

**ISPARTA GÜLÜ (*ROSA DAMASCENA MİLL.*)
BUDAMA ATIKLARININ PİROLİZİ**

Makbule Ülkü Parlak

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Şubat 2014

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Makbule Ülkü Parlak'ın "**Isparta Gülü (*Rosa Damascena Mill.*) Budama Atıklarının Pirolizi**" başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 06.02.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL
Üye :	Yard. Doç. Dr. Levent Akyalçın
Üye :	Prof. Dr. Yusuf YAVUZ

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi ISPARTA GÜLÜ (*ROSA DAMASCANA MILL.*) BUDAMA ATIKLARININ PİROLİZİ

Makbule Ülkü PARLAK
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL
2014, 102 Sayfa

Bu çalışmada, piroliz süreciyle sıvı ürün eldesi için Göller Yöresinde yetişen Isparta Gülü'nün (*Rosa Damascana Mill.*) budama atıkları kullanılmıştır. Sıvı ürün miktarının en büyüklenmesi hedeflenmiştir. Sıvı ürün miktarı daha çok piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızına bağlıdır. Sıvı ürün verimini etkileyen faktör ve bunların seviyelerini araştırmak için Taguchi metodu deney tasarımı olarak seçilmiştir. Seçilen faktörler piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızıdır. Piroliz sıcaklığı için 350, 400, 450, 500, 550 ve 700°C, ısıtma hızı için 50, 100, 300°C/dk ve sürükleyici gaz akış hızı için 50, 100, 200 cm³/dk faktör seviyeleri olarak belirlenmiştir. Bu faktör ve seviyeler deney tasarımına uygun olan L₁₈(6¹x3²) ortogonal dizinine yerleştirilmiştir. Sıvı ürün miktarının en büyüklenmesi için performans karakteristiği olarak en –büyük- en –iyi- seçilmiştir. Deneylelerden elde edilen sonuçlar hem varyans analizi (ANOVA) hem de işaret gürültü oranı analiziyle değerlendirilmiştir. Sıvı ürün miktar veriminin en büyüklenmesini en çok etkileyen parametrenin piroliz sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır. Parametrelerin etkinliği en büyükten en küçüğe piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve ısıtma hızıdır. Sıvı ürün veriminin en büyüklendiği parametre seviyeleri 500°C piroliz sıcaklığı, 100 °C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızıdır. Parametre seviyelerinde tahmini sıvı ürün miktarı 1.37 g iken aynı şartlar altında gerçekleştirilen doğrulama deneyinden elde edilen sıvı ürün miktarı ise 1.38 g olarak belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sıvı ürünün FTIR ve ¹H-NMR spektrumları alınmış ve elementel analizleri yapılmıştır. Ayrıca sıvı ürün sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılmış, fraksiyonların FTIR spektrumları alınmış ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Isparta gülü (Isparta gülü) budama artığı, Piroliz, Enerji, Biyokütle, Taguchi yöntemi



ABSTRACT
Master of Science Thesis

**PYROLYSIS OF ROSE OF ISPARTA (*ROSA DAMASCENA MILL.*'S)
PRUNING WASTE**

Makbule Ülkü PARLAK

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL
2014, 102 pages

In this study, pruning waste of rose of Isparta (*Rosa Damascana Mill.*) which groves in Göller Region was used as a raw material in the pyrolysis process to produce the liquid product. It was aimed to maximize the amount of the liquid product. The amount of liquid product strongly depends on pyrolysis temperature, heating rate and the flow rate of a sweep gas. Taguchi's method was selected as a design of experiment to investigate the factors and their levels affecting the yield of liquid product. The pyrolysis temperature, heating rate and the flow rate were selected as the factors. The levels of the factors are 350, 400, 450, 500, 550 and 700°C for pyrolysis temperature, 50, 100, 300°C/min for heating rate and 50, 100, 200 cm³/min for the flow rate of the sweep gas. These factors and their levels are placed in a L₁₈ (6¹x3²) orthogonal array which correspond the design of experiment. The -large- the -better- performance characteristic was selected to maximize the amount of liquid product. The results gained from the experiments were evaluated by both analysis of variance (ANOVA) and signal -to- noise ratio analysis. It is concluded that the pyrolysis temperature is the most effective parameter is to maximize the yield of liquid product. The effectiveness of the parameter from the greater to lesser is pyrolysis temperature, the rate sweep gas and the heating rate. The level of the parameters which maximize the yield of the liquid product are 500°C for the pyrolysis temperature, 100 °C/min for heating rate and 100 cm³/min for the flow rate of the sweep gas. The predicted yield of the liquid product for the level of parameters is 1,37 g and the yield of the liquid product obtained from the verification experiment was 1,38 g for the same conditions. Furthermore FTIR and ¹H-NMR spectra were taken and elemental analysis was performed on the liquid product obtained from study and the liquid product fractionated by column chromatography and also the fractions' FTIR spectra and elemental analyses were conducted.

Keywords: Rose of Isparta (*Rosa Damascena Mill's*) pruning waste, Pyrolysis, Energy, Biomass, Taguchi method



TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve çalışmamın önemini bana aşıl原因an, disiplinli ve düzenli çalışmamın önemini anlamamı sağlayan danışmanım Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL'e,

Değerli yorumları ve Taguchi metodundaki çalışmaların gerçekleşmesini sağlayan Yard. Doç. Dr. Levent Akyalçın'a,

FTIR spektrumlarının alınmasında Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Adnan ÖZCAN ve Araş. Gör. Dr. Özer GÖK'e,

Elementel analizlerin yapılmasındaki katkılarından dolayı Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Müfide BANAR'a,

Termogravimetrik analizin yapılması için yardımını esirgemeyen Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Alpagut KARA'ya,

¹H-NMR spektrum analizinin yapılmasından dolayı BİBAM'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımdaki ve hayatımdaki en büyük moral kaynağım yakın arkadaşlarım Aygöl Kıvılcım'a, İlknur Yılmaz Dal'a, Öznur Karakaya'ya, Uğur Can Özöğüt'e ve Ümit Turan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteği esirgemeyen anneme, babama ve kuzenim Zeynep Yoldaş'a sonsuz teşekkür ederim. Sizin desteğiniz, sabrınız ve inancınız olmasaydı bugün bu aşamada olmam mümkün olamazdı.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	3
2.1. Birincil Enerji Kaynakları.....	3
2.2. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları	5
2.2.1. Güneş enerjisi	6
2.2.2. Rüzgar enerjisi.....	7
2.2.3. Jeotermal enerji	7
2.2.4. Hidrolik enerji	8
2.2.5. Dalga ve gel-git enerjisi.....	9
2.2.6. Biyokütle enerjisi.....	10
3. BİYOKÜTLE	12
3.1. Biyokütle Kaynakları.....	16
3.1.1. Bitkisel kaynaklar	17
3.1.2. Hayvansal atıklar	18
3.1.3. Şehir ve endüstri atıkları.....	18
4. DÖNÜŞÜM YÖNTEMLERİ	20

4.1. Yanma	20
4.2. Gazlaştırma	21
4.3. Sıvılaştırma	22
4.4. Piroliz.....	24

5. PİROLİZ 25

5.1. Piroliz Yöntemleri.....	25
5.1.1. Geleneksel piroliz.....	25
5.1.2. Hızlı piroliz.....	27
5.1.3. Flash piroliz	28
5.1.4. Vakum piroliz.....	28
5.1.5. Karbonizasyon.....	28
5.2. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....	29
5.2.1. Birincil ürünler	29
5.2.2. İkincil ürünler	33
5.2.3. Pirolizi etkileyen faktörler.....	34

6. BİYOKÜTLE PİROLİZİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR 39

7. ISPARTA GÜLÜ VE ÖZELLİKLERİ 44

8. TAGUCHİ YÖNTEMİ 47

8.1. Taguchi Yönteminin Dayandırıldığı Kuramsal Esaslar	48
8.1.1. Taguchi kayıp fonksiyonu	48



8.1.2. Performans değişkenliği	50
8.1.3. Değişkenlik ve varyans analizi	51
8.1.4. F testi	53
8.1.5. Tam faktöriyel diziler	54
8.1.6. Kısmi faktöriyel diziler.....	54
8.1.7. Ortogonal diziler.....	55
8.1.8. İşaret/gürültü oranı	56
8.2. Taguchi Yönteminin Uygulama Kademeleri	57
8.2.1. Problemin tanımı	57
8.2.2. Beyin fırtınası (faktör ve seviyelerin belirlenmesi).....	57
8.2.3. Uygun ortogonal dizilerin seçilerek atamaların yapılması.....	59
8.2.4. Taguchi kayıp fonksiyonu ve performans istatistiklerinin belirlenmesi	59
8.2.5. Deneylerin yapılması.....	60
8.2.6. Doğrulama deneyinin yapılması.....	60
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	62
9.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri	62
9.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	62
9.1.2. Nem tayini	63
9.1.3. Kül miktarı tayini	63

9.1.4. Uçucu madde miktarı tayini	64
9.1.5. Hammaddenin elementel analizi	64
9.1.6. Hammaddenin termogravimetrik analizi	64
9.1.7. Hammaddenin FTIR spektrumu	65
9.2. Hammaddenin Pirolizi	65
9.3. Piroliz Sıvı ve Katı Ürününün Karakterizasyonu	66
9.3.1. Piroliz sıvı ve katı ürününün elementel analizi	66
9.3.2. Piroliz sıvı ve katı ürünün FTIR spektrumları.....	67
9.3.3. Piroliz sıvı ürününün ¹ H-NMR spektrumları	67
9.3.4. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması..	67
10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	69
10.1. Hammaddenin Özellikleri.....	69
10.2. Hammaddenin Termogravimetrik Analizi.....	70
10.3. Hammaddenin FTIR Analizi	71
10.4. Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar	72
10.5. Piroliz Sıvı ve Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	78
10.5.1. Piroliz sıvı ve katı ürünlerinin elementel analiz sonuçları	78
10.5.2. Sıvı ve katı ürünün FTIR spektrumları.....	79
10.5.3. Sıvı ürünün ¹ H-NMR sonuçları	81
10.5.4. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması...82	

11. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	87
KAYNAKÇA	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Doğal biyokütle çevrimi.....	13
3.2. Biyokütlenin temel bileşenleri	13
4.1. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar	23
5.1. Piroliz süreçlerinde elde edilen birincil ve ikincil ürünler	30
5.2. Piroliz sıvı ürünü kullanım alanları.....	31
5.3. Sıvı ürün iyileştirme prosesleri	33
7.1. Yağ gülü bireyinin yaz ve kış görünümü	45
7.2. Gençleştirme budaması yapılacak bitki	46
8.1. Taguchi'nin kayıp fonksiyonu	49
8.2. En küçük en iyi kayıp fonksiyonun grafiksel gösterimi.....	50
8.3. En büyük en iyi fonksiyonunun grafiksel gösterimi	51
8.4. Taguchi metodu uygulama kademeleri	58
9.1. Piroliz deney düzeneği	66
10.1. Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıkları TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	71
10.2. Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıkları FTIR spektrumu.....	72
10.3. En yüksek sıvı ürün elde etmek için parametrelerin S/N oranı.....	76
10.4. Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu.....	80

- 10.5.** Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizinden elde edilen katı ürünün FTIR spektrumu.....80
- 10.6.** Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumu 81
- 10.7.** Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünü sütun kromatografisi n-Pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumu... 84
- 10.8.** Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünü sütun kromatografisi Toluene alt fraksiyonunun FTIR spektrumu..... 84
- 10.9.** Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünü sütun kromatografisi Metanol alt fraksiyonunun FTIR spektrumu..... 85
- 10.10.** Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı..... 86

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Türkiye'nin enerji kaynaklarındaki durumu	5
3.1. Yaşam ortamına göre biyokütle türleri	17
4.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünler ve kullanım alanları.....	21
5.1. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri	26
5.2. Piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri.....	26
5.3. Katı ürünün kullanım alanları	32
5.4. İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri	34
8.1. $L_4(2^3)$ ve $L_9(3^4)$ ortogonal dizinleri.....	56
10.1. Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıkları kısa analiz sonuçları	69
10.2. Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıkları elementel analiz sonuçları	70
10.3. Piroliz işleminde kullanılan faktör ve seviyeler.....	73
10.7. Ortogonal dizindeki sıraya göre yapılan deney koşullarında elde edilen sıvı ürün miktarları	75
10.8. Sıvı ürün miktarı için yapılan varyans analizi çizelgesi.....	75
10.9. A_4 , B_2 ve C_2 koşullarında gerçekleştirilen deneyin sonuçları.....	77
10.10. Tahmini ve gerçekleşen deney sonuçları	78
10.11. Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve katı ürünün elementel analiz ve ısı değer sonuçları.....	78



10.12. Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	81
10.13. Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri	82
10.14. Sıvı ürün alt fraksiyonlarının (n-Pentan, Toluen ve Metanol) elementel analizi	83

1. GİRİŞ

Yaşamın temel giderlerinden olan ve ülkelerin sosyo-ekonomik kalkınma hızlarında büyük ölçüde rol oynayan enerji, dünya nüfusunun sürekli artması ve gelişen teknolojiyle birlikte talebi her yıl %1,6 oranında artan bir gereksinim haline gelmiştir. Enerji gereksiniminin her geçen gün artmasına karşın enerji kaynaklarının rezervleri ise hızla tükenmektedir.

Dünyadaki enerji ihtiyacının %90'ı petrol, kömür, linyit gibi fosil yakıtlardan karşılanmakta; bunun sonucu olarak fosil yakıtlara duyulan ihtiyaç artmakta ama mevcut rezervler ihtiyacı karşılayamamaktadır. Mevcut kullanım miktarının sabit kalması durumunda bile özellikle petrol rezervlerinin kısa süre içinde tükeneceği tahmin edilmektedir [1, 2].

Petrolün tükeneceği gerçeği her ne kadar dikkatleri kömüre yönlendirse de özellikle fosil kaynaklı yakıtların kullanımı ile atmosfere büyük ölçüde CO₂ salınmakta ve çevresel etkilere yol açmaktadır. Gelişmiş ülkelerde fosil kaynaklı yakıtların kullanımı geçtiğimiz yıllarda giderek azaltılmasına rağmen atmosferdeki CO₂ miktarı yine de yükselmiştir [3].

Dünyadaki toplam kömür rezervinin 909 milyar ton, doğal gaz rezervinin yaklaşık olarak 180 trilyon metreküp, petrol rezervinin ise 161,8 milyar ton olduğu öngörülmektedir. Günümüz kullanım şartları ile yeni rezervlerin bulunmaması halinde kömür rezervlerinin 164 yıl, doğal gaz rezervlerinin 67 yıl, petrol rezervlerinin de 40 yıl boyunca ihtiyacı karşılayacağı tahmin edilmektedir [1, 2].

Bu rakamlardan da anlaşıldığı gibi kalkınmanın temel unsuru olan enerji sağlanmasında ana kaynak olan fosil yakıtların gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelere de hızla tüketilmesi, enerji ithal eden ülkeleri kömür, petrol, doğal gazdan elde edilen hammadde ve enerjiyi başka doğal kaynaklardan üretmeyi sağlayacak yeni teknolojileri geliştirme çabasına yöneltmiştir [4].

Ülkemiz enerji tüketiminin önemli bir bölümünü dışalım ile karşılayan bir ülkedir. Kendi enerji kaynaklarını en verimli biçimde kullanmak zorunda olan Türkiye'nin artan enerji dışalımının azaltılması ve çevre sorunlarının çözülmesi açısından yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına yönelmesi gerekmektedir. Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli açısından

çeşitlilik göstermektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin geniş potansiyeli ve çok sayıda değerlendirme seçeneği bulunmaktadır. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler “Biyokütle Enerji Kaynağı”; bu kaynaklardan üretilen enerji ise “Biyokütle Enerjisi” olarak tanımlanmaktadır. Bitkisel biyokütle; yeşil bitkilerin, güneş enerjisini fotosentez ile doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır [5].

Biyokütlenin cinsine ve yapısına bağlı olmaksızın gerçekleştirilen ısı dönüşüm yöntemleri ile hammadde oksijensiz ortamda ısıtılarak, gaz, katı ve sıvı ürünlere ayrılmaktadır. Bu termal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz ile yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmektedir. Elde edilen bu sıvı ürün iyileştirme işlemleri sonunda ısı değeri yüksek, kolaylıkla depolanıp, taşınabilen ve ölçülebilir özellikleri olan petrol türevleri sıvı yakıtlar ve petrokimya endüstrisi girdileri haline getirilerek kullanılabilir [6].

Bu çalışmada ülkemizde Göller Yöresinde üretimi yapılan Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıkları biyokütle enerji kaynağı olarak seçilmiştir. Çalışmada Isparta gülü budama atıklarının pirolizi üzerine, piroliz sıcaklığının, sürükleyici gaz akış hızının ve ısıtma hızının piroliz sıvı ürün (katran) miktarına etkileri Taguchi yönteminden faydalanılarak incelenmiştir.

2. ENERJİ

Enerji, insanların yaşamlarını sağlıklı, güvenli ve rahat bir şekilde sürdürebilmeleri için gerekli temel ihtiyaçların en başında gelir ve insan yaşamının vazgeçilmez bir kaynağı olarak, geçmişte olduğu gibi günümüzde de hala önemini korumaktadır. Ülkelerin gelişmişlik düzeylerini gösteren en önemli temel unsurlardan birisi olan enerji, gelişen ve nüfusu hızla artan dünyada bir sorun olarak sürekli gündemde bulunmaktadır. Birincil enerji kaynaklarından olan petrol, doğal gaz ve taşkömürü gibi kaynakların zamanla tükenecek olmasından dolayı dünyada enerji gereksinimi sürekli artmaktadır [3, 7].

Bu bölümde birincil enerji kaynakları ile yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları incelenecektir.

2.1. Birincil Enerji Kaynakları

Enerjinin herhangi bir değişim ya da dönüşüm uygulanmamış biçimine "birincil (primer)" enerji denir. Dünyada halen kullanılan başlıca enerji kaynakları; birincil kaynaklar olarak adlandırılan petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlardır [3]. Dünya enerji gereksiniminin yaklaşık %90'ı fosil yakıtlardan karşılandığı için, birincil enerji kaynakları enerji gereksiniminde belirleyici konumunu korumaktadır. Dünya fosil rezervlerinin %70'i kömür, %14'ü petrol ve geriye kalan %16'ı ise doğal gazdan oluşmaktadır. Fosil enerji kaynakları elektrik üretiminin %63'ünü karşılamaktadır [8]. 21. Yüzyıl'a girerken dünya, yılda 8,8 milyar ton petrol eşdeğeri enerji tüketmiştir. Bu tüketimin yaklaşık %40'ı petrolden, %25'i kömürden, %24,7'si doğal gazdan, %7,6'sı nükleerden ve %2,6'sı da hidroelektrikten elde edilmiştir. Bu oranlardan petrolün dünya ekonomisi için vazgeçilmez bir kaynak olmasının yanı sıra ekonomi ve refaha olan etkisi de görülmektedir [9].

Yapılan araştırmalara göre, dünya fosil enerji kaynaklarından petrolün 2050 yılında tükeneceği tahminleri yürütülmektedir. Petrol 3000'den fazla olan kullanım alanıyla günlük yaşamımızda çok fazla yer edinmiştir. Petrol ürünlerinin büyük bir kısmı güç santrallerinde, endüstride, ulaşımda ve ısınmada sıvı yakıt olarak tüketilmektedir [3].

Dünya petrol rezervlerinin yaklaşık %65'i Ortadoğu bölgesindedir. Bu bölgedeki en büyük rezerv sahibi ülke Suudi Arabistan'dır. Suudi Arabistan'ın Dünya Petrol rezervi içindeki payı %25,7'dir. Bu ülkeyi, Irak %9,8, Birleşik Arap Emirlikleri %9,6, Kuveyt %9,5 ve İran %8,7 olarak izlemektedir [6].

Dünya fosil kaynakları içinde en büyük paya sahip olan kömür dünya enerji tüketiminde %25'lik bir paya sahip iken gerek dünya gerekse Avrupa'da elektrik üretimindeki katkısı yaklaşık %40 dolayındadır [10]. Dünyadaki kömür rezervlerinin %30'u Asya ve Avustralya kıtasında yer almaktadır [6].

Fosil yakıtlar yakıldığında karbondioksit (CO₂), karbonmonoksit (CO), metan (CH₄), kükürtdioksit (SO₂), azotoksitler (NO_x), kurum, is, katran ve kül açığa çıkmaktadır. Fosil yakıtların çevreyi ve atmosferi kirletmesinden dolayı daha temiz bir enerji kaynağı olarak görülen doğal gaza yönelim artmıştır. Dünyadaki doğal gaz rezervlerinin yaklaşık %73,6'sı Rusya Federasyonu, Eski Sovyet Cumhuriyetleri ve Ortadoğu ülkelerinin elinde bulunurken; yalnızca Rusya, İran ve Katar bu rezervlerin %55,4'üne sahiptir [3, 11, 12]. Doğal gaz üretimi 2006 yılında 2,86 trilyon m³ gerçekleşmiş olup, bunun %37,5'i Avrupa Asya, %26,4'ü Kuzey Amerika, %13,2'si Asya Pasifik ve %11,7'si Ortadoğu bölgelerinden gerçekleştirilmiştir [13].

Dünyada sürekli artan enerji talebine paralel olarak ülkemiz de geçtiğimiz son on yıllık süreçte OECD ülkeleri içinde enerji talep artışının en hızlı olduğu ülke olarak ilk sırada yer almıştır. 1990-2010 yılları arasında enerji talebindeki artışın yıllık ortalama hızı %4,3 seviyesinde gerçekleşmiş ve dünyada elektrik ve doğalgazda Çin'den sonra en fazla talep artışına sahip ikinci büyük ekonomi konumundadır. Ülkemizin enerji talebini karşılayan kaynaklar; %32'lik pay ile doğalgaz, %29,9 ile petrol, %29,5 ile kömür ve %8,6'lık bölüm ise hidrolik dahil olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Yapılan çalışmalara göre Türkiye'nin birincil enerji tüketiminin, referans senaryo çerçevesinde, 2020 yılına kadar olan dönemde de yıllık ortalama %4 oranında artması beklenmektedir [14, 15]. Çizelge 2.1'de Türkiye'nin enerji kaynaklarındaki durumu verilmiştir.

Dünyanın sürekli artan enerji talebini karşılamak için kullanmış olduğu kaynakların azalarak toplam enerji arzını bir süre sonra karşılamayacak olması ve birincil enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin çevreyi ve atmosferi

kirletmesinden dolayı dünya yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulmaya ve bunları kullanmaya yönelmiştir [3].

Çizelge 2.1. Türkiye'nin enerji kaynaklarındaki durumu [16].

Enerji Kaynağı	Tüketim	Üretim
Taş Kömürü (Bin ton)	11,039	2367
Linyit (Bin ton)	64,883	64,883
Doğal gaz (Milyon m ³)	16,339	312
Petrol (Bin ton)	29,661	2,551
Hidrolik (GWh)	20,01	24,01
Jeotermal+Rüzgar (Elektrik) (GWh)	152	152
Jeotermal Isı (Bin TEP)	618	618
Odun (Bin ton)	16,263	16,263
Hayvan ve Bitki Atıkları (Bin ton)	5790	5790
Güneş (Bin TEP)	287	287
Toplam (Bin TEP)	28,266	28,266

2.2. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Doğanın kendi döngüsü içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı olarak tanımlanan yenilenebilir enerji kaynaklarının büyük bir çoğunluğu enerjisini doğrudan veya dolaylı olarak Güneş'ten almakta ve dolayısıyla sürekli olarak yenilediğinden tükenmemektedir [17, 18]. Potansiyeli olan ve teknolojik gelişmeler doğrultusunda son yıllarda yararlanılan enerji kaynaklarına “yeni”; tükenmeyen, eksilmeyen kaynaklara da “yenilenebilir” enerji kaynakları denilmiştir [19].

Dünyada yoğun bir şekilde yenilenemeyen (fosil) enerji kaynaklarının kullanılıyor olması, çevre sorunlarını önemli bir ölçüde artırmıştır. Karbondioksit emisyonlarını azaltarak çevrenin korunmasına yardımcı olan ve enerji sağlama potansiyeli açısından verimliliği olan yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi ve ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Ayrıca yenilenebilir enerji kaynakları

yerli kaynaklar oldukları için enerjide dışa bağımlılığın azalmasına ve istihdamın artmasına katkıda bulunmaktadır [20, 21].

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, dalga ve gel-git enerjisi ve biyokütle enerjisi başlıkları altında incelenebilir.

2.2.1. Güneş enerjisi

Güneş sistemi içerisinde yer alan güneş hem dünya için vazgeçilmez bir yaşam kaynağı hem de yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde temel bir enerji kaynağıdır. Güneş, 1,39 milyon km. çapında (Dünya'nın yaklaşık 110 katı büyüklüğünde), Dünya'dan 150 milyon km. uzaklıkta yoğun sıcak gazlar içeren, yüzey sıcaklığı yaklaşık 6000 K, iç bölgelerindeki sıcaklık ise 8×10^6 K ile 40×10^6 K arasında değişmekte olan bir küredir [22]. Güneş saniyede 4 milyon ton oranında helyumun hidrojene dönüştüğü çok büyük bir doğal füzyon reaktörüdür ve yüzeyinden yaydığı radyant enerji dünya yüzeyine kadar ulaşmaktadır. Dünya atmosferinin dışında güneş enerjisinin şiddeti, yaklaşık olarak sabit ve 1370 W/m^2 değerindedir, ancak yeryüzünde $0-1100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasında değişim gösterir. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminden kat kat fazladır [23, 24].

Güneş enerjisinden yararlanmak için pek çok teknoloji geliştirilmiştir. Geliştirilen teknolojilerden bazıları güneş enerjisini ışık ya da ısı olarak doğrudan kullanımına bazıları ise elektrik elde edilmesine dayanmaktadır. En çok ilgi çeken uygulamalar, düşük maliyetli solar fırınlar, su ve alan ısıtıcıları ile fotovoltaik pillerdir. Güneş enerjili sıcak su sistemleri çoğunlukla bir termal güneş paneli ile bir depodan oluşmaktadır. Güneş pilleri ise yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Fotovoltaik sistemlerde, akümülatör vasıtasıyla güneş pilleri gün boyunca elektrik enerjisi üreterek enerji depolar ve güneş ışığından yoksun alanlar ile güneşin yetersiz olduğu durumlarda depolanan güneş enerjisi kullanıma sunulur [22].

Türkiye'de fotovoltaik (PV) ve odaklanmış güneş enerjisi (CSP) çalışmaları henüz büyük ölçüde ticarileşmemiş durumdadır. Ülkemiz elektrik enerjisi haricinde güneş enerjisinden küçük çapta fotovoltaik sistemlerle

yararlanmaktadır. Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü (YEGM) tarafından yapılan çalışmaya göre 1985-2006 yıllarına ait ölçüm değerleri sonucu ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2699,4 saat (günlük toplam 7,5 saat), ortalama toplam ışınlam şiddeti 1503,3 KWh/m²-yıl (günlük toplam 4,17 KWh/m²) olarak tespit edilmiştir [22].

2.2.2. Rüzgar enerjisi

Güneş denizleri, karaları ve atmosferi farklı miktarlarda ısıtmaktadır. Havanın sıcaklığının, neminin ve basıncının farklı olmasından dolayı yüksek basınç alanından alçak basınç alanına doğru havanın yatay hareketleri oluşmaktadır. Oluşan bu hareketlere rüzgar denir. Kısacası rüzgar güneş enerjisinin dolaylı bir ürünüdür ve güneş ışınları olduğu sürece rüzgar da olacaktır [24]. Rüzgar enerjisi, binlerce yıl öncesinden beri kullanılmakta olan, tükenmeyen, yakıt gereksinimi olmayan, çevresel etkileri en az olan ve dünya üzerinde bir milyondan fazla türbin ile kullanılmakta olan emniyetli bir enerji kaynağıdır [6].

Rüzgar enerjisi yatay veya düşey eksenli rüzgar türbinleri ile mekanik enerjiye dönüştürülmektedir. Rüzgâr enerjisi dönüştürme sistemleri 50 W ile 2-3 MW (megawatt) arasında mekanik veya elektrik gücü sağlayabilmektedir. Ekonomik açıdan rüzgar santralleri günümüzde her türlü konvansiyonel santral ile rekabet edebilecek seviyededir. Rüzgâr enerjisi, mevcut olan teknoloji ile kW başına yapılan yatırımlar bakımından yüksek sermaye gerektirmesine rağmen yakıt ve işletme maliyetleri bakımından düşük bir enerji kaynağıdır. Ayrıca rüzgar santrallerinin maliyetleri gelişen teknolojiye bağlı olarak sürekli düşmektedir [12, 22].

