

**KOLZA YAĞLI TOHUMUNUN  
YAVAŞ, HIZLI VE HİDROJEN PİROLİZİ**

**ÖZLEM ONAY**

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

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir.  
Proje no: 99 02 05**

**KOLZA YAĞLI TOHUMUNUN  
YAVAŞ, HIZLI VE HİDROJEN PİROLİZİ**

**Özlem Onay  
Doktora Tezi**

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

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir.  
Proje no: 99 02 05**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem Onay'ın "Kolza Yağı Tohumunun Yavaş, Hızlı ve Hidrojen Pirolizi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezi, ..5..10..2001..tarikhinde, aşğıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

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

Üye : Prof.Dr. Ersan PÜTÜN

Üye :Prof.Dr.Canar CABBAR

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
10.10.2001..... tarih ve ....31/3..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## ÖZET

Doktora Tezi

### KOLZA YAĞLI TOHUMUNUN YAVAŞ, HIZLI ve HİDROJEN PİROLİZİ

ÖZLEM ONAY

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR  
2001,192 sayfa

Bu çalışmada, kolza (*Brassica napus*) yağlı tohumlarının farklı koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler dört farklı reaktörde, yavaş, hızlı, ani ve hidrojen piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve hidrojen basıncı gibi piroliz değişkenlerinin, piroliz ürün verimleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimlerine ani piroliz koşullarında %75 ile 550-600°C piroliz sıcaklığında, sürükleyici gaz atmosferinde ve hidrojen-piroliz çalışmalarında %84 ile 550 °C piroliz sıcaklığında, 150 bar hidrojen basıncında ulaşılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, elde edilen sıvı ürünün yenilenebilir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilmesi görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Kolza Tohumu, Piroliz, Biyokütle, Sentetik Yakıt

**ABSTRACT****PhD Thesis****SLOW, FAST AND HYDROGEN PYROLYSIS OF RAPE SEED****ÖZLEM ONAY**

**Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Prof.Dr. Ö.Mete KOÇKAR  
2001,192 pages**

**In this thesis, slow pyrolysis, fast pyrolysis, flash pyrolysis and hydrogen pyrolysis experiments have been conducted on a sample of rape (*Brassica napus*) seed. The experiments were performed in four different retort to investigate, particularly, the influence of pyrolysis temperature, heating rate, particle size, sweep gas velocity and hydrogen pressure on the pyrolysis product yields. In addition, the pyrolysis oil obtained at the different conditions were characterised by using spectroscopic and chromatographic techniques. The maximum oil yields of 75% and 84% were obtained at the flash pyrolysis with pyrolysis temperature of 550-600°C, sweeping gas flow rate of 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> and at hydrogen pyrolysis with pyrolysis temperature of 550°C, hydrogen pressure of 150 bar, respectively. The chemical characterisation has shown that the oil obtained from rape seed can be used as a renewable fuel and chemical feedstock.**

**Keywords: Rape Seed, Pyrolysis, Biomass, Synthetic Fuels**

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamını sağlayan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, sürekli anlayış ve yardımını esirgemeyen, desteğini her an yanında hissettiğim hocam Prof.Dr. Ö.Mete KOÇKAR'a

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm Prof.Dr.Ersan PÜTÜN ve Y.Doç.Dr. H.Sedat BEİS'e,

Yurtdışındaki çalışmalarım sırasında her türlü olanağı sağlayan Prof.Dr. Colin E. Snape'e ve Prof.Dr. Alec Gains'e,

Çalışmalarımın analiz kısmında bana yardımcı olan Prof.Dr. Hürriyet ERŞAHAN, Y.Doç.Dr. Temel ÖZEK'e, Arş.Grv. Levent HOŞGÜN'e,

Çalışmalarımın bir bölümünü İngiltere'de University of Strathclyde, Pure and Applied Chemistry Department, Fuel and Energy Research Group laboratuvarlarında gerçekleştirmemde destek sağlayan TÜBİTAK'a,

Beni bu günlere hazırlayan ve her zaman yanımda olan Aileme,

Çalışmalarım sırasında her türlü fedakarlığı gösteren ve beni destekleyen eşim Temindar ONAY'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ .....	4
2.1. Enerji Kaynakları.....	4
2.2. Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü.....	6
2.2.1. Dünya enerji kaynaklarının genel görünümü.....	6
2.2.2. Ülkemizdeki enerji kaynaklarının genel görünümü.....	9
2.3. Fosil Yakıt Tüketiminin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	13
2.4. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	14
2.4.1. Güneş enerjisi.....	15
2.4.2. Rüzgar enerjisi.....	17
2.4.3. Jeotermal enerji.....	19
2.4.4. Hidrolik enerji.....	22
2.4.5. Deniz enerjileri.....	23
2.4.6. Hidrojen enerjisi.....	24
2.4.7. Nükleer enerji.....	26
2.4.8. Biyokütle enerjisi.....	28
3.BİYOKÜTLE.....	29
3.1. Biyokütle Tanımı.....	29
3.2. Biyokütle Kaynakları.....	31

3.2.1. Tarımsal kalıntılar.....	32
3.2.2. Orman ürünleri.....	34
3.2.3. Enerji bitkileri.....	35
3.2.4. Su bitkileri.....	37
3.2.5. Hayvansal atıklar.....	38
3.2.6. Şehirselle ve endüstriyel atıklar.....	40
3.3. Biyokütle Potansiyeli.....	42
3.4. Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle.....	48
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....	52
4.1. Fiziksel Süreçler.....	52
4.1.1. Kurutma.....	52
4.1.2. Parçacık boyutunun küçültülmesi.....	52
4.1.3. Briketleme.....	53
4.1.4. Özütleme-ayırma.....	53
4.2. Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler.....	53
4.3. Isıl Süreçler .....	54
4.3.1. Yanma.....	55
4.3.2. Gazlaştırma.....	56
4.3.3. Sıvılaştırma.....	57
4.3.4. Piroliz.....	58
4.3.4.1. Piroliz ürünleri.....	60
4.3.4.2. Piroliz etkileyen faktörler.....	65
4.3.4.3. Piroliz reaktörleri ve ısı iletimi.....	70
4.3.4.4. Sıvı ürünün (bio oil) kullanım alanları ve yakıt kaynakları ile karşılaştırılması.....	73
4.3.4.5. Biyokütle pirolizi üzerine önceki çalışmalar.....	76
5. KOLZA BİTKİSİ.....	89
5.1. Kolza Bitkisinin Tarihçesi.....	90
5.2. Kolza Bitkisi Botanik Özellikleri.....	91
5.3. Dünya’da ve Türkiye’de Kolza Bitkisi Üretimi.....	94

5.4. Kolza Tohumunun Bileşimi.....	96
5.5. Kolza Yağı ve Bileşimi.....	97
5.6. Kolza Bitkisinin Değerlendirme Alanları.....	99
5.6.1. Kolza bitkisinin enerji alanında değerlendirilmesi.....	99
5.6.2.Kolza bitkisinin endüstriyel alanda değerlendirilmesi.....	103
5.6.3.Kolza üzerine yapılan bazı çalışmalar.....	104
6. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	107
6.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri.....	108
6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	108
6.1.2. Nem tayini .....	108
6.1.3. Uçucu madde tayini.....	109
6.1.4. Toplam kül tayini.....	109
6.1.5. Ham selüloz miktarı tayini.....	110
6.1.6. Ham protein miktar tayini.....	110
6.1.7. Yağ miktar tayini.....	111
6.1.8. Yağ asitleri tayini.....	111
6.1.9. Elementel analiz.....	111
6.2. Hammaddenin Pirolizi. ....	112
6.2.1. Sabit yatak reaktörde (Heinze retort) yavaş piroliz çalışmaları.....	112
6.2.2. Sabit yatak borusal reaktörde hızlı piroliz çalışmaları.....	115
6.2.3. Borusal reaktörde sürekli beslemeli anı piroliz çalışmaları.....	118
6.2.4.Sabit yatak borusal reaktörde hidrojen-piroliz çalışmaları.....	120
6.3. Sıvı Ürünün İncelenmesi.....	122
6.3.1. Sıvı ürünün elementel analizi (EA).....	122
6.3.2. Sıvı ürünün infrared spektrumu (IR).....	123
6.3.3. Sıvı ürünün proton nükleer magnetik rezonans spektrumu ( <sup>1</sup> HNMR).....	123
6.3.4. Sıvı ürünün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.....	123

6.3.4.1.Sıvı ürün fraksiyonlarının elementel analizi.....	123
6.3.4.2.Sıvı ürün n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatografisi.....	124
6.3.4.3.Sıvı ürün fraksiyonlarının IR spektrumu.....	124
6.3.5. Sıvı ürün benzetimli distilasyonu.....	124
6.3.6. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonunun benzetimli distilasyonu.....	124
<b>7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....</b>	<b>125</b>
7.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri.....	125
7.2. Piroliz Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar.....	126
7.2.1. Sabit yatak reaktörde (Heinze retort) yavaş piroliz koşullarında yapılan çalışmalar.....	127
7.2.1.1. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	127
7.2.1.2. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi....	130
7.2.1.3. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	132
7.2.2. Sabit yatak borsal reaktörde yapılan hızlı piroliz çalışmaları..	134
7.2.2.1. Piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi.....	134
7.2.2.2. Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	141
7.2.2.3. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	143
7.2.3. Borsal reaktörde sürekli beslemeli ani piroliz çalışmaları.....	144
7.2.3.1. Piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi.....	144
7.2.3.2. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	152
7.2.4. Hidrojen-piroliz çalışmaları.....	153
7.2.4.1. Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi.....	154

7.2.4.2. Hidrojen basıncının piroliz ürün verimlerine etkisi...	155
7.3. Sıvı Ürünün İncelenmesi.....	156
7.3.1. Sıvı ürünlerin lementel analiz sonuçları.....	156
7.3.2. Sıvı ürünlerin IR spektrumu.....	158
7.3.3. Sıvı ürünlerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	161
7.3.4. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.....	164
7.3.4.1. Sıvı ürün fraksiyonlarının elementel analizi.....	165
7.3.4.2. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramları.....	165
7.3.4.3. Sıvı ürün fraksiyonlarının IR spektrumu.....	168
7.3.5. Sıvı ürün benzetimli distilasyonu.....	170
7.3.6. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonlarının benzetimli distilasyonu.....	171
8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	173
9. KAYNAKLAR.....	179

## ŞEKİLLER DİZİNİ

5.1. Kolza bitkisi ( <i>Brassica napus</i> L.)	92
5.2. Kolza tohumu	93
6.1. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği	113
6.2. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği	113
6.3. Piroliz reaktörü	114
6.4. Dean&Stark düzeneği	115
6.5. Sabit yatak borusal reaktör deney düzeneği	116
6.6. Sabit yatak borusal reaktör deney düzeneği	117
6.7. Borusal reaktör sürekli beslemeli deney düzeneği	119
6.8. Borusal reaktör sürekli beslemeli deney düzeneği	119
6.9. Hidrojen piroliz deney düzeneği	121
6.10. Hidrojen piroliz deney düzeneği	122
7.1. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri	129
7.2. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri	130
7.3. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri	131
7.4. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri	133
7.5. 400°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri	137
7.6. 500°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri	137
7.7. 550°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri	138
7.8. 600°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri	138
7.9. 700°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri	139

7.10. 0.6<math>dp</math><math>0.85</math> mm parçacık boyutunda farklı piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz ürün verimleri	140
7.11. 550°C piroliz sıcaklığında ve +0.6-1.25 mm parçacık boyutunda farklı ısıtma hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri	142
7.12. 550°C piroliz sıcaklığında ve parçacık boyutunda farklı ısıtma hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri	144
7.13. 400°C piroliz sıcaklığında farklı farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri	147
7.14. 500°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri	148
7.15. 550°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri	148
7.16. 600°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri	149
7.17. 700°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri	149
7.18. $dp<0.224$ mm parçacık boyutunda farklı piroliz sıcaklığında elde edilen ani piroliz ürün verimleri	152
7.19. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen ani piroliz ürün verimleri	153
7.20. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen hidrojen-piroliz ürün verimleri	154
7.21. Farklı hidrojen basıncında elde edilen hidrojen-piroliz ürün verimleri	155
7.22. Yavaş piroliz statik ortam sıvı ürün IR spektrumu	159
7.23. Yavaş piroliz sürükleyici gaz ortam sıvı ürün IR spektrumu	159
7.24. Hızlı piroliz sıvı ürün IR spektrumu	160
7.25. Ani piroliz sıvı ürün IR spektrumu	160
7.26. Hidrojen pirolizi sıvı ürün IR spektrumu	161
7.27. Yavaş piroliz statik ortam sıvı ürün $^1H$ NMR spektrumu	162
7.28. Yavaş piroliz sürükleyici gaz ortam sıvı ürün $^1H$ NMR spektrumu	162
7.29. Hızlı piroliz sıvı ürün $^1H$ NMR spektrumu	163
7.30. Ani piroliz sıvı ürün $^1H$ NMR spektrumu	163

7.31. Hidrojen piroliz sıvı ürün $^1\text{H}$ NMR spektrumu	164
7.32. Yavaş piroliz statik ortam sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı	166
7.33. Yavaş piroliz sürükleyici gaz ortam sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı	166
7.34. Hızlı piroliz sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı	167
7.35. Ani piroliz sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı	167
7.36. Hidrojen piroliz sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı	168
7.37. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan fraksiyonunun IR spektrumu	168
7.38. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinden elde edilen toluen fraksiyonunun IR spektrumu	169
7.39. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinden elde edilen metanol fraksiyonunun IR spektrumu	169
7.40. Sıvı ürün benzetimli distilasyonu	170
7.41. Sıvı ürün benzetimli distilasyonu	171
7.42. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonunun benzetimli distilasyonu	172

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Dünya fosil yakıt rezervleri ve kullanma süreleri (1998 yılı)	7
2.2. Dünya fosil yakıt üretimleri (1998 Yılı)	9
2.3. Dünya fosil yakıt tüketimleri (1998 yılı)	9
2.4. Türkiye'nin enerji kaynak rezervi (1998 yılı)	10
2.5. Türkiye enerji kaynakları üretimi	11
2.6. Türkiye enerji kaynaklarının tüketimi	11
3.1. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri	32
3.2. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması	39
3.3. Dünyadaki biyokütle enerjisi kullanımı	43
3.4. Türkiye'de 1981-1982 yılında oluşan toplam tarımsal biyokütle miktarı	45
3.5. Türkiye ormanlarının istatistiksel değerleri	46
3.6. Enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri	47
3.7. Tezek ve bitki atıkları üretimi	47
4.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünler ve kullanım alanları	55
4.2. Piroliz teknoloji değişkenleri	59
4.3. Piroliz teknolojilerine ait bazı örnekler	60
4.4. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması-genel veriler	62
4.5. Pirolizde yüksek sıvı ürün elde edilmesinde ideal proseslerin özellikleri	63
4.6. İkincil ürünler ve kaynakları	64
4.7. Piroliz proseslerinin özellikleri	65
4.8. Reaktör tipleri ve ısı transferi	73
4.9. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları	75
5.1. DİE tarımsal yapı ve üretim değerlendirilmesi ve FAO istatistiklerine göre Türkiye kolza bilgileri	96
5.2. Kolza tohumunun kimyasal yapısı	97
5.3. Kolza bitkisinin yağ asidi içeriği	99
5.4. Kolza bitkisi ve enerji içeriği	100
5.5. Yakıt özelliklerinin karşılaştırılması	101

