

**YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI  
OLARAK PİRİNANIN ARAŞTIRILMASI**

İsmet Alper ÖZDEMİR  
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ekim - 2001

**YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI  
OLARAK PİRİNANIN ARAŞTIRILMASI**

**İsmet Alper ÖZDEMİR**

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

EKİM - 2001

“Bu Tez Çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 01 02 13”

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İsmet Alper Özdemir' in Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Pirinanın Araştırılması başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 19.10.2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

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

Üye : Doç.Dr.Süleyman KAYTAKOĞLU

Üye : Yard.Doç.Dr.Nurgül ÖZBAY

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
25.10.2001 tarih ve .....33/1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK PİRİNANIN ARAŞTIRILMASI

İSMET ALPER ÖZDEMİR

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.Ayşe Eren PÜTÜN  
2001, 89 sayfa

Yapılan bu çalışmada, pirina hammadde olarak seçilmiş ve sabit yataklı Heinze reaktöründe değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında 1,29 mm ortalama partikül boyutunda hammadde ile 7°C/dk ısıtma hızında 400, 500, 550, 700 °C piroliz sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Daha sonra hammaddeye optimum sıcaklıkta (500°C), 0,6; 1,3; 2,7 cm/sn akış hızlarında su buharı ve 50, 100, 200, 400 cm<sup>3</sup>/dk akış hızlarında sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) gönderilerek piroliz deneyleri tekrarlanmıştır.

En uygun koşullarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerine elementel analiz yapılmış, FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulanmış ve alt fraksiyonlarının verimleri hesaplanmış, elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Alt fraksiyonların FTIR spektrumu ve n-pentan fraksiyonlarının ise gaz kromatogramı alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, piroliz koşullarının uygun seçimi ile pirinadan petrole eşdeğer sıvı ürünlerinin elde edilebileceği saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: Pirina, buharlı piroliz, yapay yakıtlar, karakterizasyon

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF PİRİNA AS A RENEWABLE  
ENERGY SOURCE****İSMET ALPER ÖZDEMİR****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Chemical Engineering Program****Supervisor : Doç.Dr.Ayşe Eren PÜTÜN****2001, 89 pages**

This study involves the pyrolysis of the “pirina” raw material under different conditions in a fixed bed Heinze reactor. Firstly, pyrolysis of the material having an average particle size of 1,29 mm was achieved at 400, 500, 550 and 700<sup>0</sup>C with a heating rate of 7<sup>0</sup>C/min. Effect of temperature on the pyrolysis product yields was investigated. Afterwards, the pyrolysis experiments were carried out on the same material at an optimum temperature (500<sup>0</sup>C) both under 0,6; 1,3; 2,7 cm/sec flow rates of water vapor and 50, 100, 200 and 400 cm<sup>3</sup>/sec flow rates of a carrier gas (N<sub>2</sub>).

Liquid pyrolysis products obtained under the most suitable conditions were characterised by elemental analysis, FTIR and <sup>1</sup>H-NMR. In addition column chromatography was employed and the yields of the sub-fractions were calculated. The elemental analysis of the sub-fractions were also carried out. The FTIR and gas chromatography were used on the sub-fractions and n-pentane fractions, respectively.

The results show that it is possible to obtain liquid products similar to petroleum from “pirina” if the pyrolysis conditions are chosen accordingly.

**Key words:** pirina, steam pyrolysis, artificial fuels, characterisation

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans çalışmalarım süresince beni yönlendiren, zamanını ve ilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN' e,

Çalışmalarım ile yakından ilgilenip, sürekli destek veren hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN' e,

Teorik ve laboratuvar çalışmalarım sırasında büyük yardımını gördüğüm Araş. Grv. Başak Burcu UZUN' a,

Tezin deneysel safhalarında; elementel analizlerin , GC'larının ve de FTIR spektrumlarının alınmasında emeği geçen Y. Doç. Dr. Sedat Hakkı BEİS'e, Araş. Grv. Esin APAYDIN' a ve Araş. Grv. Levent HOŞGÜN'e içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana destek verip, devamlı olarak anlayış gösteren anne ve babama da teşekkürü bir borç bilirim.

İsmet Alper ÖZDEMİR

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	i
SUMMARY .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2. ENERJİ .....	3
2.1. Dünyadaki Birincil Enerji Kaynakları .....	3
2.2. Ülkemizdeki Birincil Enerji Kaynakları .....	5
2.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları .....	7
3. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK BİYOKÜTLE ....	11
3.1. Dünyada Biyokütle Potansiyeli .....	12
3.2. Türkiye’de Biyokütle Potansiyeli .....	12
3.3. Biyokütle Bileşenleri .....	13
3.4. Biyokütle Kaynakları .....	13
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ .....	14
4.1. Yanma .....	14
4.2. Gazlaştırma .....	15
4.3. Sıvılaştırma .....	15
4.4. Piroliz .....	16
4.4.1. Pirolizden elde edilen ürünler .....	18
4.4.1.1. <u>Birincil ürünler</u> .....	18

4.4.1.2. İkincil ürünler .....	19
4.4.1.3. Birincil ve ikincil ürünlerin karşılaştırılması .....	20
4.4.2. Pirolizi etkileyen faktörler .....	20
4.4.2.1. Piroliz sıcaklığı .....	20
4.4.2.2. Isıtma hızı .....	21
4.4.2.3. Parçacık büyüklüğü .....	22
4.4.2.4. Basınç .....	22
4.4.2.5. Katalizör etkisi .....	23
4.4.2.6. Piroliz ortamı .....	24
4.4.3. Piroliz ürünlerinin saflaştırılması ve biyokütle ürünü yapay yakıtların diğer yakıtlarla karşılaştırılması .....	25
4.4.4. Biyokütlenin pirolizi üzerine yapılan çalışmalar .....	28
5. BİYOKÜTLE KAYNAĞI OLARAK PİRİNA .....	32
5.1. Zeytin Bitkisi ve Zeytinyağı Hakkında Genel Bilgi .....	32
5.2. Dünyada ve Türkiye’de, Zeytin-Zeytinyağı Üretimi .....	34
5.3. Pirina Hakkında Teknolojik Bilgi .....	36
5.3.1. Pirinanın oluşumu .....	37
5.3.2. Türkiye’nin pirina kapasitesi .....	38
5.3.3. Pirinanın kullanım alanları .....	39
6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER .....	41
6.1. Infrared Spektroskopisi (IR) .....	41
6.2. <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR Spektroskopileri .....	45
6.3. Gaz Kromatografisi (GC) .....	47
6.4. Gaz Kromatografisi / Kütle Spektroskopisi (GC-MS) .....	49
6.5. Sütun Kromatografisi .....	49
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	51
7.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri .....	51

7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi .....	51
7.1.2. Nem miktar tayini .....	51
7.1.3. Kül miktar tayini .....	52
7.1.4. Uçucu madde miktar tayini .....	53
7.1.5. Ham selüloz miktar tayini .....	53
7.1.6. Protein miktar tayini .....	54
7.1.7. Yağ miktar tayini .....	54
7.1.8. Ham maddenin elementel analizi .....	54
7.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi .....	54
7.3. Hammaddenin Pirolizi .....	54
7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	57
7.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi .....	57
7.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları .....	57
7.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	58
7.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması .....	58
7.4.4.1. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri</u> .....	59
7.4.4.2. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları</u> .....	59
7.4.4.3. <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi</u> .....	59
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DENEYLERDEN ELDE EDİLEN SONUÇLAR... 60	
8.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri .....	60
8.2. Piroliz Sonuçları .....	61
8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	63
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları .....	64
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları .....	64
8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	65

8.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması .....	67
8.3.4.1. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları</u> .....	68
8.3.4.2. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları</u> .....	69
8.3.4.3. <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi/ kütle spektrumu</u> .....	70
8.3.5. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi .....	74
9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	75
10. KAYNAKLAR .....	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
4.1. Piroliz sıvılarından yakıt ve elektrik üretimi .....	20
5.1. Zeytin meyvesi .....	33
5.2. Zeytin ağacı .....	33
5.3. Zeytinin karıştırmalı ekstraksiyon yöntemine göre işlenmesi .....	37
6.1. Molekül titreşmesi .....	42
6.2. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması .....	50
7.1. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği .....	55
7.2. Sürükleyici gaz (N <sub>2</sub> ) ortamı piroliz deney düzeneği .....	56
7.3. Su buharı ortamı piroliz deney düzeneği .....	57
8.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri .....	62
8.2. Optimum sıcaklıkta farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri .....	63
8.3. Optimum sıcaklıkta farklı su buharı akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri .....	63
8.4. Pirinanın statik ortamdaki piroliz sıvı ürünü FTIR spektrumu .....	64
8.5. Pirinanın sürükleyici gaz (N <sub>2</sub> ) ortamındaki piroliz sıvı ürünü FTIR spektrumu .....	65
8.6. Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünü FTIR spektrumu .....	65
8.7. Pirinanın statik ortamdaki piroliz sıvı ürünü <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	66
8.8. Pirinanın sürükleyici gaz (N <sub>2</sub> ) ortamındaki piroliz sıvı ürünü <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	67
8.9. Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünü <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	67
8.10. Pirinanın statik ortamdaki piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları .....	69

8.11. Pirinanın sürükleyici gaz ortamındaki piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları.....	70
8.12. Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları .....	70
8.13. Pirinanın statik ortamdaki piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı .....	71
8.14. Pirinanın sürükleyici gaz ortamındaki piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	72
8.15. Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı .....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya fosil yakıt rezervleri .....	5
2.2. Dünya fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri.....	5
2.3. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervi .....	7
3.1. Dünyanın 2000 yılındaki biyokütle potansiyeli .....	12
4.1. Isıl süreçlerin karşılaştırılması .....	14
4.2. Katı organiklerin pirolizinde ürün dağılımları üzerine sıcaklığın etkisi .....	17
4.3. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler .....	17
4.4. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları .....	27
4.5. Bazı yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısıl değerleri.....	28
5.1. Dünyadaki önemli üretici ülkelerin zeytin üretim miktarları .....	35
5.2. Dünyadaki önemli üretici ülkelerin zeytinyağı üretim miktarları .....	35
5.3. Balıkesir ilinden alınan pirinanın özellikleri .....	39
6.1. Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları .....	43
6.2. Bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri .....	47
8.1. Pirinanın ön analiz ve ısıl değer sonuçları .....	60
8.2. Pirinanın elementel analiz sonuçları .....	61
8.3. Pirinanın statik ortamda, farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları .....	61
8.4. Pirinanın sürükleyici gaz ortamındaki piroliz deney sonuçları .....	61
8.5. Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz deney sonuçları .....	62
8.6. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz, ısıl değer sonuçları ve molar gösterimleri .....	64
8.7. Piroliz sıvı ürünlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları .....	66
8.8. Piroliz sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları .....	67

- 8.9 .Pirinanın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri ..... 68
- 8.10.Pirinanın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen toluen alt fraksiyonlarının elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri ..... 68
- 8.11.Pirinanın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen metanol alt fraksiyonlarının elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri ..... 68
- 8.12.Pirinanın pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri ..... 74

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	:	Frekans faktörü
$\delta_{as}$	:	Asimetrik bükülme
$\vartheta_{as}$	:	Asimetrik gerilme
BCM	:	Milyar metreküp
$CDCl_3$	:	Dötorokloroform
$E_1$	:	Aktivasyon enerjisi
EJ	:	Ekza joule
GJ	:	Giga joule
GW	:	Giga watt
kJ	:	Kilo joule
kW	:	Kilo watt
MHz	:	Mega hertz
MJ	:	Mega joule
MTon	:	Milyon ton
MW	:	Mega watt
$\mu l$	:	Mikrolitre
$\mu m$	:	Mikrometre
ppm	:	Milyonda bir
$\delta_s$	:	Simetrik bükülme
$\vartheta_s$	:	Simetrik gerilme
$t_h$	:	Karakteristik ısıtma süresi
$t_r$	:	Herhangi bir reaksiyonun karakteristik reaksiyon süresi
TW	:	Tera watt
V	:	Volt
AB	:	Avrupa Birliği
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
BTEP	:	Bin ton eşdeğer petrol
BTX	:	Benzen, toluen, ksilen
Daf	:	Kuru külsüz baz
FID	:	Alev iyonlaşma dedektörü
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	:	Gaz kromatografisi
GC/MS	:	Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
HZSM-5	:	Mobil' in seçici zeolit katalizörü
MTA	:	Maden Tetkik Arama
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
OPEC	:	Organisation of Petroleum Exporting Countries
TEP	:	Ton eşdeğer petrol
THF	:	Tetrahidrofur
TMS	:	Trimetilsilan
TPAO	:	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
TS	:	Türk standartları
UV	:	Ultraviyole

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda dünya nüfusundaki artışa paralel olarak enerji gereksinimi de sürekli ve hızla artmaktadır. Dünya nüfusunun 2030 yılında 8 milyar kişiye ulaşması beklenmekte olduğundan, kişi başına ortalama tüketimin 2 kW / yıl kadar olacağı varsayımı ile, bu tarihte dünyanın enerji tüketiminin 16 TW/yıl olacağı hesaplanmıştır.

Dünya, enerji gereksiniminin büyük bir kısmı fosil yakıtlarla sağlamakta olup, 2030 yılına kadar fosil yakıt tüketiminin 633 TW/yıl olacağı ve bunun 400 TW/yıl kadarının karbon yakılarak sağlanacağı varsayılmaktadır. Bu durum, dünyanın ortalama sıcaklığının  $3 \pm 1,5$  °C artmasına neden olacağı asit gazlarının doğayı tahrip etmesi ile birlikte CO<sub>2</sub> in neden olduğu sera etkisinin dünyayı felakete götüreceği düşünülmektedir (Türkiye 7. Enerji Kongresi, 1997 a). Ayrıca önümüzdeki 40–50 yıl içerisinde bu doğal kaynakların önemli ölçüde azalacağı tahmin edilmesi alternatif enerji kaynaklarının arayışını kaçınılmaz kılmaktadır.

Büyük bir enerji darboğazında olan ülkemiz önemli ölçüde dışa bağımlı ülkeler arasında yer almaktadır. Başlıca kullanımı ulaştırma, endüstri ve tarım sektörlerinde olan petrolün 1994 yılında yaklaşık %86 sı ithal edilirken, elektrik enerjisi üretiminde potansiyel bir yakıt olan linyit ise yurtiçi kaynaklardan sağlanmaktadır. Taşkömürü ve doğalgaz ise yine 1994 verilerine göre sırasıyla %65 ve %96 oranlarında yurt dışından temin edilmektedir (Türkiye 7. Enerji Kongresi, 1997 b). Görüldüğü gibi Türkiye, petrol, doğalgaz ve kömür gibi enerji kaynakları bakımından zengin bir ülke değildir. Petrol ve doğalgaz gereksiniminin büyük bir kısmı döviz ödenerek ithal edilmektedir. Bu nedenle yerli enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve bu kaynaklar arasında yer alan yenilenebilir enerji kaynaklarının bir an önce kullanılabilir hale getirilmesi öncelik kazanmaktadır.

Alternatif enerji kaynakları arasında yer alan biyokütlenin, yenilenebilir olması, kendi özelliğine göre çok çeşitli yerlerde yetiştirilebilmesi ve de yetişmesi kolayca depolanabilmesi ve çevre kirliliği yaratmaması gibi pek çok avantajı vardır. Bu yüzden günümüzde farklı endüstrilerde elektrik, kimyasal hammadde ve sıvı yakıt eldesinde biyokütleden yararlanılmaktadır.

Biyokütle açısından zengin bir potansiyele sahip ülkemizde, yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle ile çalışılmasının özel bir önemi vardır.

Bu çalışmada, zeytinyağı üretimi sonucunda geriye kalan katı atık (pirina) incelenmiş olup, enerji ve sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## 2. ENERJİ

Enerji; endüstriyel, sosyal ve ekonomik gelişmenin en önemli temel girdilerinden birisidir. Yüzyılımızda dünya nüfusundaki artışa ve endüstrideki gelişmeye paralel olarak artan enerji gereksinimi, petrol, kömür ve doğalgaz gibi birincil enerji kaynaklarının tükenmesine neden olmaktadır.

1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi ve buna bağlı olarak hızlı bir şekilde artan petrol fiyatları özellikle enerjilerini dışarıdan karşılayan ülkeler için sorun olmuştur.

Enerji gereksiniminin karşılanmasında kullanılan yenilenemeyen yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi, hava kirliliği, asit yağmurları ve sera etkisiyle beraber ekolojik dengenin bozulmasına neden olması gibi bazı olumsuzlukları vardır.

Bir yandan hızlı nüfus artışının getirdiği enerji gereksinimi, diğer yandan yenilenemeyen yakıtlarla üretilen enerjinin çevreyi kirletmesi araştırmacıları yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulmaya yöneltmiştir (Atagündüz, 1994).

### 2.1. Dünyadaki Birincil Enerji Kaynakları

Dünyada halen sıklıkla kullanılan enerji kaynaklarının başlıcaları, birincil kaynaklar olarak adlandırılan petrol, kömür ve doğalgaz gibi yenilenemeyen yakıtlardır. Bunlar dünya enerji gereksiniminin %77 sini karşılamaktadırlar (Kuleli, 1990). Dünyadaki yenilenemeyen yakıt rezervleri Çizelge 2.1 de özetlenmiştir ( Enerji Raporu, 1998).

1998 yılında Dünya petrol tüketiminde son beş yılın en düşük yükselişi olmuş ve sadece %0.1 oranında artmıştır. Tüketim ekonomik ve diğer faktörler nedeniyle etkilenmiş ve Asya'da %2,7 Rusya'da %5,3 oranında azalmıştır. Ekonomisindeki hızlı artışa rağmen ABD'nin tüketiminde çok az artış olmuştur. Dünyanın ikinci büyük tüketicisi olan Japonya, olumsuz ekonomik koşullardan etkilenmiş ve tüketim %4,2 düşmüştür (Enerji Raporu, 1998).

Dünya petrol üretiminde 1998 yılında %1,4 lük artış gerçekleşmiştir. OPEC üretimi %3,2 oranında artış gösterirken, OPEC dışı ülkelerin üretiminde

önemli bir artış olmamıştır. OPEC teki artış, Birleşmiş Milletlerin “Gıda için Petrol” programı çerçevesinde, Irak üretimini günde 2,2 milyon varile arttırarak bir önceki yıla %82 oranında arttırmasından kaynaklanmıştır. Irak hariç OPEC üretiminde %0,1 oranında gerileme olmuştur.

Üretimdeki büyük artışlar Brezilya, Kolombiya, Vietnam ve Hazar Bölgesinde olmuştur. 1985 yılından bu yana düşüş eğilimi izleyen ABD üretiminde %3,3 oranında azalma olmuştur ki, bu azalma son beş yılın en büyük düşüşüdür. Kuzey Denizi’nde İngiltere’nin üretimi yeni birkaç sahanın devreye alınması ile %3,6 artarken Norveç üretimini %4,4 oranında arttırmıştır. Angola’daki %2,7 lik üretim artışının yanı sıra Kuzey ve Batı Afrika’nın üretiminde düşmeler olmuştur.

1998 Yılında dünya ispatlanmış petrol rezervi 6,7 milyar varile ulaşmış olup, bugünkü üretim seviyesine göre rezerv ömrü 41 yıl olarak hesaplanmıştır.

Dünya doğal gaz tüketimi son on yılın ortalama artışı olan %2 nin altında olmak üzere %1,3 oranında artış göstermiştir. Bunun yanı sıra, toplam enerji tüketimi içindeki oranı artmaya devam ederek %24 e ulaşmıştır. Dünyanın en büyük tüketicisi olan ABD’nin tüketimi ılık kış şartları nedeniyle %3 oranında düşerken, bölgeler itibariyle tüketim artışının % 2 yi aştığı görülmektedir.

Doğalgaz üretimi %2,2 oranında artmıştır. En önemli artışlar Trinidad&Tobago, Katar ve Cezayir’de gözlenmiştir. % 3,5 lik artışla Rusya, ABD’nin önüne geçerek en büyük gaz üreticisi konumunu yine kazanmıştır. Avustralya, Trinidad&Tobago, Tayland ve Brezilya’da önemli rezerv artışları olmuştur.

Kömür üretiminde dünyanın en büyük üreticisi olan Çin’deki %6 lık azalma dünya toplamında %2,4 lük bir düşmeye neden olmuştur. Aynı şekilde Avrupa’daki kömür tüketiminin uzun süreden beri düşmesi ve Çin’deki talebin azalması nedeniyle toplam dünya kömür tüketiminde %2,4 lük bir düşmeye neden olmuştur. Aynı şekilde Avrupa’daki kömür tüketiminin uzun süreden beri düşmesi ve Çin’deki talebin azalması nedeniyle toplam dünya kömür tüketiminde %2,1 lik bir azalma gözlenmiştir (Enerji Raporu, 1998).

Çizelge 2.1. Dünya fosil yakıt rezervleri (Enerji Raporu,1998)

Bölge	Petrol Milyar Ton	D.Gaz Trilyon m <sup>3</sup>	Kömür (Milyar Ton)	
			Taş kömürü	Linyit
Kuzey Amerika	11,5	8,4	116,7	139,8
Orta ve G.Amerika	13,0	6,2	7,8	13,7
Avrupa	2,7	5,2	41,7	80,4
Eski S.S.C.B	9,1	56,7	97,5	132,7
Orta Doğu	91,2	49,5	0,2	
Afrika	10,1	10,2	61,2	0,2
Asya ve Okyanusya	5,8	10,2	184,4	107,9
Toplam Dünya	143,4	146,4	509,5	474,7

Herhangi bir yılın sonunda rezerv olarak geride kalan fosil yakıt miktarının, o yıl içinde yapılan üretim miktarına bölünmesi ile elde edilen rezervlerin kullanılabilme süreleri Çizelge 2.2 de verilmektedir. 1998 yılında rezervlerin kullanılabilme süreleri, petrolde 41, doğalgazda 63 ve kömürde 218 yıl olarak gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Dünya fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri (Yıl) (Enerji Raporu,1998)

Bölge	Petrol	D.Gaz	Kömür
Kuzey Amerika	18	12	235
Orta ve G.Amerika	37	72	>500
Avrupa	8	18	158
Eski S.S.C.B	25	83	>500
Orta Doğu	83	>100	186
Afrika	28	>100	266
Asya ve Okyanusya	16	41	146
Toplam Dünya	41	63	218

## 2.2. Ülkemizdeki Birincil Enerji Kaynakları

Ülkemiz petrol varlığı yönünden zengin değildir. Kuramsal hesaplara göre, rezervlardaki petrol rezervi 977,2 milyon ton olup, bunun 150,3 milyon tonu üretilebilir durumdadır. 1998 yılı sonuna kadar 106,6 milyon ton petrol üretilmiş olup, geri kalan üretilebilir 43,7 milyon ton ile bugünkü üretim seviyesine göre yaklaşık 14 yıllık petrol rezervi mevcuttur.

Türkiye’de petrol üretimi 1990 yılından beri düşmektedir. Ham petrolün büyük bir bölümü Güney Doğu Anadolu Bölgesi’nde üretilmekte olup, bir miktar üretim, Trakya bölgesinden sağlanmaktadır.

Üretimin aksine, 1990 – 1998 yılları arasında petrol tüketiminde %3,3 lük bir artış gerçekleşmiş olup, tüketim 22,7 milyon ton seviyesinden, 29 milyon ton seviyesine ulaşmıştır.

Ülkemizde doğalgaz üretimine 1976 yılında başlanmış olup; Hamitabat, Umurca, Karacaoğlan, Değirmenköy, Karaçalı, Kuzey Marmara, Silivri, Çamurlu, Hayrabolu, Gelindere ile Tekirdağ olmak üzere 11 sahadan çıkartılmaktadır. Bu sahalarından 8 adedi TPAO’na aittir. 1998 yılındaki üretimimiz 1997 yılına oranla iki kattan fazla artarak 253 milyon m<sup>3</sup> ten 565 milyon m<sup>3</sup> e ulaşmıştır.