2.2.3. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş ısının oluşturduğu, sıcaklıkları sürekli olarak bölgesel atmosferik ortalama sıcaklığın üzerinde olan ve çevresindeki normal yeraltı ve yerüstü sularına göre daha çok erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içeren sıcak su ve buhardan oluşmuş bir hidrotermal küttedir [22]. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan Jeotermal enerji,

kısacası yerkürenin iç ısısından kaynaklanan çevre dostu temiz bir enerji kaynağıdır. Jeotermal enerji elektrik ve sıcak su elde edileceği durumlarda çıkarıldığı yerde değerlendirilmesi gereken bir enerji kaynağıdır. Jeotermal buharlar kayaların arasından genellikle yüzeye kendiliğinden çıkarken, bazı durumlarda ise derin kuyuların açılmasıyla da elde edilmektedir. Jeotermal kaynaklar elektrik üretimi, konut ve sera ısıtması, termal turizm, kimyasal ürün, mineral madde, kuru buz üretimi gibi çok geniş bir kullanım alanına sahip olan ucuz, güvenilir, sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır [25].

Yenilenebilir, kesintisiz, çevre dostu olan jeotermal enerji bakımından Türkiye oldukça şanslı bir ülkedir. Ülkemiz toplam jeotermal potansiyeli açısından dünyadaki zengin ülkeler arasında yedinci sırada yer almaktadır [26].

Türkiye’de bilinen jeotermal alanların %95’i ısıtmaya ve kaplıca kullanımına uygundur. Ülkemizde jeotermal enerji ile elektrik üretimi, 20,4 Megawatt elektrik (MWe) brüt kurulu güce sahip Denizli-Kızıldere santralinde, Aydın Salavatlı’da 167 °C ile yaklaşık 10 MWe ile enerji santralinde ve 48 MWe kapasiteli Germencik Jeotermal Elektrik Santralinde gerçekleştirilmektedir. Ayrıca Kızıldere Jeotermal Santralinin atığı olan 140°C 'lik jeotermal sudan 6,85 MWe kapasiteli jeotermal santralinin kurulumları ile 10 MWe kapasiteli Simav Jeotermal Elektrik Üretim Santralinde de çalışmalar devam etmektedir. Manisa-Alaşehir jeotermal sahasında da 30 MWe Kurulu güce sahip olacak tesis inşaatı da bu yıl içerisinde başlanacaktır [19].

2.2.4. Hidrolik enerji

Hidrolik enerji, mevcut akarsu kaynaklarının su toplama havzalarında biriktirilip türbinler üzerine bırakılması vasıtasıyla türbinlerin dönüp bağlı bulunduğu jeneratörlere elektrik üretmesiyle değerlendirilmektedir [27].

Hidrolik enerji dünya elektrik üretiminin yaklaşık %21’ini karşılayan alternatif enerji kaynağıdır. Türkiye’nin brüt teorik hidroelektrik potansiyeli 433 Terawatt saattir (TWh) ve bu rakam teorik küresel potansiyelin neredeyse %1’i ve Avrupa potansiyelinin %14’ü kadardır. Genel hidrolik enerji potansiyeli ise yıllık 216 TWh’dir. Değerlendirilebilir potansiyel 140 TWh olarak hesaplanmaktadır. Hidrolik enerji, atık madde üretmeyerek kirlilik oluşturmayan temiz bir enerji

kaynağıdır. Hidrolik güç yeniden kazanılabilen ve %80 oranında yüksek bir verime sahip olan bir enerji kaynağıdır. Hidroelektrik santrallerinin sisteminden geçen suların kalite ve miktarında değişiklik meydana gelmemektedir. Hidrolik enerjiden faydalanmak için yapılan barajların bulunduğu çevreyi ve doğal hayatı etkilediğine dair iddialar söz konusudur. Fakat DSİ ağaçlandırma, tarihi ve kültürel değerleri koruma, eğlendirme ve balıklandırma çalışmaları yaparak, baraj gölleri ve çevresindeki doğal hayatı korumaktadır [22, 27].

2.2.5. Dalga ve gel-git enerjisi

Rüzgarın deniz ve okyanus yüzeylerinin sınır tabakasına sürtünmesi ile yüzeyin rastgele iniş çıkışı sonucu meydana gelen dalgalar ile rüzgarın enerjisi suya aktarılır. Archimedes prensibi ve yerçekimi arasında ortaya çıkan dalga enerjisinin temelinde, dünya üzerindeki deniz ve karaların farklı ısınması sonucu oluşan rüzgarların deniz yüzeyinde esmesi yatmaktadır. Su yeterince soğuksa üst katmanlarda bir hareket meydana gelir; kinetik enerji bir kez deniz suyuna taşınınca deniz yüzeyi istikrarsız hale gelmekte ve dalga enerjisi oluşmaktadır. Rüzgardan deniz yüzeyine aktarılan bu enerji çok az bir kayıpla kilometrelerce öteye taşınabilmektedir. Ayrıca, dalga enerjisinin oluşumunda denizlerde oluşan depremler ve deniz dibi çökmelerinin yol açtığı dalgalar ile gel-git olayı sonucu oluşan dalgalar da etkilidir [28, 29, 30].

Gel-git olayı yer ve ay arasındaki çekim gücü arasında suyun denge sağlamasından ileri gelmektedir. Gel-gitler günde iki kez gerçekleşmektedir. Sadece dünyanın aya bakan yüzünde değil, diğer yüzünde de meydana gelir. Gel-git genliği, coğrafi konuma göre değişiklik göstermektedir. Gel-gitten elde edilen enerjinin daha verimli elde olabilmesi için sahiller okyanusa açık olmalıdır. Gelgit enerji sisteminde, su baraj üzerindeki türbinlerden geçerek baraja dolar ve daha sonra sular çekildikten sonra bu su türbinler üzerinden geçer ve bu şekilde türbinler yardımı ile elektrik enerjisi elde edilir [29, 31].

Temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan dalga ve gel-git enerjileri özellikle son yıllarda ABD, Japonya, İngiltere ve Norveç kıyılarında çokça kullanılmaktadır. Rüzgâr hareketleriyle oluşan deniz dalgaları, diğer nedenlerle oluşan dalgalardan daha sürekli olduğu için dalga enerjisi santrallerinin kıyılara ve

açık denizlere kurulması gerekmektedir. Bu sistemler deniz tabanına yerleştirileceği gibi su yüzeyine de yüzer olarak konulabilir. Türkiye’de gel-git santrallerinin kurulabileceği herhangi bir kıyı mevcut değildir. Dalga enerjisinden de, henüz yararlanılmamaktadır [29, 31].

2.2.6. Biyokütle enerjisi

Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan, bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı; bu kaynaklardan üretilen enerji ise ‘Biyokütle Enerjisi’ olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle enerjisi, alternatif yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele sahip enerji kaynağıdır [32].

Biyokütle kaynaklarını odun ve odun atıkları, zirai mahsül ve atık yan ürünleri, kentsel katı atıklar, hayvan atıkları, gıda işleme proseslerinin atıkları, suda yaşayan bitkiler ve algleri oluşturmaktadır [33].

Biyokütle enerjisinin kaynakları, klasik ve modern biyokütle enerjisi kaynakları olarak ikiye ayrılmaktadır. Klasik biyokütle enerjisi kaynakları, ormanlardan elde edilen odun ve yakacak olarak kullanılan bitkisel ve hayvansal kökenli atıklardan oluşur. Klasik biyokütle enerjisi, diğer enerji kaynaklarının yetersiz olduğu bölgelerde, ilkelden gelişmişe kadar kullanılabilen doğrudan yakma teknikleriyle elde edilen enerjidir. Bu tip biyoküteller genellikle pişirme ve ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise, enerji orman ve ağaç endüstrisi artıkları, enerji tarımı ürünleri, kentsel atıklar, tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, tarımsal endüstri atıkları olarak sayılabilir. Enerji tarımı ürünlerini C₄ adı verilen şeker kamışı, mısır, tatlı darı, vb. gibi bitkiler oluşturmaktadır. Modern biyokütle kaynakları suyu ve karbondioksiti verimli kullanan, kuraklığa dayanıklı, verimi yüksek bitkilerdir. Modern biyokütle kaynakların karakterize edilmesiyle elde edilen bio-dizel, etanol gibi çeşitli yakıtlar sanayi, ulaştırma ve ticaret sektöründe kullanılmaktadırlar [6, 12, 34].

Biyokütle yenilenebilir, çevre dostu olan temiz bir enerji kaynağıdır. Biyokütle enerjisi kullanımı sırasında karbondioksit açığa çıkmakta fakat çıkan karbondioksit yeşil bitkiler tarafından fotosentezde kullanıldığı için, çevre sera etkisinden korumaktadır. Biyokütle doğal karbon çevriminin bir parçası olarak

fosil yakıtlara göre çevreye salınan karbondioksit miktarının %90 daha az olmasını sağlamaktadır [35, 36].

Biyokütle enerjisi dünya üzerinde hayat devam ettiği sürece varlığını sürdürecektir. Klasik ve modern biyokütle kaynaklarının hemen her yerde yetiştirilebilmesi, kentsel, hayvansal ve bitkisel atıkların sürekli üretiliyor olmasıyla biyokütle hem evrensel hem dünyadaki fiyat dalgalanmalarını ya da ithal yakıtlarda görülen arz belirsizliklerini göstermeyen sürekli bir enerji kaynağıdır [35, 37].

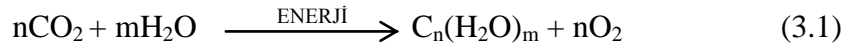
3. BİYOKÜTLE

Günümüzde dünyada kullanılan enerji kaynaklarının başında birincil enerji kaynakları gelmektedir. Birincil enerji kaynakları olarak kullanılan petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar yüksek oranda kükürt, azot ve metal içermelerinden dolayı yüksek oranda SO₂ ve NO_x salarak atmosferde asit yağmurlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra fosil yakıtların kullanımıyla atmosfere CO₂ gaz salınımı da artmakta ve bu gaz sera etkisi nedeniyle küresel ısınmaya neden olmaktadır [38].

Dünya üzerinde bulunan ve yaşayabilen organik esaslı kaynak olan biyokütle, yenilenebilir sabit karbon kaynağı olarak büyük bir öneme sahiptir. Biyokütle yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları oldukları için fotosentez ile sürekli olarak bitkiler tarafından üretilmektedirler [39].

Bitkilerin gelişmesi için kullandığı kaynaklar, genelde karbondioksit, su ve güneş ışığıdır. Bunların bitki tarafından birleştirilerek madde ve oksijene dönüşmesi, fotosentez olayı olarak açıklanmaktadır [40].

Genel ve basit olarak fotosentez olayı;

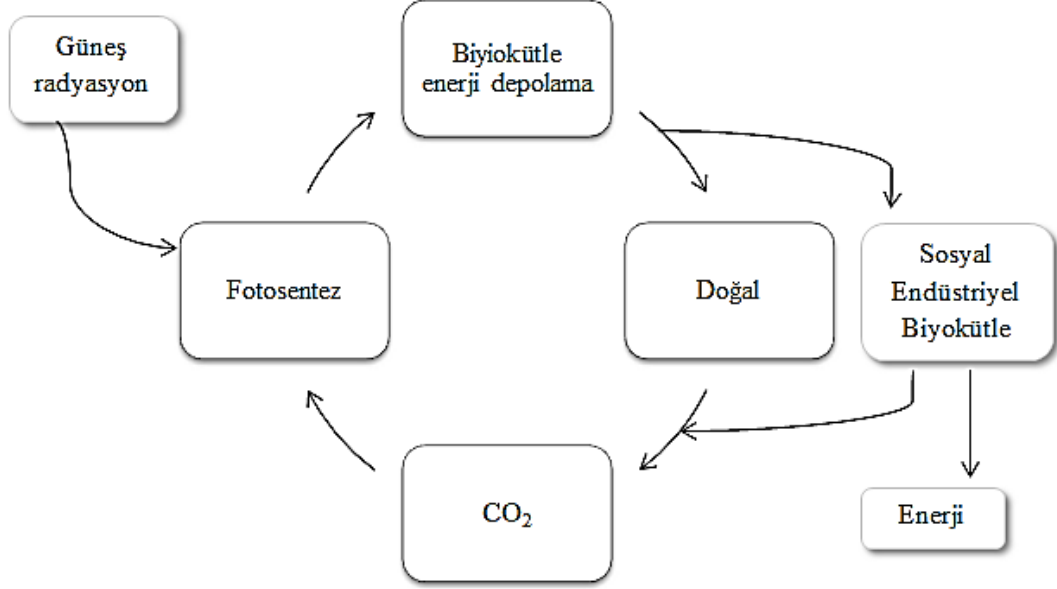


reaksiyonu ile özetlenebilir.

Fotosentez sonucu meydana gelen temel bileşen olan karbonhidratların, bir kısmı bitki tarafından solunum sürecinde harcanırken, geri kalan kısmı da birtakım değişikliklere uğratılarak ikincil ürünlere çevrilir ve depolanır. Bu ikincil ürünler arasında nişasta, selüloz, şekerler, proteinler, yağlar vb. sayılabilir [41]. Şekil 3.1’de doğal biyokütle çevrimi şematize edilmiştir.

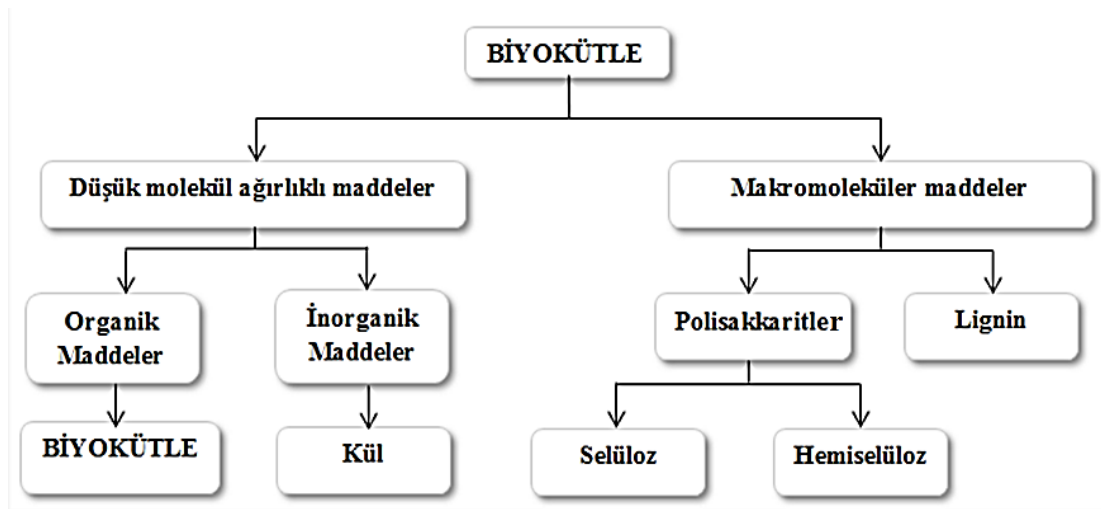
C_n(H₂O)_m yapıtaşı ile gösterilen karbonhidratın oluşumu için yaklaşık 470 Kilojoule (kJ) (112 Kilokalori) enerji absorblanmakta ve açığa çıkan oksijen sudan kaynaklanmaktadır. Yeni biyokütle gelişimi için gerekli olan koşullar; karbondioksit, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışık, klorofil katalizörü ve bir canlı bitkidir. Güneş ışığının biyokütle tarafından tutulma

veriminin üst limitinin %8-15 arasında değiştiği tahmin edilmekte; ancak birçok gerçek durumda bu değerin %1 veya daha küçük olduğu düşünülmektedir [43].



Şekil 3.1. Doğal biyokütle çevrimi [42]

Biyokütlenin kimyasal içeriği yüksek mol kütlesine sahip %65–%75 oranında karbonhidrat polimerleri ve oligomerler, %18–%35 ligninler ve daha az oranda %4–%10 oranında inorganik (kül) ve ekstraktif maddeler oluşturmaktadır. Şekil 3.2’de biyokütlenin temel bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Biyokütlenin temel bileşenleri [44]

Biyokütlenin türüne göre selüloz, hemiselüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri farklılıklar göstermektedir [45].

Selüloz; uzun molekül zincirlerinden oluşan odun ve odun gibi lifsel nitelik taşıyan diğer lignoselülozik bitkilerin hücre çeperlerinin iskeletini oluşturan doğal bir polimerdir. Selüloz, pamuğun %98'ini, yapraklı ve iğne yapraklı bitkilerin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Bir polisakarit olan selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ kapalı molekül formüllü uzun zincirli glikoz bağlarına sahiptir ve ortalama molekül ağırlığı 300000-500000 aralığındadır.

Selüloz, β -(1-4)-D-glukopranoz birimlerinin yüksek molekül ağırlıklı (106 veya daha çok) lineer bir polimeridir. Selüloz molekülü kısaca 2 mol glukoz ünitesinden 1 mol suyun çıkması ve ardı ardına dizilen birimlerin her birinin 180° dönmesiyle oluşur [46]. Her bir glikoz biriminden suyun uzaklaştırılması ile elde edilen anhidro glikoz polimerleşerek selüloz birimlerini oluşturur ve her bir selüloz birimi yaklaşık olarak 5000 ile 10000 arasında anhidroglikoz birimlerinden oluşmaktadır. Selüloz birimlerinin temel tekrarlanan birimleri iki tane anhidroglukoz molekülüdür [21, 43].

Selüloz molekülü üzerinde bulunan hidroksil grupları ortadaki anhidroglikoz birimlerinde üç tane, uçlardaki birimlerde ise dört tanedir ve oksitlenmeye karşı duyarlıdır. Doğrusal ve doğal bir polimer yapısında olan selüloz üzerindeki hidroksil grupları başka selüloz birimlerindeki hidroksil gruplarıyla bağlanma özelliğine sahiptir.

Selülozun molekül yapısı selülozun sadece kimyasal özelliklerini değil ayrıca mekanik ve fiziksel özellikleriyle lifsel yapısını da belirler. Selülozda da diğer tüm hidrofilik (suyu seven) polimerlerde olduğu gibi elementer fibriller oluşturma eğilimi vardır.

Hidroksil grupları selüloz molekülüne hidrofilik özellik kazandırır. Selüloz oda sıcaklığında havadan %10-12, nemli havadan ise %10-15 oranında su alır.

Araştırmalar göre uçucu bileşenlerin oluşmasına neden olan selüloz 325-400°C sıcaklıklar arasında bozunmaktadır [46].

Odun hücre çeperindeki polisakaritlerin %35-50'sini oluşturan hemiselüloz; selüloz düz zincirli polimer (glukoz-glukoz dimeri) yapısına sahip

olmasına rağmen, hemiselüloz, ksiloz, arabinoz, galaktoz, glukoz ve mannoz gibi dallanmış farklı tipteki şeker zincirlerini de yapısında içermektedir. Aynı kaynakları kıyasla hemiselüloz, genellikle selülozdan daha düşük molekül ağırlığına (<30,000) sahip, selülozun aksine amorf yapıda ve hemiselüloz seyreltik asit ve alkalide çözünebilen higroskopik bir polisakarittir. Ayrıca hemiselüloz, selülozdan daha kolay hidroliz olmakta ve hidrolizinde odun şekeri denilen ksiloz ve arabinoz ile asetik asit, metanol gibi maddeler elde edilmektedir [19, 47]. Hemiselüloz, kimyasal yapısında içerdiği birçok su molekülü nedeniyle selüloza göre ısı dayanıklılığı daha az olup daha kolay bozunabilen (250-350°C aralığında) düşük yanma ısısına sahip bir biyokütle bileşenidir. Isıl bozunma sırasında, selüloza göre daha yüksek oranda yanmayan gazlar ve daha az oranda katran oluşumuna sebep olmaktadır [19].

Selülozdan sonra biyokütlenin üçüncü büyük bileşeni olan lignin, yumuşak odunun %23-33'ünü ve sert odunun %16-25 ini oluşturmaktadır. Tam olarak yapısı bilinmeyen yüksek molekül ağırlıklı bir bileşik olan lignin çapraz bağlı amorf bir reçinedir ve deneysel olarak $C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$ kapalı formülüne sahiptir. Lignin selüloza göre çok az polimerleşmiş olup 900-100000 arasında molekül ağırlığına sahip ve metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içeren, üç boyutlu fenil propan ünitelerinden oluşmuş bir polimerdir. Lignini oluşturan iki ana grup guayasil lignini ve guayasil-siringil lignindir [44, 46, 47].

Hidrofilik özellik gösteren selüloz ve hemiselülozlar aksine lignin hidrofobik özellik göstererek yapısına su almaz. Odunun sert ve katı görüntüsünün ardında ligninin bu özelliği yatmaktadır. Selüloz lifleri arasına yerleşmiş durumda olan lignin, hücre çeperinde yapıştırıcı görevini üstlenerek selüloz liflerini bir arada tutar [19, 46].

Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlere ek olarak ekstraktif olarak isimlendirilen yapıları, su ve külü oluşturan inorganik bileşenleri içermektedir. Ekstraktif madde polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilir; fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterlerden oluşmaktadır [43, 47].

Ekstraktifler, polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hekzan gibi) yardımıyla ekstrakte edilebilirler. Organik ekstraktifler; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, zamklar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar ve glikosidler gibi çok çeşitli kimyasal bileşenler içermektedir [19, 43-44, 47]. Ekstraktif maddelerin miktarı ve çeşidi odun türüne göre değişiklik göstermekle beraber odunda çok az miktarda bulunmasına karşın odunun kullanılabilirliğini ve özelliklerini büyük oranda etkilemektedir. Ayrıca odunun renk, koku, dayanıklılık, geçirgenlik ve özgül ağırlığını etkileyerek oduna bazı özellikler kazandırır. Odunun kül miktarı genellikle %1'den daha azdır. En çok kalsiyum, potasyum ve magnezyum bulunur. Ekstraktif maddeler ile birlikte kül miktarı ağaç türlerinde geniş bir şekilde değişmektedir [46].

Ekstraktifler; enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı kullanılmaktadır [44].

Biyokütlenin yapısında az miktarda bulunan Na, K gibi alkali metaller, Mg, Ca gibi toprak alkaliler ile S, Cl, N, P, Si, Al gibi diğer bileşenler ve Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg ağır metaller biyokütlenin inorganik kısmını oluşturmaktadır [19]. Biyokütle içindeki organik bileşenlerin yanma işlemi sonucunda kaybolmasından sonra geriye kalan inorganik kısım külün bileşimini oluşturmaktadır. Biyokütle kaynaklarından olan ağaçların sırasıyla yaprakları, kabuğu, kökleri, dalları ve gövdesi inorganik madde bakımından en zengin kısımlarını oluşturmaktadır. Odunun içerdiği kül miktarı, ağacın yetişme yerine ve iklimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [46].

3.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılmaları çeşitli şekillerde yapılabilmektedir. En basit şekilde iki ana başlık altında sınıflandırmak gerekirse biyokütle kaynakları; klasik biyokütle kaynakları ve modern biyokütle kaynakları olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Klasik biyokütle kaynaklarını, ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıkları oluştururken, modern biyokütle kaynaklarını ise mevsimlik bitkiler ile tarıma dayalı endüstriyel atıklar oluşturmaktadır [48].

Biyokütle kaynakları bulunuş yerine göre sınıflandıracak olursak üç ana grupta toplanabilmektedir. Karasal biyokütle kaynakları ilk grubu oluşturmakta ve orman bitkileri, enerji bitkileri, çimenler ve diğer otsu (mevsimlik) bitkileri içermektedir [48].

Deniz ve göllerde bulunan deniz otları, yosunlar, saz bitkileri ve bazı mikroorganizmalar ise sulu biyoküteller ismi altında incelenirler. Bu gruptaki biyoküteller yüksek nem içeriğine sahip olmasına rağmen büyüme hızlarının iyi olması nedeniyle son yıllarda daha fazla önem kazanmaktadır [49, 50].

Atık biyokütle kaynakları ise genel olarak gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan ham madde atıklarıdır ve şehirsal atıkları, hayvan atıkları, ormansal atıklardır. Çizelge 3.1’de biyokütle türlerinin karasal, suda yaşayan ve atık biyokütle türleri olarak sınıflandırılması verilmiştir [48].

Biyokütle kaynaklarını enerji üretiminde kullanımına göre; bitkisel atıklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları olarak sınıflandırabiliriz [27].

Çizelge 3.1. Yaşam ortamına göre biyokütle türleri [48]

BİYOKÜTLE TÜRLERİ		
Karasal Biyokütle	Suda Yaşayan Biyokütle	Atık Biyokütle
Orman Bitkileri	Su Yosunları ve Algler	Hayvansal Atıklar
Çimenler		Siyah Likör
Diğer Ekinler		Şeker Kamışı Atığı
		Ormansal Atıklar
		Endüstriyel Atıklar
		Belediyelerin Katı Atıkları
		Kanalizasyon Atıkları

3.1.1. Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünleri, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türleri içeren enerji ormanları, bazı su otları, algleri ve enerji (C₄) bitkileri sayılabilir.

Karasal biyokütle kaynaklarının yaklaşık üçte birini oluşturan ormanlar içinde en yaygın türdeki ağaç türlerini, geniş yapraklı ve yapraklarını dökmeyen ağaçlar ile ekvatora yakın tropik yağmur ormanları oluşturmaktadır [51]. Diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanarak, kuraklığa karşı daha dayanıklı olan ve fotosentetik verimleri daha yüksek bulunan bitkiler enerji bitkileri olarak tanımlanmaktadır. Özellikle enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bu bitkilere örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler ile tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır, soya, ayçiçeği, pamuk gibi bitkiler gösterilebilir. Bitkisel yağ içeren bitkiler, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle önem taşımaktadırlar [35, 51, 52]. Biyokütlenin en yaygın formu olan çimenler 400 gruptaki 6000 türü ile tüm kara habitatlarında yetişerek dünya üzerine yayılmıştır [51].

Fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu, çığit ve mısır gibi bitki artıkları ile dünyada en fazla kullanılan enerji kaynaklarından olan odun ve odunsu atıklar enerji amacıyla değerlendirilmektedir [52].

3.1.2. Hayvansal atıklar

İnek, tavuk gibi hayvanların açığa çıkardığı atıklar enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Köylerde saman ile karıştırılarak tezek haline getirilen hayvansal atıklar, modern köy projeleri ile bir merkezde toplanıp biyogaz üretiminde kullanılarak tüm köyün ısı ve enerji ihtiyacı karşılanmaya çalışılmaktadır. Biyogaz; hayvansal gübrenin oksijensiz fermentasyonu sonucu elde edilmekte ve fermente olmamış gübreye oranla %20-25 oranla daha fazla enerji verimliliği mevcuttur. Ülkemizde biyogaz üretim potansiyeli 2,8 – 3,9 milyar m³ olarak belirlenmiştir [52, 53].

3.1.3. Şehir ve endüstri atıkları

Herhangi bir yerleşim bölgesinde elde edilen çöp, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek vb., sıvı kanalizasyon atığı, katı evsel atıklar şehir atıklarını oluştururken; işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucu oluşan atıklar da endüstriyel atıkları oluşturmaktadır. Endüstriyel atıklar genellikle seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton plastik, tekstil gibi atıklardan

oluşmaktadır. Kentsel ve endüstriyel atıkların türlerinin farklı olmasından dolayı işleme ve yeniden ele geçirilme yöntemleri de farklılık gösterir [3, 47].

Şehirseld atıklardan olan kanalizasyon atıkları gelişmiş ülkelerde işlenerek havasız ortamdaki fermentasyon işlemi ile biyogaz, piroliz işlemi ile de biyoyağ elde edilmektedir [53].

Yiyecek atıkları, kağıt, plastik, metal, cam ve seramikten oluşan katı kent atıkları zamana ve yere göre farklılık gösterse de gelişmiş ülkelerde %75-80 oranında organik içerikli atıklardır. Bu atıklar, daha yüksek oranlarda oksijen ve nem içermelerinin dışında, bileşimce yenilenemeyen yakıtlara benzemekte ve çoğu kömürden daha düşük miktarda kükürt ve kül içermektedir. Çöplerde depolanan ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşabilecek gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve burada elektrik elde edilmektedir. Tekrar kullanılabilen maddeler ayrıldıktan sonra kalan atıklar gömülür veya denize atılır. Eğer atılma alanları çok uzaksa ve ulaşım masrafları artıyorsa bu maddeler yakılır [3, 12, 47].