7.1. Kolza tohumunun analiz sonuçları	125
7.2. Kolza tohumunun elementel analizi (kkt)	126
7.3. Kolza yağının yağ asitleri	126
7.4. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan deney sonuçları	127
7.5. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan deney sonuçları	128
7.6. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı parçacık boyutunda yapılan deney sonuçları	131
7.7. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı azot akış hızlarında yapılan deney sonuçları	132
7.8. Farklı parçacık boyutunda 400°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	134
7.9. Farklı parçacık boyutunda 500°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	135
7.10. Farklı parçacık boyutunda 550°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	135
7.11. Farklı parçacık boyutunda 600°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	136
7.12. Farklı parçacık boyutunda 700°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	136
7.13. Farklı ısıtma hızlarında 550°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	142
7.14. Farklı azot akış hızlarında 550°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	143
7.15. Farklı parçacık boyutunda 400°C'de yapılan ani piroliz deney sonuçları	145
7.16. Farklı parçacık boyutunda 500°C'de yapılan ani piroliz deney sonuçları	145
7.17. Farklı parçacık boyutunda 550°C'de yapılan ani piroliz deney sonuçları	146

7.18. Farklı parçacık boyutunda 600°C’de yapılan ani piroliz deney sonuçları	146
7.19. Farklı parçacık boyutunda 700°C’de yapılan ani piroliz deney sonuçları	147
7.20. Farklı azot akış hızlarında 600°C’de ani piroliz deney sonuçları	152
7.21. Farklı ısıtma hızında 550°C’de yapılan hidrojen-piroliz deney sonuçları	154
7.22. Farklı hidrojen basıncında 550°C’de yapılan hidrojen-piroliz deney sonuçları	155
7.23. Yavaş piroliz koşullarında elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (kkt)	157
7.24. Hızlı piroliz koşullarında elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (kkt)	157
7.25. Ani piroliz koşullarında elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (kkt)	157
7.26. Hidrojen-piroliz koşullarında elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (kkt)	157
7.27. Sıvı ürünlerin <sup>1</sup> H NMR spektrumlarında görülen farklı hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ve yüzde dağılımları	164
7.28. Sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçları	165
7.29. Sıvı ürün fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	165

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**

- tep** : Ton petrol eşdeğeri  
**Mtep** : Milyon ton petrol eşdeğeri  
**Gtep** : Giga ton petrol eşdeğeri  
**Mton** : Milyon ton  
**MW** : Mega watt  
**GWh** : Giga watt-saat  
**kW** : Kilo watt  
**kWh** : Kilo watt-saat  
**kcal** : Kilo kalori  
**TWh** : Tera watt-saat  
**MJ** : Mega joule  
**GJ** : Giga joule  
**OECD**: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı

## 1.GİRİŞ

Organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlere ayrılması işlemi olarak tanımlanan piroliz yöntemi, termokimyasal dönüşüm süreçleri içerisinde; gazlaştırma, sıvılaştırma ve doğrudan yanma ile birlikte yer almakta ve kolaylıkla uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir.

Piroliz sonucunda oluşan sıvı, katı ve gaz ürünlerin dağılımları pirolizi oluşturan koşullar tarafından denetlenmektedir. Pirolizde, yürüyen parçalanma reaksiyonları sonucunda oluşan ürünler olan hidrokarbon buharlarının piroliz koşullarına bağlı olarak, ısı ve kütle aktarımının sınırlamasıyla, katı yüzeyde yeniden polimerleşme ile katıya dönüşmesi ya da buhar ortamda aşırı parçalanma ile yoğunlaşmayan gaz ürünlere dönüşmesi gibi ikincil reaksiyonlar da yürümektedir. Bu nedenle pirolizi etkileyen temel faktörler olan piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı gibi parametrelerin ve bunların birbirleri olan ilişkilerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır.

Özellikle, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün, petrol eşdeğeri olması, kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir özellikleri ile gerek enerji ve gerekse kimyasal hammadde kaynağı olarak giderek önem kazanmaktadır.

Bu açıdan, pirolizde ısı ve kütle aktarım sınırlamalarının mümkün olduğunca ortadan kaldırılmasıyla, ikincil reaksiyonların oluşumunu en aza indirilerek, oluşan sıvı ürün verimini artırmak araştırmacıların üzerinde yoğunlaştığı bir noktadır.

Birincil enerji kaynaklarından petrol, hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi olarak, sınırlı rezervlerine karşın tüm dünyada büyük bir hızla tüketilmektedir. Petrol 2000'den fazla kullanım alanıyla, günlük yaşamımızda da vazgeçilemeyen bir yer tutmaktadır. Petrol açısından Türkiye'nin elindeki ulusal kaynaklar ne yazık ki çok büyük değildir. Ülkemiz bu nedenle yılda yaklaşık 20 milyon tonun üzerinde ithalat yapmak zorunda kalmakta ve ithal edilen maddeler içerisinde en fazla döviz ödenen kısmı petrol oluşturmaktadır. Ancak, petrol ve türevlerinin yakıt olarak kullanılması diğer fosil yakıtlarda olduğu gibi atmosfere karbondioksit yükü yaratmakta ve sera etkisi sonucun tüm dünyada çevresel zararlar vermektedir.

Biyokütle pirolizi, piroliz sonucunda elde edilen hidrokarbon sıvı ürünün büyük ölçüde petrol eşdeğeri olması yanında, gerek atmosfere ek karbondioksit yükü yaratmaması nedeniyle çevresel zararlı etkiler yaratmaması, gerekse yenilenebilir, tükenmez olması nedeniyle araştırmaların üzerinde giderek yoğunlaştığı bir alandır. Özellikle biyokütle kavramı içerisinde yer alan organik maddelerin yapılarının farklı olması ve ısıl bozunmada farklı karakterler göstermeleri nedeniyle, biyokütle pirolizi üzerine laboratuvar düzeyindeki çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Ülkenin biyokütle potansiyelinin 9.5 Mtep olması, bu konudaki çalışmaların önemini daha da arttırmaktadır.

Yapılan çalışmada, kolza (*Brassica napus*) yağlı tohumları pirolizinde elde edilen sıvı ürün veriminin artırılması amacıyla, en uygun koşullar araştırılmış ve pirolizde etkin parametreler incelenmiştir.

Piroliz deneyleri dört farklı reaktörde, yavaş, hızlı, ani ve hidrojen-piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı gibi piroliz ürünlerinin dağılımını ve yapısını etkileyen parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Yavaş piroliz koşullarında yürütülen çalışmalarda öncelikle +0.425-0.85 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte, 400, 500, 550, 600, 700°C olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında ve 5°C/dk, 30°C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında deneyler yürütülmüş ve piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Daha sonra, piroliz deneyleri 550°C piroliz sıcaklığı ve 30°C/dk ısıtma hızında,  $dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$  ve  $dp > 1.8$  mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutunda çalışılarak, parçacık boyutunun sıvı ürün verimine olan etkisi araştırılmıştır. Yavaş piroliz koşullarında sürükleyici inert gaz akış hızının etkisini belirlemek amacıyla deneyler, 550°C piroliz sıcaklığı, 30°C/dk ısıtma hızında ve +0.6-1.8 mm parçacık boyutu aralığında, 50, 100, 200, 400 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Hızlı piroliz çalışmaları ise ilk olarak 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında, 400, 500, 550, 600 ve 700°C olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığı ve  $dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$  ve  $dp > 1.8$  mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutunda çalışılarak, piroliz

sıcaklığı ve parçacık boyutunun sıvı ürün verimine olan etkisi araştırılmıştır. Daha sonra ısıtma hızının sıvı ürün verimine olan etkisini incelemek amacıyla piroliz deneyleri, +0.6-1.25 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte, 550°C piroliz sıcaklığı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında, 100, 300 ve 800°C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Hızlı piroliz koşullarında sürükleyici gaz akış hızının etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde ise piroliz sıcaklığı 550°C, parçacık boyutu aralığı +0.6-1.25 mm ve ısıtma hızı 300°C/dk olarak alınmış ve deneyler 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk olmak üzere dört farklı azot akış hızında yürütülmüştür.

Ani piroliz çalışmalarında ilk grup deneyler öncelikle piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun etkisini incelemek amacıyla 400, 500, 550, 600 ve 700°C olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında ve  $dp < 0.224$ ,  $0.224 < dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$  ve  $dp > 1.8$  mm olmak üzere yedi farklı parçacık boyutunda, 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra deneyler 600°C piroliz sıcaklığında ve +0.425-0.6 mm parçacık boyutu aralığında 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızlarında yürütülmüş ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırılmıştır.

Hidrojen-piroliz çalışmalarında öncelikle ısıtma hızının etkisini incelemek amacıyla deneyler, daha önceki piroliz çalışmalarından belirlenen 550°C piroliz sıcaklığında,  $dp < 0.224$  mm parçacık boyutundaki örnekte, 150 bar hidrojen basıncında ve 10 lt/dk hidrojen gaz akış hızında 8, 100, 300°C/dk olmak üzere üç farklı ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra deneyler 550°C piroliz sıcaklığında,  $dp < 0.224$  mm parçacık boyutunda, 300°C/dk ısıtma hızında ve 10 lt/dk hidrojen gaz akış hızında 50, 100 ve 150 bar hidrojen basıncında gerçekleştirilerek hidrojen basıncının sıvı ürün verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir.

Deneylerde elde edilen sıvı ürünler çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş petrol eşdeğeri ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## 2. ENERJİ

Ülkelerin kalkınmışlık düzeyinin saptanmasında en belirleyici unsurlardan biri olan enerji üretimi ve tüketimi o ülkenin ekonomik ve sosyal kalkınma potansiyelini yansıtmaktadır. Teknolojik yenilikler ve iletişim alanında kaydedilen ilerleme ile birlikte dünyanın büyük bir pazara dönüşme süreci içine girmiş olması, ekonomik kalkınmaya yeni boyutlar getirmektedir. Bu açıdan, sadece ulusal düzeyde değil, uluslar arası alanda da hızla yeni enerji kaynaklarının bulunması yönünde çalışmalar arttırılmaktadır [1].

### 2.1. Enerji Kaynakları

Sanayileşme, sosyal ve ekonomik gelişmenin en önemli temel girdisi olan enerjiyi kaynaklarını oluşum amaçlarına uygun olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür :

a) Kendini yenilemeyen enerji kaynakları: Bunlar uranyum ve toryum gibi çekirdeksel kaynaklar olup, dünyanın oluşumuyla birlikte oluşmuşlardır. Bu kaynakların yeryüzündeki miktarları bellidir ve kullanılmalarıyla belirli bir süre sonunda tükenenlerdir. Bu çeşit enerji kaynaklarına diğer bir örnek ise jeotermal enerjidir. Her ne kadar bu kaynağın, içindeki ışın saçar maddelerle kendi ısını koruduğuna ilişkin görüşler varsa da temelde bu kaynak da dünyanın oluşumuyla birlikte oluşmuş bir kaynaktır. Yer kürenin  $10^{21}$  m<sup>3</sup>'lük bir hacmi olduğu göz önüne alındığında, jeotermal enerji kaynağı neredeyse tükenmez bir kaynak olarak değerlendirilebilir.

b) Kendini uzun sürede yenileyebilen enerji kaynakları: Bu kaynaklara en iyi örnek fosil yakıtlardır. Fosil enerji kaynakları milyonlarca yılda oluşmuşlardır. Bu enerji kaynakları kendilerini yenilemektedir ancak bu işlem çok uzun sürede gerçekleşmektedir. Genel bir ifade ile dünyadaki fosil yakıt tüketim hızı, fosil oluşum hızınının 300 000 katı dolayında gerçekleşmektedir.

c) Kendini çok uzun olmayan sürede yenileyebilen enerji kaynakları: Bu kaynaklara örnek olarak da biyokütle ve su gücü verilebilir. Güneş enerjisini depolayan biyokütle kendini yenileyen bir enerji kaynağıdır ve eğer üretildiği

oranda tüketilirse, tükenmez enerji kaynağı olarak da değerlendirilebilir. Su gücünden yararlanmada en önemli uygulama akarsulardan yararlanmaktır ve bu amaçla yapılan büyük barajların bazı iklimsel ve ekolojik yönden değişimleri ortaya çıkarmalarına karşın bu kaynakta tükenmez ve temiz bir kaynak olarak değerlendirilebilir.

d) Kendini kısa sürede yenileyen enerji kaynakları, günlük enerji kaynakları: Güneş, rüzgar, dalga ve gel-git enerjisi günlük enerji kaynaklarıdır. Bu kaynakların kendilerini yenilemeleri için geçen süre gün mertebesindedir [2].

Enerjinin verimli kullanılmasında göz önüne alınacak bazı parametreler ise aşağıda özetlenmiştir.

1) Enerji kaynağını seçmek ve kullanmak: Enerji kaynağının seçiminde enerji kaynağının "enerji yoğun" bir kaynak olması en önemli etkidir. Başka bir deyişle, enerji kaynağının birim hacimde dönüştürülebilir enerjisinin fazla olması önemlidir. Ayrıca, kaynağın ekonomik olarak kullanılabilirliği, kaynaktan yararlanabilme tekniklerinin gelişmiş ve uygulanır olması, her yerde bu kaynağa kolayca erişilebilirlik, ucuzluk önemli etkenlerdir. Bunların yanı sıra kaynağın rezervleri, bir diğer deyişle ne kadar süre kullanılabileceği, ayrıca kullanırken çevreye verebileceği etkilerde birer parametredir.

2) Kullanılan enerji kaynağını, istenilen enerjiye verimli olarak dönüştürecek aygıt ya da sistemi seçmek ve geliştirmek: Enerji kaynağı seçildikten sonraki aşama, bu kaynaktan yararlanma aşamasıdır. Yararlanmadan amaç, enerji kaynağındaki mevcut enerji potansiyelini istenilen enerjiye dönüştürmektir. Geliştirilen dönüştürücülerde bilimsel verimlilik sınırları göz önüne alınarak tasarımlar yapılmaktadır.

3) Dönüştürülen enerjiyi kullanıcıya verimli olarak ulaştırmak: Elektrik ya da ısı taşımalarındaki kaçakların küçük ölçekli bireysel enerji üretimleri ile azaltılması günlük enerji kaynaklarının bireysel kullanımı ile önemli ölçüde düşürülebilecektir. "Yerinde üret ve tüket" görüşü ile bu tür uygulamaların özendirilmesi taşımadaki kaybı azaltacağı gibi diğer kaçakların yol açtığı kayıpları da azaltmada rol oynayabilecektir.

4) Kullanıcının kendisine ulaştırılan enerjiyi verimli kullanması: Bu aşamadaki verimliliğin en önemli noktası eğitim olup, bu enerjinin verimli

kullanılması konusunda eğitilen tüketicilerin bilinçli tüketiciler olarak en önemli rolü üstleneceği de açıktır. Ülkemizin sanayi, konut, ve ulaşım sektörlerinde toplam enerji tüketiminin % 50'sinden az olmamak üzere büyük bir enerji tasarrufu potansiyelinin bulunduğu göz önüne alındığında, enerjinin verimli kullanılmasının önemi daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır [2].

Günümüzde teknoloji ve sosyal kalkınmanın ana ögesi olan enerjinin sağlanmasında ana kaynak olan fosil yakıtların gelişmiş sanayi toplumları kadar, gelişmekte olan ülkelerde de hızla tüketilmesi, enerji ithal eden ülkeleri kömür, petrol, doğal gazdan elde edilen hammadde ve enerjiyi başka doğal kaynaklardan üretmeyi sağlayacak yeni teknolojilerin geliştirilmesine yöneltmiştir.

Alternatif enerji ve kimyasal hammadde kaynaklarının araştırılmasının yanında, çevrenin korunması da sanayileşmiş toplumların karşı karşıya kaldığı önemli sorunların başında gelmektedir. Günümüzde katı atıkların oluşturduğu çevre kirliliği sorunu büyük boyutlara ulaşmış çevre kirliliğinin önlenmesinin yanı sıra, geri kazanılarak ekonomiye katkı sağlanması da göz önüne alınmaya başlamıştır.

## **2.2. Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü**

Bu bölümde, dünyanın ve ülkemizin enerji sorunundan yaygın olarak kullanılan enerji kaynakları, bu kaynakların üretim ve tüketim miktarları, çevresel etkileri özetlenmiş ve alternatif enerji kaynakları verilmiştir.