Yapılan tahminlere göre önümüzdeki yıllarda doğalgaz arzının hızla artması ve 2020 yılında 82,7 BCM olması beklenen toplam doğalgaz arzının %68’inin elektrik santrallerinde, nihai tüketimin ise %61 inin endüstride tüketilmesi beklenmektedir.

Ülkemizdeki en zengin taşkömürü kaynakları Zonguldak ve çevresinde, Ereğli’den Amasra’ya kadar uzanan bir sahil şeridini kaplamakta olup, ayrıca Toroslar ve Diyarbakır dolaylarında da 20 milyon ton civarında rezerv bulunduğu tahmin edilmektedir. 1998 yılı verilerine göre toplam taşkömürü rezervlerimiz 1,1 milyar ton civarındadır (Enerji Raporu, 1998).

Yerli kaynaklarımız içerisinde önemli bir yere sahip olan linyit yataklarına ülkemizin hemen-hemen bütün bölgelerinde rastlanmaktadır. Bilinen linyit varlığının en önemlilerini Afşin-Elbistan , Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Konya, Beypazarı ve Sivas havzaları oluşturmaktadır. Linyit rezervlerimiz 1998 yılı verilerine göre 8,4 milyar ton civarındadır.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’nca yapılan tahminlere göre, linyit üretim ve tüketiminin, 2000 yılından sonra devreye girecek olan linyit yakıtlı termik santraller nedeniyle hızla artması, aynı şekilde taş kömürü tüketiminin de gerek endüstrideki talebin karşılanması, gerekse ithal taşkömürü yakıtlı termik santrallerin devreye alınmalarının planlanması nedeniyle artması beklenmektedir (Enerji Raporu, 1998). Çizelge 2.3 de ülkemizin birincil enerji kaynakları rezervleri görülmektedir.

Çizelge 2.3. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervi (Enerji Raporu, 1998)

Kaynaklar	Toplam Rezerv
Taşkömürü (M Ton)	1124
Linyit (M Ton)	8075
Asfaltit (M Ton)	82
Ham Petrol (M Ton)	43,7
Doğal Gaz (BCM)	8,8

### 2.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Çevreyi kirleten ve tükenmesi kaçınılmaz olan birincil enerji kaynaklarının (petrol, doğalgaz ve kömür) yerini alabilecek, çevre kirliliği yaratmayan, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi ve biyokütle enerjisi başlıkları altında incelenebilir (Ültanır, 1994). Ayrıca bu enerji türlerine, yeni bir enerji kaynağı olarak nükleer enerjiyi de katarsak sınıflandırmayı biraz daha genişletmiş oluruz.

Güneş; kütlenin enerjiye çevrildiği ve saniyede milyonlarca ton mertebesinde enerjinin üretildiği sonsuz bir enerji kaynağıdır. Her yıl dünya atmosferinden yaklaşık  $7 \times 10^{14}$  MWh lık güneş enerjisi geçmektedir. Güneş enerjisinin ancak çok az bir bölümü dünyaya ulaşır ve bu değer dünyanın bir yıllık enerji tüketiminin 2000 katından daha fazladır. Fakat buna rağmen günümüzdeki kullanım alanları kısıtlıdır.

Güneşten dünyaya gelen enerjinin yoğunluğu, atmosferin üzerinde  $m^2$  başına 1,35 kW kadardır. Bu yoğunlukta dünya çapının kapladığı alana gelen güneş gücü  $178.10^9$  MW düzeyindedir. Bir başka anlatımla, bir yılda gelen güneş enerjisi miktarı, bilinen kömür rezervinin 50 katı ve petrol rezervinin ise 800 katıdır (Güneş, 1999).

Güneş ışınlarının yeryüzüne dağılımı ülkelere göre büyük farklılıklar gösterir. Ülkemiz konumu itibariyle güneş enerjisinden etkin şekilde faydalanabilecek bir iklim kuşağında bulunmaktadır. Mevcut güneş enerjisi potansiyeli 87,5 milyar TEP dir . Bu potansiyelin ısı üretimine elverişli kısmı 26,25 milyon TEP, elektrik üretimine elverişli kısmı ise 8,75 milyon TEP dir (Aybar, 1990).

Güneş enerjisinden ısı yöntemlerle sıcak su ve dolaylı olarak elektrik üretilebileceği gibi fotovoltaik hücreler kullanılarak da doğrudan elektrik üretilebilir (Kirk ve Othmer, 1980).

Rüzgar enerjisi, tükenmeyen, yakıt gereksinimi olmayan, çevresel etkileri en az olan, emniyetli bir enerji kaynağıdır. Rüzgar enerjisi hava koşullarına ve topografik şartlara göre değişim göstermektedir. Bu enerji yatay veya düşey eksenli rüzgar türbinleri ile mekanik enerjiye dönüştürülmekte, su pompalama veya elektrik üretimi amacıyla da bu mekanik enerjiden faydalanılmaktadır. Dünya rüzgar enerjisi potansiyelinin 26.000 TWh/yıl olduğu sanılmaktadır. Bugün tüm dünyada kurulmuş olan rüzgar türbinlerinin gücü sadece 4 GW tır. Bunun %70 i ABD’de ve yaklaşık 1000 MW lık kısmı Batı Avrupa Ülkelerinde yer almaktadır. Bu değer 2000 yılında 5000 MW, 2020 yılında ise 20 GW ın üzerinde olması doğrultusunda planlamalar tamamlanmıştır (Türksoy, 1994). Rüzgar potansiyeli açısından uygun yörelere sahip bulunan ülkemizde, rüzgar potansiyelinin belirlenmesine yönelik ölçümler yapılmaktadır. Bu kapsamda bir çoğu sahil yörelerinde olmak üzere toplam 10 adet rüzgar enerjisi gözlem istasyonu çalıştırılmaktadır. Türkiye’nin rüzgar enerjisi toplam potansiyeli, 400 milyar kWh/yıl olup, kullanılan bölümü ise 124 milyar kWh/yıl dır (Altaş vd, 1994) Rüzgar enerjisinin pek çok avantajının yanı sıra, rüzgar enerjisi kullanım amacıyla rüzgar türbini ve rüzgar tarlaları kurulması sırasında, görsel ve estetik olarak kişileri ve çevreyi olumsuz etkilemesi, gürültü oluşturması, kuş ölümlerine neden olması, haberleşmede parazitler meydana getirmesi gibi olumsuz yönleri de vardır.

Ekonomik açıdan rüzgar santralleri günümüzde her türlü konvansiyonel santral ile rekabet edebilecek seviyededir. Ayrıca rüzgar santrallerinin maliyetleri gelişen teknolojiye bağlı olarak sürekli düşmektedir (Mendilcioğlu, 1997).

Jeotermal enerji, yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş basınç altındaki sıcak su, buhar, gaz veya sıcak kuru kayaçların içindeki ısı enerjisidir. Diğer bir deyişle jeotermal enerji yerkürenin enerjisidir. Türkiye jeotermal kaynak zenginliğinde dünyada 7. ülkedir. Tüm dünyadaki jeotermal enerji potansiyelinin %8 inin Türkiye’de bulunduğu belirlenmiştir. Ülkede 1960 yılından bu yana MTA

tarafından yapılan araştırmalarda 140 adet jeotermal sahada, 100 °C ye ulaşan 600 ün üzerinde sıcak su kaynak grubu belirlenmiştir. Ancak 1994 yılı itibariyle Türkiye’de açılan kuyu sayısı 150 civarındadır. MTA nın verilerine göre, Türkiye’nin jeotermal ısı potansiyeli 31500 Mwh dir. Bu potansiyel 5 milyon evin ısıtılmasına eşdeğerdir. Bu ısıtmanın maliyeti elektrikden 100 kat, fuel-oilden 50 kat, doğal gazdan 40 kat ve kömürden 32 kat daha düşük olmaktadır. Ayrıca jeotermal enerjiyi kullanan sistemler güvenilir, emniyetli ve esnektirler. Bu sistemler %97 oranında verime ulaşabilmekte ve yıl boyunca sürekli çalışabilmektedirler. Bir diğer üstünlükleri de diğer sistemler ile karşılaştırıldığında inşaat süresinin çok kısa olmasıdır (Güven, 1998).

Hidrolik enerji, akarsu kaynaklarının bir türbin aracılığıyla enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ile elde edilen ve dünya elektrik üretiminin %21 inin karşılayan bir enerji kaynağıdır (Othmer, 1980).

Ortalama yağış koşullarında Türkiye’nin brüt hidrolik potansiyeli 433 TWh/yıl dır. Bu potansiyelin 216 TWh/yılı teknik olarak, 125 TWh/yılı da ekonomik olarak üretilbilir. lke ekonomik olarak retilbilir 125 TWh/yıl elektriği üretmek için toplam 34.455 MW lık kurulu güçte 510 adet hidrolik santral kurmayı planlamaktadır (Gençoğlu, 1998).

Hidrojen enerjisi, tüm birincil ve yenilenebilir enerji kaynaklarından veya değişik hammaddelerden üretilen bir yakıt olup, enerji taşıyıcısı olarak da adlandırılır. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak hidrojen kullanıldığında NO<sub>x</sub> kirliliği çok az olacak ve CO<sub>2</sub> emisyonu ise gözlenmeyecektir. Dolayısıyla hava kirliliği ve asit yağmuru gibi sorunlar da olmayacaktır.

Dünyada planlanan hidrojen rimi 2025’de 115 EJ, 2050’de 775 EJ, 2075’de 1200 EJ ve 2100’de 1350 EJ olacaktır. Ülkemiz açısından değerlendirdiğimizde, özellikle uzun bir kıyı şeridine sahip Karadeniz’in hidrojen sülfürlü suyunun elektrolizi ile hidrojen rimi ülke ekonomisine önemli katkılar sağlayacaktır (ltanır, 1994).

Nükleer enerji konusundaki en önemli iki sorun dışa bağımlılık ve evre kirliliğidir. Ancak nükleer enerji diğer fosil yakıtlara göre evre kirliliği açısından daha temiz bir enerjidir. Türkiye’de bir nükleer santrali ekonomik ömrü boyunca

besleyebilecek düzeyde uranyum rezervi bulunmaktadır. Bugün dünya nükleer enerji üretiminin toplam elektrik enerjisi üretimindeki payı %17 civarındadır. Bu oran Fransa'da %74, Belçika'da %60, İsveç'te %46, Güney Kore'de %49, Tayvan'da %38, Macaristan'da %48, Japonya'da %26 ve ABD'de %20 dir (Crone, 1997).

Yakın gelecekte, Chernobyl kazasının yarattığı olumsuzluklar nedeniyle batı ülkelerinde yeni nükleer santral kurma çalışmalarının çok sınırlı kalacağı beklenmektedir (Aybar, 1990).

Ancak gelişen teknoloji, günümüzde daha güvenli nükleer santraller yapılmasına olanak sağlıyor. Bu yüzden ülkemizde de geç kalınmadan, uzun vadede bir kar-zarar analizi yapılarak, yakın gelecekte nükleer enerjiden yararlanılması kaçınılmaz olmuştur.

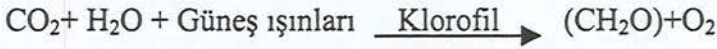
Biyokütle kaynakları içerisinde yer alan odun, hayvan ve bitki artıkları ülkemizde uzun yıllardan beri özellikle kırsal kesimlerdeki konutlarda, alan ısıtma ve yemek pişirme amaçlı olarak tüketilmektedir. Bu kaynaklar toplam olarak halen ülkemizin birincil enerji tüketiminin %10 unu ve konutlardaki enerji tüketiminin %35 ini oluşturmaktadır (Gençoğlu, 1998).

Özellikle 1973'de yaşanan enerji krizinden sonra enerji elde etmek amacıyla yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir (Aksoy ve Acaroğlu, 1994).

### 3. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK BİYOKÜTLE

Biyokütle, dünyada yaşanan enerji sorununa çözüm olabilecek alternatif bir enerji kaynağıdır. Bu bölümde öncelikle biyokütle tanıtılarak, Dünyadaki ve Türkiye'deki potansiyeli verilecek, daha sonra da biyokütle bileşenleri ve de kaynaklarından bahsedilecektir.

Yaşamın temel kaynağı güneştir. Güneşin yeryüzünde biri termodinamik ve ısı, diğeri fotobiyolojik olmak üzere iki temel işlevi vardır. Güneş enerjisi bitkisel ve hayvansal yaşamın biyokimyasal tepkimeleri için zorunlu sıcaklık ve ışık koşullarını sağlayan tek etkidir. Organizmalar güneş enerjisini soğurur ve vücutlarında depolarlar. Yeşil bitkiler güneş enerjisini kullanarak, fotosentezle CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ikilisini indirger ve kimyasal birleşimler gerçekleşir (Acaroğlu, 1998).



Biyokütlenin esas bileşeni olan karbonhidratlar (CH<sub>2</sub>O) yukarıdaki tepkime uyarınca, güneş enerjisinin fotosentez yardımıyla yeşil bitkilerde depolanması sonucu oluşmaktadır. (CH<sub>2</sub>O) yapısı selüloz (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) da dahil olmak üzere pek çok organik bileşiği göstermede kullanılır. Selüloz ve şekerler bilinen en iyi karbonhidratlardır. Karbonhidratın yapısındaki her bir karbon atomu yaklaşık 470 kJ (112 Kcal) enerji soğururken, bu kuru maddenin oksijenle yanması sonucunda 16 MJ/kg lık ısı açığa çıkmaktadır (White ve Plaskett, 1981; Klass, 1983).

Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan artıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak da tanımlanmaktadır (Acaroğlu, 1998; Hall ve ark., 1998; Kletzmayer, 1998). Biyokütle enerjisi ise, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşan biyokütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanır.

### 3.1. Dünyada Biyokütle Potansiyeli

Dünya üzerinde bitkilerin fotosentez yoluyla oluşturdukları karbon miktarının yıllık  $2 \times 10^{11}$  ton dolayında olduğu varsayılmaktadır. Kuramsal olarak, bu enerji kaynağı dünya nüfusunun enerji gereksiniminin 10 ve besin gereksiniminin ise 100 katının karşılayabilecek değerdedir (Grohmann ve ark., 1992).

1990 yılında dünyanın birincil enerji gereksiniminin %12 si biyokütle enerjisinden karşılanmıştır. Dünya genelinde ve özellikle Avrupa'da, gerek endüstriyel ve gerekse enerji amacına yönelik modern biyokütle teknolojisi hızla gelişmektedir (Acaroğlu ve Ültanır, 1998). Çizelge 3.1 de dünyanın 2000 yılındaki biyokütle potansiyeli görülmektedir.

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

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

### 3.2. Türkiye'de Biyokütle Potansiyeli

Ülkemiz biyokütle potansiyeli açısından zengin kaynaklara sahiptir. 1984 yılı istatistiklerine göre, kuru tarımsal atıklar, yaş tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, orman ürünleri, odun atıkları ve şehir çöpleri gibi atıklardan elde edilebilecek enerjinin 17,2 mega ton petrole eşdeğer olduğu hesaplanmıştır (Taşdemiroğlu, 1986).

Özellikle tarımsal ürünler önemli bir biyokütle enerji kaynağı oluşturmaktadır. Türkiye'de 1997 yılı itibariyle buğdayın 9,34 milyon hektar alanda üretimi yapılmakta ve yılda 18.650 milyon ton buğday elde edilmektedir. Arpada bu değer 8,2 milyon ton olmaktadır. Yulaf, çavdar, pirinç ve kuşyeminde ise sırasıyla 280000, 235000, 165000 ve 275 ton ürün sağlanmaktadır.

Şeker pancarı ve patatesten elde edilebilecek katı artık miktarı, sırası ile şeker pancarında 1,34–1,4 milyon ton ve patatesten 522–617 bin ton arasında olmaktadır.

Yağlı tohumlar incelendiğinde, sırasıyla soya, aspir ve kolza bitkisinde üretim miktarları 40000, 65 000, 10 000 ton olarak gerçekleşmiştir (Acaroğlu ve Ültanır, 1998).

### 3.3. Biyokütle Bileşenleri

Fotosentez süreci ile oksitlenebilen organik maddeler sonucunda oluşan biyokütle, genellikle lignin ve karbonhidratlardır. Tüm karbonhidratlarda sakkarit bulunur ve karbonhidratlar ya şekerdir veya şekerlerin polimeridir (Grohmann ve ark., 1992).

Biyokütlenin fiziksel özellikleri bir üründen diğerine farklılık göstermektedir. Karbon, hidrojen ve oksijen oranları sırasıyla %41,78–47,80; %4,63–6,40; %40,77–45,46 arasında değişmektedir. Biyokütlerde kükürt oranının düşük olması bir avantaj oluşturmaktadır. Bunun yanında kül oranı (%1,64–16,24) ve kalori değeri (16,50–18,40 MJ/kg) olarak bilinmektedir (Acaroğlu ve Ültanır, 1998).

### 3.4. Biyokütle Kaynakları

Biyokütleden elde edilen sıvı ürün, gelecekte özellikle ulaşımda kullanabilecek yakıtların yerini alabileceğinden, enerji üretiminde önemli bir yeri vardır. Biyokütle kaynakları, bitkisel, hayvansal, endüstriyel ve kentsel atıklar olarak sınıflandırılabilir. Bunun yanında özel yetiştirilen bazı enerji bitkileri de biyokütle kaynağı olarak bu gruba dahil edilebilir. Örneğin enerji bitkisi olarak sorghum, şeker pancarı, *Eichornia crassipes* ve yağlı tohumlar kullanılmaktadır (Hall ve Groot, 1987).

#### 4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıt elde etmek için çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanmaktadır. Bunlar; fiziksel, biyolojik – biyokimyasal, kimyasal ve ısı süreçleri olarak dört ana grupta incelenmektedir.

Biyokütleden enerji içeriği yüksek; katı, sıvı ve gaz yakıtlarla bazı önemli kimyasallar ısı süreçleri yardımıyla üretilmektedir. Bu süreçler yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir (Bridgewater ve Bridge, 1991). Isıl süreçlerin hepsinde farklı reaktörler kullanılmakta, farklı koşullarda çalışılmakta ve değişik ürünler elde edilmektedir. Çizelge 4.1 de ısı süreçlerinin karşılaştırılması görülmektedir.

Çizelge 4.1. Isıl süreçlerin karşılaştırılması (Bridgewater ve Bridge, 1991)

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

##### 4.1. Yanma

Tam yanma, biyokütlenin oksijenle karbondioksit, su ve ısı şekline dönüşüm tepkimesi olarak tanımlanır. Şeker kamışı plantasyonlarında üretilen küspe, odun vb. gibi tarımsal ürünler yakılmak suretiyle enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Benzer şekilde Porto Rico şeker kamışından önemli ölçüde enerji sağlamaktadır. Şeker kamışı genellikle lif içeriği az, şeker içeriği fazla olacak şekilde yetiştirilir. Bu içerik yaklaşık % 14 –15 dolayındadır. Buna karşın Porto Rico’da güç santrallerinde kullanılmak üzere şeker içeriği az (%8-9), lif içeriği fazla olan eski tip şeker kamışı üretimine dönülmüştür. Bu tip şeker kamışına yöresel olarak “enerji kamışı” da denilmektedir (Alaçakır, 1991).

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

## 4.2. Gazlaştırma

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

- a) Düşük verimli enerji gazlarının oluşturduğu hava gazlaştırması,
- b) Metanol üretimi için kullanılan sentez gazlarının kullanıldığı oksijen gazlaştırması,
- c) Yapay doğalgaz eldesinde kullanılan hidrojen gazlaştırıcısıdır (Bridgewater, 1984).

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

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

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

## 4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör ( $H_2$  veya CO) varlığında gerçekleştirilen bir ısıl süreçtir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak, piroliz sıvı ürünlerinden daha kararlıdır ve hidrokarbon üretimi için çok fazla saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Yöntemin olumlu yönü, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu ve deoksijenasyonu artırıcı rol oynamasıdır. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütlenin beslemeye girişini zorlaştırması, ayrıca

kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin en olumsuz yönüdür (Bridgewater, 1991).

#### 4.4. Piroliz

Karbonizasyon veya piroliz organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, sıvı ve katı ürünlere bozundurulmasıdır. Katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon olarak bilinen ısıl bozunma işlemi, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde piroliz olarak bilinir (Bridgewater ve Bridge, 1991).

Diğer bir deyişle, karbonizasyon kömür pirolizinin eş anlamlısı olarak geçen önemli bir sözcüktür. Karbonizasyonda esas amaç katı ürün char elde etmek, pirolizde ise amaç sıvı ve gaz hidrokarbonların yapay olarak üretilmesidir. Piroliz çalışmaları 19.yy başlarından itibaren yer alsa da halen kesinleşmiş ve birleştirilmiş bir görünüm yoktur. Çünkü olaylar çok kompleks kimyasal ve fiziksel özelliklere dayanmaktadır (Probstein ve Hicks, 1982).

Karbonizasyon işleminde son sıcaklık ürünün yapısını etkiler. Sıvı ürün çıkışı 300°C de başlar ve 550–600°C de biter. Gaz çıkışı 900–1000°C ye kadar devam eder. Karbonizasyonda, 600°C ye kadar olan işlemlere düşük sıcaklık, 900°C ye kadar olanlara orta sıcaklık, 900°C den yüksek olanlara ise yüksek sıcaklık karbonizasyonu denir.

Oksijensiz ortamda ısıl bozunmayla gerçekleşen piroliz (500–800°C), gazlaştırma (800-1100°C) ile karşılaştırıldığında, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Tepkime parametrelerine ve piroliz yöntemlerine bağlı olarak sıvı, gaz ve katı ürünler elde edilmektedir (Bridgewater ve Bridge, 1991).

Pirolizde char, organik sıvılar, gazlar ve su farklı miktarda oluşurlar ve bunlar hammadde bileşimine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde kalış süresine bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda ve uzun kalış sürelerinde gaz ürün oluşurken, daha düşük sıcaklık ve alıkonma sürelerinde sıvı ürün oluşur. Selülozik hammaddeler için sıvı fraksiyonlar genellikle asit, alkol, aldehit, keton, ester, heterosiklik maddeler ve fenolik bileşenler içerir. Çizelge 4.2 de katı organiklerin pirolizinde ürün dağılımları üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir (Klass, 1983).

Çizelge 4.2. Katı organiklerin pirolizinde ürün dağılımları üzerine sıcaklığın etkisi (Klass, 1983)

Sıcaklık ( C )	Ürünler		
	Gaz	Sıvı	Katı
500	12,3	61,1	24,7
650	18,6	59,2	21,8
800	23,7	59,7	17,2
900	24,4	58,7	17,7

Piroliz reaktörleri; sabit yatak, askıda yatak, hareketli yatak, akışkan yatak, katı beslemeli sürüklemeli reaktör, elektrikle ısıtılan yüksek sıcaklık reaktörleri (1000–3000°C) ve tek-çok bölmeli reaktörleri verebiliriz.

Sürüklemeli akış pirolizi (0,30–0,42 mm) partikül boyutundaki, sürükleyici gazların akışıyla düz bir tüp içine verilir. Piroliz için gerekli ısı taşıyıcı gazlarla sağlanır. Vakum pirolizinde, biyokütle 350°C–450°C arasındaki sıcaklıklarda çalışan çoklu yüksek bir fırın içinde vakum altında piroliz edilir. Elde edilen sıvı fraksiyonları her aşamada toplanır. Flash piroliz ise, birkaç saniyelik veya daha az reaksiyon süreli süreçlerdir ve yüksek sıcaklıklarda kısa etkileşme zamanlarına sahiptirler (Klass, 1983).

