STUZLE, W., *Biomass residues, Biomass-regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, 75-102 (1987).

17. PIMENTAL, D., *Review article biomass energy*, Solar Energy, 30, 1-131 (1983).
18. KLASS, D.L., *The U.S. biofuels industry*, Chemtech, 20, 720-731(1990a).
19. TAŞDEMIROĞLU, E., *Biomass energy potential in Turkey*, Proc. of the 1986 Int. Cong. on Renew. Ener. Sour., Spain, 148-165 (1986).
20. AYBAR, E.N., *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Genel enerji planlaması çalışmalarının ilk sonuçları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, 220s., Ankara (1990).
21. ALIBAŞ, K. ve KUDAL, F., *Değişik fermantasyon şekillerindeki biyogaz üretimi, fermantasyon sıcaklığının biyogaz üretimine etkisi ve biyogaz fermantörlerinin enerji kayıplarının belirlenmesi*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 13,37-41 (1990).
22. DENİZ, Y., *Türkiye'de biyogaz potansiyeli ve biyogazın sağlayabileceği yararlar*, Köy Hizmetleri Araştırma Enstitüsü, Yayın No: 133, 39 s. Ankara 1987,
23. YUMAK, H. ve EVCİM, H.Ü., *Yenilenebilir enerji kaynağı olarak pamuk sapı*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (2), 325-331., Ankara (1990).
24. KARAYIĞIT, A.İ. ve OKANDAN, E., *Konvansiyonel ve yeni enerji kaynakları ile enerji tasarrufu*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118 s (1990)
25. TÜRE, S., ÖZDOĞAN, S. ve SAYGIN, Ö., *Biyokütleden enerji üretimi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 486-493 (1994).
26. GÜL, M., ÇELİK, S. ve DEMİRBAŞ, A., *Tahıl saplarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi*, Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu, Eskişehir, 349-355 (1985)
27. JENKINS,B.M.,HORAFIELD,B.C.,DOBIE,J.B. and MILLER, G., *Agricultural residues renewable energy for utility power companies*, Transactions of the Asae, 24, 197-207(1981).
28. PROBSTEN, R.F. and HICKS, R.E., *Synthetic fuels*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 490 p (1982).
29. SMITH, W.H., *Environmental factors and energy development*, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 449-466 (1987).
30. MEZERETTE, C. and GIRARD, P., *Environmental aspects of gaseous emissions from wood carbonisation and pyrolysis processes*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 263-287 (1991).
31. MARANO, V., PEMIOLA, M. and RIVELLI, A.R., *Sugar accumulation and partitioning in sweet sorghum (Sorghum bicolor L. Moench) subject to different irrigation regimes and nitrogen applications*, 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, 646-654. (1995).

32. DELMAS. M. and GASET, A., A new industrial crop network for the production of animal food, sugars and derivatives, and paper pulps, 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, 1262-1268. (1992).
33. HALL, D.O. and GROOT, P.J.D., *Introduction: The biomass framework, Biomass-regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 3-24 (1987).
34. BARNARD, G.W., *Woodfuel in developing countries*, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 349-366 (1987).
35. NAIR, P.K.R., *Agroforestry and firewood production*, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 367-399 (1987).
36. EOFF, K.M. and SMITH, W.H., *Solid fuels*, Biomass Handbook; O. Kinati. C.W. Hall, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki and S. Sudo (Eds.), Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 563-578 (1989).
37. ZERBE, J., *Forest residuals*, The Universal Energy Source, Proceedings of the Southern Biomass Conference, USA. (1988).
38. CLIFF, E.P., *Prepared for the national commission on materials policy, Timber: The renewable materials*, 3-6 (1973).
39. SIREN, G., SENNERBY-FORSSE, L. and LEDIN, S., *Energy plantations-short rotation forestry in Sweden*, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 119-135 (1987).
40. PRASAD, M.N.V., *Eucalyptus for energy plantations in India: Boon or Ban, Biomass for energy, environment, agriculture and industry*, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers and G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, 530-534 (1995).
41. WHITE L.P. and PLASKETT, L.G., *Biomass as fuel*. Academic Press, London, 211 p (1981).
42. DIAZ, L.F. and GOLUEKE, C.G., *Residues and wastes*, Biomass conversion process for energy and fuels, S.S. Sofer and O.R. Zaborsky (Eds.), Plenum Press, New York, 3-24 (1981).
43. KIRK-OTHMER., *Silver and silver alloys to sulfolanes and sulfones*, Encyclopedia of chemical technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger and G.T. Seaborg (Eds.), John Wiley and Sons Inc., New York, Third Edition, Vol. 21, 442-455 (1983).