### **2.2.1. Dünya enerji kaynaklarının genel görünümü**

Dünyada halen geniş oranda kullanılan enerji kaynaklarının başlıcaları, birincil enerji kaynakları olarak adlandırılan kömür, petrol ve doğal gazdır. Dünya genelinde enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan birincil enerji kaynakları halen dünya enerji ihtiyacının %77'sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında %74 olacağını öngörmektedir [3]. Dünya fosil yakıt rezervleri ve 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 2.1’de verilmiştir [1].

Çizelge 2.1. Dünya fosil yakıt rezervleri ve kullanma süreleri (1998 yılı)

Bölge	Petrol		Doğal Gaz		Kömür		
	(Milyar Ton)	Yıl	(Trilyon m <sup>3</sup> )	Yıl	Taşkömürü	Linyit	Yıl
	(Milyar Ton)						
Kuzey Amerika	11.5	18	8.4	12	116.7	139.8	235
Orta ve Güney Amerika	13.0	37	6.2	72	7.8	13.7	>500
Avrupa	2.7	8	5.2	18	41.7	80.4	158
Eski SSCB Ülkeleri	9.1	25	56.7	83	97.5	132.7	>500
Ortadoğu	91.2	83	49.5	>100	0.2	-	186
Afrika	10.1	28	10.2	>100	61.2	0.2	266
Asya ve Okyanusya	5.8	16	10.2	41	184.4	107.9	146
TOPLAM DÜNYA	143.4	41	146.4	63	509.5	474.7	218

Dünya konvansiyonel enerji varlığının en büyük bölümü taşkömürü oluşturmakta, bunu linyit, petrol, doğal gaz takip etmektedir. Bu rezervlerde %23.4 ile ilk sırayı Eski SSCB Ülkeleri, ABD ise %25.1’lik pay ile ikinci sırayı almakta, Çin %11.6, Avustralya %9.2, Hindistan %7.6 payla bu ülkeleri takip etmektedir. Türkiye’nin toplam kömür rezervi ise bu rezervler içinde %0.1 pay almaktadır. Dünya kömür rezervlerinin 1998 yılı üretimi göz önüne alındığında diğer birincil enerji kaynaklarına göre daha uzun süre kullanılabileceği görülmektedir.

Son yıllarda özellikle enerji kullanımına bağlı olarak hızla artan çevre kirliliği, dünyada temiz yakıt arayışlarını zorunlu hale getirmiş, bunun sonucu olarak pek çok doğal gaz rezervi saptanmıştır. Dünya doğal gaz rezervlerinde 1998 yılında %1.1 oranında bir artış olmuş ve 146.4 trilyon m<sup>3</sup> seviyesine ulaşmıştır. Dünya toplamı içerisinde Rusya Federasyonu toplam gaz rezervi 48.14 trilyon m<sup>3</sup> olup, %33’lük pay ile ülkeler arasında birinci sıradaki yerini korurken, bunu 22.94 trilyon m<sup>3</sup> ve %16 pay ile İran takip etmektedir. Dünya doğal gaz rezervlerinin kullanılabilme süresi yaklaşık 63 yıl olarak belirlenmiştir.

Birincil enerji kaynaklarından olan petrol, üretimi, taşınması ve kullanımındaki kolaylıklar nedeni ile 20. yüzyılda hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi olarak sınırlı rezervlerine rağmen büyük bir hızla tükenmektedir. Petrol 3000’den fazla kullanım alanıyla yaşamımızda vazgeçilmez

bir yer tutmaktadır. Petrol ürünlerinin büyük bir kısmı güç santrallerinde, endüstride, ısınmada ve sıvı yakıt olarak ulaşım sektöründe kullanılmaktadır. Günümüzde organik madde üretiminin %95'inin petrol ve doğal gaz kökenli olduğu tahmin edilmektedir [4].

Dünya petrol rezervi 1997 yılında 140.8 milyar ton (1046.2 milyar varil) olarak saptanmış, 1998 yılında çok az bir artışla 143.4 milyar ton'a (1052.9 milyar varil) yükselmiştir. Petrol rezervlerindeki artışlar ve düşüşler çok fazla olmadığından genel toplam da fazlaca etkilenmemiştir. Ortadoğu ülkeleri dünya petrol rezervlerinde bölgeler itibarıyla %64 ile en büyük pay sahibi iken, ikinci sırayı %9 pay ile Orta ve Güney Amerika almaktadır [1].

Rezervlerin kullanılabilme süreleri 1998 yılı verilerine göre, petrolde 41, doğal gazda 63 ve kömürde 218 yıl olarak belirlenmiştir [1]. Bu değerlendirmeden de anlaşılacağı gibi, dünya kömür varlığı, diğer konvansiyonel kaynaklara kıyasla dünya gereksinimini uzun yıllar karşılayabilecek düzeydedir. Ancak, kömür kullanımının özellikle atmosferdeki sera etkisine neden olduğu yapılan araştırmalardan görülmektedir. Bu çevresel değişim olasılığı, kömürün değerlendirme alanlarını daraltmakta, çevresel etkinin dışında ulaşım sektöründe kömür kullanımının çok sınırlı olması da petrol varlığının dikkatli bir şekilde değerlendirilmesini gündeme getirmektedir [5].

Genel anlamda, dünyanın sosyal ve ekonomik etkinlikleri için gerekli enerji dengesini oluşturan birincil enerji kaynaklarının üretimi Çizelge 2.2'de ve tüketimi ise Çizelge 2.3'de verilmiştir [1].

Dünya enerji tüketimi, giderek katı yakıt ağırlıklı bir tüketimden, petrol ve gaz yakıt ağırlıklı bir tüketime yönelmiştir. Petrol ve gazın 1950'li yıllarda toplam tüketim içindeki payı %37'den, 1970'li yıllarda %64'e yükselmiş, ancak 1991 yılında bu değer %61 olarak gerçekleşmiştir. Özellikle gelişmiş batı ülkelerince sürdürülen çalışmalar ve alınan önlemler sonucunda, 1980'li yıllardan sonra petrol tüketiminin azaltılması ve alternatif kaynakların geliştirilmesi ön plana çıkmıştır. Fosil yakıt tüketimleri içerisinde 1998 yılı verilerine göre yine petrol %44 ile ağırlığını korumuş, bunu %29 ile kömür ve %27 ile doğal gaz takip etmiştir.

Çizelge 2.2. Dünya fosil yakıt üretimleri (1998 Yılı)

Bölge	Petrol (Mtep)	Doğal Gaz (Mtep)	Kömür (Mtep)	TOPLAM (Mtep)	%
Kuzey Amerika	667.0	665.1	636.5	1968.6	25.2
Orta ve Güney Amerika	343.3	78.0	29.2	450.5	5.7
Avrupa	325.0	246.9	260.5	832.4	10.7
Eski SSCB Ülkeleri	361.3	579.6	181.0	1121.9	14.4
Ortadoğu	1096.8	162.9	0.8	1260.5	16.2
Afrika	360.1	91.1	123.0	574.2	7.4
Asya ve Okyanusya	365.4	221.3	999.8	1586.5	20.4
TOPLAM DÜNYA	3518.9	2044.9	2230.8	7794.6	100

Çizelge 2.3. Dünya fosil yakıt tüketimleri (1998 yılı)

Bölge	Petrol (Mtep)	Doğal Gaz (Mtep)	Kömür (Mtep)	TOPLAM (Mtep)	%
Kuzey Amerika	1018	665	556	2239	29.3
Orta ve Güney Amerika	217	78	19	314	4.1
Avrupa	760	247	350	1357	17.8
Eski SSCB Ülkeleri	184	580	166	930	12.2
Ortadoğu	204	163	7	374	4.9
Afrika	112	91	96	299	3.9
Asya ve Okyanusya	895	221	1016	2132	27.8
TOPLAM DÜNYA	3390	2045	2210	7645	100

### 2.2.2. Ülkemizdeki enerji kaynaklarının genel görünümü

Ülkemiz enerji kaynakları açısından zengin ülkeler grubuna girmemektedir. Hemen hemen tüm konvansiyonel enerji kaynakları ile yeni ve yenilenebilir enerji kaynağımız olmasına karşın, bu kaynaklar nitelik ve miktar olarak yeterli bulunmamaktadır.

Günümüzde enerji gereksiniminin yaklaşık yarısını ithalat yoluyla karşılayan ülkemizde, geçmişte yaşanan çeşitli sorunlar nedeniyle kalkınmanın gereksinim duyduğu ölçü ve kalitedeki enerjiyi zamanında sağlamada zaman zaman yetersiz kalmıştır. Planlarda öngörülen fiziki hedeflere ulaşamamış, başta elektrik enerjisi olmak üzere, enerji sektörü bir dönemde ülke ekonomisinde darboğaz yaratan bir sektör durumuna gelmiştir.

Enerji talebimizin yurtiçi üretimle karşılanma oranı 1990 yılında %47.7 iken 1995'te %41.5, 1996'da %38.8, 1997'de %37.8, 1998'de %38.9 olmuştur. Bu oranın 2005 yılında %26, 2010 yılında iki adet nükleer santralin devreye

alınması programlandığından %28, 2020 yılında ise %24 olması beklenmektedir [1].

Ülkemizde toplam 74.3 Mtep olan enerji tüketiminin, sektörlere dağılımı incelendiğinde %38 ile sanayi sektörü ilk sırayı almakta, bunu %34 ile konut ve hizmetler ve % 19 ile ulaştırma sektörleri takip etmektedir.

Enerji üretim artışının talepten daha düşük olması nedeniyle 1990-1998 yılları arasında net ithalatta % 6'lık bir artış gerçekleşmiş ve yaklaşık 1.5 kat artarak 1990 yılındaki 28.5 Mtep seviyesinden, 1998 yılında 45.6 Mtep seviyesine ulaşmıştır. Geçmiş yıllarda olduğu gibi 1998 yılında da petrol başta olmak üzere doğal gaz, kömür ve elektrik enerjisi ithalatları yapılmıştır. Taş kömürü ve ikincil kömür ithalatları toplam olarak 8.8 Mtep (%18), ham petrol ve petrol ürünleri 30.3 Mtep (%62.3), doğal gaz 9.3 Mtep (%19.1) ve elektrik 0.3 Mtep (%0.6) olarak gerçekleşmiştir [1].

Türkiye'nin belirlenmiş olan enerji kaynakları rezerv ve potansiyel değerleri, kaynak gruplarına göre Çizelge 2.4'te verilmiştir [1]. Rezervlerimizin dünya rezervleri içerisindeki yeri incelendiğinde; kömür rezervi ile jeotermal ve hidrolik enerji potansiyeli, dünya kaynak varlığının yüzde biri civarındadır. Petrol ve doğal gaz rezervleri ise son derece kısıtlıdır. Toryum rezervi dünya rezervinin

Çizelge 2.4. Türkiye'nin enerji kaynak rezervi (1998 yılı)

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taşkömürü (Mton)	423	456	245	1124
Linyit (Mton)	-	-	-	-
Elbistan	3357	-	-	3357
Diğer	3982	626	110	4718
Toplam	7339	626	110	8075
Asfaltit (Mton)	45	29	8	82
Bitümler (Mton)	555	1086	-	1641
Hidrolik(GWh/yıl)	123040	-	-	123040
Ham petrol (Mton)	43.7	-	-	43.7
Doğal gaz(Milyar m <sup>3</sup> )	8.8	-	-	8.8
Nükleer Kaynak(Ton)	-	-	-	-
Tabii Uranyum	9129	-	-	9129
Toryum	380000	-	-	380000
Jeotermal(MW/yıl)	-	-	-	-
Elektrik	200	-	4300	4500
Termal	2250	-	28850	31100
Güneş(Mtep)	-	-	-	-
Elektrik	-	-	-	8.8
Termal	-	-	-	26.4

%54'ünü oluşturmakta, ancak bunun değerlendirilmesi ise deneysel aşamada safhasında olan toryum santrallerinin gelişmesine bağlı görülmektedir.

Ülkemizde mevcut enerji kullanımına yönelik en önemli kaynak linyit ve hidrolik enerji olmakla birlikte petrol, taşkömürü, asfaltit, doğal gaz, jeotermal, odun, hayvan ve bitki artıkları ve güneş enerjisi gibi birincil enerji kaynakları ile elektrik enerjisi, kok, biriket gibi ikincil enerji kaynakları da üretilmekte ve tüketime sunulmaktadır [6]. Ülkemizde üretilerek yurt içine sunulan birincil enerji kaynakları üretimi Çizelge 2.5'de, 1990-1998 dönemi birincil enerji kaynaklarının tüketimi ise Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.5. Türkiye enerji kaynakları üretimi

	1990	1995	1996	1997	1998
Taşkömürü (Bin ton)	2745	2248	2441	2513	2156
Linyit (Bin ton)	44407	52758	53888	57387	65204
Asfaltit (Bin ton)	276	67	34	29	23
Doğalgaz (Milyon m <sup>3</sup> )	212	182	206	253	565
Petrol (Bin ton)	3717	3516	3500	3457	3224
Hidrolik (GWh)	23148	35541	40475	39186	42229
Jeotermal					
Elektrik (GWh)	80	86	84	83	85
Isı (Bin tep)	16	64	90	108	153
Güneş (Bin tep)	21	52	80	80	100
Odun (Bin ton)	17870	18374	18374	18374	18374
Hay.Bit.Art. (Bin ton)	8030	6765	6666	6575	6739
Genel Top. (Bin tep)	25123	26255	26926	27687	28884
Artış (%)		0.9	2.6	2.8	4.3

Çizelge 2.6. Türkiye enerji kaynaklarının tüketimi

	1990	1995	1996	1997	1998
Taşkömürü (Bin ton)	8191	8648	10892	12537	13146
Linyit (Bin ton)	45891	52405	54961	59474	65504
Asfaltit (Bin ton)	287	66	34	29	23
Doğalgaz (Milyon m <sup>3</sup> )	3418	6937	8114	10072	10648
Petrol (Bin ton)	22700	27918	29604	29176	29022
Hidrolik (GWh)	23148	35541	40475	39816	42229
Jeotermal					
Elektrik (GWh)	80	86	84	83	85
Isı (Bin tep)	16	64	90	108	153
Güneş (Bin tep)	21	52	80	80	100
Odun (Bin ton)	17870	18374	18374	18374	18374
Hay Bit.Art. (Bin ton)	8030	6765	6666	6575	6739
Net Elek. İthalı (GWh)	-731	-696	-73	2221	3000
İkinc.Köm.İth. (Binton)	453	1024	2281	2519	1833
Genel Top. (Bin tep)	52632	63215	69402	73257	74249
Artış (%)		3.7	9.8	5.6	1.4

Birincil enerji kaynaklarının üretimleri 1998 yılında, 1997 yılı seviyesine göre %4.3 artışla 27.7 Mtep'ten, 28.9 Mtep'e ulaşmıştır. Petrol ve doğal gaz üretim miktarları oldukça düşük düzeyde olduğundan, ülkenin ana enerji kaynağı başta linyit olmak üzere kömürdür. Üretimde önemli artış kaydedilen diğer bir enerji kaynağı da hidrolik enerji olup, 1990 yılında 23148 GWh'ten yıllık ortalama %7.8 artışla 1998 yılında 42229 GWh'e ulaşmıştır.

Toplam kömür, 1998 yılında birincil enerji kaynakları üretiminin %48.3'ünü, petrol ve doğal gaz %13.5'ini, hidrolik ve jeotermal elektrik %12.8'ünü, diğer yenilenebilir kaynaklar %0.9'unu, ticari olmayan yakıtlar ise %24.5'ini oluşturmuştur.

Ülkemiz enerji tüketimi 1998 yılında 74.2 Mtep ulaşmış olup oranına baktığımızda, kömür %31, petrol %42, doğal gaz %13, hidrolik %5, ticari olmayan yakıtlar %9, yeni ve yenilenebilir kaynaklar %1 pay alırken, bu payların 2020 yılında kömür %40, petrol %22, doğal gaz %25, hidrolik %3, ticari olmayan yakıtlar %1, yeni ve yenilenebilir kaynaklar %3 ve nükleerin %6 olması beklenmektedir. Bu payların incelenmesinden de görüleceği üzere petrolün payındaki hızlı düşüşe karşılık, son yıllarda kullanımı hızla artan doğal gazın payının 2020 yılında 1998 yılına göre yaklaşık iki kat artması beklenmektedir.