Piroliz işlemi; geleneksel, hızlı, flash, ultra vakum ve hidropiroliz şeklinde olabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler Çizelge 4.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler (Bridgewater ve Bridge, 1991 )

Yöntem	Alıkonma Zamanı	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık ( C )	Oluşan Ürün
Karbonizasyon	Saatler-günler	Çok düşük	400	Katı
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Sıvı,katı ve gaz
Hızlı	0,5-5s	Hafif yüksek	650	Sıvı
Flash Sıvı Gaz	<1s <1s	Yüksek Yüksek	<650 <650	Sıvı, kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Ultra	0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Vakum	2-30 s	Orta	400	Sıvı
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	<500	Sıvı ve kimyasal maddeler

#### 4.4.1. Pirolizden elde edilen ürünler

Pirolizden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilceği gibi kimyasal işlemler uygulanıp, ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler, yüksek kalitede ve değerinde yakıt veya kimyasal bileşiklerdir.

##### 4.4.1.1. Birincil ürünler

Pirolizden elde edilen birincil ürünler, hammaddenin bileşimine, parçacık boyutuna ve sıcaklığa bağlı olarak; gaz, sıvı ve katı olabilir.

###### a) Gaz ürün

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

###### b) Katı ürün

Esas amaç aktif karbon üretimi olduğunda, kuru besleme temeline göre ağırlıkça %30 verim elde edilebilir. Ürünün ısıl değeri (22–28 MJ/kg), kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak %2–20 arasında değişmektedir. Bu piroliz işlemi oldukça yavaş olup, alıkonma zamanı saatlerce veya günlerce sürmektedir. Ürün oldukça çok miktarda uçucu madde içerdiğinden, kısmi karbonizasyon yöntemi ile daha yüksek verimde ürün elde edilmekte ve bu ısıtılmış odun olarak adlandırılmaktadır.

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

### c) Sıvı ürün

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

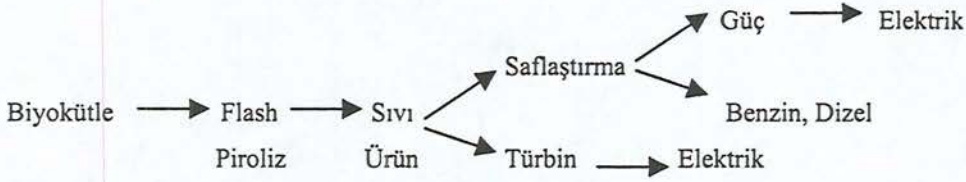
Sıvı ürünün bozunması, 100°C dolaylarında veya daha yüksek sıcaklarda fiziksel özelliklerine, polimerizasyona ve yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Ortamda hava bulunması da bozunmaya neden olur, ancak bozunma sıcaklık artışından daha yavaştır. Bu tür istenmeyen etkilerin önlenmesi için ürünün üzeri sıkıca kapatılmalı, basınçtan kaçınılmalı ve ortamda oksijen bulundurulmamalıdır. Ayrıca asetik asit ve formik asit gibi organik asitlerin korozyonunu önlemek için polipropilen ve paslanmaz çelik kaplar kullanılmalıdır (Bridgewater ve Cottam, 1992).

Su içeriği, ürünler üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle, ürünlerin ısıl değerinin ve viskozitesinin düşmesinde, pH'ında, fiziksel – kimyasal kararlılığında ve saflaştırma işlemlerinde önemli olmaktadır. Ortamdaki su, normal sıcaklıkta distilasyon ile veya 100°C dolayında yapılan buharlaştırma ile uzaklaştırılmamaktadır. Çünkü 100°C ve daha yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerde, sıvının fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler olmaktadır (Bridgewater ve Cottam, 1992).

#### 4.4.1.2. İkincil ürünler

İkincil ürünler, birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır.

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil sıvı ürünleri yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılmaktadır. Şekil 4.1 de, ikincil ürünlerden yakıt ve enerji üretimi verilmiştir (Bridgewater ve Bridge, 1991).



Şekil 4.1. Piroliz sıvılarından yakıt ve elektrik üretimi (Bridgewater ve Bridge, 1991)

#### 4.4.1.3. Birincil ve ikincil ürünlerin karşılaştırılması

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ve ikincil ürünler arasında belirgin bazı farklılıklar vardır. Birincil piroliz ürünleri ile ikincil ürünler arasındaki en önemli farklardan birisi faz ayırımıdır. Birincil sıvı ürünler faz ayırımı oluşmadan önce, ağırlıkça % 50 veya daha fazla su absorblayabilmektedir. İkincil sıvı ürünlerin ise kullanılan yöntemle bağlı olarak, maksimum su absorblama yeteneği, ağırlıkça yaklaşık %20 dir. Yavaş piroliz işleminde suyun ayrılması olasıyken, flash pirolizde suyun ayrılması çok zor olmaktadır. Diğer bir fark ise, viskozite ile ilgili özelliklerdir. Birincil yağların akışkanlığı daha düşüktür. Toksidite testinde ise birincil ürünler, ikincil ürünlerden çok daha az zararlıdır (Bridgewater ve Cottam, 1992).

#### 4.4.2. Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık büyüklüğü, basınç, katalizör kullanımı ve piroliz ortamı başlıkları altında toplanabilir (Deglise ve Magne, 1987; Probststein ve Hicks, 1982).

##### 4.4.2.1. Piroliz sıcaklığı

Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Kömür, bitümlü şist ve katranlı kum yavaşça ısıtıldığında uçucu maddenin ortaya çıkışı 350–400°C de maksimuma ulaştıktan sonra 500°C civarında düşer. Buna aktif termal bozunma safhası denir. Pirolizin başlıca üç safhası vardır.

1. kademe 100–300 °C arasındadır. Uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmayıp, salınan genellikle karbonoksitler ve sudur. Bozunmanın 2. evresini oluşturan aktif sahada bütün uçucu maddenin % 75 i oluşur. 3. kademe ise genellikle kömür için geçerlidir. Burada char oluşumuyla birlikte ikinci bir gazlaştırma meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar özellikle hidrojen oluşur. Pirolizin bütün safhalarında ve özellikle yüksek sıcaklıkta olanlarda birincil uçucu ürünlerle ikincil kraking reaksiyonları ve char'dan meydana gelen gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşacak ürünlerin ayırt edilebilmesi önemlidir (Probstein ve Hicks, 1982).

#### 4.4.2.2. Isıtma hızı

Pirolizde uçucu veriminde önemli bir parametre de ısıtma hızının etkisidir. Bu konu genellikle kömür için araştırılmış ve çok ince öğütülmüş kömürlerin hızla ısıtılmasıyla gözlemlenmiştir. Bu tür hammaddelerin hızlı ısıtılmasıyla daha yüksek verime ulaşılmıştır. 500°C civarı hıza ulaşma ile sıvı verimi arttırılmıştır. Geleneksel laboratuvar ısıtma hızındaki artış 20 °C/sn civarındadır. Bu ısıtma hızında daha düşük verim elde edileceği açıktır.

Böylece yavaş ısıtma hızının bu sıcaklık artışlarında olduğu görülmektedir. Literatürde hızlı ısıtma hızının  $10^3$  ile  $10^5$  °C/sn olduğu görülmekte olup bu çalışma hızlarında yapılan çalışma çok azdır. Bugünkü çalışmaların büyük bir çoğunluğunda ısıtma hızları °C/dk cinsinden verilmekte olup yukarıdakilerle karşılaştırıldığında çok düşüktür. Ancak kurulacak deney düzeneklerindeki yüksek ısıtma hızını sağlayacak trafoların maliyetinin göz önünde bulundurulması gerekir.

Organik bir maddenin pirolizinin yavaş veya hızlı olduğuna; varılacak son piroliz sıcaklığına karakteristik reaksiyon süresinden daha çabuk veya daha az bir sürede varılıp, varılmayacağına göre karar verilir. Bir organik maddenin termal dekompozisyonunun reaksiyona girmeden kalan maddenin miktarına göre 1. mertebeden reaksiyon olarak tanımlandığı bilinir. Bu düşünce bütün maddenin düzgün bir şekilde 1. mertebeden bozunma olarak temsil edildiği bir piroliz

prosesinin kompleks organik maddelerin piroliz reaksiyonları için düşünülebilir. Bu esnada uçucu verimi hızının kalan uçucu maddeyle orantılı olduğu varsayılır. Birinci mertebeden bir reaksiyon eşitlik 4.1 de gösterilmiştir.

$$dV/ dT=k(V_x-V) \quad (4.1)$$

V:Burada kalan uçucu madde

$V_x$ :Uzun bir reaksiyon süresinden sonra salınan uçucu madde miktarı

En basit modelde hız sabiti Arrhenius ifadesi ile sıcaklıkla düzeltilir.

Burada A: Frekans faktörü

$E_1$  Aktivasyon enerjisidir.

Bu sunuş karakteristik reaksiyon süresi kavramına uygunluk sağlar. Herhangi bir reaksiyonun karakteristik reaksiyon süresi  $t_R$  ile gösterilir ve  $t_H > t_R$  yavaş ,  $t_H < t_R$  hızlı olarak değerlendirilir: Burada  $t_H$ : Karakteristik ısıtma süresidir (Probstein ve Hicks,1982).

#### 4.4.2.3. Parçacık büyüklüğü

Bu etki de ısıtma hızıyla ilgilidir. Büyük parçalar çok daha yavaş ısınacağından ortalama partikül büyüklüğü sıcaklıkları daha düşük olacaktır. Böylece uçucu verimlerin daha düşük olması beklenir. Partikül büyüklükleri yeteri derecede küçük ise düzgün bir şekilde ısınacaktır (Probstein ve Hicks, 1982 ).

#### 4.4.2.4. Basınç

Basınç uçucu verimini etkiler. Yüksek basınçlar verimi düşürür, düşük basınç ise artırır. Bununla beraber yüksek basınç kreaking reaksiyonlarını artırır ve böylece uçucu hidrokarbon gazlarının artmasına neden olur. Bunun tersi de mümkün olup düşük basınçlarda katran ve hafif yağların verimleri daha fazladır. Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına hidropiroliz denir ve bu işlem uçucu

madde miktarını artırır ve bu düşük molar kütleli hidrokarbonların verimine paralel olarak artar. Hidropiroliz termal dekompozisyona hidrojenin katılımı olarak tanımlanır. Char'ın hidrojenle gazlaştırılması demek değildir. Hidrojen primer uçucularla ve bozunan organik maddeyle hızla reaksiyona girer. Uçucu madde veriminin artması serbest radikal parçacıklarının hidrojenasyonu ile kararlı hale gelerek yeniden polimerize olarak char oluşturmamalarına bağlanabilir (Probstein ve Hicks, 1982).

#### 4.4.2.5. Katalizör etkisi

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımı ile daha yararlı ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülmüştür. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat katalizörlerin ortamdaki uzaklaştırılması, ürün verimini ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine kullanılan zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir (Bridgewater ve Bridge, 1991).

Prasad ve arkadaşlarının (1986) yaptığı bir çalışmada, canola yağı HZSM-5 katalizörü üzerinden geçirilerek, yağın %65-95 i gazyağı kaynama noktası aralığındaki hidrokarbonlara dönüştürülmüştür. Bu hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonların %60-70 ini oluşturmaktadır. Gaz ürün olarak da C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub> hidrokarbonları elde edilmiştir.

Selüloz üzerine yapılan diğer bir çalışmada, selülozun düşük sıcaklıktaki pirolizinde, kısa zincirli hidrokarbonların eldesi araştırılmıştır. Atmosferik basınçta, He gaz ortamında, sabit yataklı reaktörlerde, piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Saf selüloz pirolizinde, sıvı üründe az miktarda furan içeren levoglukosan karbonhidrat türevleri bulunmuştur. NaOH-selüloz karışımları pirolizlendiğinde elde edilen organik ürünler metanol, etilen, 2-metil 2-propen 1-ol dır. Yüksek H<sub>2</sub> basıncında, CO ve tetralin varlığındaki, piroliz çalışmalarından elde edilen sıvı ürünün, düşük molekül ağırlıklı oksijenli bileşikler içerdiği

belirlenmiş ve deneylerde Ni, Zn ve Co katalizörleri kullanılmıştır (Chung ve Hixon, 1981).

Font ve arkadaşlarının (1990) yaptığı başka bir çalışmada ise badem kabuklarının pirolizi akışkan yataklı reaktör ve flash piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Flash piroliz deneylerinde,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$  ve  $\text{CoCl}_2$  katalizörleri farklı katalizör/badem kabukları oranlarında incelenmiştir.  $\text{MnCl}_2$  ve  $\text{CoCl}_2$  katalizörleriyle yapılan deneylerde yüksek verimlerde furan aldehit elde edilmiştir. Akışkan yataklı reaktörde, 425-610 C piroliz sıcaklıklarında, 1,41 g  $\text{CoCl}_2$ /badem kabukları oranında yapılan deneylerde %6,9-7,2 2-furan aldehit, %5,5-7,2 asetik asit verimleri elde edilmiştir.

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

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

#### 4.4.2.6. Piroliz ortamı

Biyokütlenin pirolizi; normal, sürükleyici gaz ( $\text{N}_2$ , He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve subuharı ortamlarında gerçekleşmektedir.

Sürükleyici gaz olarak  $\text{N}_2$ , He, Ar gibi gazlar kullanılabilir. Evsel atıklar üzerine yapılan bir çalışmada, çöpler sürükleyici gaz (He ) varlığında, piroliz edilmiş ve sıvı ürün veriminde artış sağlanmıştır (Bridgewater ve Kuester, 1988).

Yorgun (1993) tarafından yapılan çalışmanın devamında sürükleyici gaz ( $\text{N}_2$ ) ortamında, Heinze retortunda ayçiçeği pres küspesi normal ortamdaki koşullarda piroliz edilmiş, elde edilen sıvı ürün verimlerinden, 0,425-1,8 mm parçacık boyutu aralığında 7 C/dk ısıtma hızında 450 C sıcaklıkta ve 100  $\text{cm}^3/\text{dk}$  azot akış hızının en uygun piroliz koşulları olduğu belirlenmiştir.

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

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

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

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

#### **4.4.3. Piroliz ürünlerinin saflaştırılması ve biyokütle ürünü yapay yakıtların diğer yakıtlarla karşılaştırılması**

Kimyasal yapısı karmaşık olan biyokütleden pirolizle elde edilen biyo-yağlar (birincil ürünler), çok miktarda oksijenli bileşik içerirler. Oksijen miktarı yüksek olan ürünlerin ısıl değerleri düşük olup, bu ürünler kararsız ve korozif özelliğe sahiptir. Bu nedenle oksijenli bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması



İkinci yöntem olan zeolit katalizörü kullanımı, pirolitik yağların dönüşümü için daha uygun olmaktadır. Gerçekten de, çok büyük miktarlarda oksijen içeren bileşikler HZSM-5 kullanılarak, sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedir. Elde edilen tüm hidrokarbonlar benzine eşdeğerdir (Renaud ve ark., 1987; Bridgewater ve Cottam, 1992).

Biyokütleden özütlenen ve biyolojik ham petrol olarak tanımlanan özüt ve piroliz katranının yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin saptanması amacıyla, ticari yakıtlarla karşılaştırılmasında ilk olarak H/C oranları, sonra da ısı değerlerinin incelenmesi yararlı olacaktır. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları ve molar gösterimleri Çizelge 4.4 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları (Probstein ve Hicks, 1982)

Yakıt	H/C	Molar
Kömür	0,8	CH <sub>0,8</sub>
Benzen	1,0	CH <sub>1,0</sub>
Ham Petrol	1,33	CH <sub>1,33</sub>
Benzin	2,0	CH <sub>2</sub>
Metan	4,0	CH <sub>4</sub>

Biyokütlenin külsüz kuru bazda ısı içeriği, yaklaşık 20 GJ/t dur ve yüksek nem içeriği bu değerlerin düşük olmasında etkili olmaktadır. Kuru biyokütlenin düşük ısı değerine sahip olmasının temel nedeni, yapının oksijen içeriği ve bu oksijenin, C ve H ile birleşerek oksitlenmesi ya da yanmasıdır. Bunun yanında biyokütleye uygulanan ısı dönüşüm süreçleriyle veya biyokimyasal işlemlerle ısı değeri artırılabilir (Ranney ve Cushman, 1991). Bazı yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri Çizelge 4.5 de verilmektedir (White ve Plasket, 1981).

Biyokütleden biyolojik ham petrol elde etmek amacıyla yapılan çalışmalarda değişik bitki özütlerinin elementel analizleri gerçekleştirilerek ısı değerleri belirlenmiştir. *Euphorbia lathyris* ile gerçekleştirilen bir çalışmada (Nemethy ve ark., 1981), heptanla özütlenen biyolojik ham petrolün molar gösterimi CH<sub>1,77</sub> O<sub>0,66</sub> ısı değeri de 41,3 MJ/kg olarak bulunmuştur. Bu veriler bilinen ticari yakıt kaynaklarına ait verilerle karşılaştırıldığında, elde edilen özütün, ham petrol-benzin aralığında bir H/C oranına sahip olduğu ve benzine daha yakın bir değerde olduğu görülmüştür.

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

Madde	Isıl Değer (kcal/kg)
Saman	4,200
Ot	4,400
Yerfıstığı	7,050
Odun	4,200
Antrasit	8,700
Bitümlü kömür	8,000
Linyit	3,889
Petrol	10,500
Şekerler	4,000
Selüloz	4,500
Lignin	6,100
Karbonhidrat	4,200
Nişasta	4,500
Yağlar	9,300
Protein	5,600

#### 4.4.4. Biyokütlenin pirolizi üzerine yapılan çalışmalar

Ege(1996) tarafından yapılan bir çalışmada *Euphorbia rigida*'nın statik Heinze retortundaki pirolizinde, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde ortalama parçacık boyutu 0,55 mm olarak seçilmiş, 7-40°C/dk ısıtma hızlarında, 400, 450, 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında, normal piroliz ve sürükleyici gaz(N<sub>2</sub>) ortamında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Normal piroliz ortamında, en yüksek piroliz dönüşümüne 7 °C/dk ısıtma hızında ve 700°C de, en yüksek sıvı ürün verimine ise aynı ısıtma hızında, 550°C sıcaklıkta % 22,69 ile ulaşılmıştır. Sürükleyici gaz ortamında ise en yüksek sıvı ürün verimine yine düşük ısıtma hızında (7°C/dk), 500°C sıcaklıkta ve 200-600 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında, %28,99-%29,28 değerleriyle ulaşılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, benzetimli distilasyon ile petrol ürünü diğer yakıtlarla karşılaştırılmış ve aralarında tam bir uyum olduğu görülmüştür. Ayrıca ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri de yapılmıştır.

Ayçiçeği pres küspesi üzerine Yorgun (1993)'un yaptığı bir çalışmada piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve ısıtma hızının piroliz verimlerine etkileri araştırılmış ve piroliz sonucunda %38-39 gibi yüksek bir sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Ayrıca ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri de yapılmıştır.

Ayçiçeği pres küspesinin pirolizi ve hidropirolizi üzerine yapılan diğer bir çalışmada, sabit yataklı Heinze retortunda, 450-500°C sıcaklık aralığında, %40 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Hidropiroliz deneylerinde ise sıvı ürün veriminde % 10 artış gözlenmiş ve hidropirolizle, yapıdaki oksijen içeriğinin en aza indiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca <sup>13</sup> C-NMR sonuçları 500° C dolaylarında, başlangıçtaki karbonun % 40 nın aromitize olduğunu göstermiştir (Pütün ve ark., 1996 a).

Pütün ve arkadaşlarının (1996 b), *Euphorbia rigida*'nın pirolizi ve hidropirolizi üzerine yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklıklar, ısıtma hızlarında ve basınçlarda ürün verimleri ve karakteristikleri incelenmiştir. Optimum sıvı ürün verimlerine hidropiroliz deneylerinde, 15 MPa basınçta, 550°C sıcaklıkta ve ağırlıkça % 41,5 ile ulaşılmıştır. Normal piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimi (% 22) yine 550°C sıcaklık ve 7°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir (Ege ve ark., 1994).

Biyokütle hammaddelerinin pirolizine inorganik tuz etkisinin incelendiği bir çalışmada, inorganik tuz olarak potasyum ve kalsiyum tuzları, hammadde olarak da tarımsal atıklar ve bazı bitkiler kullanılmıştır. Yapılan piroliz işlemi sonucunda eğer yüksek derişimde (6µ<) katı ürün parçacıkları elde edilmişse, bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü mikrondan küçük katı ürünler (kül, alkali metaller), yanma sırasında, dizel motorlarını, türbinlerini tıkayabilir ve dışarıya atılmaları oldukça zordur. Bu sorunun giderilmesi amacıyla soğuk süzme yöntemi ile piroliz sıvıları asetonda çözülür fakat işlem sonucu alkali metal içeriği istenen düzeye düşürülemez. Bu yöntemin yerine, sıcak gaz ile süzme işlemi uygulanarak, alkali metal düzeyi 10 ppm in altına, kül içeriği de istenilen düzeye düşürülebilir (Agblevor ve Beşler, 1996)

Biyokütlenin pirolizi üzerine hidrojen basıncının etkisinin araştırıldığı çalışmada, hammadde kaynağı olarak *Euphorbia rigida*, ayçiçeği pres küspesi ve saf selüloz kullanılmıştır. Saf selüloz ve ayçiçeği pres küspesine 400-650°C sıcaklık aralığında, sabit yataklı piroliz ve hidropiroliz işlemleri uygulanmış ve selülozik biyokütlenin niceliği, ürün verimine hidrojen basıncı ve kütle transfer etkileri araştırılmıştır. *Euphorbia rigida*, sakkarit ve düşük molekül ağırlıklı terpen bileşiklerinin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla n-hekzan ve metanol ile

özütlenmiş, sonuçta selülozik yapının aromatik karakteri arttırılmıştır. Kömür ve bitümlü şistlerle karşılaştırıldığında, ayçiçeği pres küspesinin 450-500°C sıcaklık aralığında, <1,8 mm parçacık boyutunda ve sürükleyici gaz akış hızından bağımsız olarak sıvı ürün verimi kuru temelde % 35-40 bulunmuştur. Yüksek hidrojen basınçlarında (>50 bar), sıvı ürün veriminde çok az bir artış gözlenmekle birlikte sıvı ürünlerdeki oksijen içeriğinde azalma olmuştur (Pütün ve ark., 1994 a; Pütün ve ark., 1994 b; Yorgun ve ark., 1994).

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

Maniatis ve Buekens (1988), tarafından yapılan bir çalışmada odun, hızlı ısıtma, kısa alıkonma zamanı, yüksek sıcaklık ve hızlı soğutma koşullarında piroliz edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, son sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve reaktör geometrisinin ürün dağılımlarına etkileri incelenmiştir. Piroliz sıcaklığı 600-900°C aralığında yapılan deneylerde, artan sıcaklıklarda katı ve sıvı ürün verimleri azalırken, gaz ürün verimi artmıştır. Parçacık boyutunun artması, katı ürün verimine çok az etki etmiş, bunun yanında sıvı ürün verimi, gaz ürün veriminin artmasına bağlı olarak artmıştır .

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

Lucchesi ve arkadaşları (1988) tarafından yapılan bir çalışmada, fındık kabukları, fındık ağacı parçaları, zeytin, kayısı ve şeftali çekirdeklerinin hızlı

pirolizi ve piroliz-gazlaştırma denemeleri pilot ölçekli deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. 450°C piroliz sıcaklığında, ağırlıkça % 17-19 sıvı ürün verimi, % 20-22 su, % 25-27 gaz, % 34-36 katı ürün verimleri elde edilmiştir .