44. KIRK-OTHMER, *Fluorine compounds, organic to gold and gold compounds*, Encyclopedia of chemical technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger and G.T. Seaborg (Eds.), John Wiley and Sons Inc., New York, Third Edition, Vol. 11, 995 p (1980).
45. MONK, R.L. and KRESOVICH, S., *New crops-exploring the options*, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, 103-117 (1987).

46. CALVIN, M., *Energy and materials via photosynthesis, living systems as energy converters*, Elsevier Applied Science, New York, Vol. 1, 299-327 (1977).
47. NEMETHY, E.K., OTVOS, J.W. and CALVIN, M., *Natural production of high-energy liquid fuels from plants. Fuels from biomass and wastes*, D.L. Klass and G.H. Emert (Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 405-419 (1981a).
48. NEMETHY, E.K., OTVOS, J.W. and CALVIN, M., *Hydrocarbons from Euphorbia lathyris*, Pure and App. Chem., 53, 1101-1108 (1981b).
49. PÜTÜN, E., BEŞLER, S. ve BİNGÖL, N., *İki Euphorbia türünden biyolojik ham petrol elde edilmesine çözücü etkisinin araştırılması*, Anadolu Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Dergisi, Eskişehir, C. IV, 73-91 (1988).
50. AYBAR, E.N., SARAL, R. ve FİKRET, H., *Türkiye'nin bugünü ve gelecekteki enerji durumu*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, İzmir, 755-788 (1986).
51. BUCHANAN, R.A., CULL, I.M., OLEY, F.H. ve RUSSELL, C.R., *Hydrocarbon and rubber producing plants*, Evaluation of 100 US plant species, Econ. Bot., 32, 146-153 (1978).
52. BROOKS, R.E., *A strategy for biomass utilization*, Liquid fuel systems, D.L. Wise (Ed.), CRC Press Inc., Florida, 59-87 (1983).
53. Schulte, D.D., *Energy-integrated farms: the U.S. experience*, 5th Canadian bioenergy R&D seminar, S. Hasnain (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 36-41 (1984).
54. ANDERSON, L.L., *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 (1977).
55. MANTELL, C.C., *Solid wastes*, Wiley, New York, 1127 p (1975).
56. OHLSSON, O.O., *A system modeling computer code for RDF processing facilities*, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings. Golden, CO. USA, 149-161 (1988).
57. COOK, J., *Not in anybody's backyard*, Forbes, 142, 82-172 (1988).
58. REED, T., *Status and prospects of biomass energy research*, Solar energy research institute report, Golden, Colorado, 11p (1978).
59. SLESER, M. And LEWIS, C., *Biological energy resources*, Halsted Press, Wiley, New York, 192 p (1979).
60. TUTKUN, O. ve PEHLIVAN, D., *Katı atıklardan sıvı yakıt elde edilmesi*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, 81-92 (1986).
61. ABBOTT, R. and Quick, R., *Utilization of grain wastes as a supplemental boiler fuel-description of a test burn at thunder bay tgs*, Energy from biomass and wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 607-654 (1990).
62. HENRIKSEN, U., KOFOED, E., GABRIEL, S., KOCH, T. And CHRISTENSEN, O., *Gasification of straw, 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, 797-801 (1992).

63. HENRIKSEN, U. And CHRISTENSEN, O., *Gasification of straw in a two-stage 50 kw gasifier*, 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, 1568-1578 (1995).
64. PIMENTAL, D., MORAN, A.M., FAST, S. and WEBER, G., *Biomass energy from crop and forest residues*, Science, 212, 1110-1115 (1983).
65. CALVIN, M., *Hydrocarbons from plants: Analytical methods and observations*, Die Naturwissenschaften, 67, 11, 525-533 (1980).
66. NISHIMURA, H., *Petroleum plants*, Biomass Handbook, O. Kinati, C.W. Hall, K. Wagener S. Tsuru, T. Suzuki and S. Sudo (Eds.), Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 114-132 (1989).
67. CALVIN, M., *Petroleum plantations for fuel and materials*, Bio. Sci., 29, 533-539 (1979).
68. BEŞLER, S., *İki Euphorbia Türünün yenilebilir enerji kaynağı olarak incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Estitüsü, 103 s (1978).
69. DECLERCK, M., SMETS, P., SMETS, J. and ROMAN, J., *Euphorbia project: renewable energy production through the cultivation and processing of semi arid land biomass in Kenya*, Energy from biomass, 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 310-322 (1985).
70. MENGECH, A.N. and KIHUMBA, S.N., *Renewable hydrocarbons and industrial chemicals from Kenyan plants*, Energy from biomass. 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 749-753 (1985).