Yerli enerji kaynağı üretiminde hidrolik enerji ve kömür önemli bir yer tutmakla beraber, tüketimde kömür ile birlikte çok uzun yıllardan beri petrol ve son yıllarda da doğal gaz önem kazanmıştır. Çizelge 2.5 ve 2.6'dan da görüldüğü gibi enerji kaynaklarının üretimi ve tüketimi arasındaki fark petrol, kömür ve doğal gazın ithalatı şeklinde karşılanmaktadır. Toplam enerji ithalatında, 1998 yılında petrol %62 ile en fazla paya sahip olmuş, bunu %19 ile doğal gaz, %15 ile taşkömürü takip etmiştir. Bu oranların 2020 yılında sırası ile %29, %33, %38 olması beklenmektedir.

Sanayileşmemize ve gelişmemize paralel olarak artan enerji talebimizin güvenilir olarak karşılanmasının sağlanmasında, bugün olduğu gibi gelecekte de enerji ithalatı kaçılmaz görülmektedir. Bu talebin önümüzdeki yıllarda nükleer enerji ve yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanacağı düşünülmektedir.

### 2.3. Fosil Yakıt Tüketiminin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Yeni bir yüzyıla girerken, dünya nüfusu geçen yüzyıla oranla dört kat artmış, dünya ekonomisi ise on yedi kat büyümüştür. Bu büyüme bir yandan yaşam standartlarında büyük gelişmelere yol açmış ancak diğer yandan da bu artışa paralel olarak fosil yakıt tüketimini de arttırmıştır.

Artan bu enerji talebi karşısında, dünya enerji talebinin halen %77'sini karşılayan kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardaki azalma ve bu yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisine bağlı olarak atmosferin ısınması ve iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, kirli sis, asit yağmurları, ve sağlık problemleri) sonucunda yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmuş ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmıştır [7].

Fosil yakıtların yanması karbondioksit ( $CO_2$ ), karbonmonoksit (CO), kükürtdioksit ( $SO_2$ ), azotdioksit ( $NO_2$ ), sülfürtriokdit ( $SO_3$ ), azotoksitler ( $NO_x$ ), uçucu organik bileşikler, radyoaktif maddelerle, partiküler maddeler açığa çıkmaktadır. Yakıt olarak kömür kullanıldığında bilinen kirlilik elementlerinin yanı sıra külde açığa çıkar. Bu kül kadmiyum, civa, kurşun ve arsenik gibi ağır metalleri içerdiğinden yüksek oranda kirletici etkiye sahiptir. Petrol ürünlerinin yakılması sonucunda ise hidrokarbonlar ve kurşun açığa çıkar.

Sera gazlarının yaklaşık %57'si enerji kaynaklı olup bunların en önemlisi karbondioksittir. Kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtlara dayalı enerji üretim ve tüketiminden kaynaklanan aşırı  $CO_2$ 'in atmosferde yol açtığı sera etkisine bağlı olarak meydana gelen küresel ısınma iklim değişikliği, buzulların erimesi, kıyı ovalarının sular altında kalması, yağış rejimlerinin değişmesi, kurak ve yarı kurak alanların oluşması, orman ve bitki çeşitliliğinin azalması gibi önemli sorunlara yol açmaktadır [7].

Karbonlu yakıtların yapısında değişen oranlarda bulunan azot bu yakıtların yanması sırasında hava ortamında bulunan oksijen ile birleşerek  $NO_x$  (NO ve  $NO_2$ ) gazlarını oluşturmaktadır.  $NO_x$  teneffüs edildiğinde akciğerlerde aside dönüşerek tahriş yapar, bronşları doldurur, akciğerlerin havadan oksijen alma yeteneğini yitirmesine ve böylece kana daha az oksijen geçmesine yol açmaktadır. Hasta sonu genellikle ölüm olan kronik nefes darlığı ve emfizema gibi hastalıklara

yakalanabilir. Atmosferdeki azot oksit miktarının artması bitkilerinde dirençlerini yitirmesine de yol açmaktadır [8].

Petrol ve kömür yakıldığında hemen kükürt açığa çıkarmakta ve kükürtdioksit ( $SO_2$ ) formunda yayılmaktadır. Bu da solunum organlarına zarar vermektedir. Kükürtdioksit zamanla atmosferde birikerek,  $SO_3$  olarak bir başka şekilde oksitlenmekte ve yağmur suyu ile birleşerek sülfürik asidi ( $H_2SO_4$ ) meydana getirmektedir. Yaprakları yakan, topraktaki mineralleri çözen bu asit bitkilere zarar verdiği için bitkiler zararlı mineralleri filtre edemez hale gelir, toprak bol miktar ve çeşitte ürün yetiştirilemeyecek kadar asitleşir. Asit yağmurları göllerdeki hayatı da yok etmekte ve ayrıca inşaat yapılarına da zarar vermektedir [8].

Benzinin yanmasıyla oluşan bir diğer zararlı maddede, solunum yolları ve gözleri tahriş eden fazla solunduğunda teneffüsü zorlaştıran bir yanma hissi veren peroksiasilnitratdır (PAN). Fosil yakıtların yanmasıyla ortaya çıkan bir diğer zararlı gaz karbonmonoksittir (CO). Karbonmonoksit, karbondioksitten çok farklı olup zehirlidir, baş ağrısı, baş dönmesi ve sersemliğe yol açar. Eksoz gazları arasında çıkan bir başka kirletici, özellikle çocuklarda satürnizm hastalığına yol açan kurşundur. Diğer bir kirletici ise smog (kirli sis)'dir. Gözlerde yorgunluğa ve gerginliğe yol açan, zaman zaman görüşü engelleyecek ölçüde kalınlaşan smog yukarıdaki kirleticilerin hepsini içerdiğinden ve büyük şehirler bundan uzak kalamadığından nüfusun önemli bir bölümü bundan etkilenir. Bu kirleticiler yapraklardaki küçük gözenekleri tıkayarak fotosentez ve solunumu durdurmakta, ormanların ölümüne yol açmaktadır [9, 10, 11].

#### **2.4. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları**

Bugün dünyadaki ticari enerji tüketiminin %90'ı fosil, %7'si nükleer, %3'ü de hidrolik ve diğer kaynaklara dayanmaktadır. Dünyada kullanılan elektrik enerjisinin %80'i yenilenemeyen kaynaklardan (kömür, doğal gaz, petrol ve uranyum) üretilmektedir. Geri kalan bölüm ise yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidroenerji %19'luk bir paya sahipken; güneş, rüzgar, biyokütle ve jeotermal kaynaklardan elde edilen enerjinin toplam payı ise %1'den azdır. 1998 yılında yenilenebilir enerji

kaynakları üretim ve tüketimi 11 Mtep ve toplam birincil enerji kaynakları arzının %15'i olarak gerçekleşmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynakları üretimi, toplam kömür üretiminden sonra ikinci en yüksek üretime sahip kaynaklardır. Yenilenebilir enerji kaynakları arzının yaklaşık üçte ikisini (7.1 Mtep) biyokütle (odun, havan ve bitki artıkları) oluşturmaktadır. Ticari olmayan kaynaklar olarak adlandırılan biyokütlenin büyük çoğunluğunu odun oluşturmakta olup, bu kaynaklar özellikle ısınma amaçlı olarak tüketilmektedir. Geri kalan üçte birlik yenilenebilir enerji kaynağının da büyük çoğunluğunu hidrolik enerji oluşturmaktadır. Hidrolik enerji 1998 yılında toplam elektrik enerjisi üretiminin %38'ni sağlamıştır.

Petrol fiyatlarının 1970'li yıllarda hızlı yükselişi ile birlikte gündeme gelen alternatif enerji kaynaklarının, üretimi ve kullanımı sırasında çevreyi daha az kirletmeleri ve yenilenebilir olmaları en önemli özellikleridir. Başlıca alternatif enerji kaynakları, özellikleri, potansiyelleri ve kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.

#### 2.4.1. Güneş enerjisi

Güneş kütleinin enerjiye çevrildiği ve saniyede milyonlarca ton mertebesinde enerjinin üretildiği sonsuz enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi, sınırsız bir potansiyele sahip olması, tükenmez niteliği, çevre kirliliğine yol açmaması gibi nedenlerle büyük önem kazanmış bulunmaktadır [12]. 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 düzeydedir. Dünyanın tüm yüzeyine bir yılda düşen güneş enerjisi  $814.10^6$  Mtep gibi görkemli boyuttadır. Bir başka anlatımla, bir yılda gelen güneş enerjisi miktarı, bilinen kömür rezervinin 50 katı ve bilinen petrol rezervinin 800 katı kadardır [13, 14].

Güneş enerjisinin günlük yaşamın ayrılmaz bir parçası olması nedeniyle, verimli olarak kullanılabilmesi amacına yönelik araştırma geliştirme çalışmaları son 20 yılda yoğunlaştırılmıştır. Güneş enerjisi günümüzde bina ve su ısıtmalarında, pompalarda, absorpsiyon yöntemi ile soğutmada, havalandırma

tesislerinde, elektrik üretiminde, damıtık su üretiminde, telekomünikasyon sistemleri ile katodik koruma gibi birçok alanda etkili şekilde kullanılmaktadır [15].

Pasif güneş sistemleri, güneş enerjisi kullanımı için geliştirilen en eski sistemlerden biridir, binaların kışın ısıtılmasında, yazın ise ısınmayı önleyecek koşulların sağlanmasında, seraların ısıtılmasında, zirai ürünlerin kurutulmasında kullanılmaktadır.

Aktif güneş sistemleri ısıtma, soğutma ve elektrik üretimi gibi amaçlarla kullanılabilirler, termal sabit sistemler ve güneş tarayıcı sistemler olarak ikiye ayrılırlar. Termal sabit sistemlerde güneş enerjisi sabit bir toplayıcı ile toplanır, daha sonra ısıya dönüştürülerek bir akışkana transfer edilir. Bu sistemlerde düz plakalı kollektörler, boru şeklindeki kollektörler, yüksek kapasiteli kollektörler ve güneş havuzları tiplerinde toplayıcılar kullanılmaktadır.

Fotovoltaik sistemlerde ise sistemin temelini, yüzeyine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirme özelliğine sahip güneş pili adı verilen yarı iletken maddeler oluşturur. Fotovoltaik sistemler elektrik enerjisinin gerekli olduğu her uygulamada kullanılabilirler, uygulamaya bağlı olarak sistemde akümülatörler, invertörler, akü kontrol cihazları ve çeşitli elektronik destek birimleri kullanılır. Bu sistemler ya bağımsız olarak özellikle yerleşim yerlerinden uzak, elektrik şebekesi olmayan yörelerde kullanılır ya da daha büyük güçlerde şebeke bağlantılı olarak çalıştırılırlar. Fotovoltaik piller, farklı türde yarı iletken madde kullanılarak yapılırlar. Elektronik sanayinin gözde malzemesi silisyum kristali, güneş pillerinin çoğunun üretiminde kullanılan yarı iletken maddedir. Günümüzde ticari ortamda bulunabilen belli başlı türler monokristal, polikristal, ince film ve amorf silisyum pillerdir. Mono ve polikristal pillerin verimleri %14 ince film amorf silisyum pillerin ise %7 civarındadır. Yapay uyduların elektrik enerjisi fotovoltaik toplayıcılardan sağlanmaktadır. Fotovoltaik toplayıcıların çok yüksek maliyeti olması ile birlikte, %10 civarında düşük verimlerde çalışmalarını nedeniyle yaygın olarak kullanılamamaktadır [16].

Güneş enerjisi temiz, yenilenebilir ve sürekli bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi ile çalışan sistemler kolayca taşınıp kurulabilen gerektiğinde enerji ihtiyacına bağlı olarak basitçe değiştirilebilen sistemlerdir. Ancak düşük

verimlidirler (%15 civarında), başlangıç maliyetleri çok yüksektir, piller gibi depolama malzemeleri için uygun değildirler ve tüketiciler için maliyetleri yüksektir.

Coğrafi olarak 36-42° kuzey enlemleri arasında bulunan ülkemiz güneş enerjisi açısından şanslı bir konumda yer almaktadır. Yıllık güneşlenme süresi 2640 saat ve ortalama ışınım şiddeti 3080 kcal/m<sup>2</sup>gün'dür. Ortalama güneş enerjisi yoğunluğu günlük metrekare başına 3.6 kWh'dır. Türkiye'nin güney ve batı bölgelerinde güneş kolektörleri su ısıtmak amacıyla yaygın olarak kullanılmakta olup, bu rakamın 3.5 milyon m<sup>2</sup> olduğu tahmin edilmektedir. Güneş enerjisi ile ısıtma konut ve ticari binalarda gün geçtikçe atmaktadır [17].

Ülkemizde şu an için güneş enerjisi kullanımı çok yaygın değildir, ancak geleceğin dünyasının enerji gereksiniminin karşılanmasında, geleneksel enerji kaynaklarının yanında en önemli seçeneklerden biri olacağı açıktır.

Mevcut politikalar sonucu elde edilebilecek güneş enerjisi kullanımının 2020 yılında dünya enerji tüketimi içindeki payının binde 8 olması ve en büyük kullanımın Kuzey Amerika bölgesinde gerçekleşmesi beklenmektedir [18].

Güneş enerjisinin en büyük dezavantajı sürekli olmamasından kaynaklanmaktadır. Geceleri yok oluşu yanında, gündüz boyunca da güneş ışınları şiddetinde parabolik bir değişme gözlenmesi, güneşlenme süresinde mevsimlere göre iki kata varan değişimler olması ve bu durumların güneş enerjisinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır [15, 19].

#### **2.4.2. Rüzgar enerjisi**

Rüzgar enerjisi, çok küçük basınç farkları altında hareket eden hava kitlesinden meydana gelmektedir. Dünya çok büyük bir rüzgar gücü potansiyeline sahiptir, güneşin atmosferi farklı derecelerde ısıtması rüzgar enerjisinin oluşmasını ve devamlılığını sağlamaktadır. Rüzgar enerjisi de, güneş enerjisi gibi hava koşullarına ve topografik şartlara göre değişim göstermektedir. Rüzgar enerjisi yatay ve düşey eksenli rüzgar türbinleri ile mekanik enerjiye dönüştürülmekte, su pompalama veya elektrik üretimi amacıyla da bu mekanik enerjiden yararlanılmaktadır.

Rüzgar enerji sistemlerinin ana çalışma prensibi; rüzgarın türbin kanatlarını çevirmesiyle elde edilen mekanik enerjinin diğer enerji sistemlerine çevrilmesinden ibarettir. Rüzgar enerjisi, mevcut enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, ekonomik olmamasına rağmen diğer fosil kökenli enerji kaynaklarının tükenebilirliği karşısında önem taşımaktadır, özellikle çevre sorunlarına yol açmaması önümüzdeki yıllarda alternatif enerji kaynağı olarak ön plana çıkacağını göstermektedir [12]. Yapılan çalışmalar, ülkelerin mevcut sistemlerinde hiçbir değişiklik yapılmaksızın toplam elektrik üretimlerinin %15'ini rüzgar enerjisinden elde edebileceklerini göstermektedir.

Dünya'da rüzgar enerjisi konusundaki teknoloji, rüzgar enerjisi ile küçük çaplı mekanik su pompalı tek başına kurulu sistemler ile küçük yerleşim birimlerinin enerji ihtiyacının karşılanması ve doğrudan şebeke bağlantılı birimler konularında gelişmeler göstermektedir. Şebeke bağıntılı sistemler bir adet sistemden oluşabileceği gibi rüzgar tarlası olarak tanımlanan çok sayıda sistemden de oluşabilmektedir. Halen rüzgar enerjisi ile ilgili teknoloji, büyük çapta enerji üretimi amacına yönelik istemlerin tasarlanması üzerine yoğunlaştırılmıştır. Günümüzde tek bir sistemin büyüklüğü 750 kW ve üzeri kapasitelere ulaşmış olup özellikle 750 kW'lık sistemler ticari ortama girmiş bulunmaktadır.