4. DÖNÜŞÜM YÖNTEMLERİ

Biyokütleye uygulanan dört ana termokimyasal (ısı) dönüşüm süreçleri yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Her bir yöntemde farklı tasarım ve çalışma koşullarında olan reaktörler kullanılmakta ve farklı özelliklere sahip ürünler elde edilmektedir. Kullanılan termokimyasal dönüşüm sürecine göre ürün kalitesi, bileşimi ve verimi değişiklik göstermektedir. Bu değişikliklere; hammaddenin türü, partikül boyutu, nem içeriği, besleme şekilleri ile kullanılan reaktörün tipi, reaktörde kalış süresi, ısıtma süresi, çalışma sıcaklığı, basıncı ve katalizör kullanımı neden olmaktadır [54].

Termokimyasal dönüşüm süreçleri, karbon içeren biyokütle moleküllerinin yükseltgenerek enerji içeriği yüksek katı (char), sıvı ve gaz yakıtlar ile önemli kimyasalların üretiminin sağlandığı süreçlerdir. Bu süreçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleye göre hem daha kolay kullanılabilir hem de daha değerlidir. Ayrıca birincil ürünler daha kullanışlı ve değerli olan ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Bu tip süreçlerle elde edilen yakıtların taşınma ve depolanmasının kolay olması, yüksek verimlilikle külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanması bu süreçlerin önemli üstünlüklerini oluşturmaktadır [6, 41, 55]. Dönüşüm yöntemine bağlı olarak elde edilen ürünler ve bunların kullanım alanları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

4.1. Yanma

Yanma, yakıtlar ile oksijen arasında gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyondur. Biyokütlenin hava ile yanması sonucunda, biyoküttelede depolanmış olan kimyasal enerji soba, fırın, kazan, buhar türbini, turbo-jenaratörü gibi çok farklı ekipmanlarla ısı, mekanik güç ve elektriğe dönüştürülerek kullanılmaktadır [57].

Doğrudan yanma, biyokütlenin kendisi yakıt olarak kullanılması nedeniyle, tam bir dönüşüm süreci değildir. Doğrudan yanma sistemlerinin verimliliği, biyokütlenin nem içeriğine, yanmanın tam olup olmadığına ve ısı transfer şekline bağlıdır. Doğrudan yanma için kullanılan hammaddenin ucuz ve kuru olması gerekir. Nemli hammaddelerde üretilen enerjinin bir kısmı hammaddenin nemini buharlaştırmada kullanılacağı için yanma verimi düşer [3].



Kullanılan biyokütle türüne göre yanma işleminde yaklaşık olarak 800-1000°C sıcaklıkta sıcak gaz üretilmekte ve endüstride çeşitli ölçeklerdeki yanma tesislerinde bu sıcak gaz ile 100-3000 MW enerji üretimi yapılmaktadır. Biyokütlenin güç üretim sistemlerinde kullanılması ile elde edilen net dönüşüm verimi %20-40 arasındadır [57].

Çizelge 4.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünler ve kullanım alanları [56]

Teknoloji	Birincil ürün	Kullanım alanları
Piroliz	Gaz	Yakıt gazı
	Sıvı	Petrol ya da sıvı petrol ürünleri
	Katı	Katı yakıt ya da bulamaç yakıt
Yavaş (geleneksel) piroliz	Katı	Katı yakıt ya da bulamaç yakıt
Flash -Hızlı piroliz	Sıvı	Petrol ya da sıvı petrol ürünleri
Sıvılaştırma	Sıvı	Petrol ya da sıvı petrol ürünleri
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Yanma	Isı	Isıtma
Karbonizasyon	Aktif kömür	Adsorbsiyon
Biyolojik süreçler		
Anaerobik bozunma	Biyogaz	Yakıt gazı
Hidroliz	Etanol ve Metanol	Kimyasal madde

4.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin oksijen ortamında (saf oksijen, hava veya oksijence zenginleştirilmiş hava ile) ekzotermik reaksiyonla 800–900°C gibi yüksek sıcaklıklara çıkılarak gaz haline dönüştürülmesi işlemidir. Gazlaştırma sonucunda elde edilen ürünler, düşük ve orta ısıl değere sahip direkt olarak yakılabilen veya gaz türbünlerinde yakıt olarak kullanılabilen yakıt gazı, sıvı ürün, karbonca zengin katı ürün ve küldür. Ürünlerin miktarları hammadde ve reaktör tipine göre değişiklik göstermektedir [3, 57].

Gazlaştırıcı tasarımları dolaylı ve doğrudan gazlaştırma prosesleri olarak iki ayrı şekilde yapılmaktadır. Karbonlu bir madde doğrudan veya dolaylı olarak gazlaştırma işlemine tabi tutulduğunda kullanılabilir bir yakıt gazı ikinci aşamada

üretir. İlk aşamada 600°C altındaki sıcaklıklarda piroliz gerçekleşerek yakıtın uçucu bileşenleri ayrılır ve yan ürün olarak sabit karbon ve külden oluşan odun kömürü oluşur. Bu esnada, hidrojen bakımından zengin, hafif, uçucu hidrokarbonlar, katran, fenoller ve hidrokarbon gazları da oluşur. İkinci gazlaştırma aşamasında ise, pirolizden sonra kalan karbon içeriği yüksek katı ya buhar ya da hidrojenle tepkimeye sokulur veya hava gibi bir oksijen kaynağı kullanılarak yakılır [58]. Biyokütle gazlaştırma sistemlerinin uygulamaları Şekil 4.1’de verilmiştir.

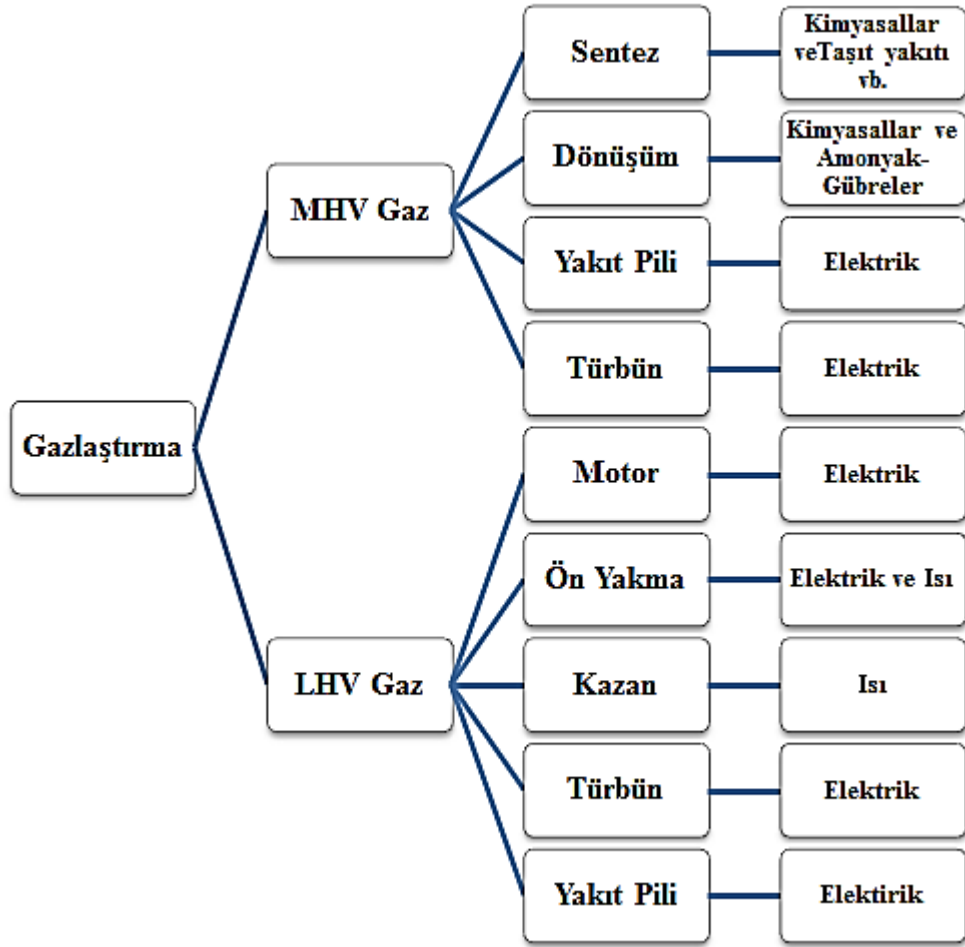
Gazlaştırmada elde edilen gazın yakma işlemiyle enerjiye dönüştürülerek kullanılmasının yanı sıra; metanol, amonyak, gübre gibi kimyasal maddelerle, benzin, dizel gibi sıvı yakıtların üretiminde de kullanılır.

Gazlaştırma, yakma teknolojilerine göre daha çevreci bir teknolojidir ve CO₂, SO₂, NO_x emisyonları bakımından çok daha avantajlıdır [59].

4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, en yüksek sıvı ürününü elde edilmesi için düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör olarak hidrojen (H₂) veya karbon monoksitini (CO) kullanıldığı ısı bir süreçtir. Hammaddelerin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmadan elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından piroliz sıvı ürünlerinden daha kararlı bir yapıda ve hidrokarbon üretiminde saflaştırma işlemlerine ihtiyaç duymamaktadır [3]. Literatürde, sıvılaştırma işlemi uygun basınç, yüksek sıcaklık, sulu ortam ve katalizör ortamında gerçekleştirildiği takdirde biyokütlenin %2-10 gaz, %40 sıvı ürün ve %5-10 katı ürüne dönüşeceği belirtilmiştir [56].

Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminde elde edilen üründen daha düşük oksijen içeren ürün verdiği için piroliz ve gazlaştırma işlemlerine göre daha az tercih edilmektedir. Bunun başlıca nedenleri, yüksek basınçta çalışan sistemlerin oldukça pahalı olması, bulamaç halindeki sıvıların yüksek basınçta besleme sorunu, taşıyıcı sıvı ağırlığının çok büyük olması ve çözücü ile katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk gibi problemlerin varlığıdır [3, 60].



Şekil 4.1. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar (MHV; orta ısıl değer 15 MJ/Nm^3 , LHV; düşük ısıl değer 5 MJ/Nm^3) [38]

Sıvılaştırmada en yüksek sıvı ürün verimine minimum oksijen içerikli sıvı ürün ile ulaşmak için reaksiyon mekanizması ve reaksiyon hızı kontrollüdür. Sıvılaştırma işleminde kullanılan katilizörler hidrojenasyon ve hidrødeoksijenasyon reaksiyonlarını arttırıcı rol oynar ve piroliz sıvılarından daha yüksek kalitede ve daha kolay hidrojenlenebilen sıvı ürün elde edilir. Sıvı ürünün oksijen içeriği düşük olduğu için daha az hidrojen kullanılmaktadır. Bu proses sonucunda elde edilen sıvı ürün, flash piroliz sürecinden elde edilen sıvı ürün ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir viskoziteye sahiptir. Sıvılaştırma yönteminin olumsuz yönü kullanılan çözücü ve katı ürünün sıvı üründen ayrılmasının zorluğudur [61, 62].

4.4. Piroliz

Piroliz (Pyrolysis) kelimesi yunanca bir kelime olup “pyr” ateş, “olysis” ise ortaya çıkmak anlamına gelmektedir. Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda organik moleküllerinin parçalanmasıyla katı (char =car), sıvı (katran = tar = oil= biooil = pirolitik sıvı) ve gaz (yoğunlaşmayan) ürünlerin elde edilmesi işlemidir [63].

Piroliz sırasında düşük proses sıcaklığı ve uzun alıkonma süresinde yüksek katı ürün verimi; yüksek sıcaklık ve kısa alıkonma sürelerinde yüksek gaz ürün verimi; kısa alıkonma süresi ile orta sıcaklıkta optimum sıvı ürün verimi elde edilir [54]. Piroliz, değerlendirilmesi zor biyokütle ve atıkların daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir yoldur. Elde edilen ürünlerin taşıma, depolama, yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pek çok sentezlerde kullanılabilir olması pirolizin önemini artırmaktadır [12].

5. PİROLİZ

Bu bozundurma işlemi; katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır. Piroliz, gaz sıvı ve katı ürün üretmek amacıyla organik maddelerin oksijensiz ortamda ısı ile işlemle bozundurulmasıdır. Organik maddelerin ısıtma sonunda kimyasal yapısının bozunması ile çok sayıda ve oldukça reaktif radikaller oluşur ve bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünleri oluştururlar [55].

Piroliz işlemi genellikle sıvı ve gaz ürünler açısından değerlendirilen bir yöntemdir. Pirolizde oluşan birincil ürünlerin tamamının ya da bir kısmının oksidasyonu ile gazlaştırmanın ilk adımı gerçekleşmiş olur. Pirolizle oluşan birincil ürünler tam ya da kısmi oksidasyon ile ikincil ürünlere dönüşür. Uygun koşullarda numune içinde sıcaklık gradienti oluşmaz. Moleküllerin termal uyarılmaları çok kısa bir sürede gerçekleşir. Birincil uçucu bozunma ürünleri bozunma gerçekleşmeden katı kalıntı içerisinde uzaklaştırılması gerekmektedir. Uygun koşullarda üçte biri düşük molekül ağırlıklı olan gazların yarısı yoğunlaşabilmektedir. İdeal durumdan sapmalar zamanla düşük molekül ağırlıklı bileşenler ile yüksek molekül ağırlıklı katran ve odun kömürü dönüşümüne neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini kaçınılmaz kılar [32, 57, 64]. Sıcaklık ve işlem koşullarına göre piroliz işlemi; geleneksel, yavaş, hızlı, flash, hidropiroliz, vakum ve ultra piroliz şeklinde gerçekleştirilebilir [56, 62].

Pirolizde elde edilen sıvı ürünün yüksek enerji yoğunluğu ve yakıt olarak kullanım konusunda potansiyeli olduğu için piroliz teknolojilerine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri ile bu teknolojilerden bazıları için hammadde ve ürünlerin genel özellikleri Çizelge 5.1 ve 5.2’de verilmiştir [62, 65].

5.1. Piroliz Yöntemleri

5.1.1. Geleneksel piroliz

Binlerce yıldır uygulanan bir yöntem olan geleneksel (yavaş) piroliz organik maddelerin oksijensiz veya havasız ortamda ve sabit yatak reaktörlerde yaklaşık

olarak 500°C civarındaki sıcaklıklarda, uzun ısıtma zamanlarında katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmesidir.

Çizelge 5.1. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri [65]

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

Çizelge 5.2. Piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri [62]

	Flash	Yavaş	Karbonizasyon
HAMMADDE			
Partikül Boyutu	Küçük	Küçük	Büyük
Nem	Çok düşük	Düşük	Düşük
PARAMETRELER			
Sıcaklık (°C)	650-900	500-600	450-600
Basınç (bar)	0,1-1	1	1
Besleme hızı (t/sa)	0,02	5	10
Ürünler (Kuru Temel, % Ağırlıkça)			
GAZ	< 70	< 40	< 40
Isıl Değeri (MJ/kg)	10-20	5-10	2-4
SIVI	< 20	< 30	< 20
Isıl Değeri (MJ/kg)	23	23	10-20
KATI	< 20	< 30	< 35
Isıl Değeri (MJ/kg)	30	30	30

Yavaş pirolizde piroliz buharı alıkonma zamanı 5 ile 30 dakika arasında değişmektedir. Hızlı pirolizde olduğu gibi buhar hızlı bir şekilde ortamdan

uzaklaşmaz, böylece buhar fazındaki bileşenler tamamen odun kömürü olana kadar veya ortamda oluşacak herhangi bir sıvı ürün kalmayana kadar birbirleriyle reaksiyona girmeye devam ederler. Geleneksel pirolizin ısıtma hızı hızlı pirolizin ısıtma hızına göre daha yavaştır. Biyokütle yavaş bir şekilde ısıtılarak ya da sabit bir sıcaklıkta tutularak tamamen odun kömürüne dönüşene kadar buharın ortamdaki uzaklaştırılması sağlanır [38, 44, 66].

Piroliz işleminde elde edilen katı son ürün karbon bakımından zengindir. Sıvı ürün ağırlıkça %20'ye kadar sulu ve gaz yağından ağır petrole kadar değişen viskozitede koyu siyah katranımsı bir sıvıdır. Gaz ürün ise yanabilen hidrojen, karbon monoksit, metan ve düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlardan oluşmaktadır [60].

Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir. Yavaş pirolizde, hızlı pirolize göre yaklaşık %40 katı ürün verimi daha yüksektir. Fakat elde edilen gaz ve sıvı ürün verimi daha az ve daha düşük enerjili olmaktadır. Ayrıca yavaş pirolizin ilk yatırım maliyeti hızlı pirolize göre daha düşük olmaktadır [67].

5.1.2. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz, 650°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve kısa alıkonma zamanında yüksek sıvı ürün verimi elde edilen işlemdir. Reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi arttıkça %85 gibi yüksek oranlarda gaz ürün elde edilmektedir [68]. Hızlı piroliz işleminin gerçekleşmesi için gerekli koşullar; yüksek ısıtma hızı (>1000°C/dk), uygun parçacık boyutu, sıcaklık kontrolü ve piroliz buharlarının hızlı soğutulması olarak sıralanabilir [69].

Geleneksel pirolizde olduğu gibi, bazı özel kimyasalların seçicilikleri hızlı pirolizde de düşüktür. Hızlı piroliz prosesinde kullanılan biyokütle türüne bağlı olarak ağırlıkça %60-75 oranında sıvı ürün, %25 oranında odun kömürü ve %10-20 arasında gaz ürünler elde edilmektedir. Elde edilen gaz ürün orta ısılı değerlidir ve proses ısısı elde etmek için kullanılabilir olduğu gibi, taşıyıcı gaz olarak da kullanılabilir. Ayrıca beslemeyi kurutmak için dışarıdan tekrar sisteme verilebilir. Sıvı ürün organik bileşiklerin homojen bir karışımıdır. Katı ürün

verimi ise en düşük seviyededir. Hızlı piroliz, piroliz sıcaklığına bağlı olarak (650-1000°C) flash veya ultra piroliz olarak da adlandırılabilir [47, 70, 71].

Son yıllarda yapılan araştırmalar karbon içeren hammaddelerin hızlı pirolizi ile yüksek verimde değerli kimyasallar, kimyasal sıvılar ve gazlar, ara petrokimya ürünleri ve yakıtlar elde edilebileceğini göstermiştir [44].

5.1.3. Flash piroliz

Flash piroliz veya flash hidropiroliz bir kaç saniyelik alıkonma zamanlarında gerçekleşmektedir. Flash piroliz genellikle atmosferik basınçta, hidropiroliz ise çoğu 20 Megapaskal'lık (MPa) bir basınçta gerçekleşmektedir. Tüm flash piroliz süreçleri yüksek sıcaklıklarda kısa etkileşim zamanına sahiptirler [55].

Flash piroliz, 400-600°C arası sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında (>2°C/s) gerçekleştirilir. Buharın alıkonma zamanı genellikle 2 saniyeden azdır. Geleneksel piroliz ile karşılaştırıldığında sıvı ürün en yüksek seviyededir [46]. Flash pirolizde elde edilen uçucu ürün veriminin yüksek olması, bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolünün sağlanması flash piroliz avantajlarından. Flash piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonucunda benzin ve motorin gibi ürünlere dönüştürülmektedir [67].

5.1.4. Vakum piroliz

Vakum pirolizinde ısı aktarım hızı, hızlı pirolize göre daha yavaş olmakla birlikte uçucu ürünlerin piroliz ortamından çabuk uzaklaştırılması mümkündür. Bunun avantajı da ikincil reaksiyonlara engel olunması böylece sıvı veriminin artmasıdır [67].

5.1.5. Karbonizasyon

Karbonizasyon, en yüksek aktif karbon (katı ürün, aktif kömür, char) üretimi için düşük reaksiyon hızlarında yapılan piroliz işlemidir. Burada aktif kömürün yanında oluşan gaz ve sıvı ürünler enerji üretim süreçleri için kullanılabilen yan ürünlerdir [72].

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün oluşumu 300°C dolayında başlamakta ve 550-600°C'ye kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise 900-1000°C'ye kadar devam eder [6].

5.2. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

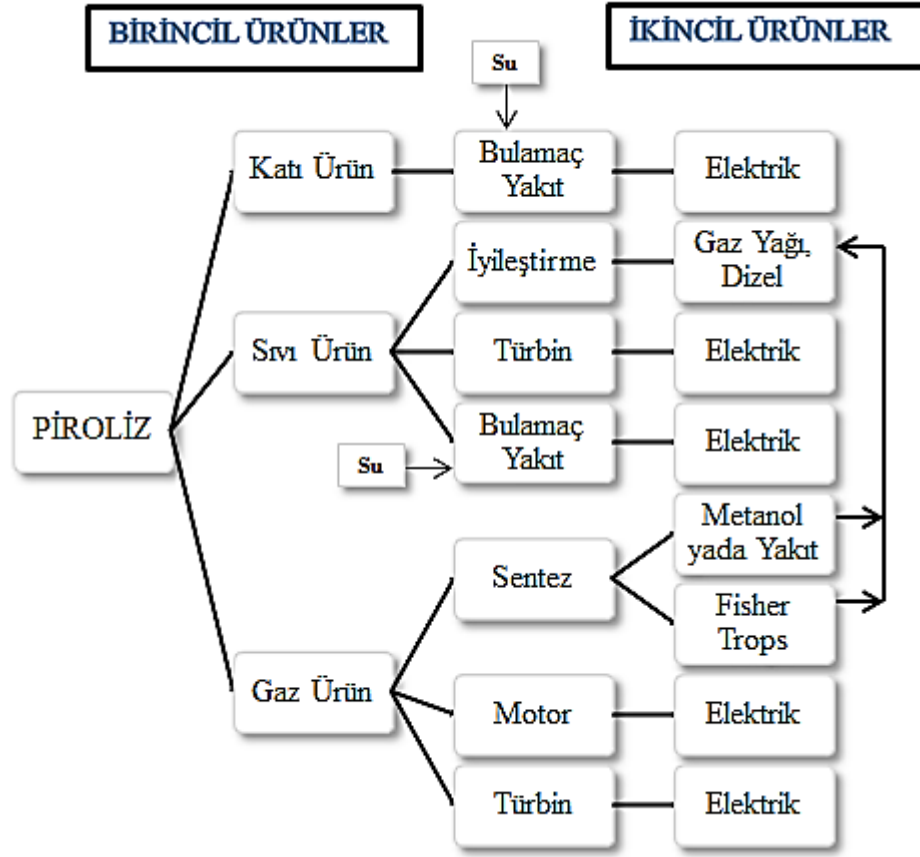
Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Piroliz işleminde elde edilen birincil ürünler; karbon içeriği bakımından zengin olan katı ürün ile biyokütlenin pirolizi sonucu biyokütleden ayrılan uçuculardan oluşan sıvı ve gaz üründür. Pirolizin gerçekleştirildiği koşullara göre katı, sıvı ve gaz ürün miktarları da değişiklik göstermektedir. Pirolizden elde edilen birincil ürünler, doğrudan doğruya kullanabileceği gibi, saflaştırma işlemlerinden sonra ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. Elde edilen ürünler yüksek kalite ve değerinde çeşitli kimyasal bileşikler veya yakıtlardır. Piroliz süreci ile elde edilen birincil ürünler ve bu ürünlerden çeşitli süreçler ile elde edilen ikincil ürünler Şekil 5.1'de verilmiştir [41, 72].

5.2.1. Birincil ürünler

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen birincil ürünler sıvı, katı (char) ve gaz ürünler olarak gruplandırılır. Termokimyasal dönüşüm ile üretilen birincil ürünler genellikle hammaddeden daha değerli olup daha çok alanda kullanılabilirler [48, 55].

Sıvı ürün:

Birincil ürünlerden olan sıvı ürün elementel bileşimi biyokütleye benzemekle birlikte koyu kahverengi renkte olan oksijenli hidrokarbonların çok karmaşık bir halidir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, katran, piroliz sıvısı, biyoyakıt veya tar olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerden oluşmaktadır [3, 55, 72].



Şekil 5.1. Piroliz süreçlerinde elde edilen birincil ve ikincil ürünler [72]

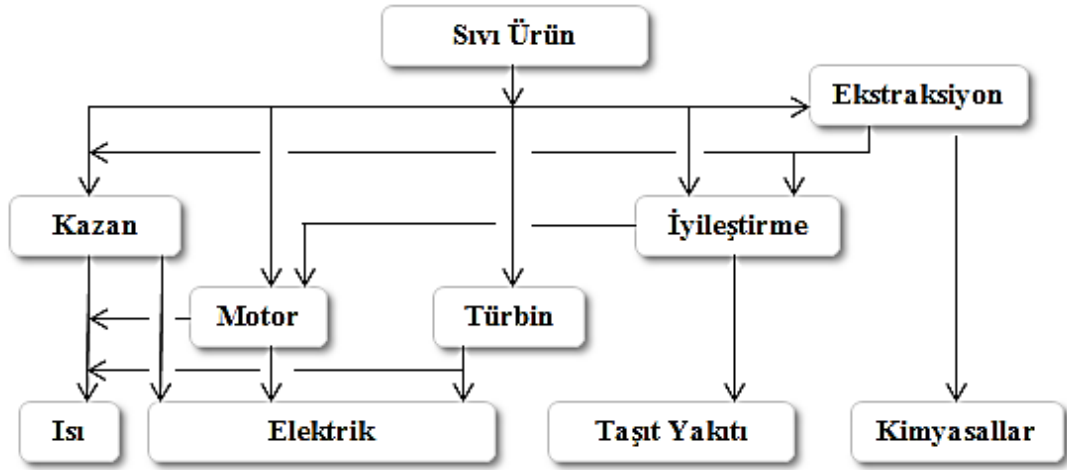
Biyoyakıtın; içerisinde bulunan asılı katı, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bundan dolayı petrolden türeyen yakıtlar ile odunun pirolizinden elde edilen biyo-yağın elementel bileşimi arasında farklılıklar vardır [73].

Pirolizden elde edilen sıvı ürünün ortalama olarak %25'i sudan oluşmaktadır. Su faz farkından dolayı kolaylıkla ayrılabilir. Sıvı ürünün su barındırması halinde ürünlerin ısı değerleri ve viskoziteleri daha düşük olmaktadır. Ayrıca su içermesi pH'ını, fiziksel ve kimyasal kararlılığını da etkileyerek saflaştırma işlemlerinde sorun oluşturmaktadır. Sıvı ürün içindeki su distilasyon veya 100°C civarında buharlaştırma ile uzaklaştırılması halinde sıvının fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler oluşmaktadır. Isıl değeri yaklaşık olarak 20–25 Megajoule/kilogram (MJ/kg) olan sıvı ürün içinde çok sayıda oksijenlenmiş türler içerdiği için kullanımı sırasında bazı zorluklar yaşanmaktadır.

Biyokütleden elde edilen piroliz sıvısı herhangi bir hidrokarbon yakıtla karışmamaktadır [12, 38, 74].

Sıvı ürün kolay kullanımı, depolama, taşıma gibi maliyetlerinin düşük olması, ikincil ürünlere kolaylıkla dönüştürülebilmesi ve iyileştirme sürecinde kolaylıkla kullanılabilmesinden dolayı piroliz ürünleri arasında tercih edilmektedir [48, 58].

Piroliz sıvı ürünü, kazanlarda, fırınlarda ve dizel motorları gibi diğer yanma sistemlerinde direk olarak veya ısı, elektrik ve buhar gibi ikincil ürünlere dönüştürülerek kullanılabilir. Ayrıca petrokimya endüstrisinde değerli kimyasalların üretimi için hammadde olarak da kullanılmaktadır. Sıvı ürünün kullanım alanları Şekil 5.2’de özetlenmiştir [58].



Şekil 5.2. Piroliz sıvı ürünü kullanım alanları [60].

Katı ürün:

Piroliz sonucu elde edilen char (katı ürün) çoğunlukla gözenekli bir yapıya sahiptir. Karbon içeriği yüksek olan katı ürün ya doğrudan ya da bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak kullanılabilir. Katı ürünün yapısı inorganik maddeler, organik bileşiklerin ısıl bozunması ile elde edilen karbonlu atıklar ve dönüşüme uğramayan organik atıklar oluşmaktadır. Kimyasal bileşimi uygulanan piroliz yöntemine ve koşullarına bağlı olarak değişmektedir [66].

Piroliz, katı ürün üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40’ı oranında ürün verimi sağlanabildiği gibi sıcaklık ile verimin ters orantılı

olduğu gözlemlenmiştir. Katı ürün çok düşük miktarlarda kükürt içerdiği için yakıt olarak kullanıldığında SO₂ emisyonunu da düşük olmaktadır [3].