71. KINGSOLVER, B.E., *Euphorbia lalhris reconsidered its potential as an energy crop for arid lands*, Biomass, 2, 282-298 (1982).
72. CRAIG, W. and COXWORTH, E., *Assesment of milkweed as a potential renewable fuel crop*, 5th Canadian bioenergy R&D seminar, S. Hasnain (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 36-41 (1984).
73. CALLAGHAN, T.V., LAWSON, G.J. and SCOTT, R., *The potential of natural vegetation as a source of biomass energy*, Energy from biomass, 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 109-116 (1985).
74. RANNEY, J.W. and CUSHMAN, J.H., *Energy from biomass*, The energy sourcebook, R. Howes and A. Fainberg (Eds.), American Institute of Physics, New York, 299-311 (1991).
75. KIRK-OTHMER, *Silver and silver alloys to sulfolanes and sulfones*, Encyclopedia of chemical technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger and G.T. Seaborg (Eds.), John Wiley and Sons Inc., New York, Third Edition, Vol. 21, 442-455 (1983).
- 76.. MATTHEW, R.J., *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 (1989).

77. CALVIN, M., *New sources for fuel materials*, Science, 219, 24-26 (1983).
78. BRIDGWATER, A.V. and BRIDGE, S.A., *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G.Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 11-92 (1991).
79. SCHIEFELBEIN, G.F., *Proceedings of the 1988 biomass thermochemical conversion contractors review meeting*, Thermochemical conversion program annual meeting: Proceedings, Golden, CO, USA, 1-4 (1988).
80. CHARTIER, PH. and BEENACKERS, A.A.C.M., *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 (1995).
81. HALL, D.O., BARNARD, G.W. and MASS, P.A., *Biomass for energy in developing countries*, Pergamon Press, Oxford (1982).
82. MENDIS, M.S., STASSEN, H.E.M. and STILES, H.N., *Prospects for commercialization of biomass gasification systems in developing countries: a case study in Indonesia*, 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, 504-511 (1990).
83. BLACKADDER, W.H. and RENSFELT, E., *Synthesis gas from wood and peat-The Mino process*, Thermochemical processing of biomass, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 137-149 (1984).
84. HOSS, J.J., and GROENEVELED, M.J., *Biomass gasification, Biomass-regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 237-255 (1987).
85. BRIDGWATER, A.V., *Review of thermochemical biomass conversion*, Crown Company, UK, 76 p (1991).
86. TILMANN, D.A., *Biomass combustion*, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 203-219 (1987).
87. BEENACKERS, A.A.C.M. and SWAAIJ, W.P.M.V., *Gasification of biomass*, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Gosse and G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 524-533 (1990).
88. REED, T.B., LEVIE, B. and DAS, A., *Biomass gasification for power, fuels and chemicals*, 5th Canadian bioenergy R&D seminar, S. Hasnain (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 48-54 (1984).
89. PEEL, R.B., *Fluidised bed combustion and gasification 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, 541-545 (1990).
90. KLASS, D.L., *The U.S. biofuels industry, Energy from biomass and wastes XIII*, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 1-46 (1990b).
91. GOUPILLON, J.F., *Charcoal gasifiers and small and medium-power clean gas engine applications in industrialized and developing countries*,

- Thermochemical processing of biomass, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 277-295 (1984).
92. CHORNET, E. and OVEREND, R.P., *Liquids fuels from lignocellulosics*, Biomass-regenerable energy, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 257-269 (1987).
 93. MEIER, D. and RUPP, M., *Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176 (1991).
 94. DIEBOLD, J. and STEVENS, D., *Progress in pyrolysis and gasification of biomass: an overview of research in the United States*, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 14-27 (1989).
 95. CAPART, R., ELAMIN, A., AMMAR, S. and GELUS, M., *A survey of biomass liquefaction processes*, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 158-168 (1989).
 96. ELLIOTT, D.C., BECKMAN, D., OSTMAN, A., SOLANTAUSTA, Y., GEVERT, S. and HORNELL, C., *A technical and economic analysis of direct biomass liquefaction*, Energy from biomass and wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 743-768 (1990).
 97. SHARMA, R.K. and BAKHSHI, N.N., *Upgrading of a biomass-derived oil*, 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, 700-704 (1990).
 98. SOLTES, E.J. and ELDER, T.J., *Pyrolysis, Organic chemicals from biomass*, I.S. Goldstein (Ed.), CRC Press, Inc., Florida, 63-101 (1981).
 99. TUCK, J.K. and DENEEN, D.R., *Evaluation of emerging North American pyrolysis technology for the conversion of biomass and solid waste to fuels*, Energy from biomass and wastes, D.L. Klass and G.H. Emert (Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 207-237 (1981).