Günümüzde dünya çapında kullanımı ve teknolojisi en hızlı artan yenilenebilir enerji kaynağı rüzgar enerjisi dönüşüm sistemleridir. Rüzgar türbin teknolojisinin gelişmesi, elektrik enerjisinin üretim maliyetlerinin alışımluş güç santralleriyle rekabet edebilecek düzeye gelmesi ve çevresel etkilerin minimum olması rüzgar enerji sistemlerinin uygulamalarını oldukça yaygınlaştırmaktadır. Dünya'da 1990 yılında 2160 MW olan rüzgar enerji kapasitesi, 1998 yıl sonu itibariyle 9839 MW düzeyine ulaşmıştır. Temmuz 1999 tarihinde ise toplam kurulu güç 11285 MW değerleri civarındadır. Dünyadaki kurulu gücün %64.2 kadarı Avrupa, %21.9 kadarı ise Kuzey Amerika'dadır [20].

Rüzgar enerjisi ile çalışan su pompalama sistemleri bazı ülkelerin kırsal bölgelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha verimli ve daha geniş bir aralıktaki rüzgar hızlarında kullanılabilme ve maliyetlerinin düşürülmesi konusundaki çalışmalara devam edilmektedir [21].

Rüzgar potansiyeli açısından uygun yörelere sahip bulunan ülkemizde, rüzgar potansiyelinin belirlenmesine yönelik ölçümler yapılmaktadır. Yapılan çalışmalara göre Türkiye'nin Batı ve Kuzeybatı bölgesi rüzgardan elektrik enerjisi üretimine elverişli bölgeler olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda birçoğu sahil yörelerinde olmak üzere toplam 10 adet rüzgar enerjisi gözlem istasyonu çalıştırılmaktadır. Türkiye'nin rüzgar enerji potansiyeli 400 milyar kWh'in üzerinde doğal brüt potansiyeli, 124 milyar kWh civarında teknik potansiyel ve uygun yöreler için 14 milyar kWh'in üzerinde net ekonomik potansiyelin varlığı hesaplanmıştır. Ülkemizin sahip olduğu rüzgar potansiyeli göz önünde tutulduğunda, rüzgar enerjisinin ekonomik, güvenilir ve çevresel olarak uygulanabilir enerji kaynaklarından biri olacağı ve Türkiye'nin elektrik ihtiyacının karşılanmasında dikkate değer bir katkı sağlayacağı açıktır.

Son yıllarda yeni gelişmiş teknolojilerle kurulan rüzgar santralleri, hidrolik ve doğal gaz santrallerden biraz pahalı, linyit ve nükleer santrallerle yaklaşık aynı, diğer santrallerden ise daha ucuz olması ve çevresel hususlar nedeniyle rüzgardan enerji üretiminin önemi giderek artmaktadır. Rüzgar enerjisi tehlikesiz bir güç kaynağı ve yenilenebilir olması, sera gazı içermemesi, temiz ve net bir enerji üretmesi, değerli fosil yakıtların boşa harcanmasını önlemesi, iyonize karbon ve radyoaktif atık içermemesi ve ekonomik bir elektrik sistemi gibi avantajlara sahiptir. Ancak bu pek çok avantajın yanı sıra rüzgar enerjisi kullanım amacıyla rüzgar türbini ve rüzgar tarlası kurulması, görsel ve estetik olarak kişileri ve çevreyi etkilemesi, gürültü oluşturması, kuş ölümlerine neden olması, haberleşmede parazitler yaratması gibi bazı dezavantajları da vardır [22].

### **2.4.3. Jeotermal enerji**

Jeotermal enerji, yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş ısının oluşturduğu, sıcaklıkları sürekli olarak bölgesel atmosferik ortalama sıcaklığın üzerinde olan ve çevresindeki normal yer altı ve yerüstü sularına göre daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içerebilen sıcak su ve buhar olarak tanımlanabilir. Ayrıca bazı alanlarda bulunan "sıcak kuru kayalar" da akışkan içermemesine rağmen, jeotermal enerji kaynağı olarak nitelendirilirler.

Jeotermal akışkanı oluşturan sular meteorik kökenli olduklarından, yeraltındaki hazneler sürekli beslenmekte ve kaynak yenilenebilmektedir. Bu nedenle pratikte, beslemenin üzerinde kullanım olmadıkça jeotermal kaynakların tükenmesi söz konusu değildir. Ülkeler ve kökenlerine göre değişik sınıflandırmalar olmasına rağmen jeotermal enerji, sıcaklık içeriğine göre genel olarak üç gruba ayrılır. Bunlar; düşük entalpili sahalar (20-70°C sıcaklık), orta entalpili sahalar (70-150°C sıcaklık), yüksek entalpili sahalar (150°C'den yüksek sıcaklık) olarak sınıflandırılabilir [23].

Ucuz ve temiz enerji kaynağı olan jeotermal enerjiden sıcaklığına göre çeşitli kullanım sahalarında yararlanılmaktadır. Bu çeşitliliğin nedeni ise termal kaynağın sıcaklığı ve akışkanın kimyasal bileşiminin etkisidir. Termal kaynakların sıcaklıkları için ısı kaynağı olan magmatik faaliyete mesafesi önemli bir faktördür. Kimyasal bileşimlerindeki farklılık ise akışkanın içerisinde dolaştığı jeolojik birimlerdeki değişikliğinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklığı 150°C ve daha yüksek olan jeotermal kaynaklardan elektrik enerjisi üretiminde, 70-150°C arasında olanlardan ise merkezi ısıtma, seracılık ve kür merkezi vb. şekillerinde yararlanılmaktadır [24].

Jeotermal akışkanın içerisinde bulunan mineraller üretim kuyularında, iletim hatlarında ve eşanjörler içerisinde kabuklaşmalara ve korozif etkilere neden olmaktadır. Bu olumsuz etkilerin minimuma indirgenmesi amacıyla üretim kuyusuna inhibitör denilen kimyasal karışımlar ilave edilmektedir, ilave edilen bu kimyasallar zehirli ve/veya zararlı kimyasallarda içermektedir. Ayrıca jeotermal akışkanlar bünyelerinde bor ihtiva etmektedir. Bor elementi akışkan içerisinde az miktarda bulunması halinde bitkilerin gelişmeleri ve büyümeleri açısından önemli bir element olmakla birlikte, akışkan içerisindeki konsantrasyonun fazla olması halinde bitkileri çürütüp toprakta birikerek toprağı çoraklaştırmakta, hatta toprağı kullanılamaz hale getirmektedir. Jeotermal akışkanlar içinde insan ve hayvan sağlığını tehdit eden arsenik, civa, kadmiyum, kurşun, krom vb. ağır metaller bulunmaktadır. Bu nedenle içme ve kullanma suyu temin edilen yüzeysel ve yeraltı sularına jeotermal akışkanların karışması halinde bu suların kalitesinin bozulmasına, kullanılamaz hale gelmesine neden olmaktadır. Tüm bu

olumsuzluklardan dolayı jeotermal akışkanların reenjeksiyon yöntemi ile yer altına verilerek doğal kaynaklara verilecek zararın önlenmesi gerekmektedir.

Jeotermal kaynaklar kullanımının yaygınlaştırılması ve atık niteliğindeki enerjisi alınmış olan sıcak akışkanın reenjeksiyon yöntemi ile yeniden yer altına verilmesi durumunda temiz, yüksek verimli ve direkt olarak elde edilebildiği için maliyeti düşük bir enerji kaynağıdır. Yeraltından çıkarılarak tüketilen kısmın aynı oranda kısa süreçte tekrar oluşmasının mümkün olmaması, ayrıca bu kaynaklardan elde edilen suyun genellikle aşındırıcı ve kirlilik yaratıcı mineraller içermesi jeotermal kaynakların dezavantajlarıdır.

Dünyadaki önemli jeotermal kuşaklar And volkanik kuşağı, Alp-Himalaya kuşağı, Doğu Afrika rift sistemi, Karayip Adaları ve Orta Amerika volkanik kuşağıdır. Türkiye, Alp Himalaya tektonik kuşağı üzerinde bulunması nedeniyle jeotermal açıdan büyük bir potansiyele sahiptir.

Türkiye jeotermal kaynak zenginliğinde dünyada 7.ülkedir. Tüm dünyadaki jeotermal enerji potansiyelinin %8'inin Türkiye'de bulunduğu belirlenmektedir. Ülkede 1960 yılından bu yana yapılan araştırmalarda 140 adet jeotermal sahada sıcaklıkları 102°C'ye varan 600'ün üzerinde, bazı kaynaklara göre ise 1000'e kadar sıcak su (jeotermal enerji) kaynağı mevcuttur. Ülkemiz Avrupa'da bulunan ülkeler arasında jeotermal enerji kaynağı İtalya'dan sonra en fazla olan bir ülkedir. MTA verilerine göre ülkemizin jeotermal ısı potansiyeli 31500 MWh'dir. Bu potansiyel 5 milyon evin ısıtılmasına eşdeğerdir. Bu kaynaklar ülkenin jeolojik yapısı nedeniyle Ege Bölgesinde hem sıcaklık ve hem de sayıca diğer bölgelere göre daha fazla yoğunlaşmıştır. Günümüzde enerji eldesinde kullanımı ne kadar az ise de, bu kaynağa yönelmesi halinde daha ucuz ve kaliteli bir enerji kaynağı eldesi mevcuttur. Jeotermal kaynakların sayısı açısından ülkemiz şanslı bir ülke olmakla birlikte, sıcaklıklarına bakıldığında aynı durumdan bahsetmek zordur, zira kaynakların büyük bir kısmı düşük ve/veya orta entalpili kaynak niteliğindedir. Ülkemizin jeotermal enerjiye dayalı ilk ve tek santrali Denizli-Kızıldere jeotermal alanında kurulmuş olup, enerji üretimi halen devam etmektedir. Ülkemizde görünür jeotermal potansiyelin elektrik üretimi eşdeğeri 350 MWe, termal eşdeğeri ise 2000 MWt olarak tahmin edilmektedir. Türkiye'de 40°C'nin üzerinde jeotermal akışkan içeren 140 adet jeotermal saha

içerisinde Aydın-Germencik, Denizli-Kızıldere, Çanakkale-Tuzla, Aydın-Salavatlı elektrik üretimine en uygun yüksek entalpili enerji sistemleridir [23].

Jeotermal ısıtmanın maliyeti elektrikten 100 kat, fuel oil'den 50 kat, doğal gazdan 40 kat ve kömürden 32 kat daha düşük olmaktadır. Ayrıca jeotermal enerjiyi kullanan sistemler güvenilir, emniyetli ve esnekler. Bu sistemler %97 oranında verime ulaşabilmekte ve yıl boyunca sürekli çalışabilmektedirler [25].

#### 2.4.4. Hidrolik enerji

Hidrolik enerji, mevcut akarsu kaynaklarının bir türbin vasıtasıyla enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ile elde edilen ve dünya elektrik üretiminin yaklaşık %21'ini karşılayan alternatif enerji kaynağıdır. Günümüzde en yaygın kullanılan ve ticari anlamda en az maliyetle değerlendirilme olanaklarına sahip olan hidrolik enerji dünya potansiyeli, teorik olarak 34693 TWh/yıl olarak belirlenmiştir. Bu potansiyelin teknik olarak değerlendirilebilecek bölümü 13974 TWh/yıldır. Kullanım değeri dünya enerji tüketiminin yaklaşık %2.5'ine eşdeğerdir.

İşletme masrafları çok düşük olan hidroelektrik santrallerin yatırımları desteklenmeli, ancak özellikle büyük hidroelektrik santrallerin ekolojik ve sosyo-ekonomik dengede oluşturduğu olumsuz etkilerini azaltacak tedbirler alınmalıdır. Yeni oluşan baraj gölleri ya da sulama faaliyetleri sonucunda, ekosistem ve iklim gibi çevre faktörleri ve buna bağlı olarak yaşayan bitki ve hayvanlarda bir kısım değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişiklikler sonucu ya bazı bitki ve hayvan türleri ortadan kalkabilmekte yada tür popülasyonlarında bir takım değişimler olabilmektedir. Barajların yapımı ile birlikte, baraj gölü ve göletler bölgesinde çok büyük bir su varlığı meydana gelmesi yöre iklimini değiştirebilmektedir. Gerek su rezervleri ve sulama alanlarından kaynaklanan buharlaşma, gerekse büyük alanlar kaplayan bitki varlığından terleme yoluyla ortamda su buharı yayılımı sonucunda havanın nem oranında belli düzeyde artış meydana gelmekte, yaz kış ve gece gündüz arasında sıcaklık değerlerindeki farklılıklar azalmaktadır. Sulu tarıma geçilmesi ile tarımsal uygulamalarda drenaj sistemi, tuzlulaşma ve çoraklaşma sorunları ve kimyasal gübrelerden ve

pestisidlerden kaynaklanan yüzey ve yeraltı sularının kirlenmesi, yanlış toprak işlenmesine bağlı olarak su ve rüzgar erozyonunun hızlandırılması gibi değişik sorunlarda ortaya çıkabilmektedir.

Hidroelektrik enerjinin avantajı maliyetinin düşük olması, kirlilik yaratmaması ve yaklaşık %80 oranında yüksek bir verime sahip olmasıdır. Dünya genelinde 14000 TWh'lik değerlendirilebilecek hidrolik kapasitenin olduğu, Avrupa ve Kuzey Amerika'da bu kapasitenin %60 civarındaki bir bölümünün kullanıldığı, buna karşın dünyanın geri kalan kısmında ancak %9-10 potansiyel kullanıldığı belirlenmektedir. 1998 yılı hidrolik enerji tüketimleri incelendiğinde 1997 yılına göre toplam tüketimin %1.3 oranında arttığı görülmektedir. Bölgesel olarak incelendiğinde ise, sadece Kuzey Amerika'da düşen (%7.6) üretimin diğer bölgelerde arttığı görülmektedir.

Elektrik enerjisi ihtiyacının %57'si termik santrallerden, %43'ü ise hidrolik santrallerden sağlanan ülkemizde 1996 yılı sonu itibariyle 124 milyar kWh/yıl olan hidrolik potansiyelin mevcut santraller ile 36 milyar kWh/yıl (%29)'luk kısmı değerlendirilmiş olup toplam hidrolik enerji üretimi 40.5 milyar kWh olarak gerçekleştirilmiştir [26].

Ülkemizde en büyük hidroelektrik tesisler Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde bulunan, 1260 MW kurulu gücündeki Keban, 1800 MW gücündeki Karakaya ve 2400 MW gücündeki Atatürk hidroelektrik santralleridir [27].

Ülkemizde 1990 yılında 2.0 Mtep (23148) olarak gerçekleşen hidrolik enerji üretimi, yıllık ortalama %7.8 artışla 1998 yılında 3.6 Mtep'ne (42229 GWh) ulaşmıştır. 1998 yılı sonu itibariyle 124 milyar kWh olan toplam hidrolik enerji potansiyelinin %30'u değerlendirilmiş durumdadır. Önümüzdeki yıllarda hidrolik enerji üretim artışının devam etmesi beklenmektedir.

#### **2.4.5. Deniz enerjileri**

Deniz dalga enerjisi, deniz sıcaklık gradyent enerjisi, deniz akıntıları enerjisi (boğazlarda) ve gel-git (med-cezir) enerjisi deniz kökenli yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Ülkemiz için söz konusu enerji grubu içerisinde deniz dalga

enerjisi ve boğazlarda deniz akıntıları enerjisi bulunmakta, ancak gel-git enerji kaynağı bulunmamaktadır.