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

Mathews ve Teyplo (1985) tarafından, kavak ağacının yağından, HZSM-5 katalizörü kullanılarak BTX ve daha yüksek moleküllü aromatlere dönüştürülmüştür. Reaktör sıcaklıklarının, ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Sürekli çalışan sabit yataklı bir reaktörde, içerisine cam yünüyle desteklenen 1 g HZSM-5 yerleştirilmiştir. Reaktörden hidrojen gazı geçirilmiştir. Kondense olan ürünler, su-buz banyosunda toplanmıştır. 350, 390, 450,500,550,600 ve 650 C sıcaklıklarda deneyler yürütülmüştür. Ürünler gaz kromatografisi, GC-MS ve Bruker WP-60 NMR spektrofotometri cihazında analizi yapılmıştır. Deneylerin başlangıcında, besleme hiç aromatik içermediği halde, HZSM-5 katalizörü kullanılarak BTX ve daha yüksek moleküllü aromatlere dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünlerin benzin kadar değerli olduğu saptanmıştır. C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> bileşiklerine olan dönüşümün % 65 olduğu bulunmuştur .

## 5. BİYOKÜTLE KAYNAĞI OLARAK PİRİNA

Zeytin ağacı meyvelerinin (zeytin), yağa işlenmesi sonucu geriye kalan küspeye pirina denilmektedir (İlten ve ark., 2000).

Üretimi çok eski çağlardan beri yapılmakta olan zeytin, tüketiminin gerek salamuralık ve gerekse yağlık olması nedeniyle çok rağbet görmüş olan bir meyve türüdür. Özellikle Akdeniz ülkeleri tarafından üretimi yapılmaktadır.

Ayrıca zeytin, yaprak ve kökleri hariç tüm aksamıyla üretilebilen belki de yegane meyve türü olduğundan, üretimindeki bu kolaylıklar sebebiyle yetiştirici kitlesinin artmasını sağlamıştır (Dağ, 1985).

### 5.1. Zeytin Bitkisi ve Zeytinyağı Hakkında Genel Bilgi

Latince adı "*Olea Europea L.*" olan zeytin, Akdeniz kırlarının karakteristik bir bitkisidir. Gerçek ana vatanı bilinmemekle beraber, İran-Suriye sınırına yakın "*Fertile Helf Moon*" olarak adlandırılan yöreden diğer bölgelere yayıldığı tahmin edilmektedir. Zeytinin Asya, Afrika, Avrupa ve Amerika kıtalarına yayılmasında; Fenikeliler, Eski Yunanlılar, Romalılar, Araplar ve İspanyollar önemli rol oynamışlardır.

Zeytin, Akdeniz'in kuzey ve güneyinde 30°-45° enlemleri arasında yetiştirilebilmektedir. Bunun yanı sıra, Akdeniz'i çevreleyen ülkelerin dışında Güney Amerika, California, Avustralya, Çin ve Japonya'da da yetiştirilebilmektedir (Özkara ve Özyılmaz, 1989).

Zeytinyağı ise, zeytin ağacı (*Olea Europea L.*)'nın olgun meyvelerinden sadece fiziksel yöntemlerle elde edilen ve yağın bozulmasına neden olmayacak koşullarda, özellikle ısıya maruz kalmayacak şekilde yıkama, presleme, santifrüjleme ve süzme dışında hiçbir işlem görmemiş olan yağlardır. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 de, tarihçesi 8 bin yıl öncesine dayanan zeytine ilişkin, zeytin meyvesi ve zeytin ağacı fotoğraflarına yer verilmiştir.

Zeytinden, yüzyıllar boyu yağ üretmek amacıyla yararlanılmıştır. Zeytinyağından ise sadece yemeklik olarak değil, endüstride sabun yapımında ve eczacılıkta da faydalanılmaktadır. Zeytinden yağ çıkarıldıktan sonra geriye kalan pirina adlı küspeden ise kimyasal yolla, pirina yağı denen bir yağ elde edilmektedir.



Şekil 5.1. Zeytin meyvesi



Şekil 5.2. Zeytin ağacı

Arta kalan posa ise yakacak olarak ve yaktıktan sonra elde edilen kül de zeytinliklerde gübre olarak kullanılmaktadır.

Zeytinin meyveleri ise, salamura edilerek sofralarımızda yeşil ya da siyah olarak tüketilmektedir. Rengine, kokusuna, asit derecesine, lezzetine ve üretim şekline göre zeytinyağı farklı sınıflara ayrılmaktadır. En bilinen ve tercih edileni “*Ekstra natürel*” ya da “*sızma*”dır. Ekstra natürel zeytinyağı en düşük asiditeye sahip olan yağdır (%1 den daha az). Mükemmel lezzeti, saflığı, aroması ve de sınırlı miktardaki üretimi ile ekstra natürel ayrıca en pahalı olan yağ türüdür.

“*Natürel* “ zeytinyağı, zeytinlerin sıkılmasıyla ve rafine işlemine maruz kalmadan üretilen bir yağdır. Asidite oranı %2 ye kadar olan bu yağ türü de oldukça lezzetlidir.

Natürel zeytinyağının yanı sıra, “*Riviera*” olarak bilinen zeytinyağı ise rafine edilmiş zeytinyağı ile ekstra natürel ya da natürel zeytinyağını karıştırarak elde edilen ve asidite oranı %1,5 tan daha düşük olan zeytinyağıdır.

“*Pirina yağı*” denilen yağ ise zeytinden elde edilen en ucuz yağ olup, üretimi oldukça düşük seyretmektedir. Natürel zeytinyağı elde etme işlemi sırasında preslenen zeytinlerin sıkılmasıyla elde edilen bir yağdır (Sezer ve Kırmanlı, 1999).

## 5.2. Dünyada ve Türkiye’de, Zeytin-Zeytinyağı Üretimi

Günümüzde dünyanın yaklaşık 8.5 milyon hektarlık alanı kapsayan bir bölgesinde zeytin ağaçları yetiştirilmektedir. Ağaç sayısının en fazla olduğu ülke İspanya’dır. Bu ülkede 2.098.370 Ha alanda toplam 218 milyon zeytin ağacı bulunurken toplam zeytin ağaçlarının da % 24,3 üne sahip olmaktadır.

İtalya’da ise %11 dağlık alanda olmak üzere toplam 189 milyon zeytin ağacı bulunmaktadır. Dünyanın 3. önemli üreticisi olan Yunanistan ise, 123 milyon zeytin ağacı ile toplam ağaç sayısının %14 üne sahip olmaktadır.

Dünya zeytin üretimini incelediğimizde, dalgalanmaların olmasına rağmen teknik gelişmeler ve bakım işlemlerinin yeterli olarak yapılması sonucu 1994 yılında üretim 11 milyon tona kadar yükselmiştir. Bunun %70 i AB üyesi ülkeler olan İtalya, İspanya, Yunanistan ve Portekiz’de meydana gelirken, %9 u

Türkiye’de gerçekleşmiştir. Çizelge 5.1 de dünyadaki önemli üretici ülkelerin zeytin üretim miktarları verilmiştir.

Çizelge 5.1. Dünyadaki önemli üretici ülkelerin zeytin üretim miktarları (1000 Ton) (Olgun, 1996)

ÜLKELER	1990	1991	1992	1993	1994
İtalya	913	3946	2366	3099	2779
İspanya	3369	2983	2831	2810	2624
Yunanistan	1928	1853	1647	1600	1612
Türkiye	1100	640	750	550	1400
Tunus	825	1325	675	1050	665
Portekiz	198	296	157	249	215
Dünya	10034	12318	10962	11017	10975

Görüldüğü gibi en büyük üretici ülkeler arasında İspanya, İtalya ve Yunanistan’dan sonra Türkiye, Tunus ile birlikte 4. sırada yer almaktadır.

Dünyadaki toplam ve önemli üreticilerin zeytinyağı üretim miktarlarına bakıldığında, 93-94 yılları ortalamasının yaklaşık 2000 ton olduğu, bunun %57 si gibi önemli bir kısmının İtalya ve İspanya tarafından karşılandığı görülmektedir. Bu ülkeleri ise Yunanistan izlemektedir. Çizelge 5.2 de bu bilgilere ilişkin veriler yer almaktadır.

Çizelge 5.2. Dünyadaki önemli üretici ülkelerin zeytinyağı üretim miktarları (1000 Ton) (Olgun, 1996)

ÜLKELER	1990	1991	1992	1993	1994
İtalya	176	836	469	623	480
İspanya	703	647	684	613	521
Yunanistan	299	419	339	275	375
Türkiye	80	75	65	58	140
Tunus	179	281	133	246	142
Portekiz	26	40	26	36	34
Dünya	1755	2464	1989	2040	1947

Zeytinyağı üretimlerinin son dört yılın ortalamasına göre dağılımlarına bakılırsa, %29 ile İspanya’nın birinci sırada olduğu görülmektedir. Bu ülkeyi İtalya ve Yunanistan izlemektedir.

İspanya’da zeytin üretim miktarının daha az olmasına rağmen, zeytinyağı üretiminin İtalya’ya göre daha fazla olmasının en önemli nedeni ise üretilen ürünleri değerlendirmesinin daha ziyade zeytinyağına dönük olması ile ilgilidir.

Tunus ile birlikte dünyanın dördüncü zeytin üretici ülkesi olan Türkiye’de bazı yıllar görülen durgunluklara rağmen, zeytincilik yavaş da olsa bir gelişim içersindedir.

Ülkemizin özellikle Ege, Marmara, ve Akdeniz bölgelerinde yetiştirilen zeytin, fazla olmamakla birlikte Gaziantep’ in Kilis ve Nizip ilçelerinde de yetiştirilmektedir.

Yaklaşık 90 milyon civarında zeytin ağacının bulunduğu Türkiye’de ağaçların %75 i engebeli arazide yer alırken, %25 i düz ve ovalık arazilerde bulunmaktadır. Toplam ağaçların %12-13 ü meyve vermeyen yaşta olup, meyve verenlerin ise %30-35 i yaşlı ve verimden düşmüş ağaçlardır (Olgun, 1996).

Zeytin; Ege, Akdeniz ve Marmara Bölgelerinde çok büyük bir kesimin birinci ya da ikinci ürün olarak önemli bir geçim kaynağıdır. Zeytin üreticilerinin %43 ü 1 tona kadar zeytin üretirken, %65 i 2-4 ton arasında zeytin üretimi gerçekleştirmektedir (Sezer ve Kırmanlı, 1999).

Diğer taraftan bilindiği gibi, bir yıl düşük ertesi yıl yüksek verim sağlamaktadır. Türkiye’nin son yıllardaki zeytin üretimi, düşük verimli yıllarda beş yüz bin ton, yüksek verimli yıllarda da bir milyon yüz bin ton olmakta, bu da zeytinyağı üretimini etkilemektedir.

Tüm bunlardan yola çıkarak zeytin mahsülünün bol olduğu yıllardaki zeytinyağı stokunun modern usullerle muhafazası, pazarlamasının zaman içinde yayılması için gerekli teknik tesislerin ve mali imkanlarının sağlanması yollarının iyice araştırılması gerektiği söylenebilir (Dikmen, 1996).

### 5.3. Pirina Hakkında Teknolojik Bilgi

Bilindiği gibi zeytin tanelerinin ezildikten sonra genellikle hidrolik preslerde sıkılması ile zeytinyağı ve sulu fazı teşkil eden kara su elde edilir. Preslenen zeytinlerden arta kalan katı küspeye pirina adı verilir.

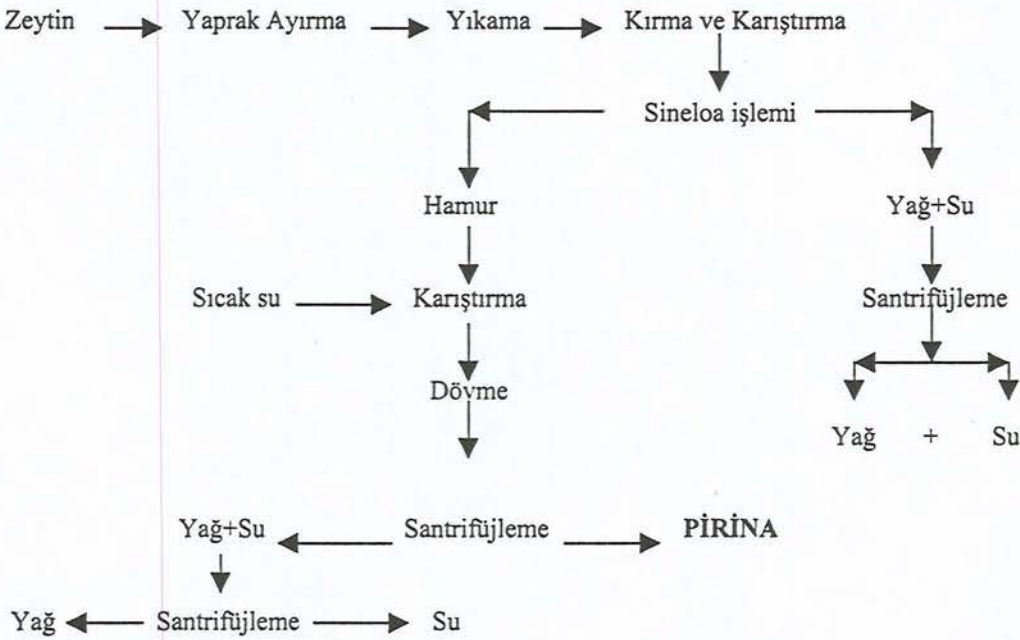
Preslenerek, yağı kısmen çıkarılmış olan bu küspeden çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen yağa ise pirina yağı denilmektedir.

Litaratürde pirinanın bileşenleri için şu değerler verilmiştir (Türkay, 1985).

Nem	:	% 10-35	Karbonhidrat	:	% 32-42
Yağ	:	% 6-15	Selüloz	:	% 27-42
Kül	:	% 3-8	Protein	:	% 7-13

### 5.3.1. Pirinanın oluşumu

Zeytinden iyi verim alabilmek için; olgun toplanması, zedelenmemesi ve hemen işlenmesi gerekmektedir. Bekleme süresinin artması sonucu kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir ve istenmeyen kalitede ürünler oluşur. Toplama sırasında zeytin ile birlikte yaprak, filiz, taş ve toprak gibi kısımlar da taşınır. Bu nedenle zeytin hasattan sonra temizlenir ve yıkanır. Daha sonra, ezilme işlemini kolaylaştırmak amacıyla zeytini 3-4 parçaya bölebilen kırma işlemi uygulanır. Ezilme işlemi ile zeytin hamuru ve yağ+su kısımları ayrılır (yağ+su kısmı santrifüjlemeye tabii tutularak yoğunluk bazında yağ ve su kısımlarına ayrılmaktadır). Hamur kısmı da karıştırma ve dövme işleminden sonra santrifüjlenerek yağ+su ve pirina kısımlarına ayrılmaktadır. Şekil 5.3 de zeytinin karıştırmalı ekstraksiyon sistemine göre işlenmesi gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Zeytinin karıştırmalı ekstraksiyon sistemine göre işlenmesi (Dünya Zeytin Ansiklopedisi, 1993)

Zeytinyağı fabrikasından çıkan ham pirina, pirina fabrikasında işlenmektedir. Pirina sıcak duman gazları ile kurutulmakta ve ısı etkisiyle yağ, çözücü içinde çözünerek distilasyon yoluyla alınmaktadır. Sonra damıtılarak yağ çözücü ayrılmaktadır. Çözücü olarak hekzan kullanılmaktadır (İlten vd., 2000).

100 kg Zeytinden 15-22 kg zeytinyağı ve 35-45 kg pirina elde edilmektedir (Oktar ve ark., 1983).

Pirina yağı, zeytinyağı ile aynı meyveden elde edildiği halde, iki ana nedenden dolayı, yapısı zeytinyağıinkinden bazı farklılıklar gösterir.

Birinci neden, zeytinin bünyesinde bulunan fakat presleme ile yağa geçemeyen veya az miktarda geçen bazı maddelerin çözücü ile kolayca özütlenmesidir.

İkinci neden ise, presten çıkan küspede yani pirinada özütlenme uygulamasına kadar geçen zaman aralığında, kimyasal ve enzimatik reaksiyonlar sonucu bir seri bozunma ürünlerinin oluşmasıdır.

Söz konusu reaksiyonların en önemlisi, lipas enzimlerinin etkisiyle trigliseridlerin hidrolizidir (lipolitik hidroliz). Bu reaksiyonun sonucu küspeden elde edilen yağın serbest yağ asidi içeriği süratle artmaya başlar.

Küspenin depolanması sırasında yürüyen bir diğer reaksiyon da, oksijenin ve özellikle lipoxidas enzimlerinin etkisiyle doymamış yağ asitlerinin oksidasyonudur. Bu enzimler aslında çekirdekte bulunmakla beraber, ufalama işlemi ile küspenin tümüne yayılır ve böylece küspenin beklemesi sırasında, kütlenin yağ içeriğinde, normal otoksidasyonla olamayacak hız ve şiddetle enzimatik oksidasyon ve bunu takiben parçalanma ve polimerizasyon gibi reaksiyonlar oluşur.

Bu reaksiyonları önlemek için ideal çalışma şekli, presten çıkan küspenin derhal ekstrakte edilmesidir (Türkay, 1985).

### 5.3.2. Türkiye'nin pirina kapasitesi

Türkiye 505.500 ton/yıl pirina işleyebilecek kapasiteye sahip olmasına karşılık, üretilen pirina miktarı var yılında ortalama 360.000 ton, yok yılında 128.320 ton olmaktadır.

Ülkemizde zeytinyağı fabrikalarının arttığı olan pirina genellikle uzun süre bekletilerek yağa işlenmektedir. Bu nedenle her zaman yemeklik olarak kullanımı söz konusu olmamaktadır.

Balıkesir ilinin, 500 ton/gün pirina işleme kapasitesi ile Türkiye genelinde %29,27 oranında etkili olduğu görülmektedir. Bu yöreden alınan pirinanın özellikleri Çizelge 5.3 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Balıkesir ilinden alınan pirinanın özellikleri (Işıklı, 1989)

	Ham Pirina	İşlenmiş Pirina
Nem	%4	%23
Kül	%7	%2,5
Kükürt	%0,0582	%0,0725
Karbon	%35.181	%43,977
Alt ısı değer	2759 kcal/kg	3647 kcal/kg

### 5.3.3. Pirinanın kullanım alanları

Pirinanın akışkan yatakta yakılmasında, bitümlü şist karıştırılarak yakılmasında, hayvan yemi üretiminde ve bazı kimyasal maddelerin eldesinde kullanımı ile ilgili araştırmalar bulunmaktadır.

Pirinanın akışkan yatakta yakılmasında, besleme oranı, akışkanlaşma hızı, partikül büyüklüğü, yatak sıcaklığı gibi parametrelerin yanma verimine etkisi araştırılmıştır. Sonuçta yanma veriminin %86-95 arasında olduğu belirlenmiştir (Kharaisa ve ark., 1999).

Pirina ve bitümlü şist maddeleri 2,3 mm nin altında olacak şekilde öğütülüp çeşitli oranlarda karıştırılmış ve kalorifik değerleri test edilmiştir. Sonuçta pirinanın yenilenebilir önemli bir enerji kaynağı olduğu, fakat bitümlü şist-pirina karışımlarının doğrudan yakılmasının uygun olmayacağı görüşüne varılmıştır (Alkhamis ve Kaplan, 1999).

Diesel yakıtı ve %7 oranında pirina bulamacı karıştırılarak yapılan yanmada, yanma veriminin optimum düzeye çıktığı belirlenmiştir (Abu, 1996).

Pirinanın çekirdek kısımlarının uzaklaştırılması ile hayvan yemi olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Besin değeri olarak 1,6 kg pirina 1 kg kepeğe karşılık gelmektedir.

Pirinadan fermantasyon yoluyla lipase gibi kimyasal maddeler üretilmektedir. Hidrolize edildikten sonra distile edilerek aktif kömür, metanol, asetik asit, katran elde edilmiştir. Pirina, zift, bitümlü şist karışımı 500°C de 1,5 saat ısıtılarak karbon eldesinde kullanılmıştır (Abu ve Okasha, 1996).

Görüldüğü gibi ülkemiz, yıllık ortalama 267.720 ton pirina ile oldukça büyük bir hammadde kapasitesine sahiptir. Pirinanın düşük kükürt (%0,05-0,1) ve kül (%2-3) içerikli olması, yakılması ve çevre kirliliği açısından büyük bir avantajdır. Yalnız nem oranının yüksek olması (ham pirinada yaklaşık %45, işlenmiş pirinada yaklaşık %25) yanma verimini düşürür. Bu nedenle ham pirinanın ön ısıtma yapılarak nemi buharlaştırılmadan doğrudan yakılmaması gerekir (İlten ve ark., 2000).

Özet olarak, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edebileceğimiz pirina, enerji dar boğazında olan ülkemizdeki üretim kapasitesi düşünüldüğünde, daha iyi araştırılması gereken bir hammadde olarak dikkati çekmektedir. Zaten bu sebepten ötürü, değişik yöntemler kullanılarak, pirinadan yakıt ve enerji elde edilmesine yönelik yapılan araştırmalar, son yıllarda hız kazanmıştır.

## 6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER

Piroliz ürünlerinin, incelenmesinde kullanılan analitiksel yöntemler; infrared spektroskopisi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopileri, gaz kromatografisi, gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi, sütun kromatografisi, ve elementel analizdir.

### 6.1. Infrared Spektroskopisi (IR)

Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir (i) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar bulunur. (ii) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır (Erdik, 1993).

Bu özelliklerden yararlanılarak, piroliz ürünlerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesine çalışılır.

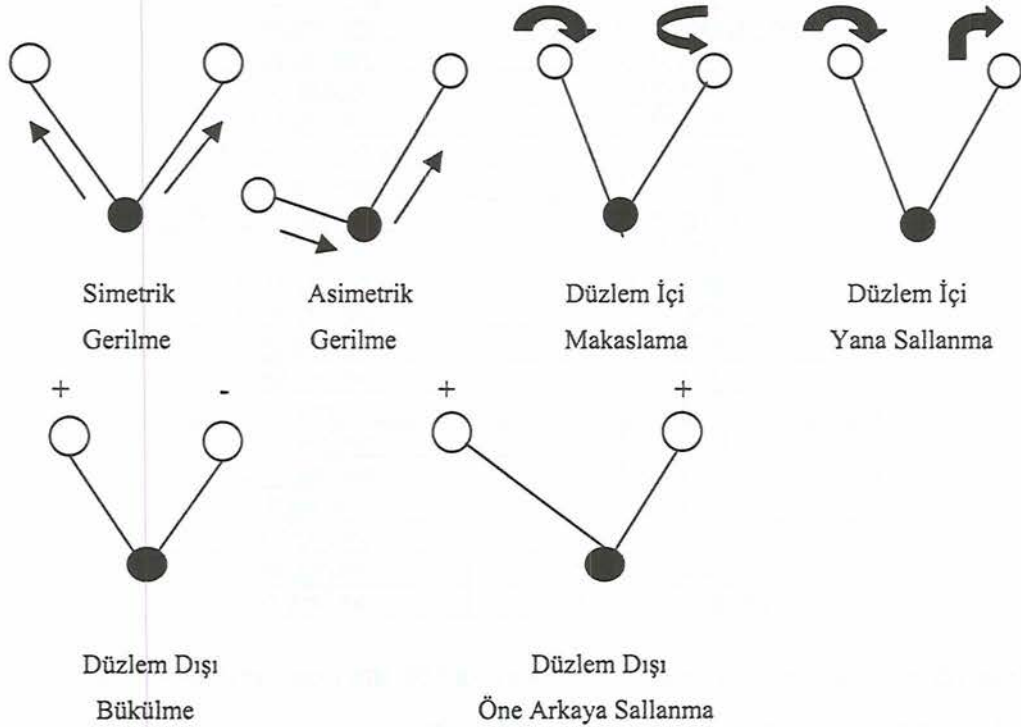
Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Bir atomun bir yöne doğru olan hareketini x,y,z koordinatları boyunca oluşturulacak vektörel bileşenlere ayırmak mümkündür. Molekülde n tane atom bulunduğunda bu bileşenlerin sayısı da 3n tane olur. Bu n atomun, 3n hareket serbestliğinden, dönme ve öteleme hareketlerini ayrı tutarsak,  $3n-(3+3)=3n-6$  veya doğrusal moleküller için  $3n-(3+2)=3n-5$  tanesi molekülün çeşitli tür titreşim hareketlerine aittir (Yıldız ve ark., 1997).