 100. KNIGHT, J.A., *Pyrolysis of wood residues with a vertical bed reactor*, Progress in biomass conversion, K.V. Sarkanen and D.A. Tillman (Eds.), Academic Press Inc., New York, Vol. 1, 87-117 (1979).
 101. LEWIS, C.W., *Biological fuels*, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 59 p (1983).
 102. DESBENE, P.L., ESSAYEGH, M., DESMAZIERES, B. and BASSELIER, J.J., *Contribution to the analytical study of biomass pyrolysis oils*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176 (1991).
 103. BRIDGWATER, A.V. and COTTAM, L.M., *Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading*, Energy & Fuels, 6, 113-120 (1992a).
 104. BRIDGE, S.A. and BRIDGWATER, A.V., *The principles of flash pyrolysis for liquid fuels 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, 489-496 (1990).
105. BRIDGWATER, A.V. and BEENACKERS, A.A.C.M., *Research priorities in thermal conversion technology*, Energy from biomass, 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 247-259 (1985).
 106. O'NEIL, DJ. and KOVAC, R.J., *Advanced biomass pyrolysis technology in the U.S.*, 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, 77-89 (1989).
 107. DIEBOLD, J.P., EVANS, R. and SCAHILL, J., *Fast pyrolysis of rdf to produce fuel oils, char, and a metal-rich by-product*, Energy from biomass and wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 851-878 (1990).
 108. BRIDGE, S.A. and BRIDGWATER, A.V., *Flash pyrolysis of biomass for liquid fuels*, *Pyrolysis and gasification*, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 541-546 (1989).
 109. BRIDGWATER, A.V., *Biomass pyrolysis system design*, *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, 1591-1602 (1995).
 110. SCOTT, D.S. and PISKORZ, J., *The flash pyrolysis of aspen-poplar wood*, Can. J. Chem. Eng., 60, 666-674 (1982).
 111. LEMIEUX, R., ROY, C., CAUMIA, B.D. and BLANCHETTE, D., *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 (1987).
 112. BRIDGEWATER, A.V., Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis for Liquids, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (51), 3-22 (1998).
 113. DONALD, S.SCOOT, PIOTR, M., JAN, P., and DESMOND, R., *A Second Look at Fast Pyrolysis of Biomass*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (51), 23-37 (1998).
 114. BRIDGEWATER, T., *A guide to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals*, Aston University, U.K (1999).
 115. RADLEIN, D., PISKORZ, J. and SCOTT, D.S., *Control of selectivity in the fast pyrolysis of cellulose*, *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, 643-649 (1992).
 116. GRASSI, G., *Community r&d strategy in the field of biomass pyrolysis and gasification*, *Pyrolysis and gasification*, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 7-13 (1989).
 117. LUCCHESI, A. and MASCHIO, G., *Thermochemical conversion of biomass: a study on the pyrolysis of biomass*, *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, 216-220 (1989).
118. BRIDGWATER, A.V., *Biomass pyrolysis technologies*, 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, 489-496 (1990).
 119. WALTER, D.K., *The U.S. department of energy biofuels research program*, Energy from biomass and wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 47-62 (1990).
 120. O'NEIL, D.J. AND KOVAC, R.J. and GORTON, C.W., *Liquid biofuels production by an entrained flow pyrolysis process*, Energy from biomass and wastes XIII, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 829-850 (1990).
 121. ESNOUF, C., FRANCOIS, O. and CHURIN, E., *A review of pyrolysis product characteristics and upgrading technologies to liquid fuels*, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol. 2, 482-489 (1990).
 122. BRIDGWATER, A.V. and DOUBLE, J.M., *Pyrolysis liquids: problems and opportunities for utilisation*, 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, 167-174 (1989).
 123. BRIDGWATER, A.V. and COTTAM, L.M., *Cost and opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading*, 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, 679-692 (1992b)
 124. BRIDGWATER, A.V., *Economic and market opportunities for biomass derived fuels*, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 347-371 (1989).
 125. MOLLE, J.F., *Pyrolysis technology and products-introduction*, 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, 65-68 (1989).
 126. ESNOUF, C., *Charcoal-water slurries: state of the art and future prospects*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 119-154 (1991).
 127. ESNOUF, C., GAUDEMARD, S., ANTONINI, G., FRANCOIS, O. And MEZERETTE, C., *Preparation and use of charcoal: water slume*, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 425-429 (1989).

128. RUPP, M., *Utilisation of pyrolysis liquids in refineries*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 219-227 (1991).
129. GOMES, J.F.P., *Notice on an installation for recovery of fuel gas from the charcoal making process*, 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. 686-689 (1990).
130. RODRIGUEZ, R., MAGNE, P. and DEGLISE, X., *Sugarcane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 12,301-318 (1987).