Katı ürünün ısı değeri yaklaşık olarak 22-28 MJ/kg'dır. Hızlı veya flash piroliz işlemlerinde çok yüksek ısıtma hızlarında çok düşük katı ürün verimi elde edilmektedir. Katı ürün metalürjide (bakır, bronz, çelik, nikel ve elektromanganez üretiminde) ve kimya endüstrisinde (CS₂, CO, Ca₂C, SiC, sodyum siyanat, aktif karbon, karbon siyahı, gaz kimyasalları, adsorbent, gübre ilacı üretimi) kullanım alanı bulmaktadır [55]. Katı ürünün farklı kullanım alanları Çizelge 5.3'de verilmektedir.

Çizelge 5.3. Katı ürünün kullanım alanları [41]

Yakıt	Metalurji	Kimya Endüstrisi
Doğrudan Yakıt	Bakır	Aktif Karbon
	Pirinç	Karbon Siyahı
	Dökme Demir	Karbondisülfür
Karışım Yakıt	Çelik	Kalsiyum Karpit
	Nikel	Silikon Karpit
	Alüminyum	İlaç
Biriktirme ile Yakıt	Elektro-manganez	Pastel Boya
	Zırlı Plaka	Su Saflaştırma
	Dökme Plaka	Gaz Absorpsiyonu

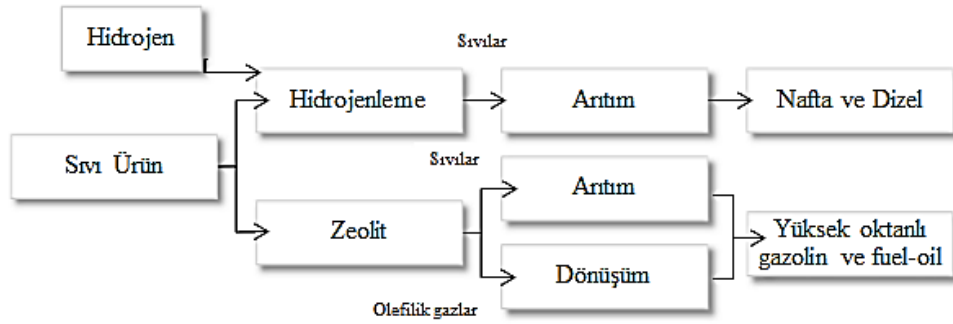
Gaz Ürün:

Piroliz sonucu elde edilen gaz ürün, doymuş (metan, etan, v.b.) ve doymamış (eten, büten v.b.) hidrokarbon karışımları ile H₂, CO, CO₂, H₂O gibi gazları içermektedir. Kullanılan piroliz yöntemine, besleme ve süreç parametrelerine bağlı olarak 15-22 MJ/Nm³ civarında orta ısı değerli gaz ürün elde edilmektedir. Biyokütle genellikle kükürt içermediği için SO_x gibi çevreye zararlı olan gazların atmosfere salınımı gerçekleşmez. Gaz ürünün bileşimi; besleme bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin yükseltgenme derecesi gibi birçok faktörden etkilenmektedir [54, 55-62, 68].

Gaz ürün piroliz sisteminin enerji ihtiyacını karşılayabileceği gibi gaz yoğunlaştırma ve sıvı toplama işlemlerinden geçirilse de, yüksek oranda katran (yağ) içerdiği için ya beslemeyi kurutmak amacıyla sisteme tekrar verilerek ya da kullanılacağı yere bağlı olarak arıtma işlemine tabi tutulup tekrar kullanılabilir. Bu gaz ürün ayrıca güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ya da metanol ve benzin gibi daha değerli ürünlere yükseltgenerek yakıt olarak da kullanılabilir [48, 58].

5.2.2. İkincil ürünler

Birincil ürünlerin daha verimli bir şekilde kullanılması ve olumsuz özelliklerinin giderilmesi amacıyla elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon ve oksijen içeren yakıtlar ile hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddeleri içermektedir [55]. Oksijen içeriği daha düşük olan hidrokarbonlar elde etmek için hidrojenle arıtma teknolojisi olan hidrojenleme işlemi ve yüksek kalitede aromatik hidrokarbon yakıtlar elde etmek için zeolit teknolojisi (katalitik bozundurma) ile birincil ürünlere saflaştırma işlemleri uygulanarak ikincil ürünler elde edilmektedir. Saflaştırma işlemlerindeki asıl amaç sıvı ürünün oksijen içeriği azaltmak ve alkali maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Sıvı ürüne uygulanan iyileştirme prosesleri ve elde edilen ürünler Şekil 5.3'te verilmektedir [57].



Şekil 5.3. Sıvı ürün iyileştirme prosesleri [57]

Çizelge 5.4'te ikincil ürünler ve saflaştırma teknolojileri verilmektedir [55].

Biyokütlelenin pirolizinden elde edilen ikincil ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılmaktadır [55].

Çizelge 5.4. İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri [55]

İkincil Ürün	Isıl Süreç	Saflaştırma Teknolojileri
Hidrokarbon Yakıtları <ul style="list-style-type: none"> • Benzin • Dizel • Fuel-oil 	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile Gazlaştırma Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile Gazlaştırma Piroliz Sıvılaştırma	Hidrojenle Zenginleştirme + Arıtma Zeolit Katalizörü Kullanımı + Arıtma Hidrojenle Zenginleştirme + Arıtma Mobil Yöntemi ile Benzine Dönüşüm Hidrojenle Zenginleştirme + Arıtma Zeolit Katalizörü Kullanımı + MOGD Hidrojenle Zenginleştirme + Arıtma MOGD Kararlı Hale Getirme Kararlı Hale Getirme
Oksijenli Yakıtlar Metanol Yakıt Alkolü	Gazlaştırma Gazlaştırma	Sentez Sentez
Güç	Piroliz Gazlaştırma Yanma	Türbin Motor, Türbin veya Rankine Çevrimi Rankine Çevrimi
Kimyasal Maddeler Hidrojen Amonyak Özel Kimyasallar	Gazlaştırma Gazlaştırma Piroliz Sıvılaştırma	Dönüşüm Sentez Özütleme veya Dönüşüm Özütleme veya Dönüşüm

5.2.3. Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizde asıl amaç gaz ve özellikle de sıvı ürün üretmek olduğu için işletme koşulları en verimli piroliz şartları çerçevesinde belirlenir. Piroliz ürünlerinden elde edilen verim ve ürün bileşimleri tercih edilen piroliz yöntemi (hızlı, yavaş...), kullanılan reaktör türü (sabit yataklı, akışkan yataklı, sürüklemeli akışlı, serbest düşmeli...), piroliz ortamı (inert, kısmen reaktif, vakum, basınçlı, hidrojen eşliğinde) ve piroliz parametreleri olan sıcaklık, parçacık büyüklüğü,

alikonma süresi, ısıtma hızı, katalizör kullanım ile kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişiklik göstermektedir [67].

Bunun yanında biyokütlenin organik-inorganik yapısı, nem içeriği, gözenek yapısı, kül miktarı, uçucu bileşen miktarı, ısıl değeri, sabit karbon/uçucu madde oranı, selüloz/lignin oranı gibi özellikleri de piroliz ürün verimlerini etkilemektedir [32, 57].

Sıcaklık:

Sıcaklık, uçucu madde miktarı ve bileşimini etkileyen en önemli parametredir. Piroliz sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktar ve kimyasal bileşimleri piroliz sıcaklığı ile değişiklik göstermektedir. Sıcaklık ile sıvı ve katı ürün H/C ve O/C oranlarının ters orantılı olarak değişim gösterdiği gözlemlenmiştir [19].

Kömür, bitümlü şist, katranlı kum ve biyokütle yavaşça ısıtıldığı takdirde uçucu madde 350-400°C'de ortaya çıkarken, 450°C civarında en yüksek değere ulaşır ve 500°C civarında ise düşmeye başlar. Bu süreç aktif termal bozunma safhası olarak adlandırılır. Piroliz başlıca üç aşamadan oluşur: 1. kademe 100-300°C arasında olup uçucu madde çıkışı çok fazla değildir. Bu kademedede genellikle karbonoksitler ve su salınır. 2. kademe aktif safhadan oluşur ve bütün uçucu maddenin 0,75'i bu evrede oluşur. 3. kademe ise genellikle kömür için geçerlidir. 3. kademedede char oluşumu gerçekleşirken piroliz buharlarının ikincil parçalanmasına bağlı olarak gaz ürün veriminde artış meydana gelir ve bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda katı ürünün ikincil bozunması ile yoğunlaşmayan gaz ürünler özellikle de hidrojen oluşur. Böylece gaz ürün verimi yüksek piroliz sıcaklıklarında artar. Artan piroliz sıcaklığı ile CO ve CO₂ verimi yanında bütün hidrokarbon gazlarının verimi genellikle artar. Pirolizin bütün safhalarında ve özellikle yüksek sıcaklıkta olanlarda birincil uçucu ürünlerle ikincil kriting reaksiyonları ve char'dan meydana gelen gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşacak ürünlerin ayrılması önem taşır [3, 41].

Isıtma Hızı:

Isıtma hızı, piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli bir parametre olmasına karşın alikonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu

olarak değerlendirilmediği takdirde tek başına etkisi oldukça azdır. Biyokütlenin pirolizinde yüksek ısıtma hızları, kısa ve orta alıkonma süreleri ile yüksek sıcaklık parametrelerinin bir arada kullanılmasında en yüksek gaz ürün verimi elde edilirken; düşük sıcaklıklarda en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmektedir. Düşük ısıtma hızları ve uzun alıkonma süreleri ile düşük sıcaklık piroliz şartlarında ise sıvı ve katı ürün verimleri birbirine yakın olurken, gaz ürün verimi düşük olmaktadır. Yine aynı koşullarda sıcaklık yüksek tercih edildiğinde ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazla olmaktadır [70].

Parçacık Boyutu:

Biyokütlenin boyutu, şekli ve fiziksel yapısı, ısıtma hızı üzerindeki etkisiyle piroliz ürünleri üzerinde bazı etkiler gösterir. Biyokütle parçacıklarının daha ince boyutta olması ile yoğuşabilen gazların ikincil reaksiyonlara girmeden çevreye kaçıışı daha kolay olur. Bu durumda daha yüksek sıvı verimi gerçekleşir. Diğer taraftan büyük biyokütle parçaları, birincil piroliz ürünlerinin salınımına daha fazla direnç oluşturduklarından dolayı ikincil reaksiyonların oluşumunu kolaylaştırırlar [75].

Katalizör:

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere (kimyasal ürünler ve yakıtlar) dönüştürülebilmektedir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş fakat bu katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılması, ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir [3].

Biyokütlenin pirolizinde istenilen ürün ve tercih edilen piroliz yönteminin öneminin yanı sıra kullanılacak katalizöründe bazı temel özellikleri de şu şekilde sıralanabilir;

- Katalizörler tarların uzaklaştırılmasında etkili olmalıdır.
- İstenen ürün sentez gazı ise yüksek metan gazı oluşturma yeteneği olmalıdır.
- Katalizörler amaçlanan işlem için uygun bir sentez gazı oranı vermelidir.

- Katalizörler karbon kirlenmesi ve sinterlenmesi sonucu ortaya çıkan deaktivasyona karşı dayanıklı olmalıdır.
- Katalizörler kolayca yeniden üretilebilmelidir.
- Güçlü katalitik etkiye sahip olmalıdır.
- Ucuz olmalıdır [76].

Piroliz Ortamı:

Biyokütlenin pirolizi normal (statik), sürükleyici gaz (N_2 , He, Ar, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir. Farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir. Sürükleyici gaz olarak N_2 , He gibi gazlar kullanıldığında piroliz buharları hızlı bir şekilde ısı parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırıldığı için sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün veriminin, statik piroliz ortamına göre, daha fazla olduğu gözlemlenmiştir [19].

Hidropirolizin hidrojen ortamında gerçekleştirilmesi ile uçucu madde miktarı ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların miktarı artmaktadır. Pirolizde ortama verilen hidrojen arta kalan katı üründen daha hızlı bir şekilde birincil ürünler ve bozulan biyokütle ile reaksiyona girer ve uçucu madde miktarını arttırıp ortamdaki serbest radikalleri kararlı hale getirerek ikincil reaksiyonların oluşumunu önler [19].

Su buharı ortamının piroliz ürün dağılımını olumlu etkilediği ve sıvı ürün verimini arttırdığı belirlenmiştir. Sıvı ürünün büyük bir kısmı suda çözünen bileşiklerden oluşmaktadır. Su buharı hidrojen bağlarını kırarak, polimerleşmeyi önlemekte ve uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak sıvı ürün miktarını arttırmaktadır. Su buharının etkisi verim artısının yanı sıra ürün dağılımını polar yapıdan alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya kaydırmaktadır [62, 77].

Basınç:

Biyokütlenin pirolizi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan basınç asıl olarak uçucu ürünlerin ortamda kalma süresini etkilemektedir. Yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalmaktadır. Belirli bir sıcaklıkta basınç arttıkça katı bakiye her durumda artmaktadır. Düşük basınç ve orta sıcaklıklarda sıvı ürün miktarı artarken yüksek basınç altında parçalanma reaksiyonları arttığı için hafif

hidrokarbon gaz miktarı artmaktadır. Yüksek basınçta gerçekleşen piroliz işlemlerinde katı ürün verimi; düşük basınçlarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır.

Biyokütlenin kimyasal yapısında basınç değişimine en yüksek hassasiyeti selüloz gösterirken, en düşük hassasiyeti ise lignin göstermektedir. Basıncın etkisi 350°C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında gözlemlenebilmektedir [56, 62].

Alıkonma Süresi:

Alıkonma zamanı piroliz sırasında oluşan buharların piroliz ortamında tutulma süreleridir. Bu süre ne kadar kısaltılırsa sıvı ürün verimi o oranda fazla olmaktadır. Piroliz buharlarının ortamdaki hızlı bir şekilde uzaklaştırılması, gaz ürün oluşmasına neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller. Aynı zamanda koklaşmayı da engelleyerek katı ve gaz ürün veriminin azalmasını ve sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır. Alıkonma zamanı kullanılan pirolizin türüne bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Eğer piroliz işleminde hedeflenen ürün sıvı ürün ise hızlı, ultra ve flash piroliz türleri kullanılacaktır ve bu tür pirolizler de alıkonma zamanı 10 s'den daha düşük tutulmalıdır [20, 38-44, 78].

6. BİYOKÜTLE PİROLİZİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tsai ve arkadaşları [69] yaptıkları bir çalışmada tarımsal bir atık olan pirinç kabuğunun hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada piroliz sonucu elde edilen ürün verimi ve kimyasal bileşimlerinin piroliz sıcaklığı, alıkonma zamanı, sürükleyici gaz akış hızı, yoğunlaştırma sıcaklığı ve parçacık boyutu gibi parametrelerden etkilenme durumu incelenmiş ve en uygun şartlarda gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucu ürün verimini %40 olarak tespit etmişlerdir. Piroliz sıvısının özelliklerini de belirlemişlerdir.

Ayçiçeği üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada da, sabit yataklı borsal bir reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve piroliz sıcaklığı ve azot akış hızının piroliz ürünleri ve kimyasal bileşimleri üzerine etkileri incelenmiştir. 550°C piroliz sıcaklığı, 5°C/sn ısıtma hızı ve 50 mL/dk azot akış hızının sağlandığı deney düzeneğinde %52,1 ile en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Pirolizi gerçekleştirilen biyokütle numunesinden elde edilen sıvı ürünün kimyasal karakterizasyon analizleri sonucunda değerli bir enerji kaynağı ve kimyasal madde üretiminde tercih edilebilecek bir hammadde olabileceği belirlenmiştir [78].

Chen ve arkadaşlarının [79] yaptığı bu çalışmada ormansal atıklardan olan kafur ağacı biyokütle olarak tercih edilmiş ve yeni bir hızlı piroliz reaktörü ile çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Taguchi deney tasarım yönteminin kullanıldığı bu çalışmada ön çalışmalar sonucunda faktör ve seviyeler belirlenmiş ve L₉ ortogonal dizini tercih edilmiştir. Tane boyutu (0,425mm, 1,70mm ve 3,35mm), piroliz sıcaklığı (450°C, 470°C ve 500°C) ve biyokütle besleme hızı (20rpm, 40rpm ve 60rpm) parametrelerinin kombinasyonları ile yapılan çalışmalar sonucu en yüksek sıvı ürün verimine 3.35mm tane boyutu, 40rpm besleme hızı ve 500°C piroliz sıcaklığı ile ulaşılmış ve verim %60,2 olarak kaydedilmiştir.

Zanzi ve arkadaşları [80] yaptıkları bir çalışmada ise odun (hus ağacı) ve bazı bitkisel atıkların (zeytin atığı ve buğday sapı) yüksek sıcaklıklarda, hızlı pirolizi araştırmışlardır. Serbest düşmeli pilot ölçekteki bir reaktörde 800-1000°C arasında gerçekleştirilen deneylerde ısıtma hızı, sıcaklık ve parçacık boyutu gibi parametrelerin, gaz bileşimine ve katı ürün yapısına etkisi araştırılmıştır. Partikül boyutu küçük tercih edilip ısıtma hızı arttırıldığında katı ürün veriminde düşme

gözlemlenirken gaz ürün içindeki hidrojen veriminin, hidrokarbonların daha kolay bozunmasından dolayı arttığını gözlemlemişlerdir. Elde edilen katı ürünün yüksek oranda kül ve inorganik maddeler ihtiva ettiği bitkisel atıklarda kül içeriğinin ise oduna göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Odun biyokütlesinden, zeytin ve buğday saplarına göre daha az char, daha çok uçucu madde elde edildiği saptanmıştır. Bitkisel atıklarda, kül içeriği yüksek olduğu için char verimi de yüksek çıkmıştır. Zeytin atığının char verimi, lignin içeriğinin yüksek olması nedeniyle buğday saplarından daha yüksek bulunmuştur.

Miao ve arkadaşlarının [81] yaptığı çalışmada, *Chlorella* ve *Microcystis aeruginosa* mikroalgleri biyokütle olarak tercih edilmiş ve akışkan yataklı reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler 500°C, 600°C/sn ısıtma hızı 0,4 m³/sa azot gazı akış hızında tamamlanmıştır. *Chlorella* ve *Microcystis aeruginosa* mikroalgleri için sıvı ürün verimleri %18 ve %24 olarak tespit edilmiştir. Doymuş ve polar fraksiyonları %1,14 ve %31,17 olan sıvı ürünlerin odundan elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonlarından daha yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Gaz kromatografisi sonuçlarına göre sıvı ürünlerin dizel yakıt ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Düşük oksijen içeriği ve ortalama 29 MJ/kg ısı değeri ile yakıt olarak kullanımın uygun olduğu tespit edilmiştir.

Pattiya ve Suttibak [82] çalışmalarında manyok (cassava) tarlalarının tarım artıkları olan kök ve saplarının hızlı pirolizini sıcak buhar filtrelili akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarındaki asıl amaç, reaksiyon sıcaklıklarının, parçacık boyutunun ve sıcak buhar filtresi kullanımının piroliz ürünleri ve özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Yapılan çalışmalar sonucunda manyok köklerinin optimum piroliz sıcaklığı 475°C ve en yüksek sıvı ürün verimi ağırlıkça %69,1 olarak belirlenirken manyok saplarının optimum piroliz sıcaklığı 469°C ve en yüksek sıvı ürün verimi de ağırlıkça %61,4 olarak belirlenmiştir. Piroliz için en uygun parçacık boyutunu 250–425 µm olarak tespit eden Pattiya ve Suttibak, sıcak buhar filtresinin pirolizde kullanılması ile sıvı ürün veriminin ağırlıkça %6–7 oranında azaldığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte filitirlenmiş sıvı ürünün başlangıç viskozitesinin, kararlılığının, katı madde ve kül içeriğinin daha kaliteli olduğu gözlemlemişlerdir.

Amutio ve çalışma arkadaşları [83] orman çalı atıklarının (*Cytisus multiflorus*, *Spartium junceum*, *Acacia dealbata* ve *Pterospartum tridentatum*) değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalarında, konik ağızlı yatak bir reaktör içinde 500°C sıcaklıkta sürekli beslemeli olarak flash piroliz gerçekleştirmişlerdir. Bütün biyoküteller için sıvı ürün veriminin %75-80, katı ürün veriminin %16-23 ve gaz ürün veriminin ise %4-5 civarında olduğunu belirlemişlerdir. Piroliz sıvı ürünün %34-40'ını su oluştururken geriye kalan kısmını ise fenoller, ketonlar, asitler ve furanlar ile çok küçük bir kısmını da sakkaritler, aldehitler ve alkolden oluştuğunu tespit etmişlerdir.

Ioannidou ve çalışma arkadaşları [84] mısır sapları ve mısır koçanının iki farklı reaktör tasarımı kullanılarak piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Reaktörlerden ilki örnek yakalayabilen ve hızlı piroliz için, ikinci reaktör ise sabit yataklı, yavaş ve katalitik bir piroliz için tasarlanmıştır. Deneyler atmosfer basıncında 360–380°C düşük sıcaklık, 500–600°C orta sıcaklık ve 600–700°C yüksek sıcaklıkta olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrası elde edilen piroliz gazı 13–15 MJ/m³ gibi orta düşük ısıl değere (LHV) sahip olduğu gözlemlenmiş ve mısır saplarının yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma ile enerji üretimi için uygun bir hammadde olduğu tespit edilmiştir. Mısır koçanlarının ise yaklaşık 24- 26 MJ/m³ ısıl değere sahip olduğu belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada da Park ve çalışma arkadaşları [85] iki farklı tarımsal atık olan kırmızıbiber ve sarımsak köklerini biyoyağ üretimi ve endüstride kimyasal olarak kullanımlarının potansiyellerini araştırmışlardır. Laboratuvar ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilen hızlı piroliz işlemlerinde çalışma koşulları ve elde edilen gaz, sıvı, katı ürün analizleri gerçekleştirilerek incelenmiştir. Çalışma sonucunda piroliz ürün verimini etkileyen en önemli parametrenin sıcaklık olduğunu saptayan Park Y. ve çalışma arkadaşları sarımsak kökleri için en uygun piroliz sıcaklığının 500°C, kırmızıbiber kökleri için ise 480°C olduğu tespit etmişlerdir. Sarımsak köklerinden elde ettikleri biyoyağ verimini %39,6, kırmızıbiberden elde edilen biyoyağ verimini ise %45,8 olarak kaydetmişlerdir. Ayrıca biyokütlenin parçacık boyutunun büyümesi ile sıvı ürün miktarının arttığını, katı ürün miktarının ise azaldığını belirlemişlerdir.

Fındıkkabuğu örneklerine sabit yataklı bir reaktör içerisinde yavaş ve hızlı piroliz işlemlerinin uygulandığı bir diğer çalışmada ise deneyler iki farklı piroliz reaktöründe (sabit yataklı hainze reaktör ve sabit yataklı borusal reaktör) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada piroliz ürün verimlerine ve kimyasal bileşimlerine ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının etkileri araştırılmıştır. Heinze reaktöründe 7°C/dk ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında, parçacık boyutunun $0,85 < D_p < 1,8$ mm ve sürükleyici gaz akış hızının $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ olduğu şartlarda piroliz sıvı ürün verimi %22,5 ile en yüksek değer olarak elde edilmiştir. Sabit yataklı reaktörde ise 300°C/dk ısıtma hızında sürükleyici gaz atmosferinde elde edilen en yüksek sıvı verimi ise %34 olmuştur. Çalışmalar sonucunda fındıkkabuğundan elde edilen sıvı ürünlerin yakıt ve kimyasal madde eldesinde kullanılabileceği tespit edilmiştir [86].

Mısır koçanı, saman saplari ve oreganum (mercanköşk) saplari ile gerçekleştirilen bu çalışmada, biyokütlerin pirolizi 500°C'de akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleştirilerek katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri araştırılmıştır. Hammaddelerden elde edilen sıvı ürünlerin verimlerinin %41 ile 35 arasında değiştiği, su miktarlarının da bütün ürünler için yaklaşık olarak %6 olduğu tespit edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri için sıvı ürünler suda çözünen ve suda çözünmeyen fraksiyonları olarak ekstrakte edilmiş ve her iki fazında GC-MS ve HPLC kromatogramları çekilmiştir. Çalışmada, ayrıca sıvı ürünlerin su içerikleri ve elementel analizleri ile katı ve gaz ürünlerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi işlemleri de gerçekleştirilmiştir [87].

Azargohar [88] ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, dört farklı biyokütle atığı olan buğday sapı, talaş, keten sapı ve kümes altı samanlarının hızlı pirolizleri 400, 475 ve 550 °C'de gerçekleştirilerek her bir ürünün (katı ürün, sıvı ürün ve gaz ürün) fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Çalışmalar ile buğday sapı ve talaşın en fazla lignin (%20,8 ve %37,7) içeriğine ve kümes altı samanlarının da en fazla kül (%12,3) içeriğine sahip olduğu ve pirolizlerinde sıcaklığın artırılması ile sıvı ürün miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Araştırmada, sıvı ürünün toplam asit sayısının sıcaklığın artması ile azaldığı gözlemlenirken katı ürünün karbon içeriğinin ortalama %70-81 arasında olduğu ve orjinal biyokütleden daha fazla karbon içeriğine sahip

olduğu belirlenmiştir. Ayrıca buğday sapı ile kümes altı samanlarından elde edilen katı ürünlerin pH değerleri baz aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bütün örneklerin pirolizinde sıcaklık arttırıldığında gaz faz içindeki CH₄ ve H₂ konsantrasyonlarının da arttığı gözlemlenmiştir.

Bir çalışmada da pirinç kabuğu biyokütle olarak tercih edilmiş ve katalitik pirolizi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Taguchi L₉ ortogonal dizisi kullanılarak katalizör tipi (H-β, H-Y, HZSM-5), katalizör miktarı (%1, %5, %12), piroliz sıcaklığı (400, 500°C) ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızı (60, 100 ml/dk) parametreleri kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda en yüksek sıvı ürün 500°C piroliz sıcaklığı, 60 ml/dk N₂ akış hızı ve %12 oranında HZSM-5 katalizörü ile %38 verim ile elde edilmiştir [89].

Bu çalışmada palmye ağacının artıklarının pirolizi ile biyo-yakıt olarak kullanımı araştırılmıştır. Çalışma sabit yataklı bir reaktörde 500°C piroliz sıcaklığı, 2 L/dk nitrojen gazı akış hızında ve 60 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin biyo-yakıt olarak uygunluğu fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterizasyon çalışmaları ile araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen sıvı ve katı ürün dönüşümleri sırası ile %16.58 ve %43.50 olarak tespit edilmiştir. Literatürdeki veriler ile karşılaştırılan verimlerin arasındaki farkın selüloz, hemiselüloz, lignin, uçucular, sabit karbon ve kül miktarlarının farklılığından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Katı ürünün ısıl değeri 23,32 MJ/kg olarak, sıvı ürünün ısıl değeri de 15,41 MJ/kg olarak hesaplanmıştır [90].

Yapılan diğer bir çalışmada ise kümes hayvanları, koyun ve domuz gibi hayvanların yağ atıklarının pirolizi sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 500°C sıcaklık ve 5 °C/dk ısıtma hızında ulaşılmıştır. Kimyasal ve spektroskopik analizlerin yapıldığı sıvı ürünün kompleks bir karışım olduğu ve farklı sınıflarda organik bileşikler, hidrokarbonlar (alkanlar, alkenler, halkalı bileşikler...), karboksilik asitler, aldehytler, ketonlar, esterler ile benzeri içerikleri içerdiği belirlenmiştir. Sıvı ürünün yakıt özelliklerine bakılarak, sentetik yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceği buna rağmen katı ürün düşük karbon içeriği ile yüksek miktarda kül içermesinden dolayı yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılamayacağı tespit edilmiştir [91].