Kırmızı ötesi bölgesindeki soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz. Fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir (Erdik, 1993).

Infrared spektrometresinde ışık, bir organik bileşikten geçirildiğinde temel frekanslar absorbe edilir, diğer frekanslar ise absorbe edilmeksizin sistemi terk ederler. Eğer absorpsiyon veya geçirgenlik yüzdesi, frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir “*Infrared spektrumu*” elde edilir. Genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır (İkizler, 1998).

Molekül titreşmesini açıklamak için iki atomlu basit bir sistemi göz önüne alalım. Titreşme hareketi iki türdür. Gerilme ve de eğilme titreşmesi. Gerilme ile bağ eksenine doğrultusundaki ritmik hareketler anlaşılır; ikincisi ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir (Erdik, 1993).

Bir moleküldeki gerilme (simetrik ve asimetrik), düzlem içi eğilme (makaslama ve yana sallanma), düzlem dışı eğilme (bükülme ve öne arkaya sallanma) hareketleri şekil 6.1 de olduğu gibi gösterilebilir.



Şekil 6.1. Molekül titreşmesi (Yıldız ve ark., 1997)

Bu gösterimlerde (+) kağıt düzleminde öne doğru, (-) ise, arkaya doğru hareket anlamındadır ve periyodik hareketin sadece bir yarısı çizilmiştir. (Yıldız, 1997).

Halkalı bileşiklerde C=O gurubunun gerilme titreşiminin frekansını etkileyen bir başka faktör ise, halkadaki karbon atomu sayısıdır. Bu tür bileşiklerde halkadaki karbon atomu sayısının artması ile C=O gerilme titreşiminin frekansı daha küçük değerlere kayar (Yıldız ve ark.,1997).

Titreşim frekansını etkileyen bir başka olay ise, moleküllerdeki hidrojen bağlarıdır. Alkol, fenol veya amin türü moleküllerde sık karşılaşılan hidrojen bağlarının varlığı, O-H ve N-H gerilme titreşimi frekanslarının daha küçük değerlere kaymasına ve aynı zamanda bantların gelişmesine yol açar. Bu bağı yapabilen moleküllerin çözündüğü çözücünün polarlığının artması ile bu etki ile daha belirgin olarak gözlenir. Molekül içi hidrojen bağları incelenen molekül derişiminden pek etkilenmezken, moleküller arası hidrojen bağları incelenen molekülün derişimine bağlıdır.

Infrared bölgesinin  $1300\text{ cm}^{-1}$ – $650\text{ cm}^{-1}$  arasındaki frekans aralığında gözlenen bantlar, fonksiyonel grup bölgesindeki bantların aksine, molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgedeki incelenen bantların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu nedenle bu bölgeye molekülün parmak izi bölgesi adı verilir (Yıldız ve ark.,1997).

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

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

Kırmızı ötesi spektrometrelerinin spektrum kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlığın azlığı gibi bazı sorunları olduğu bilinir (Erdik,1993).

IR spektropisinin geliştirilmiş bir tekniği olan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) nin, IR spektroskopisine göre bazı üstünlükleri vardır. Bu yöntemde, ışığın dağılması veya süzülmesi gerekli değildir ve dolayısıyla enerji

azaltan yarıklara gereksinim yoktur. Frekansın doğruluğu tamdır ve tüm dalga boyları taranabilir (Özcan,1997).

Yani özetle, hız ve duyarlık açısından FT kırmızı ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir.

## 6.2. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopileri

NMR(Nükleer Magnetik Rezonans) spektroskopisi, moleküldeki atomların çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek elektromagnetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. Atom ve kütle numaraları çift olanlar hariç (yani spin kuantum sayısı sıfırdan farklı) tüm atom çekirdekleri küçük bir miktarda gibi davranırlar, yani magnetik momentleri vardır magnetik alan yokluğunda çekirdekler yani magnetik momentleri her yönde yönelirler. Güçlü bir magnetik alana ise çekirdekler alanla aynı veya zıt yönde yönelirler ki bu yönelmeler sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelir (Erdik,1993).

$^1\text{H}$ -NMR, moleküldeki hidrojen atomlarının yerlerini ve birbirlerine olan komşuluk durumlarını,  $^{13}\text{C}$ -NMR ise moleküldeki karbon iskeletinin durumunu ve şeklini bulmamıza yarar (Gupta, ve ark., 1986; Ward ve Burnham, 1984).

Ayrıca NMR spektroskopisi ile molekülde, nitro gurubunun hangi pozisyona bağlı olduğu, molekülün konfigürasyonu ve de moleküldeki mevcut olan dinamik prosesler ile yaklaşık olarak bağ uzunlukları ve atomlar arasındaki açılar rahatlıkla incelenebilir (Balcı, 2000).

Tüm NMR deneyleri, alt enerji seviyesinde bulunan bir çekirdeğin (homojen manyetik alan içersinde) dışarıdan verilen bir enerji ile üst enerji seviyesine geçmesi ile gerçekleşir. Bu esnada alt seviyede bulunan proton (manyetik momenti dış manyetik alan ile paralel) dış manyetik alanın yönü ile antiparalel yüklenir. Bu olaya spin çevrilmesi veya genel olarak rezonans denir (Balcı,2000).

Bir organik bileşikteki protonların tümünü rezonansa getirebilmek için, pratikte toplam manyetik alan şiddetinde yaklaşık 10 ppm kadar bir değişiklik yapmak yeterlidir. Sonuçta, ele geçen NMR spektrumu farklı çevrelere sahip protonların relatif yerlerini belirten birçok adsorbsiyon pikini içerir ve piklerin sayısı molekülde kaç farklı türde proton bulunduğunu gösterir. Piklerde görülen

yarılmalar sonucu bazen birkaç pikin olduğu gözlemlenir. Bu durum bize, bir protonun komşu protonlara ilişkin çevresi hakkında fikir verir. Genel bir kural olarak, komşu durumdaki  $n$  eşdeğer protonun bir NMR pikinde,  $n+1$  tane pik oluşturacak şekilde bir yarıma gözlenir. Elde edilen NMR piklerinin integrasyon yöntemi ile alanları bulunup, o pikin diğer piklere karşılaştırılarak kaç protonluk olduğu bulunur (İkizler, 1988).

NMR spektroskopisi ile çalışırken durulma ve kimyasal kayma kavramı ile de sık sık karşılaşırız. Durulma (relaksasyon), çekirdeğin yüksek enerjili durumdan düşük enerjili duruma geçişi olarak tanımlanabilir ve çeşitli yollarla olur. Eğer enerji seviyelerindeki bu yerdeğişim olmasaydı, iki enerji düzeyindeki çekirdeklerin sayısı da yaklaşık aynı olacaktı ve daha fazla enerji soğurulmayacağından NMR sinyali kaybolacaktı.

Kimyasal kayma ise, bir çekirdeğin rezonans frekansının bir standardın rezonansa frekansından farkı olarak tanımlanabilir ve bu olayı şu şekilde açıklayabiliriz: Organik moleküllerdeki protonların veya  $^{13}\text{C}$  atomların etrafındaki elektronlar, dış manyetik alana zıt yönde ikinci bir manyetik alan oluşturarak alan şiddetini azaltırlar. Bu perdelenme yüzünden, çekirdeğin rezonansa gelmesi için daha fazla bir alan şiddeti uygulanması gerekir. Yani çekirdeğin perdelenmesi yüksek alan şiddetinde rezonansa gelmesine neden olur (Erdik,1993).Çizelge 6.2 de bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri gösterilmiştir.

NMR spektrumları, bir frekans maddeye karşı alınır referans madde olarak çoğunlukta trimetilsilan (TMS)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$  kullanılır. Spektrumlar,  $\tau$  veya  $\delta$  ölçeklerine göre çizilir. Her iki ölçekte de kimyasal kayma birimsiz bir niceliktir ve ppm olarak ifade edilir. Bu değerler 0-10 ppm arasında değişir ve TMS=0 dır (Yıldız ve ark., 1997).

NMR uygulamasında ise prensip olarak spektrumu alınacak maddenin uygun bir çözücüdeki ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  gibi, proton içermeyen) çözeltisi, sabit alan şiddetindeki bir manyetik alana yerleştirilir, bir radyofrekans osilatörü aracılığıyla sağlayan ve frekansı devamlı olarak değişen bir elektromanyetik radyasyon, madde içerisinde geçilir ve radyasyonun absorbladığı frekans gözlenir (Özcan,1997).

Çizelge 6.2. Bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri  
(Balcı, 2000)

Fonksiyonel Grup		Kimyasal Kayma $\delta$
Siklopropan		0,2
Primer Hidrokarbonlar	R-CH <sub>3</sub>	0,9
Sekonder Hidrokarbonlar	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1,3
Tersiyer Hidrokarbonlar	R <sub>3</sub> CH	1,5-1,6
Alilik	-C=C-CH <sub>3</sub>	1,7
Aminler	R-NH <sub>2</sub>	1,0-5,0
Alkoller	R-OH	1,0-5,5
Karbonil Bileşikleri	-CO-CH-	2,0-2,7
Asetilenik Proton	-C≡CH-	2,0-3,0
Benzilik	Ar-CH-	2,2-3,0
I	-CH <sub>2</sub> -I	2,0-4,0
Br	-CH <sub>2</sub> -Br	2,5-4,0
Cl	-CH <sub>2</sub> -Cl	3,0-4,0
F	-CH <sub>2</sub> -F	4,0-5,0
Alkoller	-CH-OH	3,4-4,0
Eterler	RO-CH	3,3-4,0
Esterler	RCOOCH-	3,7-4,1
Olefinler	-C=CH	4,5-6,5
Aromatlar	Ar-H	6,0-8,5
Aldehitler	R-CHO	9,0-10,0
Asitler	R-COOH	10,0-14,0

### 6.3.Gaz Kromatografisi (GC)

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması için kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adı gaz kromatografisidir. Bu yöntemde hareketli faz; helyum, azot veya argon gibi bir gaz olup buna taşıyıcı gaz denir. Kolon içinde kalan sabit faz silika, alümina veya karbon gibi bir katı madde ise yöntemde gaz-katı kromatografisi denir (Yıldız ve ark.,1997).

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

Gaz kromatografisinin ana bileşenleri; sütun, dedektör, sürükleyici gaz ve enjeksiyon kısmıdır. Sütun, sistemin tam ortasında bulunur ve sıcaklığı ayırım süresince sabittir. İzotermal sistemden, özellikle 100°C nin üzerinde az uçucu bileşenlerin ayrılması uzun sürer ve yayvan pikler elde edilir. Ayrıca uçuculuğu fazla olan bileşenler de izotermal olarak ayrılamazlar. Bu nedenle kaynama noktası çok geniş bir aralıkta değişen karışımlara, doğrusal bir sıcaklık programı uygulanarak karışım bileşenlerine kolaylıkla ayrılabilir.

Sıcaklık programlı gaz kromatografisinde, çok kompleks koşullarda çalışıldığı için alıkonma verilerinin belirlenmesi de oldukça zordur. Bu verilerin doğruluğu için sürükleyici gaz akış hızı, başlangıç-son sıcaklık ve ısıtma hızı denetlenmelidir. Başlangıç sıcaklığı ve sürükleyici gaz akış hızı esas olarak düşük kaynama noktalı alıkonma zamanlarında, ısıtma hızı ise yüksek kaynama noktalı bileşiklerde etkilidir. Genellikle alıkonma indisi yerine alıkonma zamanları kullanılır. Isıtma sırasında sürükleyici gazın yoğunluğu ve viskozitesi, sabit akış hızında, sütunda basıncın düşmesiyle çok değişir. Bütün örnek bileşenlerin hızla buharlaşması için, çok küçük ölü hacim ile bir enjeksiyon kısmının kullanılması arzulanır (Özcan, 1997).

Piroliz ürünlerinin gaz kromatografisi ile yapılarının aydınlatılmasında en uygun dedektör, tüm organik bileşikler için oldukça duyarlı olan alev iyonlaşma dedektörleridir (FID). Alev iyonlaşma dedektörlerinde kolondan çıkan gazlar bir H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> karışımı ile karıştırılarak yakılır ve iyonlaştırılır. Bu pozitif yüklü iyonlar daha negatif bir elektroda doğru çekilerek toplanır ve böylece bir elektrik akımı oluşur. Alev iyonlaşma dedektörü, alevde iyonlaşabilen moleküllere duyarlı olup, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O moleküllerini algılayamaz. Dedektörün duyarlığı, molekülde bulunan karbon sayısı arttıkça artar ve yapıdaki oksijen, azot, kükürt veya halojen atomu sayısı arttıkça azalır ve ısısal iletkenlik dedektörününkine oranla 1000 kat daha fazladır (Yıldız ve ark., 1997).

Sürükleyici gaz aynı zamanda hareketli faz olup, ayrılması istenen karışımın, sütun boyunca dedektöre doğru sürüklenmesini sağlar. Sürükleyici gaz akış hızındaki küçük değişimler, sütun performansında ve alıkonma zamanlarında etkilidir. Sürükleyici gaz olarak yüksek molekül ağırlıklı N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar gibi gazlar yerine He, H<sub>2</sub> gibi daha düşük molekül ağırlıklı ve de daha yüksek akış hızına

sahip gazlar kullanılır. En iyi ayırım, sabit akış hızında sağlanır. Çünkü akış hızı sabit olmadığı zaman, sıcaklık arttıkça sürükleyici gazın viskozitesi de artar. Akış hızının denetlenmesi bir basınç regülatörü ve basınç ölçer ile sağlanır. Sütundan geçen sürükleyici gazın akış hızı sabun köpüğü akışmetresi ile ölçülür (Özcan, 1997).

#### 6.4. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC – MS)

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile, bir gaz kromatografadan elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve sentetik karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur.

GC-MS özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü yüksektir. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir (Erdik, 1993).

Kabaca, bir Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresini şu şekilde tanımlayabiliriz:

Kromatograf ve spektrometre arasındaki ara yüzey bir jet ayırıcıdır. Böylece kromatografadan çıkan fazla miktarda taşıyıcı gaz pompalanarak uzaklaştırılır ve elektron çarpması tekniğinin kullanıldığı iyonlaşma odasındaki basıncı yükseltmesi önlenir. Kapiler kolonlu bir gaz kromatograf ve yüksek basıncın uygulandığı kimyasal iyonlaştırma tekniği kullanılırsa bir ayırıcıya gerek kalmayabilir. GC-MS de kütle spektrometresi dedektör olarak da kullanılabilir; spektrometrede elde edilen toplam iyon akımı, kromatografada kullanılan alev iyonlaşması veya elektron yakalama dedektörlerinin yerine geçebilir. Sistemde elde edilen bilgilerin en iyisi, bilgisayar kontrollü bir veri sistemine bağlanarak değerlendirilir (Erdik, 1993).

#### 6.5. Sütun Kromatografisi

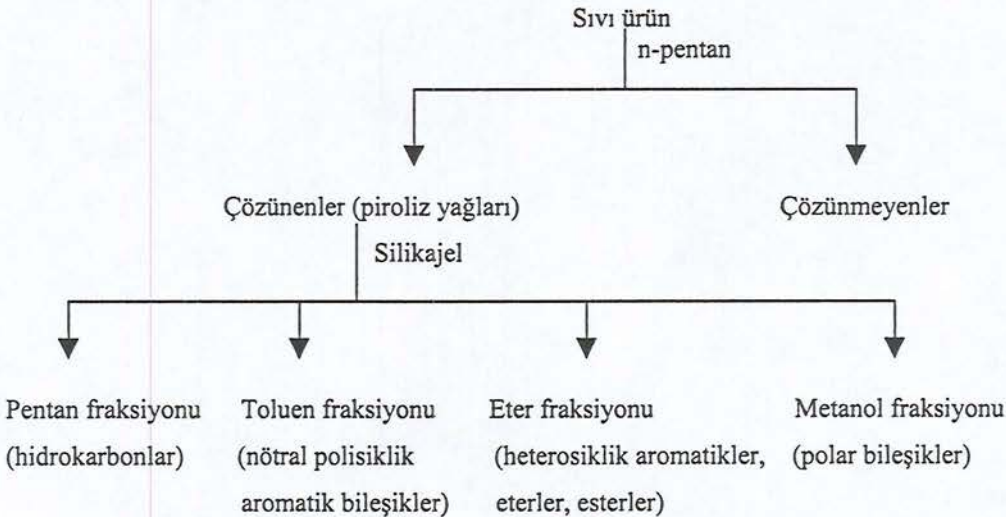
Sütun kromatografisinde hareketsiz faz, yüzey alanı geniş, gözenekli bir adsorbandır. En çok kullanılan adsorbanlar silika ( $\text{Si}_2\text{O}$ ) ve alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dır. Bu yöntem ile ayırma, karışımdaki bileşenlerin polaritelerine göre olur. Adsorbanın yüzeyindeki moleküllerin adsorpsiyonu, adsorban ve adsorbe olan

moleküllerin karşılıklı etkileşimi ile ilgilidir. Bu karşılıklı zayıf etkileşimler; dispersiyon, dipol-dipol, hidrojen bağları ve zayıf kovalent bağlar şeklinde olabilir (Bartle, ve ark., 1978; Çıtıroğlu, 1993).

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

Doymuş hidrokarbonlar < alkil halejenürler, aromatikler < eterler < esterler, ketonlar, aldehytler < alkoller, aminler

Bartle ve arkadaşları (1979) tarafından önerilen sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması Şekil 6.2 de gösterildiği gibidir.



Şekil 6.2. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması (Bartle ve ark., 1979)

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

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada pirininin alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla: öncelikle örneklerin içerdiği nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz, protein, toplam azot ve yağ miktarları belirlenmiş, elementel analizi yapılarak örneklerin elementel bileşimleri hesaplanmıştır. Daha sonra ise, örneğe sabit yataklı Heinze reaktöründe piroliz işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri belirlenmiş ve sıvı ürün verimleri dikkate alınarak da en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmış ve ısı değerleri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmışlar, bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek, molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Ayrıca alifatik alt fraksiyonlara gaz kromatografisi de uygulanmıştır.

### 7.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan pirina; Ayvalık, Doğu Pirina Fabrikası'ndan alınmıştır. Laboratuarda kuru ve gölgede kurumaya bırakılan hammadde daha sonra öğütülerek depolanmıştır.

#### 7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Değirmende öğütülen hammadde, Retsh-Vibra elek setinde elenmiştir. Deneylerde kullanılan pirininin parçacık boyutları; ortalama 1,29 mm olarak seçilmiştir.

#### 7.1.2. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103±2°C a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem

miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_2] \times 100 \dots\dots\dots (6.1)$$

Burada;

$g_1$  = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)  
 $g_2$  = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g) Nem miktarı tayini,

### 7.1.3. Kül miktar tayini

Kül miktarı tayini, Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C deki fırına konular, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddeden, ~ 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konular, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105°C ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze-kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Fırın sıcaklığı, 580°C-600°C arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = (g_1/g_2) \times 100 \dots\dots\dots (6.2)$$

Bu eşitlikte;

$g_1$  = Kül ağırlığı, (g)  
 $g_2$  = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

#### 7.1.4. Uçucu madde miktar tayini

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

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] - M \times 100 \dots\dots\dots(6.3)$$

Burada;

- $g_1$  = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)
- $g_2$  = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)
- $M$  = Kullanılan örneğin nem (%)si

#### 7.1.5. Ham selüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılır. 200 ml 0,255 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0,255 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül 103±2°C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra, 550±15°C de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (TS 324).

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_0] \times 100 \dots\dots\dots ( 6.4 )$$

Eşitlikte;

- $g_0$  = Örneğin ağırlığı, (g)
- $g_1$  = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)
- $g_2$  = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

### 7.1.6. Protein miktar tayini

Protein miktar tayini, Bilecik Meslek Yüksek Okulu Gıda Mühendisliği Laboratuvarında, Labconco Rapid Still-2 yarı otomatik protein tayin cihazında yapılmıştır.

### 7.1.7. Yağ miktar tayini

Hammadde mekanik bir öğütücü ile 1 mm delik büyüklüğündeki bir elekten tamamen geçecek şekilde öğütülür. Öğütülmüş olan örnekten 10 g konulur. Dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü+yağ karışımının g tartılarak, kartuşun içine yerleştirilir. Kartuşun ağzı pamuk ile kapatılarak ekstraksiyon cihazına konulur. Balona çözücü olarak yeterli miktarda n-hekzan çözücüsü uzaklaştırılır ve yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\text{Yağ miktarı}=(m_1 \times 100)/m_0 \dots\dots\dots (6.5)$$

Eşitlikte;

$$m_1 = \text{Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı}$$

$$m_0 = \text{Örneğin başlangıçtaki ağırlığı}$$

### 7.1.8. Hammaddenin elementel analizi

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

### 7.2. Isıl Değerlerin Belirlenmesi

Hammaddenin ısıl değerleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında ölçülmüştür.

### 7.3. Hammaddenin Pirolyzi

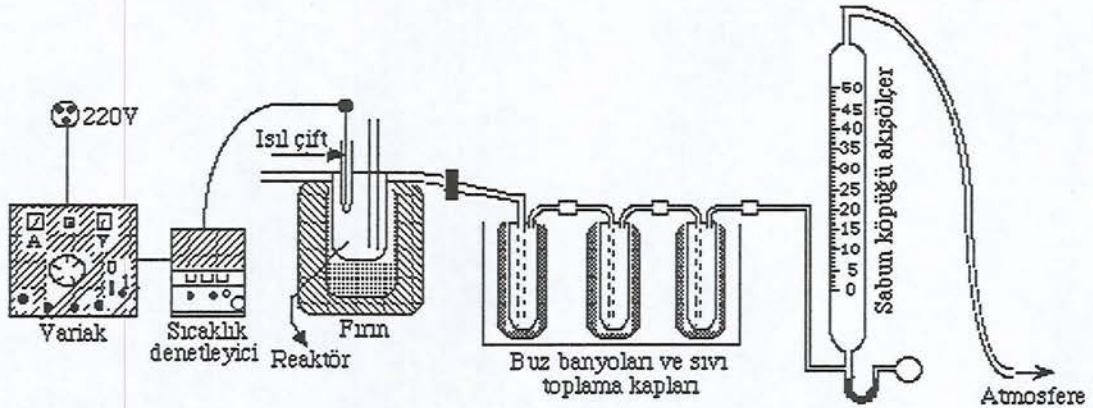
Hammaddenin pirolizi modifiye edilmiş Heinze reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemleri, 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm<sup>3</sup> hacmindeki reaktör ve bu reaktörü çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırında gerçekleştirilmiştir. Konik ağızlı reaktör çıkış borusu sıvı

ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 watt lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiştir.

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

Piroliz çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamadaki deneyler, normal (statik) piroliz ortamında yapılmıştır. Ortalama (1,29 mm) parçacık boyutundaki örnekten 10 g tartılarak, sabit yataklı reaktöre yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılmıştır. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği Şekil 7.1 de gösterilmiştir.