131. SCOTT, D.S., PISKORZ, J. and RADLEIN, D., *Liquid product the continuous flash pyrolysis of biomass*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 581-588 (1985).
132. LUCCHESI, A., GIUSEPPE, M., CASIMO, R. and GIUSTO, S., *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 (1988).
133. LUCCHESI, A., GIUSEPPE, M., CASIMO, R. and GIUSTO, S., *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 (1988).
134. FONT, R., MARCILLA, A., DEVESA, J. and VERDU, E., *Residence time influence on almond shells pyrolysis at high temperatures*, 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, 695-699 (1990a).
135. PÜTÜN, E., BEŞLER, S., PÜTÜN, A.E. and EKİNCİ, E., *Hydrocarbon production in arid lands*, Chimica Acta Turcica, 17,307-316 (1989).
136. DEGLISE, X. and MAGNE, P., *Pyrolysis and industrial charcoal*, Biomass-regenerable energy, D.O. Kail and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 221-235 (1987).
137. EVANS, R.J., MILNE, T.A. and FILLEY, J., *Mass spectrometric studies of municipal solid waste pyrolysis*, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings. Golden, CO, USA, 209-220 (1988).
138. ELLIOTT, D.C., *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 (1987).
139. MANIATIS, K. and BUEKENS, A., *Fast pyrolysis of biomass*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 179-191 (1988).
140. EKİNCİ, E. ve OKUTAN, H., *Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu*, Kömür, O.Kural (Ed.), İstanbul, 632-652 (1991).
141. BRIDGWATER, A.V., *Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*, Catalysis Today, 29, 285-295 (1996).

142. PRASAD, Y.S., BAKHSHI, N.N., MATHEWS, J.F. and EAGER, R.L., *Catalytic conversion of Canola oil to fuels and chemical feedstocks*, (Part I), Effect of process conditions on the performance of HZSM-5 catalyst. Can. J. Chem. Eng., 64, 278-284 (1986).
143. CHUNG, C.H. and HIXON, N.A., *C₁ to C₄ Oxygenated compounds by promoted pyrolysis of cellulose*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 109-114 (1981).
144. MADORSKY, S.L., *Thermal degradation of organic polymer*, Interscience. New York, 10-238 (1964).
145. YORGUN, S., *Ayçiçeği yağ endüstrisi yan ürününden piroliz yöntemi ile sentetik sıvı yakıt üretiminin incelenmesi*, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul, Türkiye (1993).
146. SUNOL, Z.S.G. and SUNOL, A.K., *Pyrolysis of coal*, Coal, resources, properties, utilization, O.Kural (Ed.), İstanbul, 337-351 (1994).
147. BEAUMONT, O. and SCHWOB, Y., *Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 637-641 (1984).
148. ÇİTİROĞLU, M., MADRALI, S., PÜTÜN, A.E. ve EKİNCİ E., *Çeşitli Türk bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (3), Ankara, 387-402 (1990).
149. GERÇEL, F., ÇİTİROĞLU, M., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E. and EKİNCİ, E., *Beneficial effects of hydrogen pressure in the pyrolysis of biomass: A study of Euphorbia rigida*, Fuel Processing Tech., 36, 299-305 (1993).
150. RENAUD, M., GRANDMAISON, J.L., ROY, C.H. and KALIAGUINE, S., *Conversion of vacuum pyrolytic oils from populus deltoides over HZSM-5*, Production, analysis and upgrading of oil from biomass, K.S. Vonnres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem.. Washington, D.C., 32, 276-286 (1987).
151. DIEBOLD, J.P. and SCAHILL, J.W., *Zeolite catalysts for producing hydrocarbon fuels from biomass*, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings, Golden, CO, USA, 21-32 (1988).
152. CHURIN, E., MAGGI, R. and DELMON, B., *Characterization and composition of bio-oils obtained by pyrolysis*, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London. Vol. 2, 621-626 (1990).
153. CHURIN, E., MAGGI, R., GRANGE, P. and DELMON, B., *Characterization and upgrading of pyrolytic oils*, 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, 159-166 (1989).
154. STOIKOS, T., *Upgrading of biomass pyrolysis liquids to high-value chemicals and fuel additives*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 227-241 (1991).

155. ELLIOTT, D.C. and BAKER, E.G., *Catalytic hydrotreating processes for upgrading biocrude oils*, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings, Golden, CO, USA, 45-56 (1988).
156. SOLTES, J., *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 (1987).
157. LAURENT, E., GRANGE, P. and DELMON, B., *Evaluation of the upgrading of pyrolytic oils by hydrotreatment*, 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, 672-678 (1992).