7. ISPARTA GÜLÜ VE ÖZELLİKLERİ

Dünyada 150, Türkiye’de 25 kadar gül türü bulunmakta, ancak bunlardan pek azının kozmetik sanayinde değerlendirilebildiği bilinmektedir. Gül türleri içinde ekonomik değeri yüksek olanlarda biri *Rosa damascena Mill.* olarak bilinen (Isparta gülü, Kazanlı gülü, Şam gülü, Pembe yağ gülü) gül çeşididir. Bu tür, dünyada en fazla Türkiye’de Isparta, Burdur ve Afyonkarahisar yöreleri ile Bulgaristan’ın Kazanlı, Plovdiv ve Karlova yörelerinde yoğun olarak üretilmektedir [92]. Ekonomik anlamda yağ gülü yetiştiriciliği ilk olarak Isparta ve ilçelerinde 1880’li yılların son döneminde başlamış ve daha sonra diğer illere yayılmıştır. Isparta ili iklim ve toprak özellikleri nedeni ile ülkemizin gülyacağı üretim merkezi olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, 2005 yılında *R. damascena*’nın Isparta ili coğrafi işareti olması için ‘Isparta Gülü’ olarak Türk Patent Enstitüsünden tescil belgesi alınmıştır [93].

Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) içerdiği yüksek kalitedeki aromatik bileşiklerden dolayı parfüm ve kozmetik endüstrisinde değerlendirilen en önemli kokulu gül türüdür [92]. Gül çiçeklerinden elde edilen en önemli endüstriyel ürünler gül yağı, gül suyu, konkret ve absolüt olup, bunlar taze toplanmış gül çiçeklerinin birer damıtma (distilasyon) ve ekstraksiyon ürünüdürler. Ülkemizde Isparta gülü olarak tanınan *Rosa damascena Mill.*’in çiçeklerinden elde edilen gül yağı dünya piyasalarında “Türk gül yağı” olarak bilinmektedir [94].

Türkiye’de özellikle gül yağı ve gül ürünleri üzerine yapılan üretimlerde önemli bir merkez olan Isparta ilinde birçok yerli ve yabancı gül işletme fabrikaları mevcuttur. İldeki öncü işletmelerden olan Gülbirlik ve özel kuruluşlara ait olmak üzere 5 adet büyük toplamda ise 18 adet gül yağı firması bulunmaktadır. Gülbirlik’in 6 birim kooperatifi, 8000 üretici ortağı bulunmaktadır. Gül yetiştiriciliğindeki mevcut rakamlara bakıldığında bölge için önemli sektör olan gülden 5 dekar büyüklüğündeki bir bahçeden bir ay boyunca yaklaşık 3,5 ton kadar çiçek toplanabilmekte ve bu toplanan çiçekler taze olarak damıtıldığında ise 1 kg gül yağı üretilmektedir. 1 kg gül yağının piyasa değeri ise yaklaşık olarak 6500 dolardır. Isparta ilinde her yıl yaklaşık 8.500 ton yağ gülü üretimi yapılırken 1,5 tona yakın da gül yağı üretilmektedir. Yaklaşık 10 bin kadar aile gül tarımı ile

uğraşmaktadır. Türkiye’deki toplam 22840 dekar yağ gülü üretim alanınının 15910 dekarı Isparta’da bulunmaktadır. [97, 98].

En çok bilinen gül türü olan Yağ gülünün çiçekleri (*Rosa damascena Mill.*), pembe, katmerli ve keskin kokuludur. Sadece yaz başında çiçek veren yağ gülü, dikenli, kışa dayanımı yüksek olan çok yıllık bir bitkidir. 1,5 ile 3 m arasında boya sahip olan yağ gülünün dal ve yaprakları yeşil ve çok, dallarında da irili ufaklı sert dikenleri bulunmaktadır. Çiçeklenmesi mayıs ve haziran aylarında başlayan yağ gülünün yağ oranı (%2,7-3,3) en yüksek düzeye sabahın erken saatlerinde sahip olduğu için hasadı sabahın erken saatlerinde gerçekleştirilir. Çiçek tomurcukları, sabahın erken saatlerinde açmaya başlar ve açılan çiçeklerin taç yaprakları aynı gün veya en geç bir sonraki gün dökülür. Çiçeklenme, döküm ve hasat, bahçenin konumuna bağlı olarak 1,5-2 ay boyunca devam eder [95, 96]. Yağ gülünün yaz ve kış görünümü Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1. Yağ gülü bireyinin yaz ve kış görünümü [96]

Yağ gülünde en önemli bakım işlemlerinden birisi olan budama işlemi; kuru ayıklama, çırpma ve gençleştirme budaması olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleştirilir. Kuru ayıklama, kurumuş ve kırılmış dalların her yıl düzenli olarak Kasım–Mart ayları arasında bahçeden uzaklaştırılması işlemidir. Çırpma, genellikle Şubat ayının sonunda ve Mart ayının başında henüz tomurcukların uyanmadığı bir dönemde yapılan tabla düzeltmesidir [92]. Gençleştirme budaması, daha bol ve kaliteli gül elde etmek için gül bahçesinin 7-8 yılda bir toprak seviyesinde dalların kesilmesidir. Şekil 7.2’de gençleştirme budaması

yapılması gereken gül bitkisi görülmektedir. Bu işlemde, yaşlı bitkilerin kök boğazları bir çapa yardımıyla açılır ve bitkiler toprağın 5–10 cm altından budama makası ile kesilir. Budama atıkları araziden uzaklaştırıldıktan sonra çapa ile açılan kısımlar tekrar kapatılır. Gençleştirme budaması sonucu ortaya çıkan bitki parçaları ya yeni bahçelerin tesis edilmesinde kullanılır ya da yakılarak araziden uzaklaştırılır [96].



Şekil 7.2. Gençleştirme budaması yapılacak bitki [96]

Her ne kadar yağ gülü bitkileri çok yıllık ve uzun ömürlü olmakla birlikte, ekonomik verim yaşları 6–10 yıl kadardır. Sulanan bahçelerde iki yılda, sulanmayan bahçelerde ise en geç üç yılda ekonomik verim gücüne ulaşırlar. Göller yöresinde gençleştirme budaması yapılmadığı için çok yaşlanmış ve verimden düşmüş birçok yağ gülü bahçesi vardır [92].

8. TAGUCHİ YÖNTEMİ

Taguchi yöntemi, Dr. Genichi Taguchi tarafından tasarım problemlerini tanımlamada geleneksel hata denetleme yaklaşımlarının önemli eksikliklerini tespit etmesi ve kendi istatistiksel deney tasarımına dayalı olarak belirli bir sistematığe sahip yeni bir felsefe geliştirmesi sonucu ortaya çıkmıştır [99].

Taguchi yöntemi, araştırma ve geliştirme faaliyetleri içerisinde, üretim/işletim öncesinde veya üretim/işletim süreci içerisindeki etkin parametrelerin tespit edilmesinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak zamandan ve üretim faaliyetlerinden çok büyük tasarruflar sağlanmakta böylelikle kalite, verimlilik, güvenilirlik ve kar artmaktadır [100].

Taguchi yönteminin kalite anlayışında yedi temel unsur bulunmaktadır [101].

- Bir ürünün kalitesinin boyutu; onun toplumda meydana getirdiği kayıptır.
- Rekabetin olduğu bir ekonomide kaliteyi sürekli geliştirmek ve maliyetleri azaltmak işletmenin kalıcılığı için zorunludur.
- Sürekli bir kalite geliştirme programı ürün hedef değerlerinden sapmaları sürekli azaltmayı içerir.
- Ürünün performansından dolayı tüketicilerin maruz kaldığı kayıp; o ürünün nominal değerden sapma miktarının karesiyle orantılıdır.
- Bir ürünün kalitesi ve maliyeti, o ürünün tasarım ve mühendislik prosesi tarafından belirlenir.
- Bir ürünün performansındaki sapmayı azaltmak için ürünün performans karakteristikleri üzerinde etkili olan parametrelerin lineer olmayan etkilerini kontrol altına almak gerekir.
- İstatistiksel olarak tasarlanmış deneyler ürün veya proseslere ait performans değişikliğine etki eden parametreleri belirlemek ve performans sapmalarını azaltmak için kullanılır.

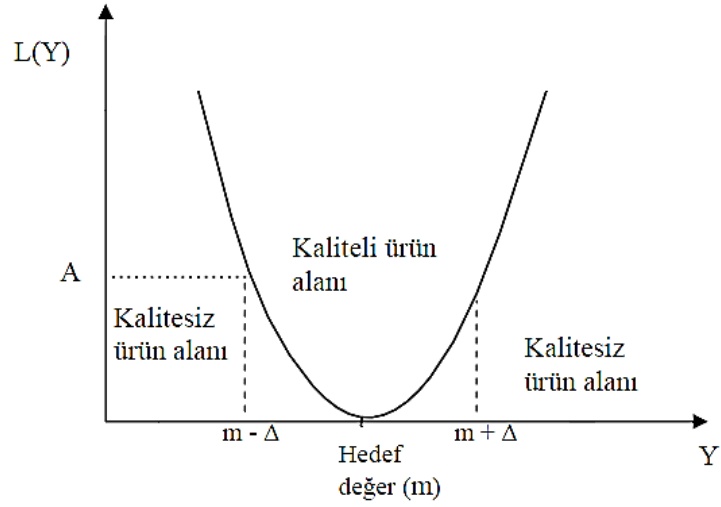
8.1. Taguchi Yönteminin Dayandırıldığı Kuramsal Esaslar

8.1.1. Taguchi kayıp fonksiyonu

Taguchi'nin kalite felsefesinin dayandığı temel nokta kayıp fonksiyonudur. Kayıp fonksiyonu, üründeki kalitesizlikten dolayı meydana gelen tüketici memnuniyetsizliğinin derecesini belirleyen sürekli bir fonksiyondur[102]. Kayıp fonksiyonu, kalitenin parasal açıdan değerlendirilmesini sağlar, buna göre dağılımın orta değeri en az, uç değerleri ise en fazla kayba neden olmaktadır. Kayıp tüketici memnuniyetsizliği olabileceği gibi üreticiye gelen ilave işçilik, malzeme, enerji ve garanti giderleri de olabilir. Bunların yanı sıra firma adının kötü bir şöhret kazanması ve uzun dönemdeki pazar payındaki azalmalarda kayıp olarak değerlendirilebilir [103].

Taguchi yöntemine göre, model parametreleri en iyi değerden sapma gösterdikçe ürünün kalitesi bozulmaya başlayacaktır. Bu nedenle kaybın hedeften oluşan sapma ile ölçülmesi gerektiğini savunmaktadır. Eğer hedef değerden oluşan sapma sıfır ise kalite kaybının meydana gelmesi beklenmez. Hedef değerden sapma olduğu takdirde eğrinin altında kalan alan ise kalitesiz ürünü yani kaybı göstermektedir. Taguchi kayıp fonksiyonu Şekil 8.1'de görülmektedir. Bu yöntemde kalite kontrol felsefesinin en önemli yönü, hedef değer etrafındaki sapmaları en aza indirmektir [104]. Performans karakteristiğinin (kalite değişkeni) değeri 'Y' ile Y'nin hedef değeri de 'm' ile gösterildiğinde; Y'nin m'den sapması istenmeyen bir durumdur. Δ gibi bir tolerans olduğu kabul edilirse ve $|Y - m| > \Delta$ olan ürünler tüketici tarafından kabul edilmiyorsa, Δ tüketici toleransını, 'm - Δ ' ve 'm + Δ ' ise tüketici spesifikasyon sınırını gösterir[103].

Taguchi yaklaşımında ürünün müşteriye aktarılmasından sonra bazı kayıpların gerçekleşmesi kaçınılmazdır. Daha az kayıpları olan ürün daha çok istenilen ürün anlamına gelmektedir. Alternatif ürün tasarımı ve üretim süreçlerini karşılaştırabilmek amacıyla bu kayıpların miktarının belirlenmesi de bu açıdan önemli olmaktadır. Kayıpların miktarının hesaplanması ikinci dereceden bir kayıp fonksiyonu ile yapılmaktadır[104].



Şekil 8.1. Taguchi'nin kayıp fonksiyonu[105]

$$L(Y) = k(Y - m)^2 \quad (8.1)$$

Burada $L(Y)$ kayıp fonksiyonu, kalite karakteristiği Y , m de bu kalite karakteristiği için hedef değer olduğunda oluşan kalite kaybı olmaktadır, k değeri kalite kayıp katsayısıdır.

Burada k , hedeften sapan bir birim ürünü tekrar hedef değerine getirebilmek için üreticinin alacağı önlemlerin birim maliyetini gösterir. Hedeflerin her iki yönde olacak uzaklaşmalarının aynı anlamı taşıdığını dikkate alındığında eşitlik 8.3 yazılabilir.

$$L(m + \Delta) = k[(m - \Delta) - m]^2$$

$$A = k \cdot \Delta^2 \quad (8.2)$$

Buradan,

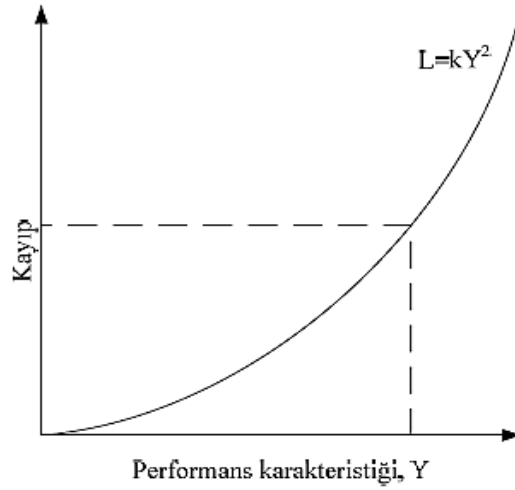
$$k = A/\Delta^2 \quad (8.3)$$

Kayıp fonksiyonunun biçimi, performans karakteristiği (Y)'nin özelliğine göre belirlenir. Y 'nin özelliğine göre kullanılan kayıp fonksiyonları bazı durumlarda simetrik, bazı durumlarda simetrik olmayan bir yapı gösterir. Taguchi'nin geliştirdiği kayıp fonksiyonlarından en çok kullanılanları şu şekilde sıralanabilir [105].

- **Hedef değer en iyi:** Eşitlik 8.1'de ifade edilen ve Şekil 8.1'de gösterilen temel kayıp fonksiyonudur.

- **En küçük en iyi:** Simetrik olmayan bir kayıp fonksiyonu türüdür. Hedef değer m'nin en küçük değer olan '0' değerini aldığı kabul edilirse kayıp fonksiyonu Eşitlik (8.4)'deki gibi yazılabilir[103]. Bu durumda fonksiyonun grafiği Şekil 8.2'deki gibi olacaktır.

$$L(Y) = kY^2 \quad (8.4)$$



Şekil 8.2. En küçük en iyi kayıp fonksiyonun grafiksel gösterimi [100]

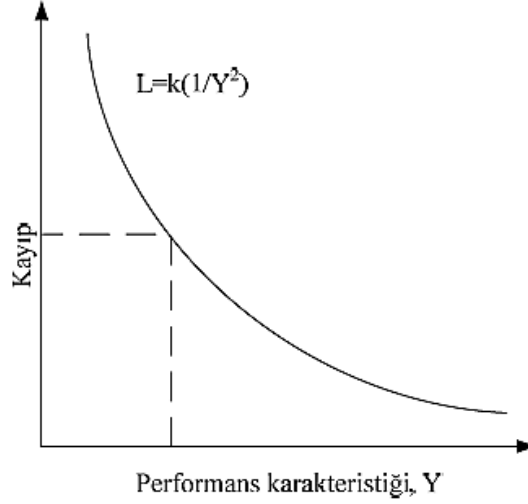
- **En büyük en iyi:** Bu da simetrik olmayan bir kayıp fonksiyonu türüdür. Burada amaç hedef değer maksimum (sonsuz) olmasıdır. Burada hedef değer sonsuz değerini aldığı kabul edilirse, kayıp fonksiyonu Eşitlik 8.5'de gösterildiği gibi yazılabilir[103]. Bu durumda En büyük en iyi kayıp fonksiyonu Şekil 8.3'te görüldüğü gibi olacaktır.

$$L(Y) = k 1/Y^2 \quad (8.5)$$

8.1.2. Performans değişkenliği

Bütün ürünlerin veya proseslerin birçok performans karakteristikleri bulunmaktadır. Karakteristikler kaliteyi belirleyen özelliklerdir. Taguchi yönteminde amaç, bu karakteristiklerin hedef değer etrafındaki değişkenliğini azaltmaktır. Ancak bunların hepsinin geliştirilmesi yerine, önemli olanlarının geliştirilmesi büyük tasarruf ve kolaylık sağlar. Performans değişkenliği karakteristiğinin hedef değer civarındaki değişkenliği performans değişkenliği

olarak adlandırılır. Hedef değeri civarında daha küçük performans değişkenliği daha iyi kalite anlamına gelmektedir[100, 102].



Şekil 8.3. En büyük en iyi fonksiyonunun grafiksel gösterimi[100]

8.1.3. Değişkenlik ve varyans analizi

Değişkenlik kalite ile ilgili tartışmaların büyük bir bölümünde yer aldığı için varyans analizi (analysis of variance) (ANOVA), deneysel verilerin değerlendirilmesinde ve gerekli kararların verilmesinde kullanılacak istatistiksel bir yöntemdir.

ANOVA, test edilen bir grup içindeki ortalama performans farklılıklarını saptamak için kullanılan istatistiksel bir karar aracıdır. ANOVA önemli ve önemsiz faktörlerin ayırt edilmesinde teknik personele yardımcı olur. ANOVA için kurulan modellerde gruplar arasındaki farklılık bağımsız değişkenleri, grupların karşılaştırıldığı ölçüler de bağımlı değişkenleri temsil eder. Parametre tasarımında kullanılan ANOVA performansa katkısı olan etkili faktörlerin bulunarak doğru performans kestiriminin yapılmasına yardımcı olur [100].

Varyans analizi, toplam varyasyonu bileşenlerine ayıran matematiksel bir tekniktir ve serbestlik derecesi, kareler toplamı, ortalama kareler (varyans) vb. gibi niceliklerin hesaplanmasında kullanılmaktadır [101].

Kareler toplamı (Varyasyon):

A ve B gibi iki faktörün ve bu faktörlerin arasında etkileşimin toplam varyasyonu aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{A \times B} + SS_e \quad (8.6)$$

SS_T : Toplam kareler toplamı

SS_A : A faktörünün kareler toplamı

SS_B : B faktörünün kareler toplamı

$SS_{A \times B}$: A ve B faktörü etkileşiminin kareler toplamı

SS_e : Ortogonal dizide boş bırakılmış olan sütunların kareler toplamı (hata kareler toplamı)

$$SS_T = \left\{ \sum_{j=1}^N y_j^2 \right\} - \frac{T^2}{N} \quad (8.7)$$

N: Deneme sayısı

T: Tüm gözlemlerin toplamı

y_j : j. gözlem

$$SS_A = \frac{(A_1 - A_2)^2}{N} \quad (8.8)$$

A_1 : A faktörü 1. seviyesinde olduğunda gözlenen sonuçların toplamı

A_2 : A faktörü 2. seviyesinde olduğunda gözlenen sonuçların toplamı

Serbestlik derecesi:

Serbestlik derecesi genel olarak, toplanan verilerden bir sonuç çıkarmak için gerekenden fazla olmadan yapılması gerekli karşılaştırma sayısıdır. Serbestlik derecesi deney tasarımı açısından değerlendirildiğinde, daha iyi düzeyin belirlenmesi için faktör ya da etkileşim düzeyleri arasında yapılması gerekli karşılaştırma sayısını ifade eder [100].

$$v_A = k_A - 1 \quad (8.9)$$

v_A : A faktörünün serbestlik derecesi

k_A : A faktörünün seviye sayısı

Eğer varsa karşılıklı etkileşimlerin incelenmesi durumunda ($A \times B$) serbestlik derecesi, faktörlerin serbestlik dereceleri çarpımına eşittir.

$$v_{(A \times B)} = v_A \times v_B \quad (8.10)$$

$v_{(A \times B)}$: (AxB)'nin serbestlik derecesi

v_A : A faktörünün serbestlik derecesi

v_B : B faktörünün serbestlik derecesi

$$v_T = N - 1 \quad (8.11)$$

v_T : Deney planı toplam serbestlik derecesi

N: Deney sayısı

Hata serbestlik derecesi, toplam serbestlik derecesinden tüm faktör ve etkileşimlerin serbestlik dereceleri çıkartılarak bulunmaktadır.

$$v_e = v_T - v_A - v_B - v_{A \times B} \quad (8.12)$$

v_e : Hata serbestlik derecesi

Varyans:

Bir faktörün varyansı, faktöre ait kareler toplamının, o faktöre ait serbestlik derecesi ile bölümünden elde edilen değere eşittir.

$$V_A = \frac{SS_A}{v_A} \quad (8.13)$$

V_A : A faktörünün varyansı

8.1.4. F testi

F testi, istatistiksel olarak, faktöriyel etkinin varlığının yapılan tahminler ile belirli bir anlam aralığında olup olmadığını gösteren bir araçtır. Varyans analizi tablosu oluşturulduktan sonra hangi faktörlerin önemli bir etkiye sahip olduğunu görmek için F testi uygulanır. Standart F testi uygulamalarında hataların eşit sapmalarla normal dağıldığı ve bağımsız olduğu varsayılmaktadır. F testi varsayımları yerine getirilmediği takdirde önem derecesi hesapları doğru sonuçları yansıtmayabilir.

Taguchi, hangi faktörlerin performansı etkilediğini tanımlamaya çalışmaktadır. F testi uygulanırken analiz sırasında hesaplanan F değerleriyle, belirlenen güven düzeyindeki F tablo değerleri karşılaştırılır, tablo oranından büyük F değerine sahip olan faktörlerin performans karakteristiği üzerine etkisinin önemli olduğu düşünülür.

Varyans analizi tablosundan elde edilen F değeri, faktör ya da etkileşim varyansının hata varyansına oranıdır.

A faktörüne ait F değeri eşitlik 8.14'deki gibi bulunur [101].

$$F_A = \frac{v_A}{v_e} \quad (8.14)$$

Burada;

$$F_{\text{tablo}} = f\alpha, v_1, v_2$$

α = anlamlılık düzeyi

v_1 = Faktörün serbestlik derecesi

v_2 = hata serbestlik derecesi

8.1.5. Tam faktöriyel diziler

Tam faktöriyel tasarım, her bir faktörün her düzeyi için eşit sayıda gözlem değeri kullanılarak, faktörlerin diğer faktörlerden bağımsızca ürün performansına olan etkilerinin belirlendiği tasarım türüdür. Bu tasarımda kullanılan diziye de tam faktöriyel dizi denir. Tam faktöriyel tasarımlar faktörlerin birleştirilmiş etkilerinin araştırılmasını sağlar, kritik faktörleri tanımlar, çıktı üzerinde girdi ve değişkenlerin etkilerini belirlemede kullanılır [104].

Tam faktöriyel deney tasarımları, ürün performansına etki eden faktör sayısının sınırlı olduğu durumlarda kullanılan bir deney stratejisidir. Ürün performansına etki eden faktör sayısının çok olması durumunda tam faktöriyel dizilerin büyüklüğünden dolayı çok fazla zaman ve maliyet gerektirdiğinden uygulanabilirliği kısıtlanmaktadır.

Tam faktöriyel deney tasarımlarında, faktörlerin tek başına ve birlikte ürün performansına olan etkilerini belirlemek için gerekli deney sayısı, p düzeyli k faktör ve q düzeyli m faktörden oluşan bir deneyde, tam faktöriyel tasarımı için gerekli deney sayısı $p^k q^m$ olacaktır [100, 104].

8.1.6. Kısmi faktöriyel diziler

Tam faktöriyelden farklı olarak kısmi faktöriyel deney tasarımı yönteminin ortaya çıkış sebeplerinin başında maliyet ve zaman kavramları gelmektedir. Kısmi faktöriyel deneylerde amaç işlem sayısını azaltarak faktörlerin ve bazı etkileşimlerin etkisinin belirlenmeye çalışılmasıdır. Bu da incelenen faktörlerden ödün vermeden incelenen etkileşimlerin sayısını azaltarak

sağlanabilir. Taguchi yönteminde ortogonal diziler kullanılmakta ve bu diziler deneyde kullanılan faktörlerin sayı ve düzeylerine göre seçilmektedir [100, 104].

8.1.7. Ortogonal diziler

Taguchi yöntemiyle yapılan deney tasarımında temel, ortogonal dizilerdir. Taguchi yönteminde tam faktöriyel ve kısmi faktöriyel gibi klasik tasarım çeşitleri kullanılabilmesine rağmen, ortogonal diziler Taguchi deney tekniği ile gelenekselleşerek birleşmiştir. [96]. Deneylerin tüm kombinasyonlarının denenmesi yerine ortogonal dizinleri kullanarak sadece bir kısmının yapılmasıyla, en iyi performans karakteristiği değerini veren faktör seviyelerinin bulunabileceğini ifade eden ortogonal dizinler faktöriyel tasarımdan farklı olarak faktör seviyelerini teker teker değiştirmek yerine eş zamanlı olarak değiştirme yaparak deney sayısını azaltır [107].

Örneğin, 2 seviyeli 7 faktörden oluşan bir deneyde geleneksel yok tercih edildiğinde deney sayısı $2^7 = 128$ olur. Burada 2 seviye sayısını, 7 ise faktör sayısını göstermektedir. Tamamlanmış faktöriyel deneyler sadece birkaç faktör incelendiğinde kabul edilebilir, çok sayıda faktör incelendiğinde pek kullanışlı değildir [99]. Ancak Taguchi yönteminde ortogonal dizinler kullanarak 2 seviyeli 7 faktörlü bir tasarım için faktörlerin performans karakteristiği üzerindeki etkisini yalnızca 8 deney gerçekleştirerek bulunabilmektedir. Ortogonal dizinlerin kullanılması ile süre ve maliyetten tasarruf edilir. Deney sayıları arasındaki büyük farklılığın sebebi ortogonal dizinlerin sadece her bir faktörün ana etkisinin araştırmasıdır. Ancak varlığı bilinen bileşik etkilerin deneye dahil edilmesi mümkündür. Ortogonal dizinlerde sütunlar birbirinden bağımsız olduğundan faktörlerin bireysel etkileri kolaylıkla anlaşılabilir[101].

Taguchi, deney tasarımında faktörlere önem vermiş ve geçmiş deneyimlerden faydalanılarak olası en az etkileşime sebep olacak faktörleri kullanmayı önermiştir. Bu öneriden yola çıkarak tüm sütunlara az ya da çok etkileşimleri benzer şekilde dağıtan özel tasarlanmış bir grup dizi olarak L_{12} , L_{18} , L_{36} ve L_{54} ortogonal dizileri örnek olarak verilebilir.

Ortogonal dizilerden çok kullanılan $L_4(2^3)$ ve $L_9(3^4)$ ortogonal dizinleri Çizelge 8.1’de örnek olarak verilmiştir.

		Faktörler		
		A	B	C
Deneyler	1	1	1	1
	2	1	2	2
	3	2	1	2
	4	2	2	1

$L_4(2^3)$

		Faktörler			
		A	B	C	D
Deneyler	1	1	1	1	1
	2	1	2	2	2
	3	1	3	3	3
	4	2	1	2	3
	5	2	2	3	1
	6	2	3	1	2
	7	3	1	3	2
	8	3	2	1	3
	9	3	3	2	1

$L_9(3^4)$

Çizelge 8.1. $L_4(2^3)$ ve $L_9(3^4)$ ortogonal dizinleri [101]

8.1.8. İşaret/gürültü oranı

İşaret-gürültü oranı genel olarak S/N ya da Z (θ) ile gösterilmektedir. Gürültü faktörlerine karşı duyarsızlığı sağlamada ölçüm aracı olarak kullanılan işaret gürültü oranı, parametre tasarımının temel taşlarından biridir. İşaret gürültü oranı analizi ile bütün sonuçlarda hem ortalama hem de değişkenlik hesaplamalara katılmaktadır. Böylece, bu analiz birçok analizin aksine iki boyutlu olmaktadır.

Sürekli, negatif olmayan ve sabit bir hedefi olan performans karakteristiği Y için, Taguchi, kayıp fonksiyonunun aşağıdaki üç durumuna göre üç işaret gürültü oranı tanımlanmıştır: daha küçük daha iyi, daha büyük daha iyi ve belirli bir hedef değer en iyi [100].

Daha küçük daha iyi için;

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum y_i^2 \right) \quad (8.15)$$

Daha büyük daha iyi için;

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (8.16)$$

Belirli bir hedef değer en iyi için;

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i \quad (8.17)$$

ve

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad (8.18)$$

olmak üzere;

$$S/N = 10 \log \left(\frac{\bar{y}^2}{s^2} \right) \quad (8.19)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Performans karakteristiği için ikili ayırım geçerli ise; geçer-geçmez, iyi-kötü gibi, iyi ürünlerin oranı p olmak üzere,

$$S/N = 10 \log \left(\frac{p}{(1-p)} \right) \quad (8.20)$$

formülü kullanılmaktadır [100].