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



Şekil 7.1. Normal (statik) ortam piroliz deney düzeneği

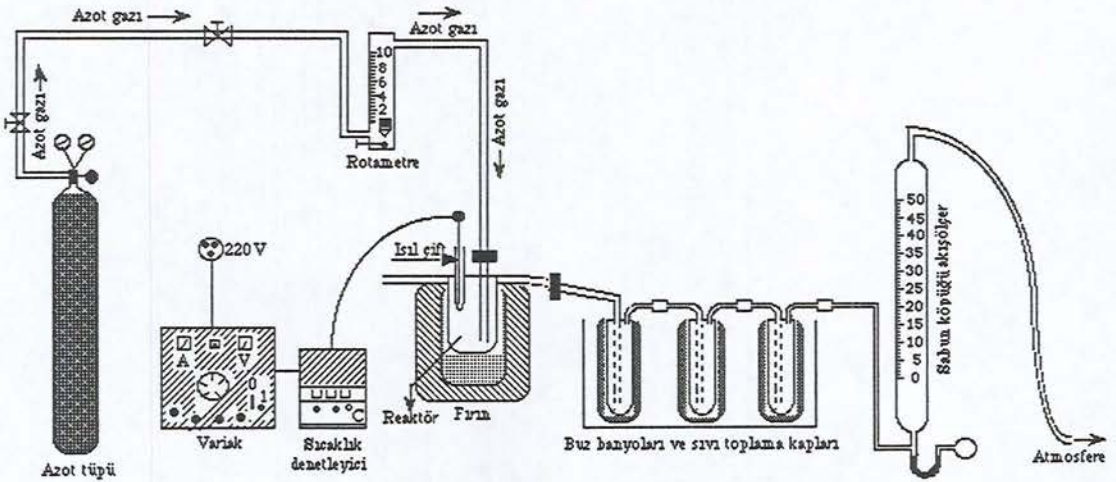
Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün (katran)-su karışımı, diklormetan ile yıkanarak alınmış ve su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün (katran) ise,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dan geçirildikten sonra döner

buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi saptanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün (char), doğrudan tartılarak verimi bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

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

Pirinin pirolizi değişik piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle düşük ısıtma hızında (7 C/dk), 400, 500, 550, 700 C piroliz sıcaklıklarında yapılmıştır. Piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır.

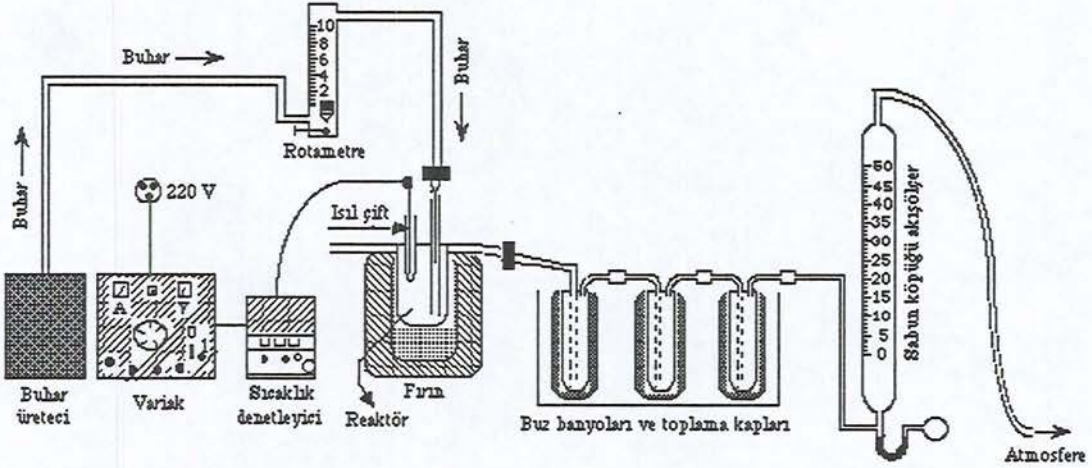
İkinci aşamadaki çalışmalarda ise sürükleyici gaz ortamında ( $N_2$ ) en uygun sıcaklık ve ısıtma hızında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümdeki deneyler düşük ısıtma hızında (7 C/dk), 500 C optimum piroliz sıcaklığında ve 50, 100, 200, 400  $cm^3/dk$  azot akış hızlarında yapılmıştır. Sürükleyici gaz ortamı piroliz deney düzeneği Şekil 7.2 de gösterilmiştir. Sürükleyici gaz ortamı deneylerinde, örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı, rotametre ile ayarlanmıştır. Deneyler süresince sistemden geçen sürükleyici gaz ve her iki ortamdan (normal ve sürükleyici gaz) elde edilen gaz ürün akış hızları belli aralıklarla sabun köpüğü akış ölçeri yardımıyla ölçülmüştür.



Şekil 7.2. Sürükleyici gaz ( $N_2$ ) ortamı piroliz deney düzeneği

Son aşamada yine düşük ısıtma hızında (7 C/dk), 500 C optimum piroliz sıcaklığında ve 0,6; 1,3; 2,7  $cm/s$  akış hızlarındaki su buharı ortamında piroliz

deneyleri yapılmıştır. Yapılan tüm deneylerden katı, sıvı, gaz ürün ve oluşan su verimleri hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (daf) üzerinden yapılmıştır. Su buharı ortamındaki piroliz deney düzeneği Şekil 7.3 de gösterilmiştir.



Şekil 7.3. Su buharı ortamı piroliz deney düzeneği

#### 7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

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

##### 7.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

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

##### 7.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları

Piroliz sıvı ürününün fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla IR spektrumları; Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik–Mimarlık Fakültesi

laboratuvarında Jasco FT / IR – 300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) cihazında alınmıştır.

#### 7.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin <sup>1</sup>H – NMR spektrumları

Piroliz sıvı ürünün yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan <sup>1</sup>H-NMR spektrumları, Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'nda, Bruker DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spektrometre cihazında, iç standart olarak, TMS ve çözücü olarak da dötorokloroform, (CDCl<sub>3</sub>), kullanılarak alınmıştır.

#### 7.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile 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 içi çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun ¾ ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen yaklaşık 1 g tartılmış ve 50 ml n-pentanda bir gece bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulup, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uçurulan kısım hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş ve bu amaçla 200 er ml pentan, toluen, eter ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar, eterler, esterler, halkalı heterosiklik aromatikler ve en son da polar bileşikler alınmıştır.

#### **7.4.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri**

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

#### **7.4.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları**

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, Osmangazi Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Laboratuvarında, Jasco FT/IR – 300 E Model Infrared Spectrometer (Japonya) cihazı ile alınmıştır.

#### **7.4.4.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi**

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

Deneyler, bir Hewlett – Packard 6890 model gaz kromatografisi cihazı, sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 mm\* 0,25 mm iç çapı; 0,25 mm film kalınlığında) HP-SMS adında kapiler bir sütun (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılmıştır.

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan pirinanın; ısı değeri ve elementel analiz sonuçları verilerek tanımlanmıştır. Daha sonra piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar; çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve su buharı ortamının etkisi farklı şekillerde gösterilerek tartışılmıştır.

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

### 8.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Pirina üzerinde gerçekleştirilen nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz, protein, yağ, toplam azot ve ısı değeri belirlenmesi sonuçları, Çizelge 8.1 de, ayrıca kullanılan hammaddenin elementel analiz sonuçları da, Çizelge 8.2 de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Pirinanın ön analiz ve ısı değeri sonuçları

Analiz	% Ağırlık
Nem	10,6
Kül	3,7
Uçucu Madde	70,4
Sabit Karbon	15,3
Ham Selüloz	56,03
Protein	4,25
Yağ	4,7
Toplam Azot	0,68
Yığın Yoğunluğu(g/cm <sup>3</sup> )	0,70
Isıl Değer (Mj/kg)	17,7

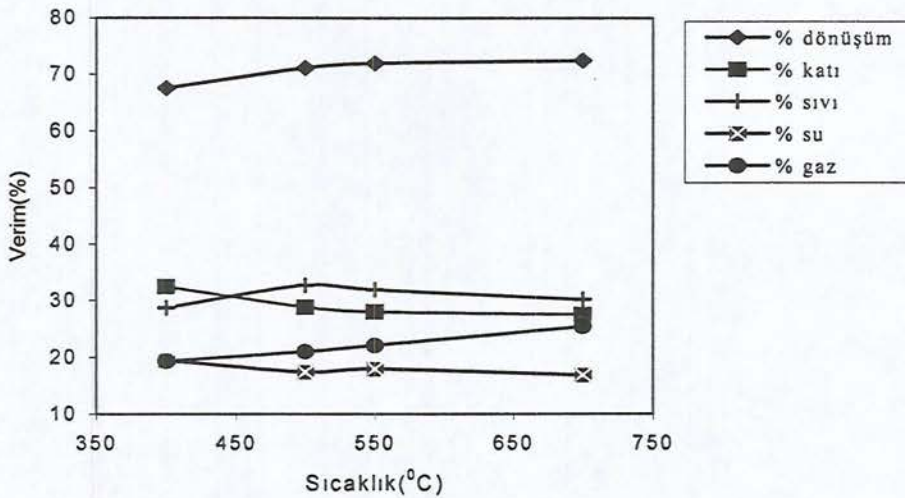
Çizelge 8.5. Pirinanın su buharı ortamındaki deney sonuçları

Su buharı akış hızı (cm/s)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı ürün Verimi (%)	Sıvı ürün Verimi (%)	Oluşan su ve gaz ürün Verimi (%)
0,6	72,81	27,18	39,35	33,47
1,3	73,97	26,02	42,12	31,86
2,7	74,56	25,43	37,57	37,00

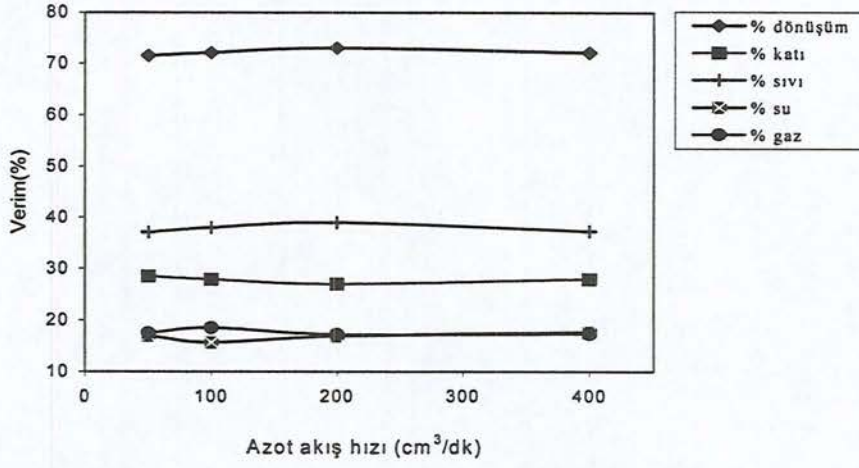
Şekil 8.1 de piroliz sıcaklığına karşı piroliz dönüşümü, sıvı, gaz, oluşan su ve katı ürün verimleri grafiğe geçirilmiştir. Düşük ısıtma hızında yapılan çalışmalarda  $400^{\circ}\text{C}$  de %67,56 olan piroliz dönüşümü  $700^{\circ}\text{C}$  de %72,46 ya yükselmiş ve en yüksek sıvı ürün verimine  $500^{\circ}\text{C}$  de %32,72 ile ulaşılmıştır.

Şekil 8.2 de optimum sıcaklıkta ( $500^{\circ}\text{C}$ ) farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri verilmiştir. Sürükleyici gaz ( $\text{N}_2$ ) akış hızının artmasıyla piroliz dönüşümü artmış ancak kayda değer bir yükselme saptanmamıştır. Sıvı ürün verimi ise  $200\text{cm}^3/\text{dk}$  azot akış hızında %38,98 değerine ulaşmıştır.

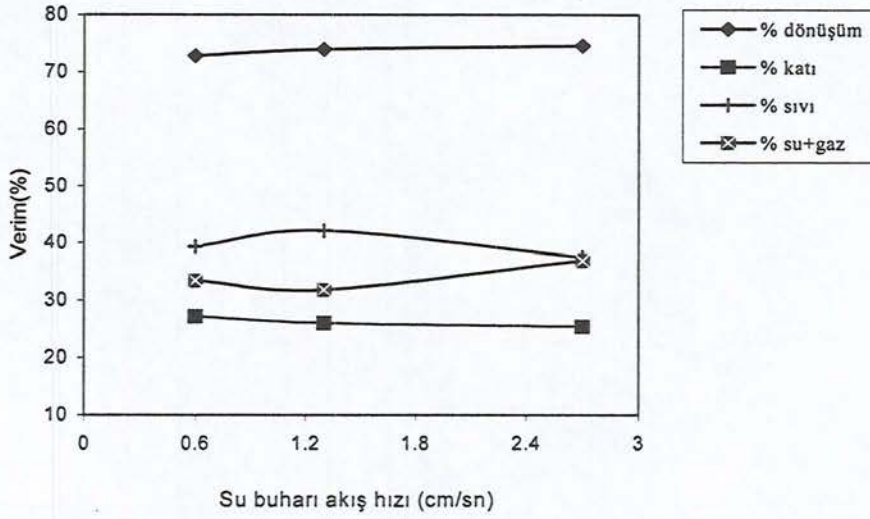
Şekil 8.3 de optimum sıcaklıkta farklı su buharı akış hızlarında piroliz ürün verimleri verilmiştir. Su buharı akış hızının artması piroliz dönüşümünde kayda değer bir yükselmeye neden olmamıştır.  $1,3\text{cm}/\text{sn}$  Su buharı akış hızında, sıvı ürün verimi %42,12 ile en yüksek değerine ulaşmıştır.



Şekil 8.1. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil 8.2. Optimum sıcaklıkta farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil 8.3. Optimum sıcaklıkta farklı su buharı akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri

### 8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

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

### 8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

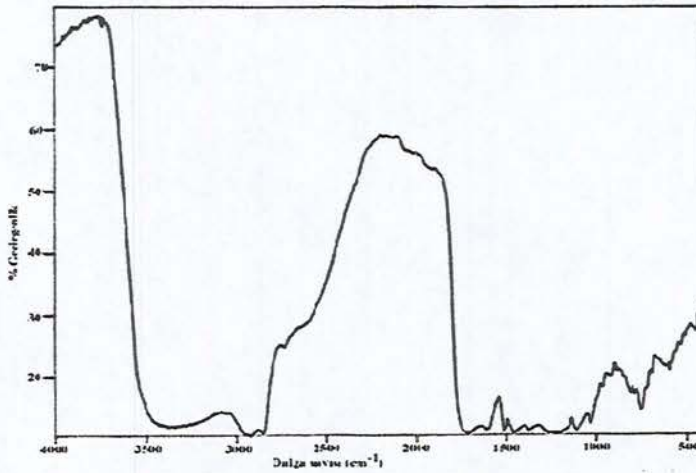
Pirinanın pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ısı değer sonuçları ve molar gösterimleri Çizelge 8.6 da verilmiştir.

Çizelge 8.6. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz, ısı değer sonuçları ve molar gösterimleri

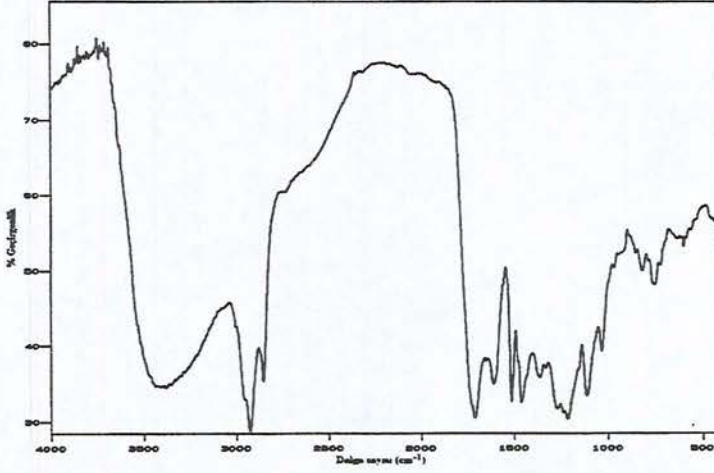
Bileşen	Statik ortam (%)	Sürükleyici gaz (%)	Su buharı ortamı (%)
C	67,9	68,13	76,09
H	8,7	9,00	10,32
N	1,7	1,34	0,70
O (Farktan)	21,7	21,53	12,88
H/C	1,54	1,58	1,63
O/C	0,24	0,24	0,13
Molar Gösterim	$CH_{1,523}N_{0,021}O_{0,239}$	$CH_{1,58}N_{0,017}O_{0,238}$	$CH_{1,63}N_{0,008}O_{0,127}$
Isıl Değer (Mj/kg)	31,6	32,14	24,92

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

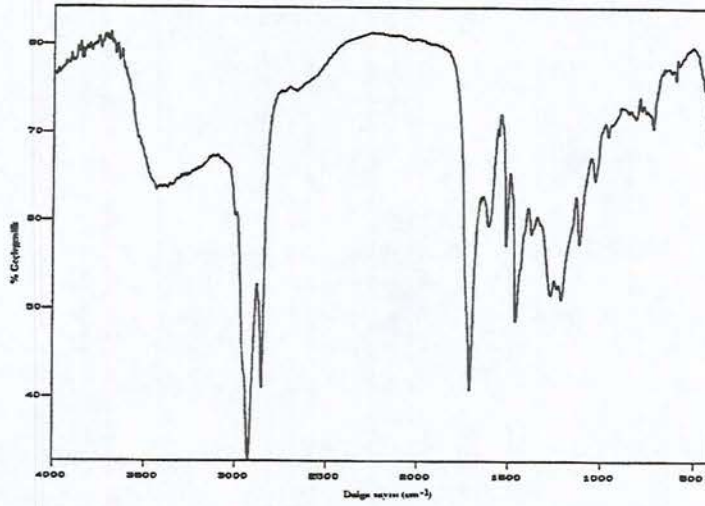
Pirinanın pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6 da verilmiştir.



Şekil 8.4 Pirinanın statik ortamdaki piroliz sıvı ürünü FTIR spektrumu



Şekil 8.5 Pirinanın sürükleyici gaz ( $N_2$ ) ortamındaki piroliz sıvı ürünü FTIR spektrumu



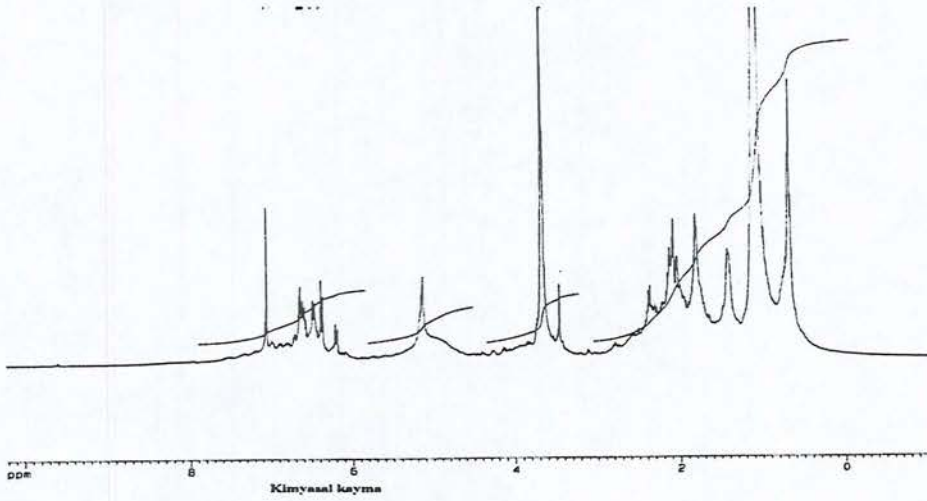
Şekil 8.6 Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünü FTIR spektrumu

### 8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin $^1H$ -NMR spektrumları

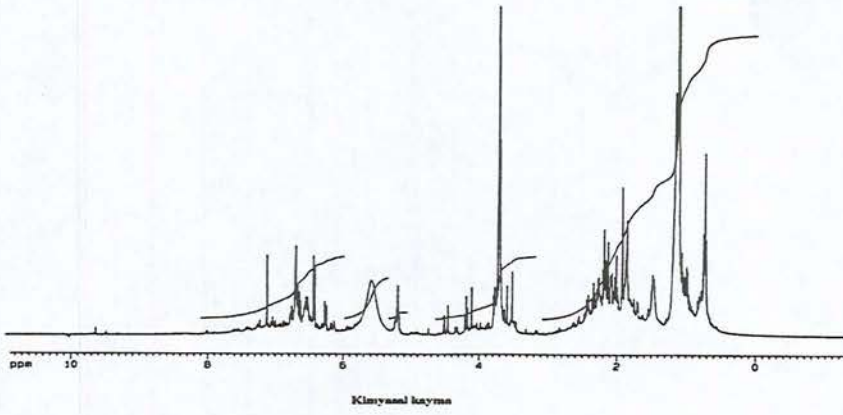
Pirinanın pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin  $^1H$ -NMR spektrumları Şekil 8.7, 8.8 ve 8.9 da, spektrumlardaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri de Çizelge 8.7 de verilmiştir.

Çizelge 8.7. Piroliz sıvı ürünlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

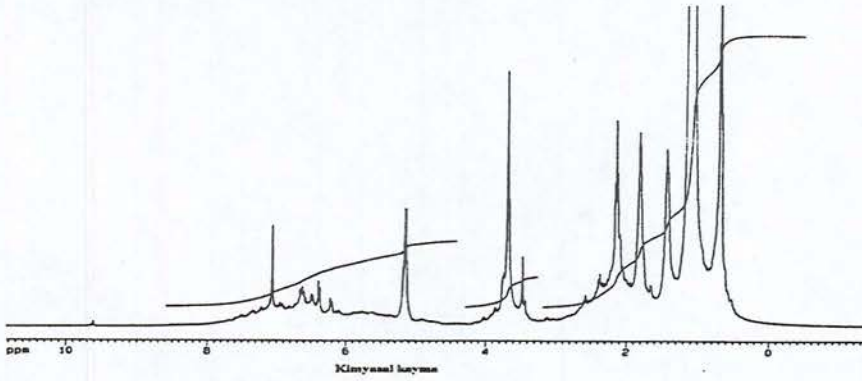
Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Sıvı ürün		
		Statik Ortam (%)	Azot ortamı (%)	Su buharı (%)
Aromatik	6,5 – 9,0	8,23	8,92	4,53
Fenolik (-OH) ya da olefinik	5,0-6,5	4,4	7,18	4,8
Halka birleştiren metilen (Ar-CH <sub>2</sub> -Ar)	3,3-4,5	18,69	18,64	12,84
Aromatik halkaya $\alpha$ konumunda CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	2,0-3,3	19,12	17,20	16,78
Aromatik halkaya (naftenik) konumunda CH <sub>2</sub> ,CH ve $\gamma_{\text{CH}}$	1,6-2,0	9,20	17,50	8,07
Diğer aromatik halkaya $\beta$ konumundaki protonlar	1,0-1,6	23,31	15,44	38,69
Aromatik halkaya $\gamma$ konumunda CH <sub>3</sub>	0,5-1,0	17,05	15,12	14,29



Şekil 8.7 Pirinanın statik ortamdaki piroliz sıvı ürünü  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 8.8 Pirinanın sürükleyici gaz ( $N_2$ ) ortamındaki piroliz sıvı ürünü  $^1H$ -NMR spektrumu



Şekil 8.9 Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünü  $^1H$ -NMR spektrumu

### 8.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Pirinadan elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin, öncelikle pentanda çözülmesiyle elde edilen, pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ve daha sonra çözünen kısımlara uygulanan sütun kromatografisi sonucu elde edilen alt fraksiyonların verimleri Çizelge 8.8 de verilmiştir.

Çizelge 8.8. Piroliz sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı Ürün	%Verim				
	Pentanda Çözünenler	Pentanda Çözünmeyenler	Pentan	Toluen	Metanol
Normal Ortam	51,29	48,71	32,55	25,57	41,88
Azot Gazı Ortamı	55,90	44,10	34,50	27,50	38,00
Subuharı Ortamı	68,37	31,63	41,04	22,37	36,59

### 8.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmış olan pirinanın elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri, Çizelge 8.9; 8.10 ve 8.11 de verilmiştir.