158. BOATENG, A.A., WALAWENDER, W.P. and FAN, L.T., *Devolatilization studies of rice hulls in a tga and a fluidized-bed reactor*, 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, 536-540 (1990).
159. HORNE, P.A. and WILLIAMS, P.T., *Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass*, Fuel, 75, 1051-1059 (1996).
160. WILLIAMS, P.T. and BESLER, S., *The influence of temperature and heating rate on the pyrolysis of biomass*, Renewable Energy, 7, 233-250 (1996).
161. ZANZI, R., SJOSTROM, K. and BJOMBOM, E., *Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor*, Fuel, 75, 545-550 (1996).
162. AGBLEVOR, F.A. and BEŞLER, S., *Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1. Effect on the quality of fast pyrolysis oils*, Energy & Fuels, 10, 293-298 (1996).
163. EGE, Ö., *Sentetik sıvı yakıt üretimi için Euphorbia rigida pirolizi ve ürünlerin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1996).
164. PÜTÜN, A.E., KOÇKAR, Ö.M., YORGUN, S., GERÇEL, H.F., Andresen, J., Snape, C.E. and Pütün E., *Fixed-bed pyrolysis and hydropyrolysis of sunflower bagasse: Product yields and compositions*, Fuel Processing Technology, 46, 49-62 (1996a).
165. RAVEENDRAN, K., GANESH, A. and KHILAR, K.C., *Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics*, Fuel, 74, 1812-1822 (1995).
166. AGBLEVOR, F.A., BESLER, S. and WISELOGEL, A.E., *Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks*, Energy & Fuels, 9, 635-640 (1995).
167. WANG, C., MACHIDA, H., NAKAGAWA, N., TAKARADA, T. and KATO, K., *Catalytic pyrolysis of plant-biomass in a powder-particle fluidized-bed*, Kagaku Kogaku Ronbunshu 21, 531-539 (1995).
168. CZERNIK, S., SCAHILL, J. and DIEBOLD, J., *The production of liquid fuel by fast pyrolysis of biomass*, J. Solar Energy Eng., Transactions of the ASME, 117, 2-6 (1995).

169. HORNE, P.A. and WILLIAMS, P.T., *Reaction of oxygenated biomass pyrolysis model compounds over a ZSM-5 catalyst*, *Renewable Energy*, 7, 131-144 (1996b).
170. WILLIAMS, P.T. and HORNE, P.A., *The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils*, *Fuel*, 74, 1839-1851 (1995).
171. WILLIAMS, E.A., BEŞLER, S. and WILLIAMS, P.T., *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. Grass: (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1726-1733 (1995).
172. PÜTÜN, E., KOÇKAR, M., GERÇEL, F., Brown, S., Andresen, J., Mc Rae, C. and Snape, C.E., *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 (1994a).
173. PÜTÜN, E., KOÇKAR, Ö.M., GERÇEL, F., EKINCI, E., ANDRESEN, J., MAROTO-VALER, M.M. and SNAPE, C.E., *Effects of mass transfer and hydrogen pressure on the fixed-bed pyrolysis of sunflower bagasse*, *ACS Fuel Chemistry*, Preprints August, Washington meeting (1994b).
174. YORGUN, S., KOÇKAR, Ö.M., GERÇEL, H.F., PÜTÜN, E. ve TÜLBENTÇİ, H.S., *Statik retord da ayçiçek pres küspesinin pirolizi*, *Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri* (1), İzmir, 475-485 (1994).
175. ZABANIOTOU, A.A., GOGOTISIS, D. and KARABELAS, A.J., *Product composition and kinetics of flash pyrolysis of Erica-Arborea (biomass)*, *J. Anal. App. Pyrolysis*, 29, 73-87 (1994).
176. MAGGI, R. and DELMON, B., *Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass*, *Fuel*, 73, 671-677 (1994).
177. WILLIAMS, P.T. and HORNE, P.A., *Characterization of oils from the fluidized-bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading*, *Biomass and Bioenergy*, 7, 223-236 (1994).
178. PÜTÜN, A.E., GERÇEL, H.F., KOÇKAR, Ö.M., EGE, Ö., SNAPE, C.E. and PÜTÜN, E., *Oil production from an arid-land plant: Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of Euphorbia rigida*, *Fuel*, 75, 1307-1312 (1996b).
179. EGE, Ö., KOÇKAR, Ö.M., GERÇEL, H.F., YORGUN, S. ve PÜTÜN, E., *Sentetik sıvı yakıt üretimi için bir seçenek: Euphorbia rigida'nın pirolizi*, *I. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara*, 2. Cilt. 242-250 (1994).