8.2. Taguchi Yönteminin Uygulama Kademeleri

Taguchi yöntemini bir ürün veya süreçte başarılı bir şekilde uygulayabilmek için sistematik bir yaklaşım izlemek, hem deneysel tasarımının anlaşılabilmesi, hem de en doğru sonuçların daha kolay bir şekilde alınabilmesi için gereklidir. Taguchi yöntemlerinde yapılacak işlemler Şekil 8.4'te belirtilmiştir [99].

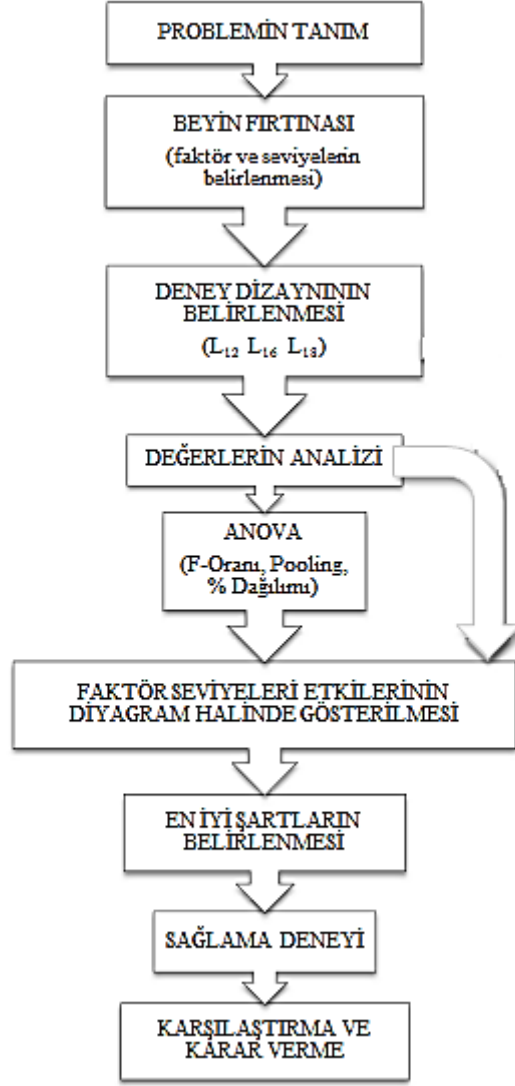
8.2.1. Problemin tanımı

Taguchi yönteminde çalışmanın amacını oluşturan problemin tam olarak belirlenmesi deneyin kurulabilmesi için gelecek adımların doğru yapılabilmesi için çok önemlidir. Problemin tespitinin doğru yapılması tasarımcıya çok büyük kolaylıklar sağlayacaktır. Problemin tam olarak belirlenememesi durumunda çalışmanın amacının da doğru bir biçimde belirlenmesi imkansız olacaktır. [100]

8.2.2. Beyin fırtınası (faktör ve seviyelerin belirlenmesi)

Beyin fırtınası tekniği; problem belirlendikten sonra deney yapısını tartışmak üzere deney tasarımcısının daha önceden bu konu ile ilgili yapılan çalışmaları ve kendi bilgi birikimine dayanarak çalışmalar yapması ve prosesle

İlgili uzmanların bir araya gelerek önerilerde bulunması esasına dayanır. Bu öneriler ışığında faktör ve seviyeleri belirlenebilmektedir. Belirlenen faktörlerden kontrol edilebilen ya da kontrol edilmek istenen faktörler kontrol faktörü olarak adlandırılırken, teknik sebeplerden ya da yüksek maliyetten dolayı kontrol edilemeyen ya da edilmek istenmeyen faktörler de gürültü faktörü olarak adlandırılır.



Şekil 8.4. Taguchi metodu uygulama kademeleri [99]

Hedef değerden sapmalara neden olan faktörler; sıcaklık, zaman gibi nicelikler olabileceği gibi, farklı tezgâhlar, farklı operatörler, anahtarın kapalı/açık olması durumlarındaki gibi nitelik de olabilir.

Faktörler belirlendikten sonra bu faktörlerin seviye sayıları da belirlenmelidir. Seviye sayısı yapılacak deney sayısını etkileyeceğinden dolayı Taguchi seviye sayılarının mümkün olduğunca 2 veya 3 olarak seçilmesi gerektiğini belirtmektedir [100].

Deneyde ilk önce performans karakteristiklerini etkileyeceği düşünülen tüm faktörler göz önünde bulundurulur. İlk deneyde az seviyesi olan çok sayıda faktör kullanımı tercih edilmelidir, çünkü ilk deneyin amacı bazı önemsiz faktörleri elemine etmek ve mamulün problemi ile ilgili ya da kalite değerini arttırmaya katkıda bulunan önemli birkaç faktörü belirlemektir [101].

8.2.3. Uygun ortogonal dizilerin seçilerek atamaların yapılması

Ortogonal dizinler, Taguchi yönteminin önemli adımlarından biridir. Deney tasarımında kullanılacak ortogonal dizinin seçimi her bir faktörün serbestlik derecelerinin toplamı ile bulunur. Her bir faktörün serbestlik derecesi ise seviye sayısının bir eksigidir. Faktör grubunun serbestlik derecesi belirlendikten sonra, serbestlik sayısının uygun düştüğü deneme sayısına sahip olan tasarım seçilir. Serbestlik sayısı en fazla, seçilecek olan ortogonal dizinin deneme sayısından bir eksik olabilir [105]. Kontrol faktörlerinin düzey sayısının eşit olmaması durumunda değişik düzeydeki faktörlerden ortogonal bir dizinin oluşturulması gereklidir [106].

8.2.4. Taguchi kayıp fonksiyonu ve performans istatistiklerinin belirlenmesi

Çalışmanın amacına göre performans karakteristiği ve bu performans karakteristiğine göre de Taguchi kayıp fonksiyonu ve performans istatistiği belirlenir. Performans karakteristiğinin özelliği (belirli bir hedef değer en iyi, daha büyük daha iyi, daha küçük daha iyi) Taguchi kayıp fonksiyonunun ve performans istatistiğinin seçimini yönlendirir. Deneyler yapıldıktan sonra elde edilecek verilerin analizi seçilen performans istatistiklerine göre yapılacaktır. Performans istatistiklerinin hatalı seçilmesi seçilecek faktör seviye kombinasyonun hatalı belirlenmesine ve analizin başarısız olmasına neden olacaktır.

Taguchi tasarımlarında en çok kullanılan performans istatistiği işaret/gürültü oranıdır. Ancak bu aşamada seçilecek olan işaret/gürültü oranının kullanılıp kullanılmaması değil, işaret/gürültü oranının performans karakteristiklerinin hedef değerine ve yapısına göre belirlenen farklı tipleridir [100].

8.2.5. Deneilerin yapılması

Rassallaştırma deneilerin yapılış sırasının numara sırasına göre değil de belli bir rastgelelikte yapılmasıdır. Denemelerden oluşan testlerin uygulanış sırası rassallık içermelidir. Böylece deney sırasında oluşabilecek ve sonuçları olumsuz yönde etkileyebilecek. Fakat başlangıçta öngörülmemiş olan değişkenlik kaynaklarına karşı korunabilmek mümkündür [108].

Deneilerin yapılabilmesi için her deneme için en azından bir deney yapılmalıdır. Fakat tek gözlem, sonuçlardaki olabilecek değişkenliği temsil etmez. Her bir deneme için birden fazla deney yapılması ile yığının ortalamasında meydana gelebilecek küçük değişkenlerin saptanabilmesi sağlanacaktır. Bazı deneylerde deneme çalışmaları kolaylıkla ve ekonomik bir şekilde tekrarlanabilirken, bazıları ise yüksek maliyetli ve zaman alıcıdır. Ekonomik açıdan değerlendirilirse, eğer testler çok pahalı ise bir deneme için bir test, testler pahalı değilse bir deneme için birden fazla deney yapılması gereklidir [108].

8.2.6. Doğrulama deneyinin yapılması

Daha önceki yapılan deneyler sonucu elde edilen verilerin son aşaması olan doğrulama deneyi, seçilen en iyi şartlar altında tekrarlanır. Doğrulama deneyi, seçilen faktör-seviye kombinasyonunun ürün veya prosesin performans karakteristiği üzerindeki etkilerinin belirli bir biçimde davranmasına sebep olup olmadığını doğrulamak için yapılır. Seçilen sayıda deney belirlenen koşullarda yapılır ve gözlemlerin öngörülen değere yakın olması beklenir. Bu doğrulama deneyleri sonucunda elde edilen değerler beklenen güven aralığının içinde ise bulunan faktör-seviye kombinasyonu en iyi performans karakteristiği değerini veren kombinasyondur ve deney tasarımı amacına ulaşmıştır.

Ancak doğrulama deneyi sonuçları belirlenen güven aralığı değerleri içerisinde değilse o zaman yapılan deney tasarımında bir başarıszlık vardır. Bu durumda proses tekrar incelenir ve hatalar tespit edilmeye çalışılır. Hataların bulunması ile deney tasarımı tekrar başlatılarak en iyi faktör-seviye kombinasyonu bulunmaya çalışılır [105].

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Öncelikle Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıkları laboratuvarında kurutulmuş ve ardından parçacık boyutu küçültme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra örneklerin içerdiği nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarları belirlenmiş, elementel analizleri yapılarak örneklerin elementel bileşimleri saptanmıştır. Daha sonra örneklere sabit yataklı, borusal bir reaktörde hızlı piroliz işlemleri uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığı, azot gazı akış hızı, ısıtma hızı gibi önemli piroliz parametrelerinin ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Sıvı ürün verimi için çalışılan bu değişkenler içinde en iyi çalışma koşulları belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin verimleri ve sıvı ürün verimleri dikkate alınarak en iyi piroliz koşulları belirlenmiştir.

En iyi piroliz koşullarındaki örneğe, öncelikle piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünün elementel analizi yapılmış ve ısı değeri belirlenmiştir. FTIR ve ¹H-NMR spektrumları alınmıştır. Daha sonra sıvı ürün sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmış, bu fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konulmuştur. n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS spektrumu alınmış, karbon dağılımı belirlenmiştir. Ayrıca katı ürünün FTIR spektrumu alınmış ve elementel analizi de yapılmıştır.

9.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıkları; Göller Yöresinde Isparta'da yetişen gülün yıllık gençleştirme işleminden elde edilmiştir. Laboratuvarında kuru ve gölgede kurumaya bırakılan hammaddeler, daha sonra öğütülerek stoklanmıştır.

9.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde Retsch marka SK-1 type değirmende öğütülerek Retsch-Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde elenmiştir. Deneyleerde piroliz için hammadde

olarak ortalama parçacık boyutu 1,053 mm olan Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıkları; $1,25 < D_p < 0,85$ mm parçacık boyutunda bütün numuneler için kullanılmıştır.

9.1.2. Nem tayini

Sabit tartıma getirilmiş saat camına, hazırlanan örneklerden %0,2 duyarlılıkta bir miktar alınmış ve 103 ± 2 °C a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir.

Etüve konulan örnek 2 saat arayla desikatörde soğutularak tartılmış, bu işleme iki tartım arasındaki fark %0,6 oluncaya kadar devam edilmiştir. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [109].

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2)/g_2] \times 100 \quad (9.1)$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

9.1.3. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C'deki fırına konulmuş, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddeden, ~ 2 g tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulmuş ve üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105°C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiştir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmiştir.

Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze+kapak ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur.

Kroze içindeki örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı 580-600 °C arasında tutulmuş ve örneğin alev almasını önlemek için yavaş olarak ısıtma işlemi yapılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmış, bu işlem yarım saat ara ile

iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [110].

$$\text{Kül}(\%) = (g_1 / g_2) \times 100 \quad (9.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

9.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek $950 \pm 20^\circ\text{C}$ deki fırına konulmuş ve örneğin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında tam 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [111].

$$\text{Uçucu madde miktarı} (\%) = [(g_1 - g_2) / g_1] - M \times 100 \quad (9.3)$$

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

9.1.5. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümündeki Leco marka C, H, N ve S elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

9.1.6. Hammaddenin termogravimetrik analizi

Hammaddenin termal davranışını değerlendirmek için Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarındaki Netzsch marka STA 409 PG TG/DTA cihazı kullanılmıştır.

9.1.7. Hammaddenin FTIR spektrumu

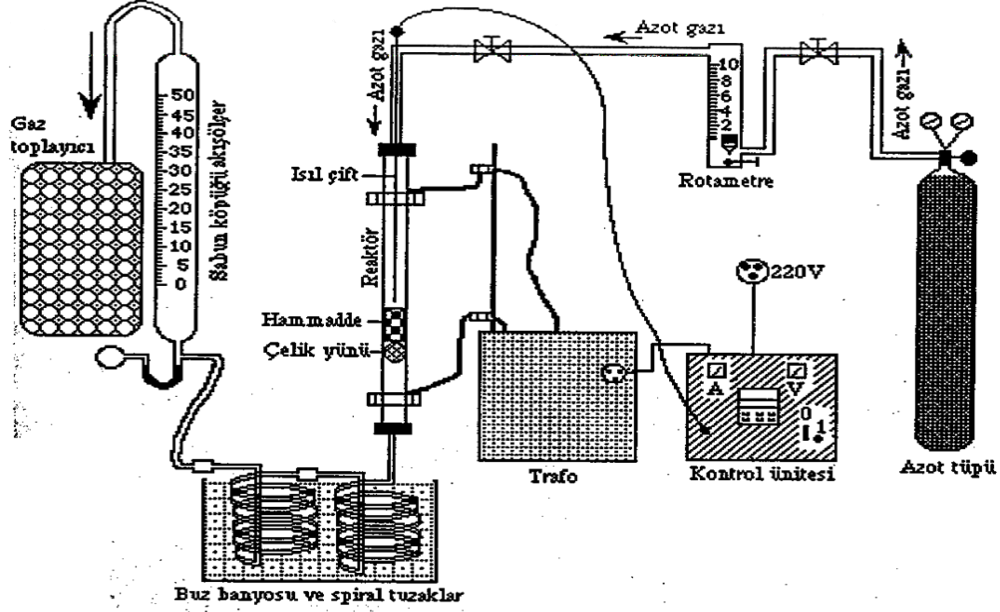
Hammaddenin FTIR spektrumları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında Perkin Elmer spectrum 100 FT-IR cihazından alınmıştır.

9.2. Hammaddenin Pirolizi

Hammaddenin pirolizinde, 0,8 cm iç çapında, 80 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan direkt ısıtmalı bir borsal reaktör kullanılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi için, borsal reaktörün ortasında bulunan ısıl-çift (thermocouple) ile yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. K tipinde 1,5 mm dış çapınca ısıl çift kullanılmıştır. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Deneylerde kullanılan uçlardan ısıtmalı reaktörün uçları bir 3,5 kVa enerji verebilen trafoya 2 cm çaplı kablolarla bağlı olup, bu trafo istenilen şekilde kontrol etme (oransal, diferansiyel, oransal-diferansiyel) yeteneğine sahip olan Commander-300 kontrol ünitesi ile kontrol edilebilmektedir. Deneylerde PID kontrol sistemi kullanılmıştır. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanları olup, sürükleyici gaz boru hattında FT-37 hidrolik çelik çekme boru kullanılmıştır. Reaktöre girmeden hemen önce akış hızının ayarlanabilmesi için 316 paslanmaz çelik Swagelok iğne vana kullanılmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 9.1'de görülmektedir.

Deney başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı, rotametre ile ayarlanmıştır. Kontrol panelinden 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 ayarlanan deney süresinin geçmesi beklenilmiş, süre sonunda deneye son verilmiştir. Piroliz işlemi sonunda, spiral soğutmalı tuzaklarda birikmiş olan sıvı ürün-su karışımının tartımı alınmış ve diklorometan ile yıkanarak katran su karışımı ayırma hunisine alınmıştır. Burada suyu katrandan ayırarak oluşan su miktarı belirlenmiştir. Suyundan ayrılan katran ve diklorometan karışımı döner buharlaştırıcıda diklorometan uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan katran miktarı

belirlenip daha sonraki analizler için saklanmıştır. Reaktör deney başında ve sonunda tartılarak katı ürün verimi, ağırlık kaybından hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.



Şekil 9.1. Piroliz deney düzeneği

Hammadde Taguchi yönteminden elde edilen deney dizisi ile 350, 400, 450, 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıkları, 50, 100, 300°C/dk ısıtma hızları ve 50, 100, 200 cm³/dk azot gazı akış hızlarında piroliz edilmişlerdir. Her bir deney en az üç kez tekrar edilmiştir.

9.3. Piroliz Sıvı ve Katı Ürününün Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik, spektroskopik yöntemler ve elementel analiz yöntemi kullanılmıştır.

9.3.1. Piroliz sıvı ve katı ürününün elementel analizi

Piroliz sıvı ürününün içerdiği C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacı ile uygulanan elementel analiz Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında Leco marka C, H, N ve S elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

9.3.2. Piroliz sıvı ve katı ürünün FTIR spektrumları

Piroliz sıvı ürünün fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacı ile IR spektrumları; Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarlarında Perkin Elmer spectrum 100 FT-IR cihazından alınmıştır.

9.3.3. Piroliz sıvı ürününün ¹H-NMR spektrumları

Piroliz sıvı ürününün yapılarında bulunan hidrojen ve bunların birbirlerine konumlarının belirlenmesi amacı ile uygulanan ¹H-NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) laboratuvarında Bruker 500 MHz cihazında çözücü olarak dötörokloroform, (CDCl₃), kullanılarak alınmıştır.

9.3.4. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Piroliz sıvı ürününün içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 70-230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Kromatografi için 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm iç çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun 3/4'ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen yaklaşık bir gram tartılmış ve 50 mL n-pentanda bir gece bekletilmiştir. n-Pentanda çözünmeyen kısım ayrıldıktan sonra, çözünenlerin içerdiği çözücü döner buharlaştırıcıda uçurularak, kalan kısım tartılmış ve n-pentanda çözünenlerin verimi hesaplanmıştır. Daha sonra bir miktar aktive edilmiş silikajel ile hamur haline getirilmiş ve önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Bu fraksiyonlama işleminde sırasıyla yaklaşık 150 mL pentan ve 200'er mL toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik

hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son olarak da polar bileşikler alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünün n-pentanda çözünenlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucu elde edilen bu alt fraksiyonların önce elementel analizleri yapılarak ısıl değerleri, sonra FTIR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Ayrıca n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmış ve hidrokarbon dağılımı saptanmıştır.

9.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizi

Piroliz sıvı ürününün pentanda çözünen kısımlarından sütun kromatografisi ile fraksiyonlama sonucu ile elde edilen alt fraksiyonlar; n-pentan, toluen ve metanoldür ve bunların C, N ve H içeriklerini belirlemek amacı ile uygulanan elementel analiz işlemi Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında Leco marka C, H, N ve S elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

9.3.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında Perkin Elmer spectrum 100 FTIR cihazından alınmıştır.

9.3.4.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonuna gaz kromatografisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında HP (Hewlett Packard) 6890 model GC System ve HP (Hewlett Packard) 5973 Mass Selective Detector kullanılarak yapılmıştır.

10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütle örneği olan Isparta gülünün (*Rosa damascena Mill.*) özellikleri, ısıl değer ve elementel analiz sonuçları verilerek tanıtılmıştır. Hammaddenin özellikleri saptandıktan sonra, Taguchi yöntemine uygun olarak farklı piroliz koşullarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve en iyi koşullarda elde edilen katı ve sıvı ürünler ile sıvı ürünün alt fraksiyonlarının elementel analizi ve FTIR analizleri ile n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi alınmış ve ayrıca sıvı ürünün ¹H-NMR analizi yapılmıştır. Çalışma sonuçları verilmiştir.

10.1. Hammaddenin Özellikleri

Yapılan deneysel çalışmada, hammadde olarak Isparta yöresinden alınan Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarında gerçekleştirilen nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon ve ısıl değer analiz sonuçları Çizelge 10.1’de verilmiştir.

Çizelge 10.1. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıkları kısa analiz sonuçları

Kısa Analiz (%)	Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıkları
Nem	8,92
Uçucu madde	79,33
Sabit karbon	8,62
Kül	3,13

Elementel analiz ile hammaddenin karbon (%47,8), hidrojen (%6,1) ve azot (%1,2) içeriği bulunmuş ve aradaki farktan oksijen içeriği %44,9 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra H/C, N/C ve O/C oranları hesaplanmış ve bu oranlar kullanılarak molar gösterim $CH_{1,53}N_{0,02}O_{0,7}$ olarak belirlenmiştir. Hammaddenin ısıl değeri 16,87 MJ/kg olarak Dulong formülü ile hesaplanmıştır. Çizelge 10.2’de elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Dulong Formülü aşağıda gösterilmektedir;

$$Q_{GCV} \text{ (MJ/kg)} = 33,83C + 144,3(H-O/8) \quad (10.1)$$

Burada C, H ve O sırasıyla karbon, hidrojen ve oksijenin kütle kesirleridir [112].

Çizelge 10.2. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıkları elementel analiz sonuçları

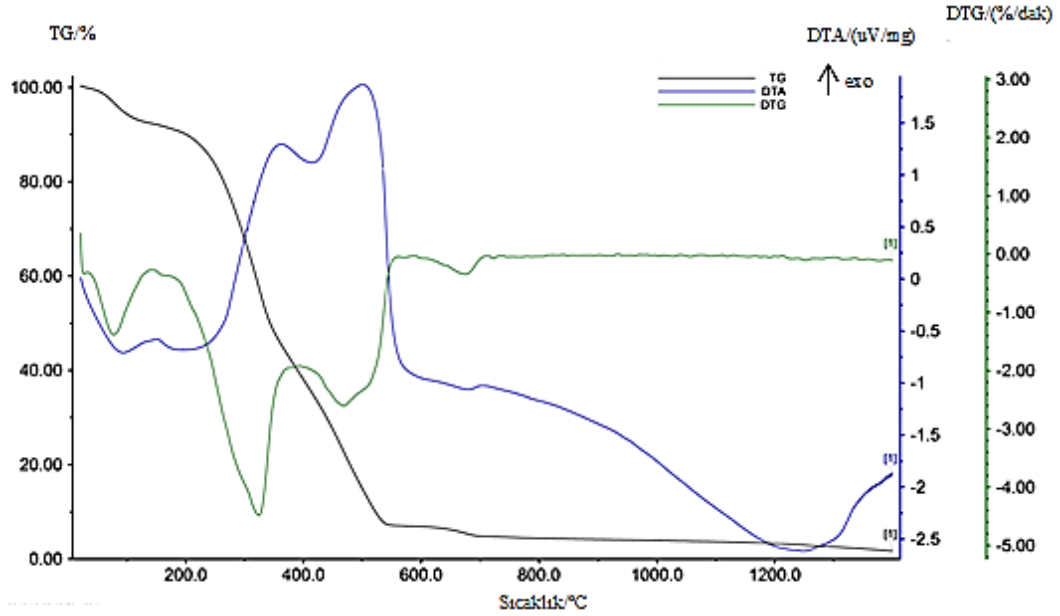
Elementel Analiz	Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıkları
C	47,8
H	6,1
N	1,2
O	44,9
Molar gösterim	$CH_{1,531}N_{0,022}O_{0,704}$
H/C	1,531
O/C	0,704
Isıl değer (MJ/kg)	16,87

10.2. Hammaddenin Termogravimetrik Analizi

Hammaddenin ısıl ve pirolitik davranışını belirlemek için TGA analizi yapılmış ve TGA'sı Şekil 10.1'de verilmiştir.

Termogravimetrik analiz 10 °C/dk ısıtma hızında ve 20 mL/dk azot gazı akış hızında gerçekleştirilmiştir. Piroliz reaksiyonu biyokütleyle göre farklılık göstermesine rağmen genel olarak 180-220°C arasında başlar ve hızlı bir şekilde kütle kaybı gerçekleşir. Şekil 10.1'de de görüldüğü gibi biyokütle 80-120 °C aralığında ilk ağırlık kaybını yaşamıştır. Bu ağırlık kaybının %7,88 olduğu ve hammaddenin içerdiği nemden kaynaklandığı söylenebilir. 200-560 °C aralığında ise piroliz prosesine bağlı olarak ikinci ağırlık kaybı gerçekleşmiştir ve daha sonra ciddi bir ağırlık kaybı oluşmamıştır. 700°C civarında ağırlık kaybının sabitlendiği ve bu yavaş bozunmanın lignine ait olduğu literatürle de doğrulanmıştır [113]. Toplam uçucu maddeden kaynaklanan ağırlık kaybı %95,74'dür. Ağırlık kayıplarının 700°C civarında sabitlenmesi yapıdan uzaklaşacak herhangi bir bileşiğin kalmayıp, geriye sadece kül ve sabit karbonun kalmış olmasından

kaynaklanmaktadır. DTG incelendiğinde ise 325,1°C'deki pikin, endotermik reaksiyonların oluşması ile hemiselüloz ve selülozun bozunmasını gösterdiği 469,3°C'de maksimum noktaya ulaştığı ve 560°C'de sonlandığı görülmektedir.



Şekil 10.1. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıkları TGA, DTA ve DTG eğrileri

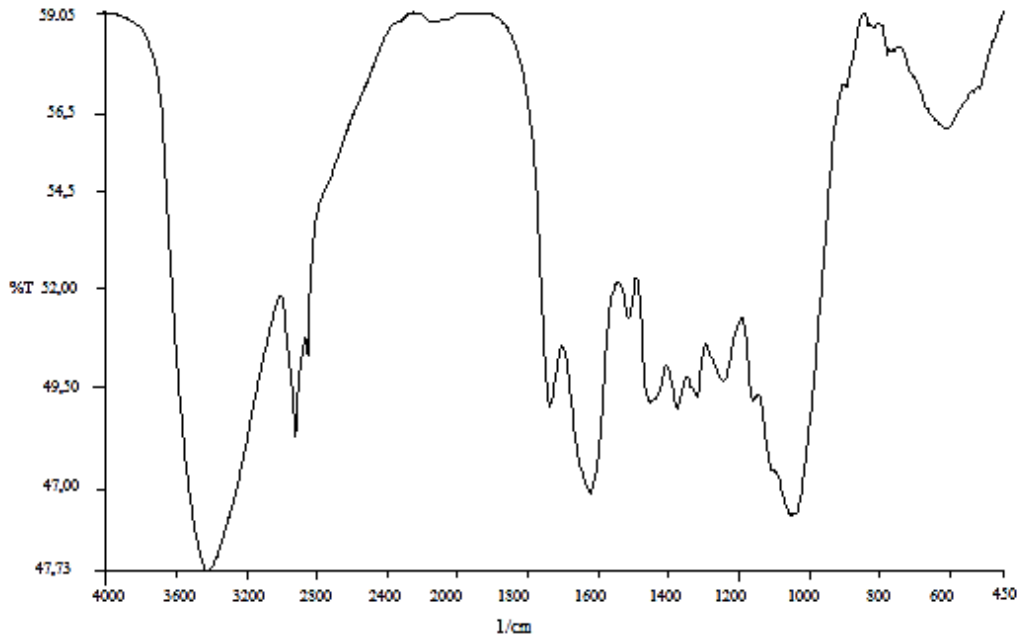
Yakıtların dönüşüm oranlarını tespit edebilmek için piroliz işlemindeki reaksiyonların tamamının bilgisine sahip olmak gereklidir. Fakat bu durum DTG eğrilerindeki pik sayıları gibi belirgin değildir. Piroliz işleminin çok sayıda reaksiyon içerdiği bilinmektedir. Bu reaksiyonlar dört tane paralel 1. derece reaksiyon olarak kategorize edilebilir. Toplu reaksiyon modeli prensibine göre her bir yakıt için en düşük sayıda sözde reaksiyon kendini göstermektedir. 400-560°C civarında gözlemlenen iki omuzun 5. bir sözde reaksiyon modelinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu 5. sözde reaksiyon modeli hammaddenin doğrudan tekrar buharlaşmasıyla tanımlanmaktadır [114].

10.3. Hammaddenin FTIR Analizi

Hammaddenin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinmek için FTIR spektrumu alınmış ve Şekil 10.2'de verilmiştir.

3402 cm^{-1} civarındaki geniş ve yayvan band olan O-H gerilme titreşimleri hammaddenin nem içeriğini gösteren hidroksil gruplarının varlığını

göstermektedir. 2920 cm^{-1} 'deki güçlü band C–H gerilme titreşimlerini belirtmekte ve alkanların varlığını göstermektedir. 1736 cm^{-1} civarındaki güçlü band C=O bağlarına ait olup, esterler, ketonlar, karboksilli asitler ve aldehitlerin varlığını göstermektedir. 1627 cm^{-1} civarındaki güçlü band alken yapısını göstermekte olup, C=C bağlarına ya da C=N bağlarına ait olabilir. 1448 cm^{-1} civarındaki band ise aromatik halkaların varlığını gösteren C–H eğilme titreşimlerini göstermektedir. 1376 cm^{-1} civarındaki ise O-H eğilme ve C-O esneme titreşimleri yer almakta olup, tersiyer alkollerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır.