Çizelge 8.9. Pirinanın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri

Bileşen	Statik ortam (%)	Azot ortamı (%)	Su buharı ortamı (%)
C	82,22	82,25	86,77
H	12,43	13,47	13,74
N	0,11	0,08	0,18
O	5,24	3,20	
H/C	1,81	1,94	1,92
Molar Gösterim	$CH_{1,800}N_{0,001}O_{0,04}$	$CH_{1,94}N_{0,00086}O_{0,029}$	$CH_{1,92}N_{0,017}$
Isıl Değer (Mj/kg)	44,80	47,01	49,18

Çizelge 8.10. Pirinanın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen toluen alt fraksiyonlarının elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri

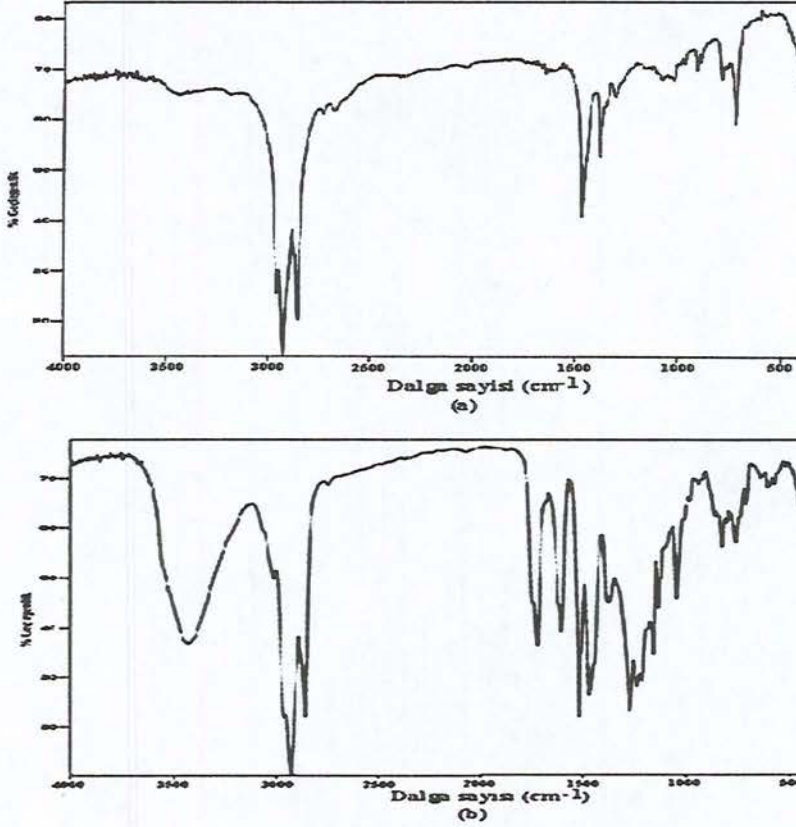
Bileşen	Statik ortam (%)	Azot ortamı (%)	Su buharı ortamı (%)
C	74,33	73,93	76,63
H	9,89	9,82	9,78
N	0,28	0,33	0,12
O	15,5	15,91	13,47
H/C	1,596	1,59	1,53
Molar Gösterim	$CH_{1,585}N_{0,003}O_{0,15}$	$CH_{1,59}N_{0,004}O_{0,99}$	$CH_{1,53}N_{0,0013}O_{0,13}$
Isıl Değer (Mj/kg)	36,62	36,31	37,60

Çizelge 8.11. Pirinanın piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen metanol alt fraksiyonlarının elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri

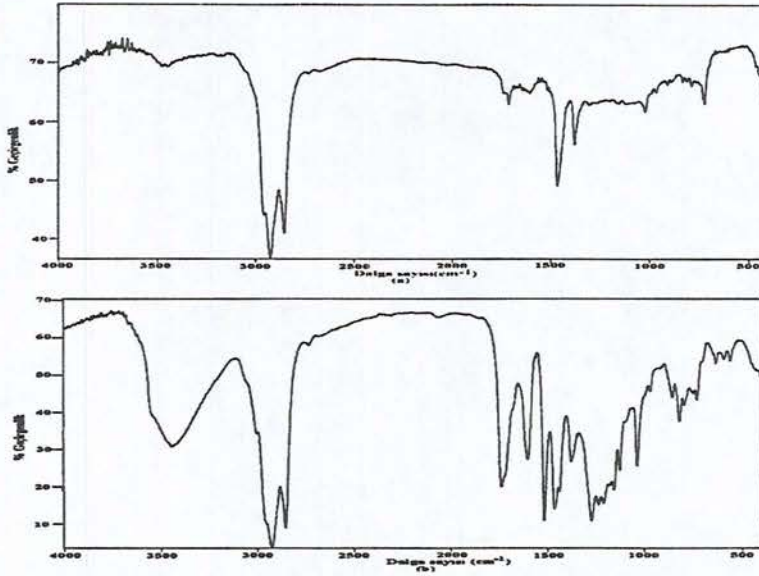
Bileşen	Statik ortam (%)	Sürükleyici gaz ortamı (%)	Su buharı ortamı (%)
C	65,49	68,42	61,11
H	9,33	9,24	8,44
N	2,12	0,493	0,468
O	23,06	21,84	29,98
H/C	1,71	1,62	1,66
Molar Gösterim	$CH_{1,695}N_{0,028}O_{0,26}$	$CH_{1,62}N_{0,006}O_{0,238}$	$CH_{1,66}N_{0,006}O_{0,37}$
Isıl Değer (Mj/kg)	31,45	32,54	27,44

### 8.3.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

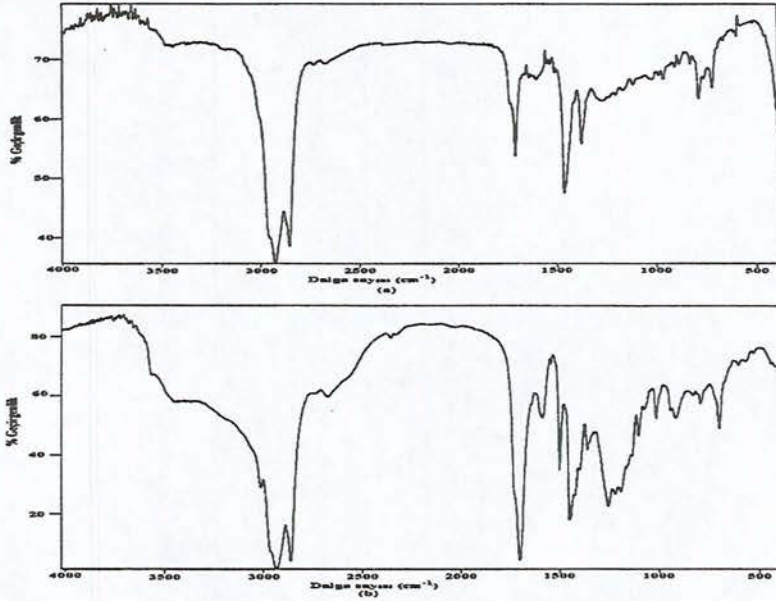
Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spekturumları normal ortam için Şekil 8.10 da, sürükleyici gaz ortamı için Şekil 8.11 de ve su buharlı ortam için ise Şekil 8.12 de verilmiştir.



Şekil 8.10 Pirininin statik ortamdaki piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları  
n-pentan(a), toluen(b)



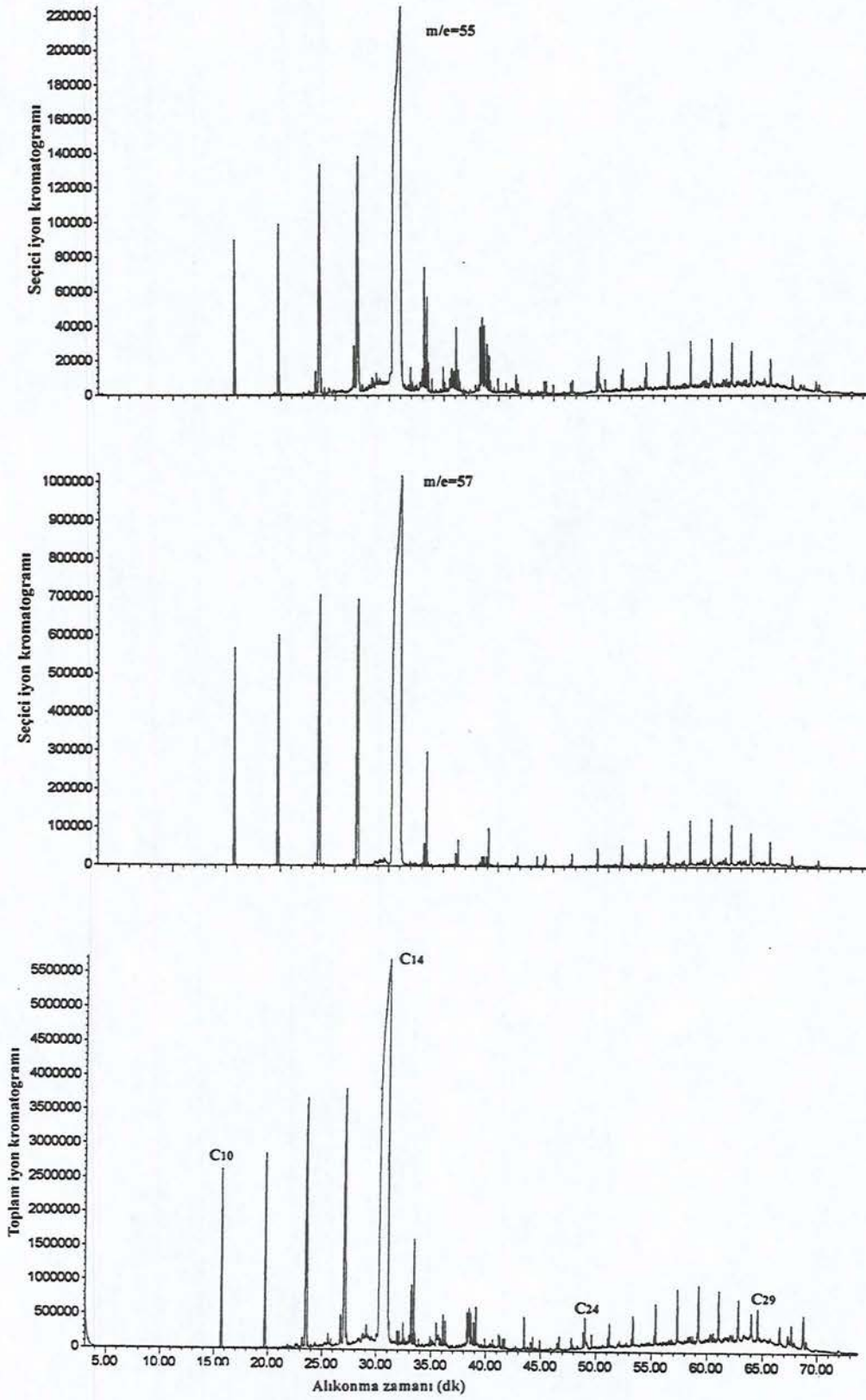
Şekil 8.11 Pirinanın sürükleyici gaz ortamındaki piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları n – pentan (a), toluen (b)



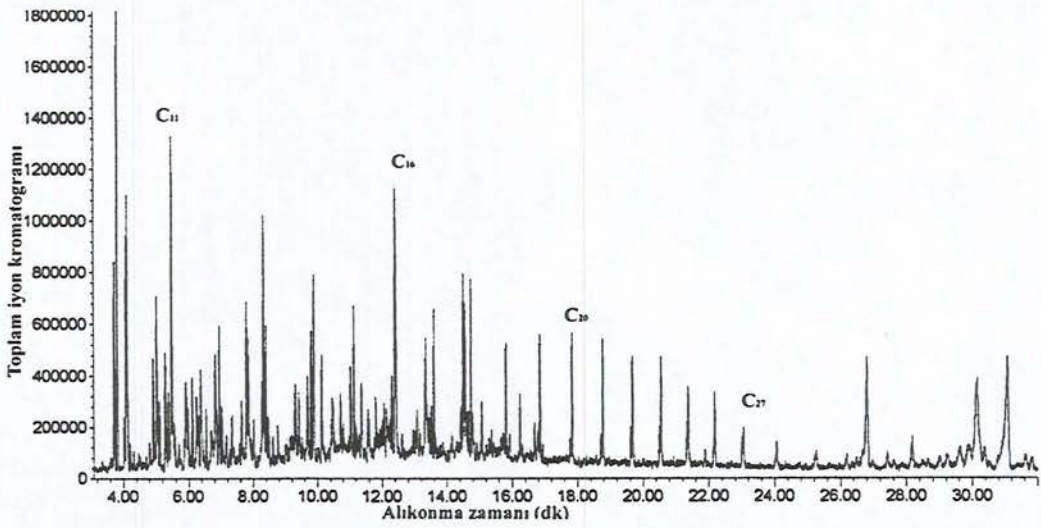
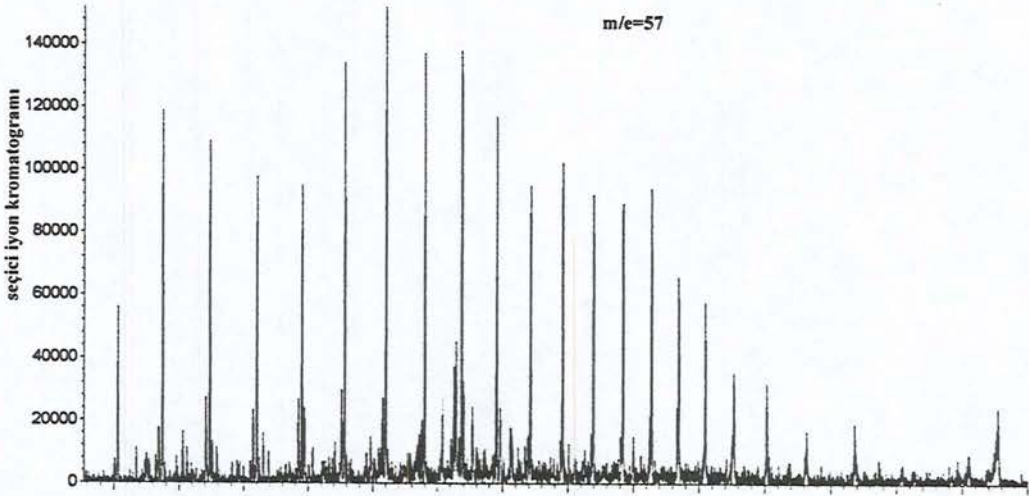
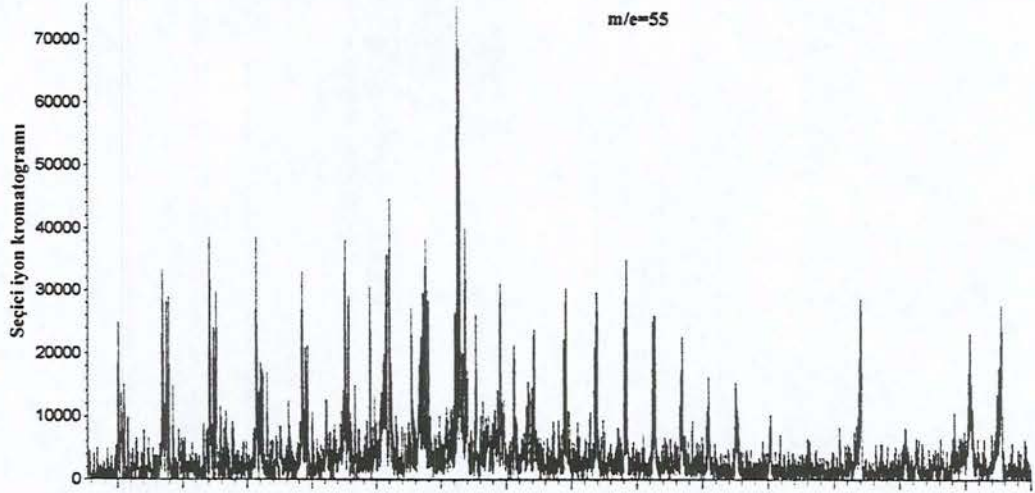
Şekil 8.12 Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları n – pentan (a), toluen (b)

#### 8.3.4.3. Sütun kromatografisi n– pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi/kütle spektrumu

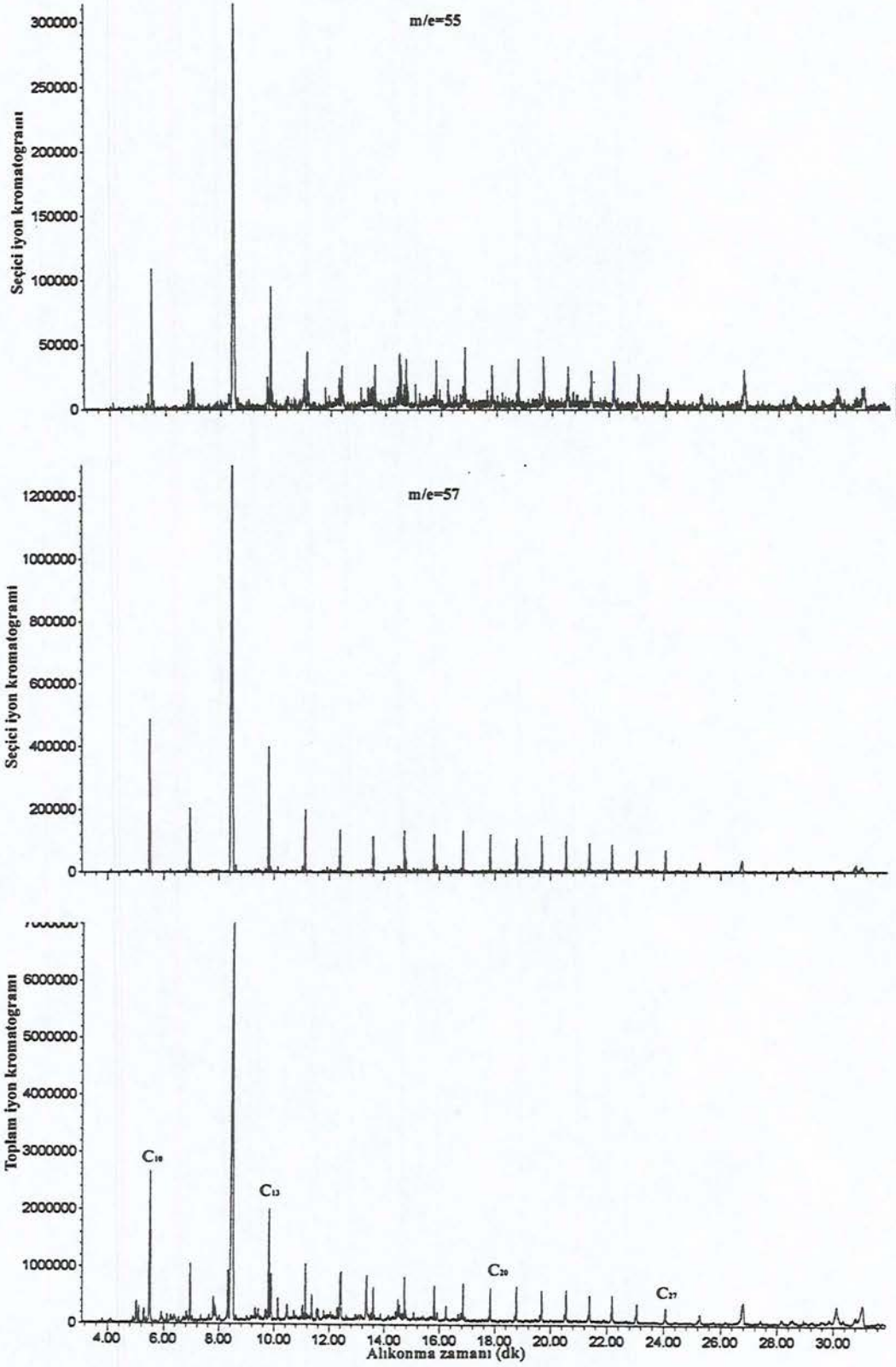
Sütun kromatografisi n– pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografisi /kütle spektrumu normal ortam için Şekil 8.13 de, azotlu ortam için Şekil 8.14 de ve su buharlı ortam için ise Şekil 8.15 de verilmiştir.



Şekil 8.13 Pirinanın statik ortamdaki piroliz sıvı ürünü n – pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı



Şekil 8.14 Pirinanın sürükleyici gaz ortamındaki piroliz sıvı ürünü n – pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı



Şekil 8.15 Pirinanın su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünü n – pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

### 8.3.5. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi

Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi molar gösterimleri ve ısı değer sonuçları Çizelge 8.12 de gösterilmiştir.

Çizelge 8.12. Pirinanın pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri, molar gösterimleri ve ısı değerleri

Bileşen	Normal ortam (%)	Sürükleyici ortam (%)	Subuharı ortamı(%)
C	69,34	74,60	83,91
H	2,10	1,938	2,41
N	1,47	1,53	1,654
O	27,09	21,93	12,02
H/C	0,36	0,31	0,34
Molar Gösterim	$CH_{0,36}N_{0,018}O_{2,92}$	$CH_{0,31}N_{0,018}O_{0,22}$	$CH_{0,34}N_{0,0169}O_{0,108}$
Isıl Değer (Mj/kg)	21,60	24,75	29,69

## 9. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülme olasılıklarının incelendiği bu çalışmada, pirinaya sabit yataklı Heinze reaktöründe değişik koşullarda piroliz işlemi uygulanmış, elde edilen sıvı ürünler kromatografik ve spektroskopik olarak incelenerek, kimyasal bileşimleri saptanmaya çalışılmıştır.

Çalışmalar üç farklı piroliz ortamında gerçekleştirilmiştir. Normal ortam pirolizinde, 7 C/dk ısıtma hızında 400, 500, 550, 700 C piroliz sıcaklıklarında çalışılmış, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir.

Sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) ortam pirolizinde, 7 C/dk ısıtma hızında ve 500 C optimum piroliz sıcaklığında 50, 100, 200, 400 cm<sup>3</sup>/dk akış hızları kullanılarak, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimine etkisi araştırılmıştır.

Su buharı ortamında yapılan piroliz işlemlerinde ise yine düşük ısıtma hızı ve optimum sıcaklıkta, 0,6; 1,3; 2,7cm/sn buhar hızları kullanılarak su buharının piroliz ürünlerine olan etkisi incelenmiştir.

Pirinaya piroliz işlemi uygulanmadan önce elementel bileşimini belirlemek amacıyla elementel analiz uygulanmış ve hammaddenin %42,2 gibi yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu, H/C oranının ise 1,32 olduğu saptanmıştır.

Normal ortam piroliz çalışmalarında, düşük ısıtma hızında ( 7 C/dk), piroliz sıcaklığının 400 C den 700 C ye değiştiği durumlarda, piroliz dönüşümünün 400 C de %67,56 dan , 500 C de %71,17 düzeyine, 700 C de ise %72,46 değerine ulaşmış ve bu sıcaklık aralığında piroliz dönüşümünde %13,17 lik bir artış olmuştur.

400 C de %28,74 olan sıvı ürün verimi, 500 C de %32,72, 550 C de %31,91 ve 700 C de %30,17 olarak elde edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 500-550 C piroliz sıcaklıklarında ulaşılmış olup, en yüksek verimin elde edildiği optimum sıcaklık olarak 500 C kabul edilmiştir.