180. SHARMA, R.K. and BAKHSHI, N.N., *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 (1993).
181. BILBAO, R., SALVADOR, M.L., ARAUZO, J. and MURILLO, M.B., *Modelling of the product distribution in the pyrolysis of lignocellulosic wastes*, *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, 747-751 (1992).
182. CORELLA, J., HERGUIDO, J. and GONZALEZ-SAlZ, J., *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 (1989).
 183. CORELLA, J., AZNAR, M.P., MARTINEZ, M.P. and IGLESIAS, J.I., *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 (1990b).
 184. AZNAR, M.P., CORELLA, J., DELGADO, J. and LAHOZ, J., *Steam gasification of biomass in fluidized bed with a secondary catalytic bed: IV.-use of methane steam reforming 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, 798-803 (1990).
 185. AZNAR, P., DELGADO, J., CORELLA, J., LAHOZ, J. and ARAGUES, J.L., *Fuel and useful gas by steam gasification of biomass in fluidized bed with downstream methane and tar steam reforming: new results*, 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, 707-713 (1992).
 186. WILLIAMS, P.T. and BEŞLER, S., *The pyrolysis of rice husks: the influence of temperature and heating rate on product composition*, 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, 752-756 (1992).
 187. MANIATIS, K., BAEYENS, J., PEETERS, H. and ROGGEMAN, G., *Flash pyrolysis of biomass in an entrained bed reactor*, 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, 636-642 (1992).
 188. MASCHIO, G., KOUFOPANOS, C. and LUCCHESI, A., *Pyrolysis a promising route for biomass utilization*, Bioresource Technology, 42, 219-231 (1992).
 189. SCOTT, D.S., PISKORZ, J. and RADLEIN, D.A.G., *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 (1992).
 190. WILLIAMS, P.T., SHAMSUDDIN, A.H. and TAYLOR, D.T., *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 (1992).
 191. MEIER, D., ANTE, R. and FAIX, O., *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 (1992).
192. FRAGA, A.R., GAINES, A.F. and KANDIYOTI, R., *Characterization of biomass pyrolysis tars produced in the relative absence of extraparticle secondary reactions*, Fuel, 70, 803-809 (1991).
 193. ACHLADAS, G.E., *Analysis of biomass pyrolysis liquids-separation and characterization of phenols*, J. Chromatogr., 1991, 542, 263-275 (1991).
 194. MANIATIS, K., *Rash pyrolysis of wood and air dried sewage sludge for liquid fuel 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, 610-615 (1990).
 195. GARCIA, P., BILBAO, R., RODRIGO, R. and LOGRONO, A.C., *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 (1990).
 196. WILLIAMS, P.T. and TAYLOR, D.T., *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 (1989).
 197. WILLIAMS, P.T. and TAYLOR, D.T., *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 (1990).
 198. PARODI, E. and ZANELLA, E., *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 (1990).
 199. BONFITTO, E. and IACOBONI, S., *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. Gosse and G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol. 2, 789-792 (1990).
 200. RICHARD, J.R. and AHO, M.J., *The effects of pressure on the pyrolysis of solid fuels-a comparison of three fuel peat types*, 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, 632-636 (1990).
 201. MAGNE, P., DONNAT, A. and DEGLISE, X., *Kinetics of wood tar pyrolysis*, Energy from biomass, 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 822-826 (1985).
 202. MAGNE, P., DONNAT, A. and DEGLISE, X., *Dolomite as a catalyst of tar cracking: comparison with industrial catalyst*, 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, 585-589 (1990).

203. FIGUEIREDO, J.L., VALENZUELA, C., BARNALTE, A. and ENCINAR, J.M., *Pyrolysis of holm-oak and olive wood*, 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, 585-589 (1990).
204. BAO, M., LOPEZ, M.J. and MACHO, A., *Fast pyrolysis of different plants and woods*, 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, 489-496 (1990).
205. NARAYAN, R., *Biomass (renewable) resources for production of materials, chemicals, and fuels: a paradigm shift. 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., 1-12 (1992).
206. SCOTT, D.S., RADLEIN, D.A.G., PISKORZ, J. and MASON, S.L., *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 (1990).
207. ESNOUF, C. and SANT, V.L., *New process of suspension pyrolysis*, 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, 627-631 (1990).
208. MAUND, J.K. and EARP, D.M., *Thermal conversion of biomass in molten salt media*, 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, 663-667 (1990).
209. ROY, C., CAUMIA, B.D. and PLANTE, P., *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 (1990).
210. ROY, C., LEMIEUX, R., KALIAGUINE, S., PAKDEL, H., CAUMIA, B.D. and BLANCHETTE, D., *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 (1989).
211. FONT, R., MARCILLA, A., VERDU, E. and DEvesa, J., *Chemicals from almond shells by pyrolysis in fluidized bed*, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 230-237 (1989).