Şekil 10.2. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıkları FTIR spektrumu

10.4. Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

Piroliz işlemindeki etkin parametrelerin tanımlanması için çok sayıda deney yapılması gereklidir. Taguchi yöntemi piroliz işlemindeki fiziksel kontrol parametrelerinin bağıl etkilerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir. Genichi Taguchi tarafından 1960'lerde geliştirilen Taguchi yöntemi, araştırma ve geliştirme faaliyetleri içerisinde, üretim/işletim öncesinde veya üretim/işletim süreci içerisindeki etkin parametrelerin tespit edilmesinde kullanılan zaman ve maliyet açısından tasarruf sağlayan istatistiksel bir yöntemdir.

Çalışmanın bu aşamasında Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizi işlemindeki sıvı ürün miktarını etkileyen üç faktör ve seviyeleri belirlenmiştir. Sıvı ürün miktarı performans karakteristiği olarak ele alınmış ve bunun en büyüklenmesine çalışılmıştır. Çizelge 10.3'te çalışmada kullanılan faktör ve seviyeler verilmiştir.

Çizelge 10.3. Piroliz işleminde kullanılan faktör ve seviyeler

Faktör	Seviye					
	1	2	3	4	5	6
(A) Piroliz Sıcaklığı, °C	350	400	450	500	550	700
(B) Isıtma Hızı, °C/dk	50	100	300	-	-	-
(C) Azot Akış Hızı, cm ³ /dk	50	100	200	-	-	-

Söz konusu faktör ve seviyelerine uygun olarak Çizelge 10.4'te verilen L₁₈ ortogonal dizininin amaca hizmet edebilecek bir dizin olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 10.4. L₁₈ ortogonal dizini

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5	6	6	6
B	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
C	1	2	3	1	2	3	2	3	1	3	1	2	2	3	1	3	1	2

Uygun ortogonal dizinin belirlenmesinden sonra her faktör ve seviyeleri bu dizindeki uygun yerlere Çizelge 10.5'te verildiği gibi atanmıştır.

Değişik seviyelerdeki faktörlerin kombinasyonundan oluşan her bir deneyin sırası, deney sırasında değişerek sonuçları olumsuz şekilde etkileyebilecek ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi için deneyler rassallaştırılmıştır. Rassallaştırılmış deney numaraları ve yerleşimi Çizelge 10.6'da verilmektedir.

Çizelge 10.6'da verilen sıra ve deney numaraları ile yürütülen deneyler üç kez tekrarlanmıştır.

Çizelge 10.5. L₁₈ ortogonal dizininde faktör ve seviyelerinin yerleşimi

Deneý No	A	B	C	Deneý No	A	B	C
1	350	50	50	10	500	50	200
2	350	100	100	11	500	100	50
3	350	300	200	12	500	300	100
4	400	50	50	13	550	50	100
5	400	100	100	14	550	100	200
6	400	300	200	15	550	300	50
7	450	50	100	16	700	50	200
8	450	100	200	17	700	100	50
9	450	300	50	18	700	300	100

Çizelge 10.6. L₁₈ ortogonal dizininde rassallaştırılmış deneý numaraları ve yerleşimi

Deneý Sırası	Deneý No	Deneý No	Deneý No	Deneý Sırası	Deneý No	Deneý No	Deneý No
1	7	8	8	10	18	11	5
2	8	13	1	11	1	18	4
3	16	12	12	12	11	16	13
4	2	2	14	13	14	5	16
5	3	15	11	14	4	10	2
6	15	7	3	15	12	1	7
7	10	9	17	16	9	17	9
8	17	14	18	17	13	6	6
9	5	4	15	18	6	3	10

Ortogonal dizideki sıraya göre gerçekteştirilen deneýlerin sıvı ürün miktarları ile piroliz dönüşüm yüzdeleri Çizelge 10.7’de verilmiştir.

Deneýlerden elde edilen sıvı ürün verileri MINITAB® 16 istatistik programı yardımıyla istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve elde edilen Varyans Analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 10.8’de verilmiştir.

Varyans analizinde yer alan F (Fisher İstatistiği) değerleri değerlendirildiğinde; A’nın (sıcaklık) değerinin sıvı ürün miktarı üzerinde diğer faktörlere göre çok daha etkin olduğu görülebilir.

Çizelge 10.7. Ortogonal dizindeki sıraya göre yapılan deney koşullarında elde edilen sıvı ürün miktarları

Deney No	1	2	3	Deney No	1	2	3
	Sıvı Ürün, g	Sıvı Ürün, g	Sıvı Ürün, g		Sıvı Ürün, g	Sıvı Ürün, g	Sıvı Ürün, g
1	0,94	0,93	0,95	10	1,16	1,16	1,15
2	1,02	0,99	1,03	11	1,34	1,33	1,34
3	0,85	0,88	0,81	12	1,36	1,36	1,35
4	1	1,06	1,08	13	1,4	1,39	1,4
5	1,09	1,08	1,09	14	1,15	1,22	1,17
6	0,91	1,08	0,99	15	1,28	1,24	1,22
7	1,25	1,21	1,29	16	0,73	0,75	0,77
8	1,05	1,09	1	17	1,07	1,06	1,07
9	1,13	1,13	1,12	18	0,81	0,81	0,8

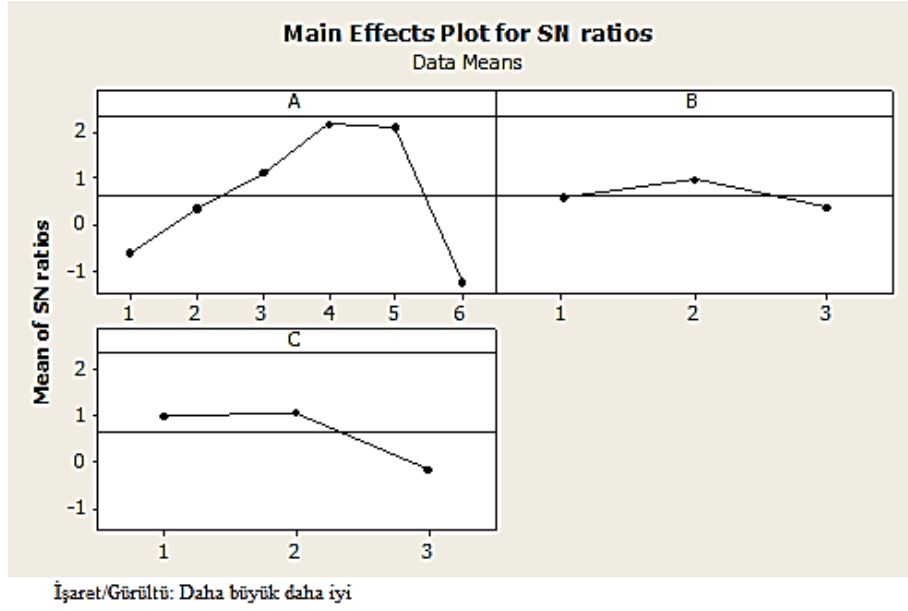
Çizelge 10.8. Sıvı ürün miktarı için yapılan varyans analizi çizelgesi

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
(A) Piroliz Sıcaklığı, °C	5	1,32559	0,26512	62,99	0,000
(B) Isıtma Hızı, °C/dk	2	0,03127	0,01564	3,71	0,032
(C) Azot Akış Hızı, cm ³ /dk	2	0,25383	0,12691	30,15	0,000
Hata	44	0,18519	0,00421		
Toplam	53	1,79588			

En iyi faktör seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardan biri de her parametre için elde edilen S/N (İşaret/Gürültü) oranı grafiğidir. Bu grafikte her bir parametrenin en yüksek sıvı ürün elde etmedeki etkisi görsel olarak ifade edilmektedir. Şekil 10.3'te MINITAB® 16 istatistik programı kullanılarak elde edilmiş olan S/N (İşaret/Gürültü) oranı grafiği görülmektedir.

Varyans analizi ve S/N grafiği birlikte değerlendirmeye alındığı zaman en yüksek sıvı ürün eldesi için en iyi faktör seviyesi kombinasyonunun A₄, B₂ ve C₂

şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bunun anlamı piroliz sıcaklığının 500°C, ısıtma hızının 100 °C/dk ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızının da 100 cm³/dk olması durumunda elde edilecek sıvı ürün miktarı en büyük olacaktır.



Şekil 10.3. En yüksek sıvı ürün elde etmek için parametrelerin S/N oranı

Taguchi yönteminde, optimum çalışma koşullarına karşılık gelen deney, rassallaştırılmış deney planında yer almayabilir. Bu durumda optimum koşullar için performans değerleri ortogonal dizinin dengelenmiş karakteristiği kullanılarak tahmin edilebilir. Bu amaç için destekleyici model kullanılabilir.

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (10.2)$$

Eşitlik (10.2)'de verilen ifade, destekleyici modelin yeterli olup olmadığını anlamak için deneysel veriler kullanılarak hesaplanan nokta yaklaşımı olduğundan tahmin hatası için güven aralığı belirlenmelidir. Tahmin hatası gözlemlenen Y_i ile tahmin edilen μ arasındaki farktır [100].

Tahmin hatası için güven aralığı S_e

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left[\frac{1}{n_0} \right] \sigma_e^2 + \left[\frac{1}{n_r} \right] \sigma_e^2} \quad (10.3)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hatanın karesinin toplamı}}{\text{Hatanın serbestli derecesi}} \quad (10.4)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_A} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_B} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_C} - \frac{1}{n} \right] \quad (10.5)$$

Eğer tahmin hatası güven aralığı sınırlarının dışındaysa, destekleyici modelin amaca yönelik olarak yeterli olmadığı düşünülmelidir. Eğer sınırlar arasındaysa model yeterlidir.

Parametrelerinin birbiri arasındaki etkileşimlerinin varlığının tespit edilmesinde doğrulama deneyi güçlü bir araçtır. Eğer, optimum koşullar için tahmin edilen değer gözlemlenen değerle örtüşmüyorsa etkileşimler önemlidir. Eğer tahmin edilen değer gözlemlenen değerle örtüşüyorsa etkileşimler muhtemelen önemsizdir ve destekleyici model iyi bir yaklaşımdır [100].

A₄, B₂ ve C₂ faktör seviyeleri kombinasyonu için tahmin edilen sıvı ürün miktarı 1,37 g, alt ve üst sınır aralığı değerleri ise sırasıyla 1,235 ve 1,5010 g'dır.

En iyi faktör seviyesi kombinasyonu olan sıvı ürün miktarı 500°C sıcaklık, 100 °C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızının olduğu koşullarda yine aynı hammadde kullanılarak yapılan doğrulama deneylerine ait sonuçlar Çizelge 10.9'da verilmiştir.

Çizelge 10.9'da gösterilen sıvı ürün miktarlarının ortalaması 1,38 g piroliz dönüşüm yüzdeleri de ortalama %68,03 olarak bulunmuştur. Deneyler sonucunda belirlenen faktör seviyelerine göre performans değerinin tahmin değerine çok yakın, ayrıca alt ve üst sınır değerleri arasında olduğu görülmüştür. Buradan da anlaşılacağı üzere belirlenen faktörlerin ve seviyelerinin doğru seçildiğine, ayrıca parametreler arasında bir etkileşimin olmadığı sonucuna ulaşılabilir. Çizelge 10.10'da faktör ve seviyeleri, tahmini ve gerçekte elde edilen değerler ile sınır değerleri verilmiştir.

Çizelge 10.9. A₄, B₂ ve C₂ koşullarında gerçekleştirilen deneyin sonuçları

Doğrulama Deneyi	Sıvı ürün, G	Piroliz Dönüşüm, %	Sıvı Ürün, %
1	1,42	69,25	31,8459
2	1,36	68,35	30,5003
3	1,41	68,18	31,3741
4	1,34	66,34	30,2306

Çizelge 10.10. Tahmini ve gerçekleşen deney sonuçları

A	B	C
4	2	2
Tahmini Değer: 1,37		
Gerçekleşen Değer: 1,38		
Sınır Değer Aralığı: 1,235–1,5010		

10.5. Piroliz Sıvı ve Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Optimum koşullarda yapılan piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ve katı ürünün karakterizasyonu amacı ile elementel, kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

10.5.1. Piroliz sıvı ve katı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları Çizelge 10.11’de verilmiştir.

Bu sonuçlara bakılarak bir karşılaştırma yapıldığında, sıvı ürünün ısı değerinin hammadde (Çizelge 10.2) ve katı ürünün ısı değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 10.11. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve katı ürünün elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)
C	64,2	69,5
H	7,3	1,9
O	28,5	27,1
N	0,4	1,5
H/C	1,364	0,328
O/C	0,333	0,292
Molar gösterim	$CH_{1,364}N_{0,005}O_{0,328}$	$CH_{0,328}N_{0,019}O_{0,292}$
Isıl değer (MJ/kg)	27,221	21,507

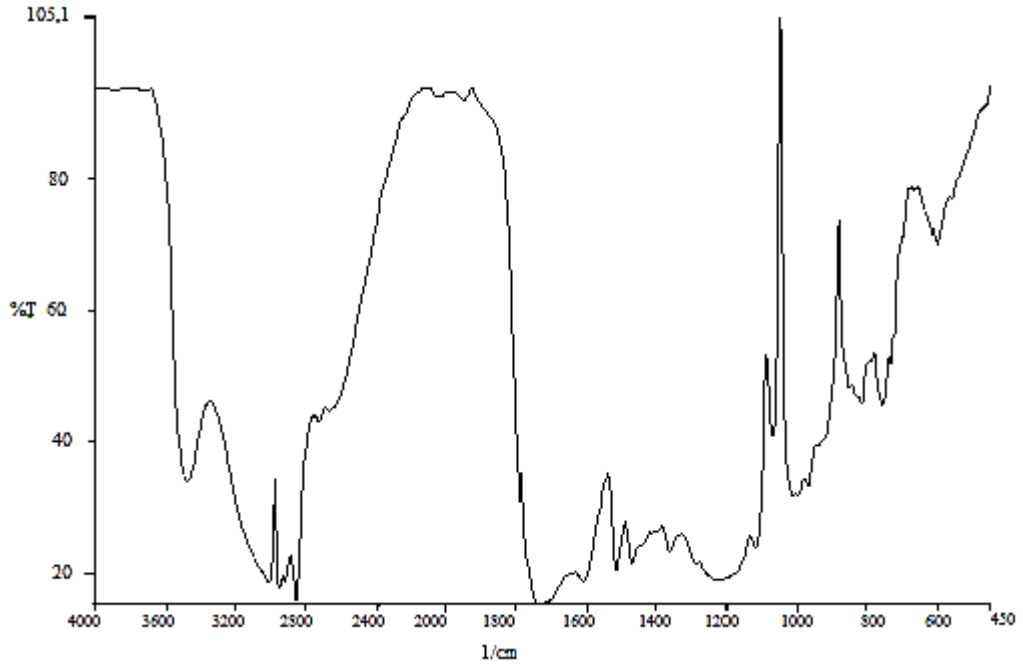
Katı ürünün elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise büyük miktarda oksijen içerdiği görülmektedir. Katı ürünün hidrojen/karbon (H/C) ve oksijen/karbon (O/C) oranları sırasıyla 0,328 ve 0,292'dir. Katı ürünün ısıl değeri ise 21,507 MJ/kg olarak bulunmuştur.

10.5.2. Sıvı ve katı ürünün FTIR spektrumları

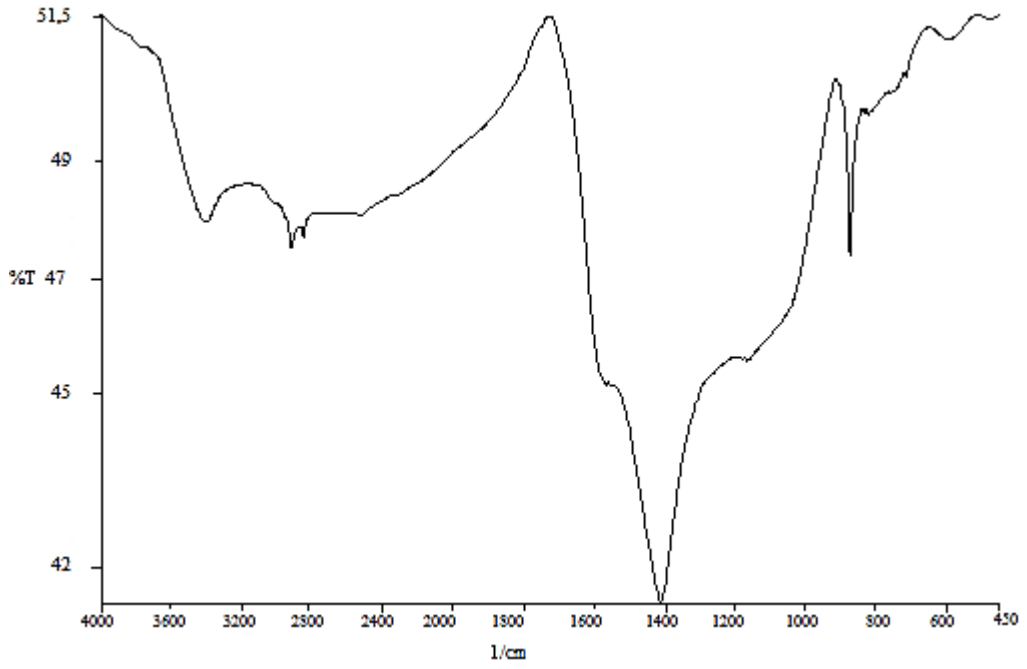
Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ve katı ürünlerin FTIR spektrum sonuçları Şekil 10.4 ve 10.5'te verilmiştir.

Pirolizden elde edilen sıvı ürün, birçok farklı yapıdaki organik bileşikleri içermektedir. Şekil 10.4'te görüldüğü gibi FTIR spektrumu sıvı ürünün sahip olduğu fonksiyonel grupları göstermektedir. Sıvı ürünün FTIR spektrumu incelendiğinde; 3477 cm^{-1} dolaylarında, O-H gerilme titreşimi gözlemlenmiş bu bant fenolik O-H'dan dolayı genişlemiştir. 2949-2850 cm^{-1} arasındaki görülen C-H gerilim titreşimleri ise alifatik hidrojenlerin (alkanların) varlığını göstermektedir. 1760-1690 cm^{-1} arasında yer alan gerilme titreşimleri C=O bağlarına aittir ve aldehitler, ketonlar, esterler ve karboksilli asitlerin varlığını kanıtlamaktadır. 1609 cm^{-1} 'de alken (C=C) gerilim titreşim bandı gözlemlenmiştir. 1469 cm^{-1} civarında alifatik CH₂ gruplarının bükülme titreşim bandını, 1470-1340 cm^{-1} arasındaki C-H titreşimleri ise aromatik halkaların varlığını göstermektedir. 1284 cm^{-1} civarı görülen bant eter (C-O) gerilim titreşim bandını, 1111-1160 cm^{-1} arasında ketonun karbonil bükülme titreşim bantları ve 968 cm^{-1} civarında da olefinik C-H bükülme titreşim bantları gözlemlenmiştir.

Şekil 10.5'te görülen katı ürünün infrared spektrumunda yaklaşık 3408 cm^{-1} civarında O-H gerilim titreşimi gözlemlenmiş, bu bant fenolik O-H'dan dolayı genişlemiştir. 2918 cm^{-1} dolaylarında görülen C-H esnemesi alkanların varlığını, 1415 cm^{-1} civarı görülen C-H eğilme titreşimleri alkanların varlığını göstermektedir. Ayrıca 900-700 cm^{-1} arasında aromatik halkada birçok süstituent ile ilgili bantlar gözlemlenmiştir.



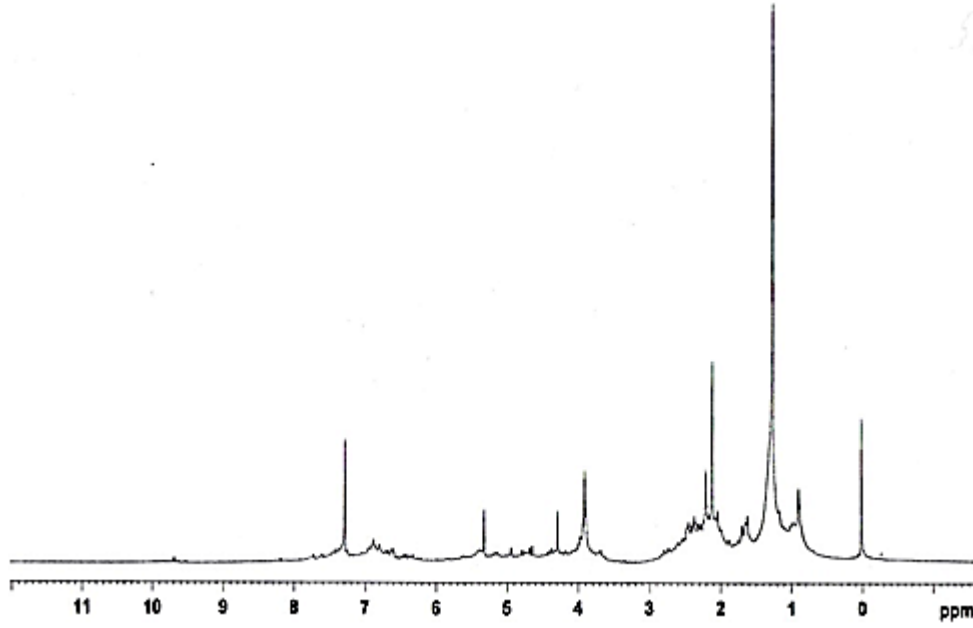
Şekil 10.4. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu



Şekil 10.5. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizinden elde edilen katı ürünün FTIR spektrumu

10.5.3. Sıvı ürünün ¹H-NMR sonuçları

Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumu Şekil 10.6'da verilmiştir. Spektrumdaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 10.12'de verilmiştir.



Şekil 10.6. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 10.12. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Sıvı ürün (%)
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH ₃ ve parafinik CH ₃	1,0-0,5	13,51
Aromatik halkaya β konumundaki CH ₃ , CH ₂ ve CH	1,5-1,0	21,87
Naftenlere bağlı CH ₂ ve CH	2,0-1,5	5,28
Aromatik halkaya α konumundaki CH ₃ , CH ₂ ve CH	3,0-2,0	29,98
TOPLAM ALİFATİKLER	3,0-0,5	70,64
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	9,96
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	7,26
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	12,14

Aromatik $^1\text{H-NMR}$ sonuçları incelendiğinde, Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarının pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün aromatikliğinin %22 civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca sıvı ürünün yaklaşık %71'lik büyük bir kısmının alifatik ve yaklaşık %7'lik bir kısmının da fenolik bileşikler içerdiği de saptanmıştır.

10.5.4. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünün n-pentanda çözünmesi ile elde edilen, pentandan çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ve daha sonra çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucu elde edilen alt fraksiyonlarının verimleri Çizelge 10.13'de verilmiştir.

Çizelge 10.13. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimleri

Sıvı ürün	Verim (%)				
	Pentanda çözünenler (%)	Pentanda çözünmeyenler (%)	Pentan Alt Fraksiyonu (%)	Toluen Alt Fraksiyonu (%)	Metanol Alt Fraksiyonu (%)
Isparta gülü (<i>Rosa damascena Mill.</i>) budama atıkları	49,73	50,27	11,74	22,48	65,78

10.5.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizi sonuçları

Sütun kromatografisi yöntemiyle alt fraksiyonlarına ayrılmış olan sıvı ürünün, n-Pentan, Toluen ve Metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri Çizelge 10.14'te verilmiştir.

Çizelge 10.14. Sıvı ürün alt fraksiyonlarının (n-Pentan, Toluen ve Metanol) elementel analizi

Bileşen	n-Pentan	Toluen	Metanol
	Alt Fraksiyonu (%)	Alt Fraksiyonu (%)	Alt Fraksiyonu (%)
C	84,5	77,1	62,2
H	12,7	8,8	6,4
N	–	0,2	1,1
O	2,8	13,9	30,3
Molar Gösterim	CH _{1,804} O _{0,025}	CH _{1,370} N _{0,002} O _{0,135}	CH _{1,235} N _{0,015} O _{0,365}

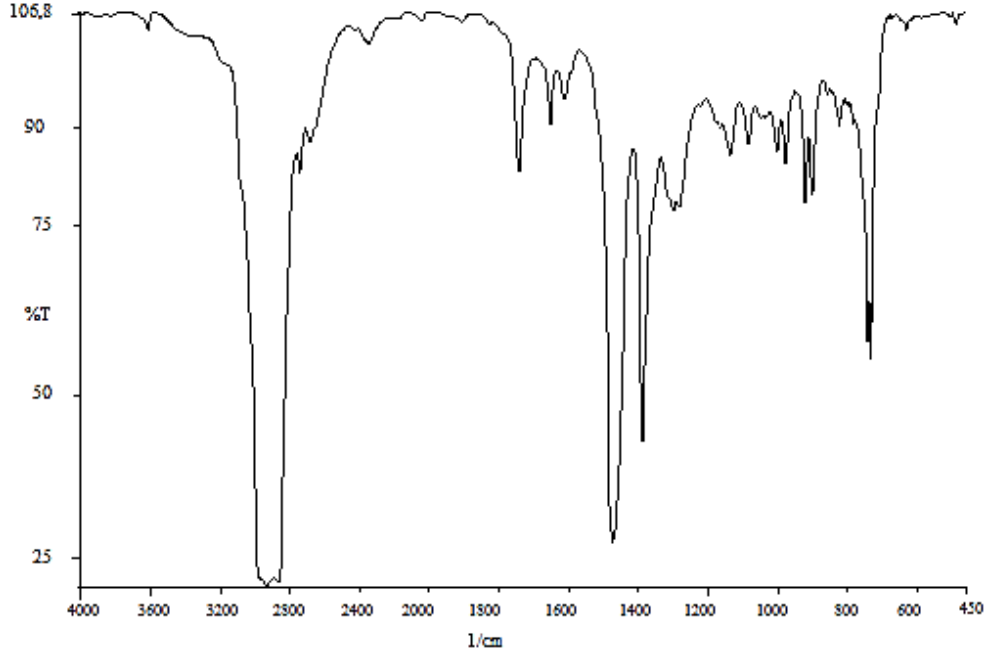
10.5.4.2.Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrum sonuçları

Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları alınmıştır. n-Pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumu Şekil 10.7’de verilmiştir.

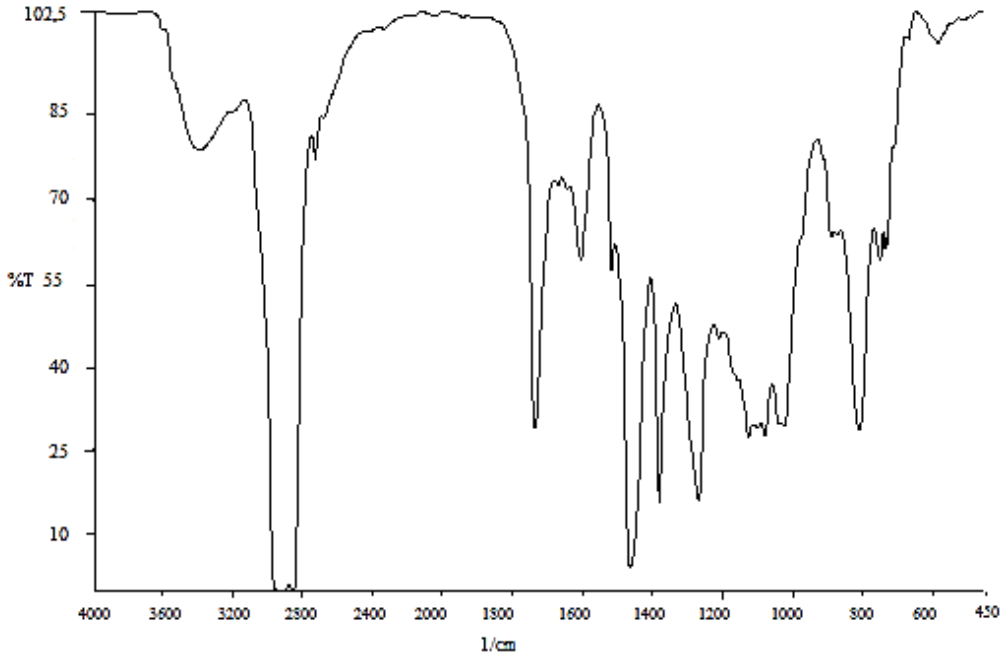
n-Pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumu incelendiğinde, 2921 cm⁻¹ civarında alifatik CH₃ ve CH₂ gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1640-1650 cm⁻¹ arasındaki pik C=C olefinik gerilim titreşim bantı, 1460 cm⁻¹’de, alifatik CH₃ gruplarının C-H bükülme titreşim bantları gözlemlenmektedir. 1474-1465 cm⁻¹ civarında alifatik CH₂ gruplarının bükülme titreşim bantları, 1377 cm⁻¹’de alifatik CH₃ gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, 965-909 cm⁻¹’de de olefinik C-H bükülme titreşim gözlemlenmiştir. n-Pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında gözlenen hidrokarbonların fonksiyonel grupları, yapıda hidrokarbonların bulunduğunu kanıtlamaktadır.