Üç tarafı denizlerle çevrili Türkiye’de deniz dalga konvertörleri ile bu enerjiden yararlanılması düşünülmektedir. Deniz dalga enerjisinin kökeninde rüzgar enerjisi yatmaktadır. Türkiye’nin Marmara denizi dışında açık deniz kıyıları 8210 km’yi bulmaktadır. Türkiye’de dalga rasatları ve bunlara ilişkin ölçüm verileri bulunmamaktadır. Ancak, küçük dalga enerji sistemleri için birim dalga cephesi başına güç 10-20 kW/m olurken, geliştirilmiş sistemlerde 40 kW/m düzeyine çıkmaktadır. Tüm kıyılarda bu tür tesislerin kurulması deniz trafiği, turizm, balıkçılık, kıyı tesisleri vb nedenlerle olanaklı değildir. Türkiye kıyılarının beşte birinden yararlanılarak sağlanabilecek dalga enerjisi teknik potansiyeli 9000 MW güç ve 18 TWh/yıl enerji düzeyindedir. Bu kaynağın değerlendirilmesi için dalga rasatlarından başlanarak, teknik ve ekonomik incelemeler yapılmalıdır [26].

#### 2.4.6. Hidrojen enerjisi

Doğadaki ana enerji kaynakları birincil enerji kaynaklarıdır. Birincil kaynakların fiziksel durumu farklı olacak biçimde dönüştürülmesi (transformation) ile elde olunan ikincil enerjilere, enerji taşıyıcısı denilir. Elektrik yüzyılı aşkın süredir kullanılan bir enerji taşıyıcısıdır. Bugüne kadar kullanılan yakıtlar ise ya doğal yapılı ya da bunların fiziksel durumları sabit kalarak değiştirilmesi ile elde edilmiş ürünlere, doğada bileşik biçiminde bol miktarda bulunan hidrojen serbest biçimde bulunmadığından, bir doğal enerji kaynağı değildir. Hidrojen birincil enerji kaynakları ile değişik hammaddelerden üretilmekte ve üretiminde dönüştürme işlemi yer almaktadır. Bu nedenle, elektrikten bir yüzyıl sonra teknolojinin geliştirdiği yeni enerji taşıyıcısıdır [26].

Hidrojen karbon içermeyen bir yakıt olduğundan, fosil yakıtların neden olduğu türden bir kirliliğe yol açamayacaktır. Yanmadan elektrik üretimine kadar çeşitli alanlara yanıt verebilen kullanımı esnek bir yakıttır. Gaz ve sıvı biçimde saklanarak uzun mesafelere taşınabilmektedir. Hidrojen üretiminde su, fosil yakıtlar ve biyokütle materyali olmak üzere tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Bugün dünyada teknolojik gereksinimlerle yılda  $500-600 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  hidrojen fosil

yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır. Ancak, yakıt hidrojenin temelde, sudan yenilenebilir enerjilerle üretilmesi istenmektedir. Hidrojen suyun hidrolizi ile, fotokimyasal işlemler ile, suyun ısı parçalanması ile ve kömürün gazlaştırılması teknolojisi ile de üretilmektedir. Gazlaştırma işlemi kolaylıkla kükürtün elimine edilmesine olanak tanıdığından çekici bulunmaktadır. Katı atıklar ve kanalizasyon materyalleri de hidrojen için hammadde olup, gazlaştırma işlemine bağlı olarak, sentez gazının hava veya oksijenle reformasyonu hidrojen vermektedir. Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları veya tankerlerle taşınabilmektedir. Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğal gaza benzer şekilde yer altında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervuarlarında büyük miktarlarda depolamaktır. Maliyeti biraz daha yüksek olan bir depolama şekli ise, maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Orta veya küçük ölçekte depolamak için en çok kullanılan yöntem sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek basınç altında çelik tüpler içinde tutulmasıdır, ancak bu uygulama büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntem olarak görülmektedir. Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojeni düşük sıcaklıktaki tanklarda saklamaktır. Uzay programlarında roket yakıtı olarak sürekli şekilde kullanılan sıvı hidrojen bu yöntemle depolanmaktadır. Dünyadaki en büyük sıvı hidrojen tankı, Kenedy Uzay Merkezi'ndedir. Devamlı soğuk tutulan bu tanklarda ısı kaybını daha doğrusu dışarıdan içeriye ısı kaçağını önlemek için termos şeklinde iç içe geçmiş ve aralarında vakum bulunan çift çeperli malzeme kullanılmaktadır. Hidrojenin bir diğer önemli özelliği de ekzotermik kimyasal reaksiyonla, bazı metal ve alaşımlarla kolayca büyük miktarlarda hidrat biçimine dönüşebilmesidir. Bu özellik hidrojenin, metal veya metal alaşımlarla metal hidrat olarak depolanmasını sağlar. Metal hidrat ısıtıldığı zaman hidrojen gazı buradan ayrılır ve metal veya alaşım, tekrar depolama için yeniden kullanılabilir. Hidrojeni daha iyi şekilde depolamak için çeşitli metal alaşımları üzerindeki çalışmalar halen devam etmektedir [28].

Bu konuda önemli bir teknolojiye yakıt hücreleridir. Bir yakıt hücresinde hidrojen, doğal gaz veya propan gibi bir yakıt, hareketli parçalar kullanılmaksızın doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilme ve belli bir yakıtın aynı miktarını yakıp kazanlar, türbinler ve jeneratörler yardımı ile elektrik enerjisine dönüştürmeye oranla, iki katı fazla elektrik üretilmektedir. Birincide verimin

%40-80 olmasına karşılık ikincide verim %25-40'tır. Yakıt hücresinde, gaz veya sıvı yakıt ve oksitleyicinin dışarıdan yönetilmesine karşılık; akümülatörlerde, katı yakıt ve oksitleyici kullanıldıkları yer olan plakalar üzerinde depolanmıştır. Bu bakımdan yakıt hücreleri akümülatörlerden farklı cihazlardır. Yakıt pilleri aynı zamanda sürekli enerji değişimi yapan araçlar (üreteçler) olarak da tanımlanabilir. Yakıt pili ile hidrojen üretimi için kullanılan bir elektroliz hücresi beraber kullanıldığında ideal bir fotovoltaik enerji depolama sistemi oluşur. Çünkü güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik pillerin ürettiği doğru akımı kullanarak suyu elektrolizle hidrojen ve oksijene ayırmak, daha sonrada bu hidrojeni yakıt pillerinde istenildiği zaman ve yerde enerjiye dönüştürmek mümkündür [28].

Yakıt hidrojenin ticari kullanımının 2010 yılına kadar başlaması beklenmektedir. Amerika piyasasının koşullarına göre üretim ve dağıtım giderleri ile vergiler de eklenmiş biçimde, otomotiv yakıtı olarak benzin ve hidrojen enerjisinin maliyetleri karşılaştırıldığında, hidrojenin benzinden 1.4-5.5 kat daha pahalı olduğu görülmektedir. Ancak, bu maliyet göreceli olup, hidrojen çağına adım atılmakla bu maliyetin hızlı düşüşü beklenmektedir. Çevre etkisini de içeren efektif maliyeti ise düşüktür. Türkiye'de hidrojen teknolojisi ile ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları henüz tam olarak başlamamıştır [26].

Üretim, depolama ve taşıma konusundaki problemlere bir çözüm bulunacak olursa, hidrojen önemli bir ikincil enerji şekli olabilir. Elektrik gibi hidrojen de üretimi için diğer bir enerji kaynağına gereksinme gösterir. Fakat hidrojen diğer enerji kaynaklarına oranla önemli teknik ve ekonomik üstünlüklere sahiptir.

#### **2.4.7. Nükleer enerji**

Nükleer enerjinin temeli, yer kabuğunda bulunan uranyum gibi bazı ağır elementlerin izotoplarına bölünmesi temeline dayanır. Bu tip bir atom çekirdeğinin bölünmesi ile daha hafif parçacıklar oluşur, kütleli fark ise enerjiye dönüşür. Bölünen atom bu anda nötron ve ağır atom altı parçacıkları yayar. Uygun koşullar altında bu parçacıklar diğer bölünebilir atomlara çarparak bunlarında

bölünmelerine neden olur, böylece zincirleme bir çekirdek tepkimesi ortaya çıkar. Isı şeklinde ortaya çıkan enerji, elektrik üreten jeneratörleri çalıştıran türbinler için su buharının elde edilmesinde kullanılır. Bilimsel teorisinin basit olmasına karşın nükleer enerjinin güvenilir bir şekilde üretilmesi son derece karmaşık bir mühendislik uygulamasını gerektirir.

Ancak radyoaktif atıkların nasıl bertaraf edileceğinin hala çözümsüz olması, normal işletme anında bile çevreye sızan ve işletmede çalışanlara da zarar veren radyasyon yayılımı, sıkça yaşanan ve milyonlarca kişiyi etkileyen nükleer kazalar, uranyum yakıtı işletmeciliğinin sorunları ve nükleer silahlanmayı ve uluslararası tehditleri arttırması gibi nedenlerden ötürü günümüzde nükleer enerji geçmiş yıllardaki ilgisini kaybetmiştir. Ayrıca ilk yatırım ve normal işletim maliyetleri çok yüksek olan nükleer santraller, 30-35 yıllık ekonomik ömürleri boyunca sıkça karşılaşılan kazalar, devre dışı kalmalar, bakımlar ve onarımlar nedeniyle çok pahalıya enerji üretirler. Tüm bu nedenlerden dolayı tüm dünyada nükleer santraller yerine yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına, enerji verimliliğine, enerjinin etkin ve doğru kullanımına, tasarrufuna, az enerji kullanan yeni üretim teknolojilerine bir yönelme vardır [26].

Dünya nükleer santrallerinin kurulu güç kapasitesi, Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı raporlarına göre, 1998 yılında 434 reaktör ünitesi ile 348834 MW'a ulaşmıştır. Toplam nükleer enerji arzı 1998 yılında 2404 TWh olup, bu arzın 2005 yılı itibariyle fazla değişiklik göstermeyerek 2129 TWh olması beklenmektedir. Dünya nükleer enerji üretiminin yaklaşık %87'si OECD ülkeleri tarafından gerçekleştirilmiştir. OECD ülkelerinden Fransa'nın 1998 sonu itibariyle elektrik üretimindeki nükleer payı %75.8, Belçika'nın %55.2, Japonya'nın %35.9 ve ABD'nin %18.7 oranındadır. İşletmedeki nükleer santrallara bakıldığında; ABD 104 ünite ve 96423 MW kurulu güç ile en fazla nükleer santrale sahip ülkedir, bunu 58 adet ünite ve 61653 MW kurulu güç ile Fransa takip etmektedir. Japonya ise 53 adet ünite ve 43691 MW kurulu güç ile üçüncü ülke durumundadır [9].

#### **2.4.8. Biyokütle enerjisi**

Biyokütle enerjisi, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu olan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanmakta ve yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu, yerli ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır. Biyokütle enerjisi bu çalışma kapsamında bir sonraki bölümde incelenmiştir.

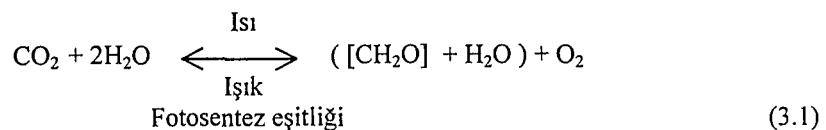
### 3. BİYOKÜTLE

Günümüzde petrol fiyatlarının büyük değişimler göstermesi, doğal gaz kaynaklarının ise yenileri eklenmesine karşın sınırlı olması, kömürün enerji sistemlerinde beklenenden az kullanılmasına rağmen çevresel etki yaratması ve bu kaynakların kısa ya da orta vadede tükenmesi gerçeği karşısında biyokütlenin bu yakıtların yerini alması kaçınılmaz görülmektedir. Ayrıca, biyokütlenin önemini arttıran diğer bir faktör de geleceğin tarıma olan bağlılığıdır. Ülkelerin ekonomisinde tarımın önemli bir yer tutması biyokütlenin enerji kaynağı olarak mevcut fosil yakıtların yerine yaygın olarak kullanımını giderek arttırmaktadır [29].

#### 3.1. Biyokütle Tanımı

Fotosentez yoluyla bitkiler tarafından üretilen, yenilenebilen ve fosil kökenli olmayan organik maddeler biyokütle olarak adlandırılmaktadır. Ağaçlar, tarımsal atıklar ve suda yaşayan bitkiler biyokütlenin temel kaynaklarını oluşturmakla birlikte, ürünün hasadından ve işlenmesinden sonra kalan kalıntılar, gıda endüstrisi atıkları, orman yan ürünleri, hayvan atıkları ve gübre ile, şehirselleşen atıkları içeren organik maddeler biyokütlenin diğer kaynaklarını oluşturmaktadır.

Biyokütle yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucunda oluşmaktadır [30]. Bitki, güneş enerjisini kullanarak atmosferdeki karbondioksiti fotosentez sırasında glikoza çevirmekte ve biyokütle yandığında ise glikozun karbondioksitine geri dönmesi ile enerji açığa çıkarmaktadır. Fotosentez ile kimyasal enerjiye çevrilen ışık enerjisi, karbonhidrat sentezine ve oksijenin serbest kalmasına yol açmaktadır. Kimyasal yönden fotosentez, enerji isteyen bir reaksiyonla suyun hidrojeni alınarak oksijeninin serbest bırakılması şeklinde özetlenebilir [31]. Bu olaylar aşağıdaki basit kimyasal denklemle ifade edilebilir :



Kara bitkileri fotosentez için gerekli CO<sub>2</sub>'ı havadan sağlarken, su bitkileri suda erimiş halde bulunan CO<sub>2</sub>'ı kullanırlar. CO<sub>2</sub> miktarı ve ışık şiddeti arttıkça belli bir sınıra kadar fotosentez hızı da ona bağlı olarak artmakta ancak belli bir değerden sonra bu artışın bir etkisi olmamaktadır. Fotosentezde kloroplastların ihtiva ettiği su kullanılmaktadır, bununla birlikte hücrelerin turgor halinde olması yani su ile doymuş olması fotosentez hızını arttıran diğer bir faktördür. Fotosentez hızını etkileyen bir diğer faktör ise fotosentezin karanlıkta gerçekleştirdiği reaksiyonlarda kullanılan enzimlerin aktivitesini etkileyen ortam sıcaklığıdır. Ortamda bulunmayışları klorofil eksikliğine ve ışık reaksiyonunun kısılmasına yol açan mineral tuzları (Fe,Mg,Mn); ATP oluşumunda rolü olan elementlerin yeter derecede bulunup bulunmaması; yaprağın yapısı, kalınlığı, kloroplast sayısı, hücreler arası boşlukların hacmi ve stoma sayısı da fotosentez hızına etki eden parametrelerdir. Tüm uygun şartlar bir araya gelse de farklı bitkilerde fotosentez hızı, her bitkinin kendine ait kalıtsal yeteneğine bağlı olarak farklılık gösterir.

Fotosentez sonucu meydana gelen karbonhidratların, bir kısmı bitki tarafından solunumda kullanılırken, geri kalan kısmı da birtakım değişikliklere uğratarak ikincil ürünlere çevrilir ve depo maddesi olarak saklanır. Bu ikincil ürünler arasında nişasta, selüloz, şekerler, proteinler, yağlar vb. sayılabilir [32].

Fotosentez yapan her canlı bir enerji kaynağı aynı zamanda bir biyokütledir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır [33].

Doğada bütün biyoküteller bozunmaya uğrarlar ve bu sırada ısı açığa çıkar. Biyokütlenin yakılmasından elde edilen enerji biyokütlenin doğal olarak bozunması ile elde edilen enerjiye benzer. Biyokütlenin doğrudan veya çeşitli dönüşüm teknikleri ile sıvı, gaz ve katı yakıtlara dönüştürülerek dolaylı olarak yanması ile, ısı ve bitkilerin büyümesi sırasında absorbladıkları karbondioksit açığa çıkmakta ve bu açığa çıkan karbondioksit biyokütlenin oluşumu sırasında tekrar fotosentez için kullanılmaktadır. Böylece elde edilen biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve fosil yakıtların kullanılması durumunda atmosferde karbondioksit miktarında artış olmasına karşın, biyokütle enerjisinin kullanılması ile atmosferde karbondioksit artış olmamaktadır. Tüm yenilenebilir enerji

kaynakları arasında yalnızca biyokütle enerjisi güneş enerjisini etkili bir biçimde depolamaktadır. Bununla birlikte karbon için yalnızca biyokütle yenilenebilir enerji kaynağıdır ve etkin bir şekilde katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilir [34].