Katı ürün verimini ise piroliz sıcaklığı 400 C den 700 C ye çıktığında %32,44 ten %27,54 e düşmüştür. Artan piroliz sıcaklığı gaz ürünlerinde yükselmeye neden olmuş, 400 C de %19,36 olan gaz ürünlerinin 700 C de %6,05 lik bir artışla %25,41 e çıkmıştır. Piroliz sıcaklığının su ürün verimi üzerine büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Sürükleyici gaz ( $N_2$ ) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisinin araştırılmasında, düşük ısıtma hızında (7 C/dk), optimum sıcaklıkta (500 C), 50, 100, 200, 400  $cm^3/dk$  akış hızları denenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızı arttıkça piroliz dönüşümünün bir miktar artmış olduğu ancak önemli bir yükselişin olmadığı saptanmıştır. Sürükleyici gaz akış hızının sıvı ürün verimine olan etkisi araştırıldığında 50  $cm^3/dk$  da %37,10 olan sıvı ürün veriminin, 100  $cm^3/dk$  da %37,99 a ; 200  $cm^3/dk$  da %38,98 e , 400  $cm^3/dk$  da ise %37,25 değerine ulaştığı görülmüştür.

Sonuç olarak, en yüksek sıvı ürün verimine optimum sıcaklıkta 200  $cm^3/dk$  azot akış hızı kullanıldığında ulaşılmış olup, 50  $cm^3/dk$  azot akış hızına göre % 5,07 lik bir artış sağlanmıştır.

Su buharı akış hızlarının piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmasında, düşük ısıtma hızında (7 C/dk), optimum sıcaklıkta (500 C); 0,6;1,3;2,7  $cm/sn$  akış hızları denemiştir. Su buharı akış hızı arttıkça piroliz dönüşümünde kayda değer bir artış saptanmamıştır. Buhar akış hızının sıvı ürün verimlerine etkisi araştırıldığında su buharı akış hızının artması ile sıvı ürün verimlerinde bir miktar artış görülmüştür. Optimum sıcaklıkta 0,6;1,3;2,7 $cm/sn$  buhar hızlarında sıvı ürün verimleri sırasıyla, %39,35;%42,12;%37,57 olarak bulunmuştur. En yüksek sıvı ürün verimi 1,3 $cm/sn$  akış hızlarında %42,12 olarak elde edilmiştir.

Normal, sürükleyici gaz ( $N_2$ ),su buharı ortamlarındaki sıvı ürün verimleri karşılaştırıldığında, optimum sıcaklıkta (500 C) sırasıyla % 32,72;%38,98 ve % 42,12 değerleri elde edilmiş, normal ortama göre sürükleyici gaz ortamın %19,13 lük, su buharı ortamında ise %28,73 lük oranda sıvı ürün veriminde bir artış sağlanmıştır.

Yapılan deneylerde su buharının, sürükleyici gaz ( $N_2$ ) dan daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni ise mikro yapıya sızan buharın uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak polimerleşmeyi önlemesi ve su buharının dolaylı hidrojenlendirme gerçekleştirerek sıvı ürün verimini arttırmasıdır. Her üç ortam pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere elementel analiz uygulanmış FTIR ve  $^1H-NMR$  spektrumları alınmıştır. Elementel analiz sonuçlarından normal ( $H/C=1,54$ ) sürükleyici gaz( $N_2$ ) ( $H/C=1,58$ ) ve su buharı

(H/C=1,63) ortamlarından elde edilen sıvı ürünlerin ham petrole benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumlarından  $3450-3200\text{cm}^{-1}$  arasında OH titreşim gerilim bantları  $2950-2850\text{cm}^{-1}$  arasında alifatik  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşimleri,  $1700\text{cm}^{-1}$  dolaylarında ketonun karbonil titreşim bantları ile  $1600\text{cm}^{-1}$  dolaylarında zayıf alken(C=C) gerilim titreşim bantları gözlenmiştir.

Piroliz sıvı ürünlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde normal ve azot ortamlarında birbirine çok yakın olan aromatikliğin su buharı ortamında normal ortama göre %82, azot ortamına göre %97 civarında azaldığı saptanmıştır.

Aromatik halkaya  $\alpha$  konumundaki  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ve CH protonları her üç ortamdaki sıvı üründe de yaklaşık aynı değerdedir. Aromatik halkaya  $\beta$  konumundaki yani naftenik protonlar ise normal ve su buharı ortamında yaklaşık aynı değerdeyken (%9,20-8,07), azot ortamındaki sıvı üründe %17,5 değerindedir. normal ve azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerdeki aromatik halkaya bağlı  $\beta$  protonları, su buharı ortamında oldukça yüksek değerde gözlenmiştir. Aromatik halkaya  $\gamma$  konumundaki bağlı  $\text{CH}_3$  grupları ise her üç ortamdaki sıvı üründe hemen hemen aynı değerdedir.

Her üç ortamda (normal, azot, su buharı) elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin verimleri sırasıyla %51,29; %55,90 ve %68,37 olarak bulunmuştur. Pentanda çözünenlerin sütun kromatografisi sonucu, alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonları elde edilmiştir. n-Pentan alt fraksiyonlarının verimleri normal ortamda %32,55; azot ortamında %34,50 ve su buharı ortamında %41,04 olarak bulunmuş ve en fazla alifatik hidrokarbon içeren alt fraksiyonun su buharı pirolizinden elde edilen n-pentan alt fraksiyonun olduğu saptanmıştır. Toluen alt fraksiyonunda yani aromatik alt fraksiyonda her üç ortam için hemen-hemen aynı sonuçlar elde edilmiş olmasına rağmen su buharı ortamında daha düşük değer elde edilmiştir. Bu da su buharı ortamı sıvı ürününün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ile uyum halindedir. Metanol alt fraksiyonunda da her üç ortamda birbirine yakın değerler elde edilmiştir. Her üç ortamda elde edilen piroliz sıvı ürünleri H/C

oranları sırasıyla 1,54; 1,58 ve 1,63 iken, n-pentan ile fraksiyonlama sonucu bu değerler 1,81; 1,94 ve 1,92 ye yükselmiş dolayısıyla n-pentan ile fraksiyonlama karışık sıvı ürünlerdeki alifatik hidrokarbonları hem bir araya toplamakta yararlı olmuş hem de H/C oranlarında istenen artışı sağlamıştır.

Pirina sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonuna uygulanan gaz kromatografisi sonucu, hidrokarbon dağılımlarının, normal ortamda  $C_{10}$ - $C_{29}$ , sürükleyici gaz( $N_2$ ) ortamında  $C_{11}$ - $C_{29}$  ve su buharı ortamında  $C_{10}$ - $C_{27}$  arsında olduğu görülmüştür. n-alkan dağılımının en yüksek olduğu bölgeler ise normal ortamda  $C_{10}$ - $C_{14}$ , azot gazı ortamında  $C_{11}$ - $C_{24}$ , su buharı ortamında ise  $C_{11}$ - $C_{13}$  arasındadır. Sonuç olarak her üç ortamdaki n-pentan alt fraksiyonlarının tümünde alkenler gözlenmiş olup, n-alkanların alkenlere oranla yapıda daha fazla olduğu bulunmuştur. Ayrıca bazı izoprenoid(dallanmış) hidrokarbonlar da gözlenmiştir.

n-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında,  $2960$ - $2800\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen bantlar,  $CH_2$  ve  $CH_3$  gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşimlerinin,  $1600\text{cm}^{-1}$  civarında zayıf bant alken çift bağ gerilim titreşimlerini,  $1500$ - $1400\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen bantlar arasında ise,  $CH_2$  ve  $CH_3$  gruplarının bükülme titreşimleri ile ilgilidir.

Yapılan çalışmada, pirinanın Heinze reaktöründe,  $7^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında üç farklı ortamda ve dört farklı sıcaklıkta pirolizlenmesi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin incelenmesiyle, bunların yapay yakıt olarak kullanılabileceği konusunda somut kanıtlar elde edilmiştir. Böylece, yağ endüstrisi yan ürünü olan pirinanın günümüzde büyük önem taşıyan enerji sorununa alternatif oluşturması düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

Abu, Q.M., 1996, *Fluized bed combustion for energy production from olive cake*, Energy, 21, 3, 173-178.

Abu, Q.M. ve Okosha, G., 1996, *Diesel fuel and olive cake clurry: Automization and combustion performence*, Applied Energy, 54, 4, 315-326.

Acaroğlu, M. ve Ültanır, M.Ö., 1998, *Türkiye'de biyokütle (biomas) enerji potansiyeli ve değerlendirmesi için öneriler*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, 161-171.

Acaroğlu, M., 1998, *Türkiye'de biyokütle enerjisinin mevcut durumu, araştırılması ve gelişme çalışmalarını, politikaları ve alınması gereken önlemler*, Özel Rapor, Türkiye 1. Enerji Şurası, İstanbul.

Agblevor, F.A. ve Beşler, S., 1996, *Inorganik compounds in biomass feedstocks, I. Effect on the quality of fast pyrolysis oils*, Energy&Fuels, 10, 293-298.

Aksoy, A.Ş. ve Acaroğlu, M., 1994, *Biomastan enerji eldesinde yeni bir enerji bitkisi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 445-460.

Alaçakır, F.B., 1991, *Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biomass teknolojisi ve dünyadaki uygulama çalışmalarını*, E. İ. E. Bülteni, Ankara, sayı. 153-154, s.19.

Alkhamis, T.M. ve Kaplan, M.M., 1999, *Olive cake as energy source and catalyst for oil shale production of energy and its impact on the environment*, Energy Conversion and Management, 40, 17, 1863-1870.

Anonymus, *Dünya Zeytin Ansiklopedisi*, 1993, 274-278.

ASTM, 1983, *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.

### KAYNAKLAR (devam)

ASTM, 1983, *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.

ASTM, 1983, *Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E 873-82.

ASTM, 1983, *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.

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

Aybar, E.N., 1990, *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Genel Enerji Planlaması Çalışmalarının İlk Sonuçları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara, 220 s.

Balcı, M., 2000, *Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi*, M.E.T.U Press Yayınları (1. Baskı), Ankara, 452 s.

Bartle, K.D., Jones, D.W. ve Pakdel, H., 1978, *Separation and spectroscopy of paraffinic hydrocarbons from coal*, Analytical methods for coal and coal products, C.Karr (Edi.), Vol. 2, Academic Press, New York, 210-262.

Blackadder, W.H. ve Rensfelt, E., 1984, *Synthesis gas from wood and peat-The Mino process*, Thermochemical processing of biomass, 1<sup>st</sup> E.C. Conference, A.V. Bridgewater (Edi.), Butterworths and Co, UK, 137-149

Bridgewater, A.V., 1984, *The thermochemical processing system*, Thermochemical processing of biomass, A.V. Bridgewater (Eds.), Butterworths, UK, 35-52.

## KAYNAKLAR (devam)

Bridgewater, A.V. ve Beenackers, A.A.C.M., 1985, *Research priorities in thermal conversion technology, Energy from biomass*, 3<sup>th</sup> E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 247-259.

Bridgewater, A.V. ve Kuester, J.L., 1988, *Effects of feedstock components on municipal solid waste pyrolysis*, Research in Thermochemical Biomass Conversion, The Int. Con. On Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 111-126.

Bridgewater, A.V. ve Bridge, S.A., 1991, *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*, A.V. Bridgewater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92.

Bridgewater, A.V., 1991, *Review of the thermochemical biomass conversion*, Crown Company, UK, 76 p.

Bridgewater, A.V. ve Cottam, M.L., 1992, *Oppurtunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading*, Energy & Fuels, 6, 113-120.

Chung, C.H. ve Hixon, N.A., 1981, *C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> Oxygenated compounds by promoted pyrolysis of cellulose*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 109-114.

Crone, G., Brennan, R., 1997, *Onatario hydro knew how to build nuclear reactors but it didn't know how to run them*, Southam News, Toronto, Canada.

Çıtıroğlu, M., Madralı, Ş., Pütün, A.E. ve Ekinçi, E., 1990, *Çeşitli Türk bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Cilt 3, 387-402.

Çıtıroğlu, M., 1993, *Pyrolysis processes and characterisation studies on three solid fuels*, Doktora Tezi, I.T.U., 141 p.

## KAYNAKLAR (devam)

Dağ, O., 1985, *Zeytin üretim metotları*, T.C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Yayınları, 35s.

Deglise, X. ve Magne, P., 1987, *Pyrolysis and industrial charcoal, Biomass-regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London.

Ege, Ö., Koçkar, Ö.M., Gerçel, H.F., Yorgun, S. ve Pütün, E., 1994, *Sentetik sıvı yakıt üretimi için bir seçenek: Euphorbia rigida'nın pirolizi*, I. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara, 2.Cilt, 242-250.

Ege, Ö., 1996, *Sentetik sıvı yakıt üretimi için Euphorbia rigida pirolizi ve ürünlerin, incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s (yayımlanmamış).

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

Enerji raporu, 1998, Dünya enerji konseyi Türk milli komitesi, 128 s.

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

Font, R., Maralla, A., Verdu, E. ve Devesa, j., 1990, *Catalytic pyrolysis of almond shells: Influence of temperature  $CoCl_2$  to almond shell ratio*, The Can. J. Chem. Eng., 68, 312-318.

Gençoğlu, M T, Cebeci, M., 1998, *Türkiye'nin enerji kaynakları arasında güneş enerjisinin yeri ve önemi*, Fırat Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Elektrik-Elektronik Müh. Bölümü, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Elazığ, 63-72.

### KAYNAKLAR (devam)

Gerçel, F., Çıtıroğlu, M., Snape, C.E., Pütün, E. ve Ekinci, E., 1993, *Beneficial effects of hydrogen pressure in the pyrolysis of biomass: A study of Euphorbia rigida*, Fuel Processing Tech., 36, 299-305.

Goupillon, J.F., 1984, *Charcoal gasifiers and small- and medium- power lean gas engines. Applications in industrialized and developing countries, Thermochemical processing of biomass*, 1<sup>st</sup> E.C. Conference, A.V. Bridgewater (Edi.), Butterworths and Co, UK, 277-295.

Grohmann, K., Wyman, C.E., ve Himmel, M.E., 1992, *Potential for fuels from biomass and wastes, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass*, R.M., Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 354-392.

Gupta, P.L., Dogra, P.V., Kuchhal, R.K. ve Kumar, P., 1986, *Estimation of average structural paramaters of petroleum crudes and coal-derived liquids by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H-NMR*, Fuel, 65, 515-519.

Güneş, M., 1999, *Fotvoltaik sistemin sağladığı elektrik enerjisi ile çalışan bir uygulama sisteminin tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.

Güven, H., 1998, *Jeotermel enerji*, Elektrik Mühendisliği, sayı: 403.

Hall, D.O., Barnard, G.W. ve Mass, P.A., 1982 *Biomass for energy in devoleping countries*, Pergamon Press, Oxford.

Hall, D.O., ve Groot, P.J.D., 1987, *İntroduction: The biomass framework, Biomass regenerable energy*, D.O. hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 3-24.

Hall, D.O.,1998, *The role of bioenergy in developing countries*, Europe, 10. European Conference and Technology Exhibition, "Biomass for energy and industry", Würzburg, Germany.

### KAYNAKLAR (devam)

Horne, P.A. ve Williams, P.T., 1994, *The Role of Metal Salts in the Pyrolysis of Biomass*, Renewable Energy, 4, 1-13.

Işıklı, T., 1983, *Türkiye'de pirina sanayii ve pirina yağının yemeklik olarak değerlendirilme olanakları üzerine bir araştırma*, Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Yayınları, Bornova-İzmir, 1-40.

İkizler, A.A., 1988, *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Spektroskopi 88 Yaz Okulu, S. Özden (edi.), K.T.Ü., Trabzon, 3. Bölüm.

İlten, N, Alkan, M., Demirbaş, Ö., 2000, *Pirinanın yakıt olarak değerlendirilmesi, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü V. Ulusal Sempozyumu*, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, s. 159-167.

Kharaisha, Y.H., Hamdan, M.A., Qalajwch, H.S., 1999, *Direct combustion of olive cake using fluized bed combustor*, Energy sources, 21, 4, 319-327.

Kirk ve Othmer, 1980, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons Inc., New York, 11, 995 p.

Klass, D.L., 1983, *Energy and synthetic fuels from biomass and wastes*, Handbook of energy technology and economy, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 17, 712-785.

Klass, D.L., 1990, *The U.S. biofuels industry*, Chemtech, 20, 720-731.

Kletzmayer, H., 1998, *Land und forstwirtschaft haft europas als partner der europeais chen landwirtschaft*,.President Mag Verband der Europeaischen landwirstchaft" Europe, 10 th. European Conference and Technogy Exhibition, "Biomass for energy and industry ", Würzburg, Germany.

### KAYNAKLAR (devam)

- Kuleli, Ö., 1990, *Enerji teknolojileri, araştırma/geliştirme çalışmaları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118 s.
- Lucchesi A., Giuseppe, M., Casimo, R. ve Giusto, S., A, 1988, *Pilot-plant for the study of the production of hydrogen rich synthesis gas by gasification of Biomass*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 642-654.
- Luchessi, A. ve Maschio, G., 1989, *Thermochemical conversion of biomass, pyrolysis as a basic technology for large agro-energy project*, E. Mattuchi, G. Grassi and W. Palz (Eds.), Commission of the E.C., Luxembourg and Brussels, 216-220.
- Magne, P., Donnat, A. ve Deglise, X., 1985, Kinetics of wood tar pyrolysis, energy from biomass, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 822-826.
- Maniatis, K. ve Buekens, A., 1988, *Fast Pyrolysis of Biomass*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 179-191.
- Matthew, R.J., 1989, *Biomass for energy*, Biomass Handbook, O. Kinati, C.W Hall, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki and S. Sudo (Eds.), Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 97-107.
- Mathews J.F. ve Teyplo M.G., 1985, *Upgrading of aspen poplar wood oil over HZSM-5 zeolite catalyst*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63, 686-690.
- Mendilcioğlu, M., 1997, *Enerjinin tasarruflu kullanılması, rüzgar ve güneş enerjileri ve Türkiye'deki uygulamalar*, Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği 7. Ulusal Kongresi, Ankara.

### KAYNAKLAR (devam)

Mudge, L.K., Gerber, M.A. ve Wilcox, W.A., 1988, *Improved gasification by catalytic destruction of tars in biomass-derived gases*, Thermochemical Conversion Program Annual Meeting:Proceedings, Golden, CO, USA, 87-101.

Nemethy, E.K., Otvos, J.W. ve Calvin, M., 1981, *Hydrocarbons from Euphorbia lathyris*, Pure and App. Chem., **53**, 1101-1108.

Oktar, A., Çolakoğlu, A., Işıklı, T., Acar, H.,1983, *Zeytinyağı ve teknolojisi*, Tarım Orman ve Ziraat İşleri Genel Müdürlüğü, Zeytincilik Enstitüsü Yayınları, Bornova-İzmir, **27**, 17-30; 39-42.

Olgun, A., 1996, *Türkiye'de zeytinyağı üretimi ve pazarlaması (iç tüketim ve ihracat)*, Seminer, İzmir, s. 7-10.

Othmer, K., 1980, *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **11**, 995 p.

Özcan, A., 1997, *Üç farklı biyokütleinin pirolizi ve sıvı ürünlerinin karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, 182 s

Özden, T., 1988, *Infrared spektroskopisi*, Spektroskopi 88 Yaz Okulu, S. Özden (Edi.), K.T.Ü., Trabzon, 8. Bölüm.

Özkara, M.M. ve Öyılmaz, H., 1989, *İzmir-Kemalpaşa koşullarında zeytinin su tüketimi*, T.C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Menemen Araştırma Enstitüsü Yayınları.

Prasad, Y.S., Bakhshi, N.N., Mathews, J.F. ve Eager, R.L., 1986, *Catalytic conversion of Canola oil to fuels and chemical feedstocks*, (Part 1), Effect of rocess conditions on the performance of HZSM-5 catalyst, Can. J. Chem. Eng., **64**, 278-284.

### KAYNAKLAR (devam)

Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., 1982, *Synthetic fuels*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 490 p.

Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M., Yorgun, S., Gerçel, H.F., Andresen, J., Snape, C.E. ve Pütün, E., 1996, *Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse: Product yields and compositions*, Fuel Processing Technology, **46**, 49-62.

Pütün, E., Koçkar, Ö.M., Gerçel, H.F., Brown, S., Andresen, J., McRae, C. ve Snape, C.E., 1994 a, *Assesment of the effects of hydrogen pressure on pyrolysis: A study of Euphorbia rigida, sunflower oil, industrial-oil, industrial-waste and pure cellulose*, World Renewable Energy Congress, **5**, 816-818.

Pütün, E., Koçkar, Ö.M., Gerçel, H.F., Ekinci, E., Andresen, J., Maroto-Valer, M.M. ve Snape, C.E., 1994 b, *Effects of mass transfer and hydrogen pressure on the fixed-bed pyrolysis of sunflower bagasse*, ACS Fuel Chemistry, Preprints August, Washington meeting.

Ranney, J.W. ve Cuhman, J.H., 1991, *Energy from biomass*, The energy sourcebook, R. Howes and A. Fainberg (Eds.), American Institute of Physics, New York, 299-311.

Renaud, M., Grandmaison, J.L., Roy, C.H. ve Kaliaguine, S., 1987, *Conversion of vacuum pyrolytic oils from populus deltoides over HZSM-5, Production, analysis and upgrading of oil from biomass*, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc. Div. Of Fuel Chem., Washington, D.C., **32**, 276-286.

Scott, D.S., Piskorz, J. ve Radlein, 1992, D.A.G., *Pyrolysis of agricultural and forest wastes, Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 422-436.

### KAYNAKLAR (devam)

Sezer, Ö. ve Kırmanlı, A.N., 1999, *Zeytinyağı pazar araştırması*, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, İstanbul, 139 s.

Soltes, J., 1987, *Of biomass pyrolysis and liquids there from pyrolysis oils from biomass*, J.Soltes and T.A., Milne (Eds.), ACS Symposium Series 376, Washington D.C., 1-7.

Taşdemiroğlu, E., 1986, *Biomass energy potential in Turkey*, Proc. Of the 1986 Int. Cong. on Renew. Ener. Sour.,Spain, 148-165.

Türkay, S., 1985, *Türkiye kökenli pirina yağından sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi üzerine bir inceleme*, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 93 s.

Türkiye 7. Enerji Kongresi, 1997 a, *Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3)*, O.D.T.Ü Kültür ve kongre merkezi, Ankara, s. 133.

Türkiye 7.Enerji Kongresi, 1997 b, *Enerji ve çevre (5)*, O.D.T.Ü Kültür ve kongre merkezi, Ankara, 124 s.

TS., 1981, *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, TS 324, 1. Baskı.

Türksoy, F., 1994, *Rüzgar enerjisi: dünyadaki yeri ve Türkiye için önemi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 433-444.

Ültanır, M.Ö., 1994, *Hidrojen enerjisi ve Türkiye'de hidrojene geçiş sorunları*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 549-563.

Vasalos, J.A., Samolada, M.C. ve Achladas, G.E., 1988, *Biomass Pyrolysis for Maximizing Phenolic Liquids*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 251-263.

**KAYNAKLAR (devam)**

World, R.L. ve Burnham, A.K., 1984, *Identification by <sup>13</sup>C-NMR of carbon types in shale oil and their relation of pyrolysis conditions*, Fuel, **63**, 909-914.

White, L.P. ve Plaskett, L.G., 1981, *Biomass as fuel*, Academic Press, London, 211 p.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997, *Enstrümantal analiz yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 506 s.

Yorgun, S., 1993, *Ayçiçeği yan endüstrisi yan ürününden piroliz yöntemi ile sentetik sıvı yakıt üretiminin incelenmesi*, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 148 s

Yorgun, S., Koçkar, Ö.M., Gerçel, H.F., Pütün, E. ve Tülbentçi, H.S., 1994, *Statik retordda ayçiçek pres küspesinin pirolizi*, Türkiye 6. Enerji Kogresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 475-485.