Toluen alt fraksiyonunun FTIR spektrumu Şekil 10.8’de verilmiştir. Toluen alt fraksiyonunun FTIR spektrumu incelendiğinde, 3500-3200 cm⁻¹ dalga sayısı civarında O-H gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının (hidrojene bağlı alkoller ve fenollerin) varlığını, 2970-2850 cm⁻¹ arasında görülen C-H gerilim titreşimleri ise alifatik hidrojenlerin (alkanların) varlığını göstermektedir. 1650-1640 cm⁻¹ arasındaki pik C=C olefinik gerilim titreşim bandından dolayıdır. 1460 cm⁻¹’de alifatik CH₃ gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, 1474-1465 cm⁻¹ civarındaki pikler ise alifatik CH₂ gruplarının bükülme titreşim bantlarını, 1377

cm^{-1} civarında alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantları görülmektedir.



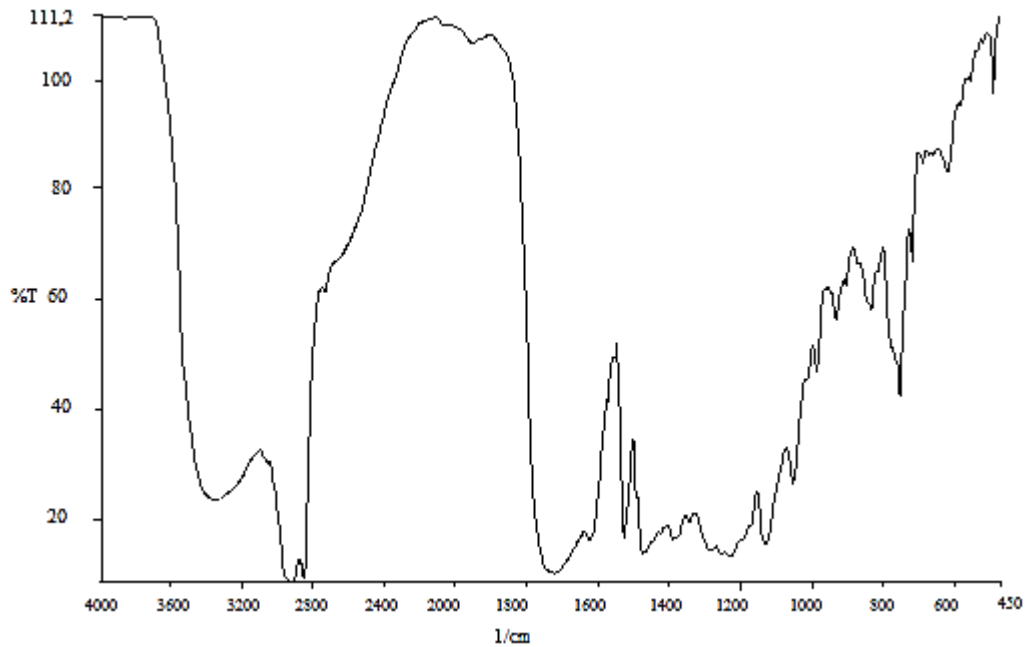
Şekil 10.7. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünü sütun kromatografisi n-Pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumu



Şekil 10.8. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünü sütun kromatografisi Toluen alt fraksiyonunun FTIR spektrumu

1732 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik yapıda ester karbonilinin varlığını kanıtlamaktadır. 1266 cm^{-1} dolaylarında O-H bükülme titreşim bantları, 1152-1120 cm^{-1} arasında karbonil gruplarının bükülme titreşim bantları gözlemlenmektedir. 729 cm^{-1} 'de C-H bükülme titreşim bantları görülmektedir. 900-700 cm^{-1} arasında çok keskin pikler aromatik halkada çok fazla süstitüentin varlığındandır. 743 cm^{-1} 'deki bant ise aromatik halkaya komşu dört tane C-H bağı olduğunu göstermektedir.

Metanol alt fraksiyonunun FTIR spektrumu Şekil 10.9'da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} arasında gözlenen yayvan pikler O-H veya N-H grupları ile ilgilidir. 2853 cm^{-1} ve 2929 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları gözlemlenmiştir. 1612 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} ve 1412 cm^{-1} 'deki aromatik C=C halka gerilim bantları gözlemlenmektedir. 1371 cm^{-1} civarında alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim banları, 1255-1291 cm^{-1} arasında eter karbonil gerilim titreşim bandı görülmektedir. 1135-1125 cm^{-1} arasında keton ya da amid karbonili bükülme titreşimi, 1089-1043 cm^{-1} arasında C-H bükülme titreşim bantları ve 900-700 cm^{-1} arasında aromatik halkada birçok süstituent ile ilgili bantlar gözlemlenmiştir.

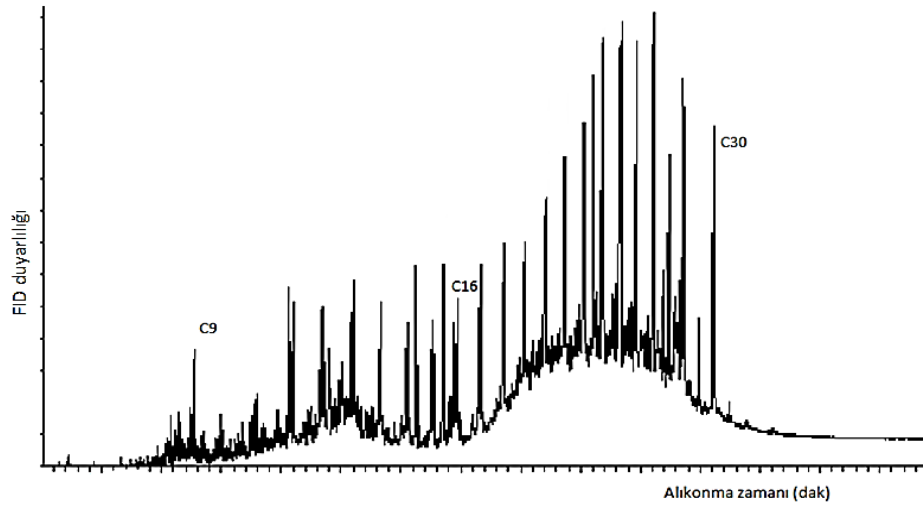


Şekil 10.9. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünü sütun kromatografisi Metanol alt fraksiyonunun FTIR spektrumu

10.5.4.3.Sütun kromatografisi n-Pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi

Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürününün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarından n-Pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Şekil 10.10'da verilmiştir.

n-Pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı incelendiğinde karbon dağılımının C₉–C₃₀ aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 10.10. Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) budama atıklarından elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

11. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, dünyada en fazla ülkemizde üretimi gerçekleştirilen Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) bitkisinin budama atıklarının pirolizi için öncelikle etkin faktör ve seviyeler belirlenmiş daha sonra L₁₈ ortogonal dizisine göre deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sıvı ürün verileri MINITAB® 16 istatistik programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve elde edilen ANOVA sonuçlarındaki değerlere bakılarak en yüksek sıvı ürünün elde edildiği koşullardaki sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiştir.

Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) bitkisinin budama atıklarının pirolizinden elde edilen ANOVA sonuçlarına göre Çizelge 10.8’de görüldüğü gibi sıcaklığın en etkili faktör olduğu söylenebilir. Varyans analizi ve S/N grafiği birlikte değerlendirmeye alındığında en yüksek miktarda sıvı ürün eldesi için en iyi faktör seviyesi kombinasyonunun A₄, B₂ ve C₂ şeklinde olduğu görülmektedir. Bu faktör ve seviyelerin karşılığı ise piroliz sıcaklığının 500°C, ısıtma hızının 100 °C/dk ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızının da 100 cm³/dk olarak seçildiği durumdur. Bu koşullar altında gerçekleştirilen piroliz deneyi sonucunda en yüksek miktarda sıvı ürün eldesi sağlanacaktır. Belirlenen en iyi faktör seviye kombinasyonu rassallaştırılmış deney planında yer almadığı için en iyi koşullar için performans değerleri ortogonal dizinin dengelenmiş karakteristiği kullanılarak tahmin edilebilmesi için destekleyici bir model kullanılmıştır. Destekleyici modelin yeterli olup olmadığını anlamak için deneysel veriler kullanılarak hesaplanan nokta yaklaşımı olduğundan tahmin hatası için güven aralığı belirlenmiştir.

En iyi faktör, seviye kombinasyonu olan sıvı ürün miktarı 500°C sıcaklık, 100 °C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızının olduğu koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneylerinde Çizelge 10.9’da da görüldüğü gibi ortalama sıvı ürün miktarı 1,38 g olarak bulunmuştur. Çizelge 10.10’da verildiği üzere elde edilen sıvı ürün miktarının, 1,37 g tahmini değeri ile 1,235–1,5010 alt ve üst sınır değerlerinin arasında olduğu görülmektedir. Ayrıca deney sonuçlarının tahmin hatası için %95 güven aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre yapılan deneyler sonucunda belirlenen faktörlerin ve

seviyelerinin doğru seçildiğine ayrıca parametreler arasında bir etkileşimin olmadığına karar verilmiştir.

Doğrulama deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin miktarları ve piroliz dönüşüm yüzdeleri Çizelge 10.9'da görülmekte ve ortalama piroliz dönüşüm yüzdesi 68,03 olarak hesaplanmıştır.

Yapılan tüm deneylerde düşük sıcaklık pirolizinde (400°C) sürükleyici gaz hızının artmasıyla sıvı ürün veriminde bir artış görülemediği, bu piroliz sıcaklığında henüz yeterince reaksiyon buharlarının oluşmadığını açıkça göstermektedir. 500-550°C piroliz sıcaklığında ise piroliz reaksiyonları tamamen gelişmekte ve sürükleyici gaz akışının oluşan buharları sıcak reaksiyon ortamından hızlıca uzaklaştırması ile kütle aktarım sınırlamaları ortadan kalkmakta ve ikincil reaksiyonların oluşumu minimuma inmektedir. Yüksek sıcaklık pirolizinden (700°C) ise sıvı ürün veriminin düşmesi bu sıcaklıkta düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin gaz fazına geçmesinden dolayı ikincil reaksiyonların oluşumuna neden olmasıyla açıklanabilir.

En iyi koşullarda gerçekleştirilen piroliz deneyi sonucu elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan sıvı ürünün ham petrol ve şist petrole yakınlık gösterdiği görülmüştür. Sonuçlardan sıvı ürünün 1,364 H/C oranı ile ham petrolün H/C oranına (H/C=1,5-1,9) yakın olduğu görülmüştür. Elementel analiz sonuçlarına göre sıvı ürünün azot içeriği %0,4 iken, oksijen içeriği %28,5 olarak tespit edilmiştir.

¹H-NMR sonuçları ile sıvı ürünün %70,64 oranında toplam alifatik içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi incelendiğinde alifatik fraksiyonların C₉-C₃₀ aralığında olduğu sonucuna varılmıştır.

Genel olarak Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) bitkisinin budama atıklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün sentetik yakıt olarak kullanılabilmesi ortaya konulmuştur.

Isparta gülü (*Rosa damascena Mill.*) bitkisi dünyada en çok ülkemizde göller yöresinde yetiştirilen ve yılda en az bir kere budaması yapılan bir bitkidir. Bu bitkiden elde edilen atıklar basit ve kolay uygulanabilir olan piroliz yöntemi

ile piroliz işleminden geçmiş ve elde edilen sıvı ürünün enerji sorununa alternatif olabileceği görülmüştür. Bu bulgulardan hareket ile ülkenin enerji sorunu karşısında yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı biyokütle potansiyelinin değerlendirilmesi bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek sürdürülmesi gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Anonim, IEA, 2013, <http://www.iea.org/newsroomandevents/pressreleases/>, ET: 10.2013.
- [2] Anonim, IEA, 2005.
<http://www.iea.org/newsroomandevents/pressreleases/2005/>, ET: 10.2013.
- [3] Gerçel, H. F., *Euphorbia rigida ve ayçiçek küspesinin hızlı pirolizi ve hidropirolizi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1997.
- [4] Anonim, IEA, 2012,
<http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2012/factsheets.pdf>, ET: 10.2013.
- [5] Karaosmanoğlu, F., Cıgızoğlu, K., B., Tüter, M., *Biyomotorin uygulamaları*, Mühendislik ve Makina, Cilt:36, Sayı:431, 35-39, 1995.
- [6] Keçeci, A., *Haşhaş (papaver somniferum L.) Yağ Endüstrisi Yan Ürününden Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [7] Karaosmanoğlu F., *Enerjinin Önemi, Sınıflandırılması ile İhtiyaç Dengesi ve Gelecekteki Enerji Kaynakları*, Dünya ve Türkiye'deki Enerji ve Su Kaynaklarının Ulusal ve Uluslar Arası Güvenliğe Etkileri, 15-16 Ocak, s. 12, Harp Akademiler Komutanlığı, İstanbul, 2004.
- [8] Anonim, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, ETKB Raporları, 2012, http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=yayinlar_raporlar&bn=550&hn=&id=3273, ET: 10.2013.
- [9] Pamir, A.N., *Dünyada ve Türkiye'de Enerji, Türkiye'nin Enerji Kaynakları ve Politikaları*, Metalurji Dergisi, 3, 6-9, 2003.
- [10] Anonim, Bp Statistical Review of World Energy, Haziran, 2011, http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf, ET: 10.2013

- [11] Anonim, Elektrik Üretim Anonim şirketi, Elektrik Üretim Sektör Raporu, 2011,
http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/Sektor_Raporu_EUAS_2011.pdf,
ET: 10.2013.
- [12] Önal, E., *Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyzi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [13] Anonim, IEA Bioenergy Task34: Biomass Pyrolysis, 2010.
- [14] ETKB, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Mavi Kitap, Ankara, 2011.
- [15] ETKB, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Mavi Kitap, Ankara, 2012.
- [16] ETKB, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2010 Yılı Enerji İstatistikleri, Ankara, 2010.
- [17] REN21, Renewable Energy Policy Network, 2013,
http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2013/GSR2013_lowres.pdf, ET: 10.2013.
- [18] Enis, A., Enerji Politikaları; Yerli, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, TMMOB Türkiye 5. Enerji Sempozyumu Bildiriler Kitabı, TMMOB Yayınları, 177, 2005.
- [19] Kara, B., *Çay çalısı ve orman gülünün hızlı pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
- [20] Keleş, S., *Hızlı Pirolyz Yöntemi ile Fındık Kupulasının Katalitik Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
- [21] Şekerci, T., *Sarmaşık ağacının hızlı pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
- [22] Çelik, S. N., *Türkiye'nin enerjide dışa bağımlılığının azaltılmasında yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir, 2012.

- [23] Boyle, G., Renewable Energy; Power for a Sustainable Future, Oxford Universty Pres, United Kingdom, 1996.
- [24] Kıncay, O., Utlu, Z., Ağustos, H., Akbulut, U. ve Açıkgöz, Ö., Yenilenebilir Enerji Kaynaklarında Birleşme Eğilimi, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 27, 60-8, 2009.
- [25] Eren, E., Jeotermal enerji bugün ve yarın, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 68-71, Mayıs, 2009.
- [26] Mertoğlu, M., Türkiye 'de jeotermal ısıtma uygulamaları ve gelişmeler, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 361s, 2004.
- [27] Oktit, Ş., "Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Güç Sistemleri Dünyü, Bugünü, Yarını", Türkiye'de 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, Cilt II, Ankara, 47-62, 2000.
- [28] Hakyemez, M., E., *İstanbul Kilyos (Kumköy) Bölgesinin Rüzgar Kaynaklı Enerjiler Açısından Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Bilim ve Teknoloji Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [29] Okur, A., *Karadeniz Ereğli'de Dalga Enerjisi Üretimine Bir Yaklaşım*, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 2011.
- [30] Alpdoğan, E., İ., *Dalga Enerjisi İle Elektrik Üretiminin Teknik Ve Ekonomik İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [31] Bülbül, İ., *Tipik Bir Karargâhta Yenilenebilir Enerji Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Ticaret Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [32] Klass, D.L., Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, London, 1998.
- [33] Demirbaş, A., Green Energy and Technology, Biohydrogen Future For Engine Fuel Demands, London, Springer, 2009.

- [34] Çukurçayır, M.A., Sağır, H., Enerji Sorunu, Çevre ve Alternatif Enerji Kaynakları, Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 2008, http://www.sosyalbil.selcuk.edu.tr/sos_mak/articles/2008/20/ACUKURCA_YIR-HSAGIR.PDF, ET: 10. 2013.
- [35] Demirbaş, A., Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals, Energy Conversion and Management, 42, 1357-1378, 2001.
- [36] Gülay, A., N., *Yenilenebilir enerji kaynakları açısından Türkiye'nin geleceği ve Avrupa Birliği ile karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir, 2008.
- [37] Saraçoğlu, N., Enerji ormancılığının kırsal kalkınmaya katkısı, Ormancılıkta sosyo- ekonomik sorunlar kongresi, 26-28, 2006.
- [38] Bridgwater, T., Review Biomass for Energy, Journal of the Science of Food and Agriculture, 86, 1755-1768, 2006.
- [39] Goyal, H. B., Seal, D. ve Saxena, R. C., Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12 (2): 504-517, 2008.
- [40] Tür, E., Hidrojen Enerjisi Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara, 8-17, 2001.
- [41] Gürleyik E., *Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolyzi ve Ürünlerin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [42] Anonim, Yeşilden Gelen Enerji: Biyokütle, <http://cdn.elektrikport.com//Content//201304/ascdvfbg.jpg>, ET: 10.2013.
- [43] Klass, D.L., Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, London, 1998.
- [44] Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. ve Steele, P.H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, Energy & Fuels, 20, 848 – 889, 2006.

- [45] Oasmaa, A., Kuoppala, E., ve Solantausta, Y., Fast pyrolysis of forestry residue, 2. Physicochemical composition of product liquid, *Energy & Fuels*, 433-43, 2003.
- [46] Özbay, G., *Odun ve odun esaslı kompozit malzeme talaşlarının termal ve katalitik piroliz yöntemi ile sıvılaştırılması*, Doktora tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2012.
- [47] Bay, B., *Çeşitli Biyokütle Kaynaklarının Termal Davranımının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [48] Varol E. A., *Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [49] Acaroğlu, M., *Alternatif Enerji Kaynakları*, Genişletilmiş 2. Baskı, Nobel Yayını Dağıtım, Ankara, 2007.
- [50] Sims, REH (Ed.), *Bioenergy options for a cleaner environment*, London: Elsevier, London, 2003.
- [51] Özyurtkan H. M., *Melez kavağın karbonizasyonu, petrol ve doğal gaz müh.*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [52] Hall, D.O., “Biomass for energy and industry” The role of bioenergy in developing countries, Europe 10. European Conference and Technology Exhibition, Würzburg, Germany, 1998.
- [53] Benk, A., Delibaş, A., Özkan, M., Çoban, A., *Bitki Atıklarının Katı Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, 2003.
- [54] Bridgwater, A.V., *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*, *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102, 2003.
- [55] Bridgwater, A.V. ve 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 and New York, 11-92, 1991.

- [56] Bridgwater, A. V., Catalysis in thermal biomass conversion, Applied Catalysis A:General, 116, 5-47, 1994.
- [57] McKendry, P., Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies, Bioresource Technology, 83, 47-54, 2002.
- [58] Taşar, Ş., *Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi*, yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2011.
- [59] Tolay, M., Yamankaradeniz, H., Daradimos, G., Hirschfelder, H., Vostan, P., Temiz enerji üretimi için gazlaştırma teknolojisi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES, İstanbul, 2008.
- [60] Bridgwater, A.V.,ve Peacocke, G,V,C., Fast pyrolysis processes for biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews 4, 1-73, 1999.
- [61] Meier, D. and Rupp, M., Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, A. V. Bridgwater ve G. Grassi (Eds), Elsevier Applied Science, London, 155-176, 1991.
- [62] Angın, D., *Aspir (Charthamus Tinctorius L.) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi*, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [63] Üçgül, İ., Akgül, G., Biyokütle Teknolojisi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Yekarum Dergi, 1(1), 3-11 3, Batı Yerleşkesi, Isparta, 2010.
- [64] Zhong, C. ve Wei, X., A Comparative Experimental Study on The Liquefaction of Wood, Energy, 29, 1731-1741, 2004.
- [65] Bridgwater, A.V., Biomass pyrolysis technology, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 2, 489-496, 1990.

- [66] Yaman, S., Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671, 2004.
- [67] Ekici, D., *Bitümlü formasyonlardan çevre dostu enerji elde edilmesinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2011.
- [68] Bridgwater, A. V., Meier, D. and Radlein, D., “An overview of fast pyrolysis of biomass”, *Organic Geochemistry*, 30 (12): 1479-1493, 1999.
- [69] Tsai, W.T., Lee, M.K. ve Chang, Y.M., Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, 98, 22-28, 2007.
- [70] Bridgwater, A.V., Toft, A.J., Brammer, J.G., A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy reviews*, 6, 181-248, 2002.
- [71] Onay, O., Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well swept fixed bed reactor, *Fuel*, 86, 1452-1460, 2007.
- [72] Bridgwater, A. V. and Cottam, L. M., Cost and oppurtunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, *Biomass for energy, Industry and Environment*, 6th E. C. Conference, Edited by G. Grassi, A.Collina and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, London and New York, 697-692, 1992.
- [73] Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. ve Xiao, G., Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*, 2008.
- [74] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., V. ve Ying, X., Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion & Management*, 48, 87-92, 2006.
- [75] Basu, P., *Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory*, Academic Press is an imprint of Elsevier, USA, 75-78, 2010.

- [76] Sutton, D., Kelleher, B. and Ross, J. R. H., Review of literature on catalysts for biomass gasification, *Fuel Processing Technology*, 73 (3): 155-173, 2001.
- [77] Ayan, E. A., *Üzüm Küspesinin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011.
- [78] Gerçel, H.F. ve Pütün, E., Fast pyrolysis on sunflower-press bagasse: Effect of sweeping gas flow rate, *Energy Sources*, 24, 451-460, 2002.
- [79] Chen Y-C., Pan Y-N. Ve Hsieh K-H., Process Optimization of Fast Pyrolysis Reactor for Converting Forestry Wastes into Bio-Oil with the Taguchi Method, 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology, *Procedia Environmental Sciences*, 10, 1719 – 1725, 2011.
- [80] Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E., Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy*, 23, 357 – 366, 2002.
- [81] Miaoa X., Wu Q. ve Yang C., Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 855–863, 2004.
- [82] Pattiya A. ve Suttibak S., Production of bio-oil via fast Pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Volume 95*, Sayfa 227-235, Mayıs, 2012.
- [83] Amutio M., Lopez G., Alvarez J., Moreira R., Duarte G., Nunes J., Olazar M., Bilbao J., Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project, *Bioresource Technology*, Volume 129, Sayfa 512-518, Şubat, 2013.
- [84] Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakoi, E.V., Papazisi, K.M., Lappas, A.A. ve Attanassiou, C., Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 750-762, 2009.

- [85] Park Y., Yoo M.L., Lee H.W., Park S.H., Jung S., Park S., Kim S., Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues, *Renewable Energy*, Volume 42, 125-130, Haziran, 2012.
- [86] Koçkar, Ö.M., Onay, Ö., Pütün, A.E. ve Pütün, E., Fix-Bed Pyrolysis of Hazelnut Shell: A study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, *Energy Sources*, 22, 913-924, 2000.
- [87] Yanik, J., Kornmayer, C., Sağalam, M. and Yüksel, M., Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products, *Fuel Processing Technology*, Volume 88, Issue 10, 942-947, 2007.
- [88] Azargohara, R., Jacobsona K., L., Powellb, E., E. And Dalaia, A., K., Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, In Press, Corrected Proof, Available online, 10 July 2013.
- [89] Vi K., D., Yusup S., Uemura Y., ve Nuruddin F., M., Catalytic Pyrolysis of Rice husk via Semi-batch Reactor using L₉ Taguchi Orthogonal Array, *Advanced Materials Research Vol. 787*, 184-189, Trans Tech Publications, Switzerland, 2013.
- [90] Abnisa F., Arami-Niya A., Wan Daud W.,M.,A., Sahu J.,N. ve Noor I.,M., Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 76, 1073–1082, 2013.
- [91] Hassen-Trabelsi A., B., Kraiem T., Naoui S. ve Belayouni H., Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char, *Waste Management* 34, 210–218, 2014.
- [92] İkiz, M., *Göller yöresinde organik ve konvansiyonel yağ gülü (Rosa damascena Mill.) yetiştiriciliğinin karşılaştırmalı ekonomik analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2011.
- [93] Baydar, H., Türkiye’de Yağ Gülü Tarımı ve Gül Yağı Sanayisi, *Türk Tarım Dergisi*, 160, 54-57, 2004.

- [94] Kürkçüoğlu, M., *Türk Gül Yağının Üretimi ve Özelliklerinin Tespiti*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1988.
- [95] Demirözer, O., *Isparta ili yağ gülü (Rosa damascena Mill.) üretim alanlarında bulunan zararlılar, yayılışları, doğal düşmanları ve önemlilerinin popülasyon değişimleri*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ISPARTA, 2008.
- [96] Bilir, S., *Isparta ilinde gülcülük ve ekonomik önemi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [97] BAKA, Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı, Gül Sektörü Raporu, Şubat, 2011.
- [98] TPE, Türk Patent Enstitüsü, Coğrafi İşaret Tescil Belgesi, Tescil no:83, 2005.
- [99] Mete, Ş., *Kalite İçin Deney Tasarımı Taguchi Yaklaşımı*, Literatür Yayıncılık, 11-30, 1997.
- [100] Akyalçın, L., *Polimer elektrolit membran yakıt hücresi platin buharı püskürtme yöntemiyle üretimi ve en iyileştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, F Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [101] Tozkoparan, D., *Plazma sprej kaplama kalitesine etki eden faktörlerin taguchi yöntemiyle optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2010.
- [102] Bayrak, Z., *Taguchi yönteminin kalite kontrolüne uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 1996.
- [103] Çelik, C., *Kalite geliştirmede tasarım eniyileme problemine Taguchi yöntemlerinin uygulanmasında sistematik bir yaklaşım*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1993.
- [104] Kasap, Ş., *F-4 uçaklarında yakıt tüketimini etkileyen faktörlerin 2^k deneyleri ve Taguchi yöntemiyle belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, F Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.

- [105] Şanyılmaz, M., *Deney tasarımı ve kalite geliştirme faaliyetlerinde Taguchi yöntemi ile bir uygulama*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2006.
- [106] Ross, J. P., *Taguchi techniques for quality engineering*, McGraw-Hill, A.B.D., 1988.
- [107] Sanyılmaz, M., *Deney tasarımı ve kalite geliştirme faaliyetlerinde taguchi yöntemi ile bir uygulama*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2006.
- [108] Canıyılmaz, E., *Kalite geliştirmede Taguchi metodu ve bir uygulama*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2001.
- [109] ASTM, Standart test method for moisture content of wood, in ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D 2016-74, 1983.
- [110] ASTM, Standart test method for ash in wood, in ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D-1102- 84, 1983.
- [111] ASTM, Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E-897-82, 1983.
- [112] Probst, R.F. ve Hicks, R.E., *Synthetic fuels*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1982.
- [113] Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., Huhnke, R. L., *Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass*, *Bioresource Technology*, 114, 663–669, 2012.
- [114] Pantoleonos, G., Basinas, P., Skodras, G., Grammelis, P., Pintér, J. D., Topis, S., Sakellariopoulos, G. P., *A global optimization study on the*

devolatilisation kinetics of coal, biomass and waste fuels, Fuel Processing Technology, 90, 762–769, 2009.