Biyokütle doğrudan yakıt olarak kullanıldığı (ısınma ve yemek pişirmek için odunun yakılması, vb.) gibi, dolaylı olarak da katı, sıvı ve gaz yakıtlara (şeker kamışından alkol veya hayvansal atıklardan biogaz eldesi gibi) dönüştürülerek de kullanılabilir. Biyokütleden elde edilen net enerji; kömürün yakılması ile elde edilen 27 MJ/kg enerji göz önüne alınırsa, yeşil odunların yakılması ile 8 MJ/kg, kuru bitkilerin yakılması ile 20 MJ/kg enerji arasında değişmekte iken, metanın yakılması ile 55 MJ/kg enerji elde edilmektedir [35].

### 3.2. Biyokütle Kaynakları

Birincil enerji kaynaklarının sürekli olarak azalması ve enerji üretimi için kullanımları sırasında oluşturdukları çevre sorunları, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütlenin araştırılmasını gündeme getirmiştir.

Biyokütle kaynakları odun ve odun atıkları, tarımsal ürünler, tarımsal ürün kalıntı ve atıkları, şehirsal katı atıklar (MSW), hayvansal atıklar, gıda endüstrisi atıkları ve su bitkileri ve algleri içerir. Biyokütle enerjisi içinde odun ve odun atıklarının yüzdesi yaklaşık %64, şehirsal katı atıklarının (MSW) %24, tarımsal atıkların %5 ve landfill gazlarının %5'dir [36].

Başlıca biyokütle kaynakları olarak bilinen odun, tahıl, şehirsal katı atık ve hayvansal atıkların özellikleri ve ısı değerleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir [37].

Enerji üretmek için kullanılan biyokütle kaynakları modern ve geleneksel biyokütle olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Modern biyokütle genellikle büyük ölçekte kullanılır ve amaç konvansiyonel enerji kaynaklarını sağlamaktır. Geleneksel biyoküttele ise genellikle gelişmekte olan ülkelerde kullanılır ve küçük ölçekli kullanımlar içindir. Geleneksel biyokütle yakacak odun ve evsel kullanım için odun kömürünü, pirinç kabuklarını ve diğer bitki kalıntılarını ve hayvansal atıkları içerir. Biyokütle diğer alternatif enerji kaynaklarından farklıdır ve birçok dönüşüm teknikleri kullanılarak diğer enerji türlerine dönüştürülebilir.

Çizelge 3.1. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri

	Odun	Tahıl	Şehirselsel Katı Atıklar	Hayvansal Atıklar (Gübre)
Karbon(%)	50.0-53.0	45.0	47.6	35.1
Hidrojen(%)	5.8-7.0	5.8	6.0	5.3
Azot(%)	0-0.3	2.4	1.2	2.5
Kükürt(%)	0-0.1	0.0-0.1	0.3	0.4
Oksijen(%)	38.0-44.0	42.5	32.9	38.7
Uçucu madde(%)	77.0-87.0	80.0	77.0	76.5
Sabit karbon(%)	13.0-21.0	0.0-0.1	11.0	0.0-0.1
Kül(%)	0.1-2.0	4.0	12.0	23.5
Nem(%)	25.0-60.0	16.0	20.0	7.0-35.0
H/C oranı	1.4-1.6	1.5	1.5	1.8
Isıl değeri(Mj/kg) (kuru temele göre)	19.8-21.0	16.8	19.0	13.4

### 3.2.1. Tarımsal kalıntılar

Günümüzde fosil yakıt kullanımı ile ortaya çıkan çevre sorunları ve bu kaynakların azalması ile birlikte, ülkelerin ekonomisinde nüfus artışına bağlı olarak daha fazla gıda üretimine ihtiyaç duyulması ile önemi artan tarım göz önüne alındığında, biyokütlenin enerji kaynağı olarak mevcut fosil yakıtların yerine yaygın olarak kullanılması kaçınılmaz görülmektedir. Biyokütlenin enerji ve endüstri için önemli bir rolü vardır. Örneğin tarım artıklarının kullanılmasıyla yalnızca enerji yada endüstriyel hammaddeler üretilmeyecek, aynı zamanda kırsal sosyal yaşama yardımcı olunacak ve çevresel kazanç sağlanacaktır [29].

En önemli bileşeni selüloz olan ve genelde birçok enerji dönüşüm prosesinde kolaylıkla kullanılabilen ürün kalıntıları, özellikle yeryüzünde bol olması ile de iyi bir enerji kaynağıdır. Ürün kalıntılarının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ve bu kalıntıların enerji olarak geri kazanımının uygunluğu teknik, ekonomik, sosyal ve çevresel birçok etkene bağlıdır. Ürün kalıntılarının değerlendirilmesinde en önemli unsurlar ise kalıntının miktar ve kalitesi, üretim mevsimleri ve kalıntının üretildiği bölgedir.

Ürün kalıntıları, hasattan sonra tarlada kalan bitki parçaları veya hasat edilen ürünün toplanan kısmından sonra geriye kalanlar ile paketlenme işlemlerinden üretilen kalıntılar ve işleme prosesinden atılan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Tarımsal ürün artıklarının büyük çoğunluğunu, her yıl üretilen kalıntıların %85'den fazlasını oluşturan mısır koçanı, buğday samanı ve soya

fasulyesi tarla atıkları ile pirinç samanı, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları, pamuk atıkları, arpa, buğday, yulaf, çeltik sapları gibi atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklar içinde en yaygın olanı pirincin %25'ini oluşturan pirinç kabuklarıdır [38]. Ürün kalıntılarının yıllık miktarının kuru bazda 380 milyon ton olduğu ve bunun 240 milyon tonunun enerji üretimi için kullanılabileceği tahmin edilmektedir [39].

Bütün tahıl atıkları toplanamaz ve bazıları erozyonu önlemesi için tarlada bırakılır. Toplam atıklar ile toplanabilir ve değerli atıklar arasındaki ayırım önemlidir. Atıkların çeşitli kullanım alanları ve her kullanımda farklı değerleri vardır [40].

Tarımsal atıklar düşük fiyatlı lignoselülozik kaynaklardır. Mısır, buğday, pirinç, arpa gibi tahılların hammadde olarak kullanımı birçok avantaj sağlar. A.B.D.'de tarımsal atıkların potansiyeli farklı araştırmacılar tarafından (355-809).10<sup>6</sup> ton/yıl ve potansiyelin toplanabilir kısmı da (52-400).10<sup>6</sup> ton/yıl olarak tahmin edilmektedir [37].

Lignoselülozik bileşime sahip olan tarımsal atıklar (ürün kalıntıları) genellikle homojen bir bileşime sahiptirler ve partikül boyutu, nem içeriği ve yığın yoğunluğu en önemli karakteristik özellikleridir [41]. Pirinç haricinde tahıl ürün kalıntıları genellikle kuru olarak bulunurlar ve nem içerikleri %15 civarındadır. Ürün kalıntılarının büyük bölümünün enerji içeriği 11.5 –18.6 MJ/kg arasında değişmektedir. Düşük nem içeriklerinden dolayı bu tür atıklar nem giderme gibi ön ısıl işleme gerek olmadan yanabilir ve yakıt olarak kullanılabilir. Yeşil bitki atıkları ise %78-84 gibi yüksek nem içeriğine sahiptirler, bu nedenle güneş veya havada kurutularak anaerobik bozundurma ile gaz üretimine hazır duruma getirilirler.

Tarımsal atıklardan farklı şekillerde yararlanmada yanma özelliklerinin değerlendirilebilmesi için gerekli olan C, H, N, O kimyasal elementlerini içeren analizler önemli olmaktadır. Farklı tarımsal atıklarda ortalama karbon içeriği %40-50, hidrojen içeriği %5-6 ve oksijen içeriği %40'ın altında olmaktadır. Azot içeriği genellikle %1'in altında, kükürt içeriğinin ise çoğu tarımsal atık için yok denecek kadar az olması tarımsal ürün atıklarının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde avantaj sağlamaktadır [42, 43].

Son yıllarda, yenilenebilir kaynaklara aday olarak birçok ürün üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlara kenaf (*Hibiscus Cannabinus*), ayçiçeği, aspir, kolza, *Euphorbia* birkaç örnektir.

Yüksek verime sahip olan kenaf (*Hibiscus Cannabinus*), ayçiçeği (*Heliantus annuus*) bitkileri yıllık olarak yetiştirilmekte ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak önerilmektedir. Bu bitkilerden kenaf hızlı büyüme, yüksek verim ve selülozik yapıya sahip olduğundan kağıt üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kenaf 5-6 ay gibi kısa zaman süresi içerisinde sulama yapılmaksızın 4-5 metre yüksekliğe ulaşmaktadır. Ayrıca 45 ton/hm<sup>2</sup>yıl gibi yüksek hasat verimine sahip olması enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir [44].

### 3.2.2. Orman ürünleri

Yeryüzünün üçte birini kaplayan ormanlar, dünya biyokütle potansiyelinin %70'ini oluşturur. Bu nedenle ağaç ve türevleri biyoyakıt endüstrisinde önemli bir potansiyeldir. Bilinen en eski biyokütle kaynağı olan odun sanayi devrimine kadar yoğun olarak kullanılmış, günümüzde de özellikle az gelişmiş ülkelerde geleneksel yaklaşımla kullanımı sürmektedir. Günümüzde ABD enerji gereksinimlerinin %3.7'sini ağaç ve türevlerinden karşılamaktadır.

Orman kaynaklı biyokütle enerjisi yakacak odun, dallar, kökler, ağaç kabuğu, kütük gibi atıklar ve inceltmiş materyalleri kapsayan tüm ağaçları içermektedir. Kereste ve kağıt fabrikalarının atıkları da bu kapsamda değerlendirilmektedir [45].

Biyokütle enerjisi elde etme açısından yüksek verim sağlayacak niteliklere sahip olması odunun tercih sebebidir. Odun OPEC üyesi olmayan birçok ülke için hala en yaygın yakıttır ve bu durum en azından 40-50 yıl daha böyle sürecektir. Odun yenilenebilir ve depolanabilir olması özelliklerinden dolayı fosil yakıtlarla rekabet edebilecek bir yakıttır. Odun evsel (yemek pişirme ve su ısıtma), ticari (su ısıtma) ve endüstriyel (su ısıtma ve proses için gerekli olan ısıyı sağlama) sektörlerde ve kırsal endüstrilerde (tuğla fırınları, çömlek yapımı v.b.) kullanılmaktadır. Odunun ısı değeri 18-21 MJ/kg arasında değişmektedir. Odun

yapısı selüloz (%43), lignin (%36) ve hemiselülozdan (%22) oluşur ve genelde ağırlıkça %52 karbon, %6.3 hidrojen ve %40.5 oksijen ve %0.4 azot içerir.

Endüstrileşmiş ülkelerde, genellikle odun işleme endüstrilerinden kalan odunlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kalıntıların buldukları yerde veya kaynağa yakın yerlerde enerji üretimi için kullanımı taşıma maliyetleri olmadığı için avantaj sağlar. Yerel odun yakıtlar genellikle arazi temizleme ve kereste artıklarından oluşan kaynaklardır [46].

Kereste ormanlarından elde edilen kereste ve yan ürünlerinin önemli bir kısmı, ağaç ve kağıt ürünleri elde etmede kullanılırken, bir kısmı da yakıt olarak değerlendirilir ve geri kalanlar ise kereste (kırılmış, kurumuş, küçük ağaçlar ve kökleri gibi kullanılmayan ağaç parçacıkları) kalıntıları olarak adlandırılır. Amerika Birleşik Devleti'nde kereste ormanlarından elde edilen ürünlerin %85'i ağaç ve kağıt ürünleri için kullanılmakta, yalnızca %4 oranında kereste de yakıt amacıyla tüketilmektedir. Geri kalan %11 ise kereste kalıntılarını oluşturmaktadır.

Orman kaynaklarının kullanım için hasat edilmesi karmaşık ve kompleks basamaklardan oluşur. Her bir aşamada üretilen kalıntının miktarı çok önemlidir. Bir proste atık olarak üretilen kalıntılar, diğer bir proses için enerji veya hammadde kaynağı olabilir. Orman ürünleri iki grupta toplanabilir. İlk grup orman atıkları olarak adlandırılır ve bu atıklar kurumuş ağaçları, orman yangınları artıkları, ağaç kabukları, kesme ve kereste sırasında üretilen atıklar içerir. İkinci grup ise ağaç ürünleri, kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarının atıklarını içeren endüstriyel atıklardır.

### 3.2.3. Enerji bitkileri

Odunun yakıt olarak tüketilmesi çevresel bozulmaların yanı sıra önemli bir sanayi maddesinin yakılarak tüketilmesine de neden olmaktadır. Bu durumun önlenmesi için son yıllarda üzerinde durulan çözümlerden biri "Enerji Ormanları"dır. Enerji ormanları özel olarak biyokütle kaynağı elde etmek amacıyla yetiştirilen ve kısa sürede yenilenebilen biyokütle kaynaklarıdır [1].

Enerji bitkileri yenilenebilir olmaları, kullanımları ile kükürt oksitli ve azot oksitli bileşikleri atmosfere yaymadıkları için hava kalitesini arttırmaları ve yeni

doğal yaşam alanlarının geliştirilmesini sağlamaları, güneş enerjisi kullanım etkinliğinin yüksek olması ve bitkinin çok yüksek büyüme hızına sahip olması, bitkinin yüksek enerji değerine sahip olması, gübreleme, sulama ve hasat işlemlerinde fazla miktarda enerji kullanılmaksızın bitki veriminin yüksek olması ve dolayısıyla tarımının maliyetinin düşük olması, karada tarımı yapılabilen bir bitki olması, besin olarak yada endüstriyel alanda kullanılması, bitkinin insanlara ve hayvanlara zarar verebilecek zehirli maddeler içermemesi, enerji ormanlarının geliştirilmesinde en önemli etkiler olup, bu kriterler enerji sorunu çözümünde enerji bitkilerinin daha çok rol almalarına yol açmaktadır [47].

Klasik doğal ormanlardaki ağaç türlerinde yılda en çok 7 t/ha odun üretilmekte iken, enerji ormanlarından yılda 15-35 t/ha odun üretilmektedir. Kısa sürede yetişen orman ürünlerine örnek olarak pek çok türü bulunan okaliptüs ve kavak türleri verilebilir. Kısa sürede yetişebilen orman ürünleri 2-8 yıldan sonra hasat edilebilirken normal ormanların hasat süreleri 30-60 yıldır.

Eucalyptus (sıtma ağacı) ağacı çok hızlı büyümesi ve içerdiği uçucu yağdan dolayı yaygın olarak kullanılan bir biyokütle kaynağıdır. Bazı Güney Amerika ülkelerinde Eucalyptus ağaçları odun kömürü kaynağı olarak da yaygın şekilde değerlendirilmektedir

Pamuk odunu (cotton wood), kızıl ağaç ve kavak gibi hızlı büyüyen ağaçlarda biyokütle kaynaklı enerji elde edilmesi amacıyla yaygın olarak yetiştirilmektedir [39].

Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisinin %0.1 kadarı fotosentezle biyokütle üretimine harcanmaktadır. Bazı bitkiler ve ağaçlar kendi yüzeylerine gelen güneş enerjisini %0.4-0.7 verimle bitkisel materyale çevirebilirken, tropikal koşullarda bu verim %1.8-2.4 olabilmektedir. Bazı bitkiler ise verimli bir fotosentetik sisteme sahip olan ve yüzeylerine gelen güneş enerjisinin %2-3'ünü kullanabilen bitkilerdir ve bu bitkiler "C<sub>4</sub>" bitkileri olarak adlandırılmaktadır. Bu bitkiler, yüksek oranda güneş ışığı alan bölgelerde yetişebilir, suyu çok daha verimli olarak kullanabilir, düşük karbondioksit konsantrasyonlarında dahi fotosentez yapabilir, ışığı kullanma yetenekleri yüksektir ve diğer bitki türlerine göre mevsimsel kuraklığa daha dayanıklıdırlar. Tatlı sorghum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler tipik C<sub>4</sub> bitkileridir. Günümüzde C<sub>4</sub> bitkilerinden ısı ve enerji

üretimini ve kullanımını arttırmada ekonomik ve teknik gelişmeler sağlanmıştır [48, 49].