212. BILITEWSKI, B., HARDTLE, G. and MAREK, K., *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 (1989).
213. ROY, C. and UNSWORTH, J., *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 (1989).

214. BELLMANN, U., KUMMER, A.B., YING, Y. and KAMINSKY, W., *Fluidized bed pyrolysis of sewage sludge*, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 190-194 (1989).
215. SCOTT, D.S., PISKORZ, J., RADLEIN, D. and CZERNIK, S., *Sugars from cellulose by the Waterloo fast 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, 201-208 (1989a).
216. MANIATIS, K., BRIDGWATER, A.V. and BUEKENS, A., *Fluidized bed gasification of wood: performance of a demonstration plant*, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 274-281 (1989).
217. OLSEN, G., PEDERSEN, P.H., HENRIKSEN, U. and KOFOED, E., *Gasification and pyrolysis of straw-research in Denmark*, Pyrolysis and gasification, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 290-295 (1989).
218. ESSIG, M., IOVARY, T., BICHORDS, G.N. and SCHENCLE, E., *Influences of neutral salts on thermochemical conversion of cellulose and of sucrose*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 143 p (1988).
219. MUDGE, L.K., GERBER, M.A. and WILCOX, W.A., *Improved gasification by catalytic destruction of tars in biomass-derived gases*, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings. Golden, CO, USA, 87-101 (1988).
220. FELDMANN, H.F., *Conversion of RDF to medium BTU gas*, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings. Golden, CO, USA, 101-110 (1988).
221. WAN, E.I. and FRASER, M.D., *Economic assessment of producing liquid transportation fuels from biomass*, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings. Golden, CO, USA, 21-32 (1988).
222. LEVIE, B., DIEBOLD, J.P. and WEST, R., *Pyrolysis and combustion of refuse derived fuel*, Thermochemical conversion program annual meeting: proceedings. Golden, CO, USA, 21-32 (1988).
223. VASALOS, J.A., SAMOLADA, M.C. and ACHLADAS, G.E., *Biomass pyrolysis for maximizing phenolic liquids*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 251-263 (1988).
224. SCOTT, D.S. and PISKORZ, J., *The Waterloo fast pyrolysis process for the production of liquids from biomass*, 5th Canadian bioenergy R&D seminar, Hasnain, S. (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 407-412 (1984).
225. GRAHAM, R.G., BERGOUIGNOU, M.A. and MOK, L.K., *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 (1984).
226. GRAHAM, R.G., FREEL, B.A., BERGOUGNOU, M.A., OVEREND, R.P. and MOK, L.K., *Fast pyrolysis of cellulose. Energy from biomass*, 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 860-864 (1985).
 227. JASTER, K.W., *Modern equipment for the generation of producer gas out of block wood and granular wood waste*, Energy from biomass, 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 879-883 (1985).
 228. TEGGERS, H., SCHARF, H.J. and SCHRADER, L., *Gasification of biomasses by htw-gasification process*, Energy from biomass, 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 884-888 (1985).
 229. MANURUNG, R. and BEENACKERS, A.A.C.M., *Gasification of rice husk in a small downdraft moving bed*, Energy from biomass, 3rd E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 900-904 (1985).
 230. KALLURY, R.K.M.R., TIDWELL, T.T., BOOCOCK, D.G.B., AGBLEVOR, F., HOLYSH, M. and SATHI, N., *Studies oils derived from the rapid hydropyrolysis of aspen wood and cellulose*, 5th Canadian bioenergy R and D seminar, S. Hasnain (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 402-406 (1984).
 231. HAAG, W.D., RODEWALD, P.G. and WEISZ, P.B., *Catalytic production of aromatics and olefins from plant materials*, Symp. on Alternative Feedstocks for Petrochemicals, ACS-Div. Petroleum Chem., S. Francisco, 650-656 (1980).
 232. ELÇİ, Ş., *Tarla Bitkileri*, Ankara Üniversitesi Yayını, 89-93 (1994).
 233. *Tarım İstatistikleri Özeti*, Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınevi, Ankara, 23-25 (1997).
 234. ASTM, *Standard test method for moisture content of wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D 2016-74 (1983).
 235. ASTM, *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 (1983).
 236. ASTM, *Standard test method for ash in wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D-1102-84 (1983).
 237. TS., *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, TS 324, I.Baskı (1981).
 238. ASTM, *Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography*, D-2887-84, Section 5, Vol. 05, 20, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D 1661-D 2896 (1985).

239. ASTM, *Standard test method for boiling range distillation of crude petroleum*, (Reapproved 1978), D-285-62, Section 5, Vol. 05, 01, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D 56 - D 1660 (1985).