Biyokütleden enerji elde edilmesinde tatlı sorghum ümit verici bitkilerdendir. Bu bitkiden elde edilen enerji türleri arasında etanol, pirolitik yağ, kalitesi arttırılmış yağlar, mangal kömürü, sentetik gaz ve bitkinin su ve şekeri alınmış posa kısmından elde edilen selülozik maddeler sayılabilir. Tatlı sorghum, tahıllardan ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarından daha yüksek verimle, daha düşük kalitedeki topraklarda, daha az gübre ve daha az su kullanılarak yetiştirilebilir ve toplam bioetanol verimi  $5\text{m}^3/\text{ha.yıl}$ 'a ulaşabilir [50].

#### 3.2.4. Su bitkileri

Su bitkilerinden biyokütle enerjisi eldesinde ise sıklıkla tek ve çok hücreli su yosunları kullanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarından olan *Chlorella* ve *Scenedesmus*, fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilebilirler. *Chlorella* bitkisinin yıllık üretim miktarı,  $401\text{ ton/hm}^2\text{ yıl}$ 'dır. Su yosunlarının üretimi için gerekli besin maddeleri, atık sulardan sağlanabilmektedir. Tek hücreli su yosunlarının çoğu temiz sularda da yetiştirilebilmekte ve bunlardan çiftliklerde kısıtlıda olsa enerji uygulamalarında yararlanılmaktadır. Ancak tek hücreli yosunların fazla su içeriği enerji üretiminde kullanımını zorlaştırmaktadır [12].

Algler olarak bilinen deniz bitkilerinin genelde çok basit yapıları vardır. Büyük çoğunluğu tek hücreli ve mikroskopik büyüklükte olmalarına rağmen, 80 m'ye kadar büyüyen türleri de bulunmaktadır. Bu türler genellikle denizlerden karalara kadar uzanmışlardır ve denizde sığ yerlerde yetişirler. Daha büyük ve çok hücreli deniz algleri ise daha karmaşık bir yapıya sahiptirler ve karasal bitkiler olan bu tür için çok yüksek miktarlarda deniz suyu gerekli değildir. Karasal bitkiler için fotosentez aktivitesi genellikle yaprakları olmak üzere yapıları ile sınırlandırılmıştır.

Algler çoğu su kökenli organizmaları temsil ederler ve biyokütle kaynağı olarak organizmaların kaba fotosentez hızları net fotosentez hızlarına oranla daha düşük olduğu için oldukça umut verici organizmalar olarak değerlendirilirler.

Damarlı bitkilerin aksine, alglerde fotosentezik olmayan solunum için gerekli enerjiyi sağlayan ikincil doku önemli ölçüde gelişmez. Algler gıda ve protein için bir kaynaktır. Hücreler fermantasyon ile %50-70 dönüşümle metan elde edebilir. Alglerin enerji kaynağı olarak kullanılması düşünüldüğünde, üretim için çok geniş alanlara ve büyük miktarlarda su ve özellikle azot ve fosfor içeren besleyicilere ihtiyaç duyulur.

Birçok hızlı büyüyen su bitkisi gıda ürünlerinin yetiştirilmesine uygun olmayan şehrsel ve tarımsal alanlarda büyük miktarlarda üretilir ve su seviyesine göre türleri kontrol edilebilir. Bu türlere bir örnek olarak çok hızlı büyüyen ve ABD güneybatısında yetişen su sümbülleri (*Eichhornia crassipes*) verilebilir. Enerji hammaddesi olarak kullanılabilen olan, her bir kilogram su sümbülünden %60 metan içeren yaklaşık 400 litre bio gaz üretilebilir. Bu bitkiler eğer enerji kaynağı kullanılacaklarsa içerdikleri azot ve kül içeriklerinin göz önünde bulundurulması gerekir. Genelde %5 oranında kül içerirler, ancak bazı türlerde kül oranı %25-50'lere kadar çıkmaktadır. Birçok bitki organik maddesinin yaklaşık %46-48'i kadar C içerir, bazı bitkilerin yağ oranı yüksektir ve bunların enerji içerikleri de buna bağlı olarak daha fazladır.

### 3.2.5. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıkların ve gübrenin temini ve kullanılabilirliği hayvan yetiştirme sistemi ile ilgilidir. Üretimi sınırlı olan bu kaynakların en uygun kullanımı, küçük çaplı işlemler halinde üretildikleri yerde kullanımlarıdır. Hayvan atıklarının, az gelişmiş ülkelerde katı yakıt olarak doğrudan kullanımları yaygındır. Özellikle köylerde hayvan gübresinin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle katı yakıt olarak kullanılan tezek çok yaygındır. Bu yakıt hayvansal atıkların en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvansal atıklar ve gübrenin en verimli kullanıldıkları alan ise biyokütledir [37]. Ülkemizde bütün hayvan gübresinin %25-30'u toprağa verilmekte, %20-25'i tezek olarak yakılmakta, geri kalanı ise kaybolmaktadır [51].

Hayvansal atıkların ortalama ısıl değeri kuru temelde 17.5 MJ/kg'dır. Nem içeriği ise %60-85 arasındadır. Nispeten yüksek nem içeriğine sahip olan hayvansal atıkların teknolojiye kullanımı sınırlıdır.

Hayvansal atıkların enerji amaçlı kullanımında en verimli ve uygun yöntem "biyogaz" yöntemidir. Biyogaz çeşitli hayvan ve insan dışkıları ile tarımsal atıkların oksijensiz ortamda belirli sıcaklıkta mikroorganizmalarla parçalanması ve çürümesi sonucunda meydana gelmektedir. Yanıcı olan bu gazın esas bileşimini metan oluşturmaktadır. Mevcut çalışmalar biyogazın daha ekonomik üretimi üzerine yoğunlaşmıştır [51]. Çizelge 3.2'de bazı enerji kaynakları biyogaz ile karşılaştırılmıştır [52]. Biyogazın ısıl değeri bileşimindeki metan oranına göre değişmekle birlikte genellikle 19.7-25.2 MJ/m<sup>3</sup>'tür. Bir ton ahır gübresinden ortalama 40 m<sup>3</sup> biyogaz elde edilebilmektedir [53, 54].

Çizelge 3.2. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması

Yakıt Türü	Birim Enerji Değeri (MJ)	Yanma Verimi (%)	Kullanılabilir Enerji (MJ)	Biyogaz Enerji Eşdeğeri
Biyogaz(m <sup>3</sup> )	20	60	11.8	1 m <sup>3</sup>
Elektrik(kwh)	3.6	70	2.5	4.7 kwh
Gazyağı(L)	38	50	19	0.62 L
Bütan(kg)	46	60	27.3	0.43 kg

Bileşiminde metan ve karbondioksit bulunan bir gaz karışımı olan biyogaz, ısı değeri yüksek bir enerji kaynağıdır. Bir çok Afrika ve Asya ülkesinde biyogaz yakıt olarak kullanılmaktadır. Yaklaşık 4.5 milyon dolayındaki tesisle, biyogaz tesisinin en çok olduğu ülke Çin'dir. Biyogaz sadece enerji üretiminde kullanılmasının yanında, tarımsal üretimde fermente olmuş değerli organik gübre elde edilmesinde de önemli bir kullanım alanı bulunmaktadır [54].

Ülkemizde biyogaz potansiyelinin tespiti konusunda yapılan çeşitli çalışmalarda, yanmış hayvansal atıklardan elde edilebilecek biyogaz potansiyelinin 3 milyar m<sup>3</sup>/yıl ile 5 milyar m<sup>3</sup>/yıl arasında olduğu belirlenmiştir. Bu miktarlar 1993 yılı toplam enerji tüketiminin %4.5-8.5'ünü teşkil etmektedir [55]. Öte yandan Türkiye'de bulunan 2000'in üzerindeki çöplükte kendiliğinden oluşan metan gazı miktarı 650 milyon m<sup>3</sup> olarak kabul edilmektedir. Bu miktarda yaklaşık 650 000 tep'e veya 8 milyar kWh elektrik enerjisine eşdeğerdir [53].

### 3.2.6. Şehirselle ve endüstriyel atıklar

Hızlı sanayileşme sürecine ve artan nüfusa paralel olarak şehirlerde kişi başına günlük çöp üretiminin ve endüstriyel atıkların artmasıyla, biyokütleden yakıt ve kimyasal madde eldesinde şehirselle katı atıkları ve endüstriyel atıklar üzerine çalışmalara başlanmıştır. Şehirselle katı atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek ve diğer kullanım maddelerinden oluşmaktadır. Her yıl ABD’de yaklaşık 250 Mton şehirselle katı atık oluşmaktadır. Şehirselle katı atıklar yaklaşık 19 MJ/kg ısı değere sahiptir [38]. Şehirselle katı atıkların %80’i yanabilen bileşiklerden oluşmaktadır ve bu yanabilen bileşiklerin %82’si de kağıt, çöp ve bahçe atıkları gibi biyolojik kökenlidir. Kağıt ürünleri belediye kağıt atıkların en büyük kısmını oluşturmaktadır. ABD’de 1988 yılında 160 Mton kağıt atığı toplanmıştır [56].

Günümüzde birçok şehir katı atığı toprak altında bozundurulmaktadır ve toprak altında toplanan bu atıkların doğal olarak uğradıkları anaerobik bozunma sonucunda metan zengin gaz elde edilmektedir. Bu çöpler anaerobik (oksijensiz ortamda) koşullarda bakteriler tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüşebilmektedir [47].

Çöplerin birikmesini izleyen çürümeyle birlikte kimyasal ve bakteriyel işlemler başlamakta ve organik çöp malzemeleri dönüşüme uğrayarak çöpler parçalanmaktadır. Bu işlem çöp hacminin küçülmesine yol açmaktadır ve işlem sonucunda bir biyogaz türü olan çöplük gazı oluşmaktadır. Çöplük gazı; metan, karbondioksit ve azottan oluşan bir gaz karışımıdır. Gazların toplanabilmesi için çöplükte istifleme sırasında yatay ve çöplük toprak ile kapatıldıktan sonra ise dikey gaz toplama kuyuları öngörülmektedir. Farklı yatay ve dikey kuyulara ait gazların karışmasından dolayı homojen bir gaz karışımı elde edilmektedir. Elde edilen gazın sıcaklığı yaklaşık 20-45°C olup bileşimi %40-50 CH<sub>4</sub>, %35-40 CO<sub>2</sub> ve %5-10 N<sub>2</sub>’den oluşmaktadır.

Doğanın korunması için çöplük gazlarının yakılması zorunludur. Bu bir gaz yakma bacasında, kazanda, bir gaz motorunda veya bu üçünün kombinasyonundan oluşan bir sistemde gerçekleştirilebilmektedir. Gazların kazanlarda yakılması da pek geçerli bir çözüm değildir. Kıvılcım ateşlemeli (otto)

gaz motoru aracılığı ile çöplükte elektrik enerjisi üretilebilmektedir. Elektrik hem ısıdan daha değerli bir enerjidir, hem de kolayca uzak mesafelere taşınabilmektedir [54].

Son yüzyıl içerisinde kağıt endüstrisindeki büyüme şehir katı atıklarının en önemli bileşeni olan atık kağıt üretimini arttırmaktadır. Kereste, kontroplak, kağıt hamuru, kağıt ve mobilya endüstrisinin atıklarının 2000'li yıllarda en büyük alternatif yakıt kaynağını oluşturacağı tahmin edilmektedir [57].

Enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahip olan diğer atıklarda gıda endüstrisi atıklarıdır. Gıda endüstrisinde çok çeşitli atıkların elde edilir. Gıda endüstrisinde tahıl, nişasta ve selüloz içeren atıklar önemli atıklar olmakla birlikte diğer önemli bir atıkta tahıl atıklarında önemli oranda bulunan lifli atıklardır. Et endüstrisi atıkları da önemli oranda yağ ve protein içeren atıklardır. Gıda endüstri atıklarından yüksek miktarda nem içeren atıkların termal enerji geri kazanım proseslerinde kullanımı oldukça sınırlıdır. Bu tür atıklar metan üretiminde kullanılırlar.

Şehirselen atıkların önemli bir kısmını kanalizasyon atıkları oluşturmaktadır. Organik madde, azotlu bileşikler ve diğer iz elementlerini içeren kanalizasyon atıklarının filtre edilerek suyu uzaklaştırıldıktan sonra biyokütle enerjisi kaynağı olarak kullanılabilir. Organik maddeler kanalizasyon atıklarının %50-70'ini oluşturur, ayrıca yaklaşık %2 N, %4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %0.5 K<sub>2</sub>O ve kadmiyum, kurşun, bakır, çinko gibi iz elementlerini de içermektedirler. Ham kanalizasyon atıklarının kuru temelde enerji içeriği yaklaşık 16.3 MJ/kg'dır [58, 59].

Endüstriyel atıklar ise işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama işlemleri sırasında ortaya çıkan atıkları içerir. Uygulanan yöntem, işlenen maddenin miktarı ve çeşidi çok fazla çeşitlilik gösterdiğinden sanayi atıklarının bileşimleri birbirinde tamamıyla farklı olabilmektedir. Endüstri atıkları seramik atıklarından kauçuk, metal, kağıt/karton, plastik ve tekstil atıklarına kadar geniş bir yelpazede olabilmektedir. Minimum %40 oranında organik madde içeren sanayi atıklarından yıllık 60 Mton organik katı atık elde edilmektedir.

### 3.3. Biyokütle Potansiyeli

Dünya nüfusundaki artışa bağlı olarak enerji talebi de her geçen gün artmaktadır. Fosil yakıtların azalması ve çevre bilincinin giderek artması gelecekte kullanılacak enerji için yenilenebilir enerjilerin kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Bütün yenilenebilir enerji kaynakları yaklaşık olarak dünya birincil enerji kaynaklarının %18'ini ve yenilenebilir enerji kaynaklarının %55'ini ise biyokütle oluşturmaktadır [60]. Biyokütle endüstrileşmiş ülkelerde enerji tüketiminin %3'ünü karşılamaktadır. Bununla birlikte dünya nüfusunun yaklaşık %50'sini oluşturan gelişmekte olan ülkelerin kırsal kesimlerinin büyük bir bölümünde yakıt için en çok kullanılan kaynak bir biyokütle olan odundur. Biyokütlenin gelişmekte olan ülkelerin birincil enerji tüketimleri içindeki payı %53 ve dünya birincil enerji tüketimindeki payı ise %14'dür [61, 62].

Biyokütle fotosentez yoluyla sabit karbon kaynağı sağlayan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Dünya üzerindeki bitkilerin fotosentez yoluyla oluşturdukları karbon miktarının  $2.10^{11}$  ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Teorik olarak hesaplandığında bu enerji kaynağı dünya enerji ihtiyacının 10 katını besin ihtiyacının ise 100 katını karşılayabilecek değerdedir [63].

Biyokütlenin dünyadaki yıllık üretimini ise  $10^{11}$ - $10^{12}$  ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. Bu atıklarından odun, tarımsal atıklar ve şehirsal katı atıklar gibi atıklar ticari biyokütle kaynakları, hayvansal atıklar, gıda işleme atıkları, enerji bitkileri ve suda yetişen bitkilerin oluşturduğu biyokütle kaynakları ise ticari olmayan kaynaklar olarak görülmektedir.

Dünyadaki doğal biyokütle kaynaklarının enerji eşdeğeri yıllık yaklaşık  $3.10^{18}$  MJ olmasına rağmen ancak bu miktarın %2'si yakıt olarak (1998 yılı verilerine göre) kullanılmaktadır. Biyokütlenin yıllık üretimini tamamından yararlanılması mümkün değildir [36].

Sanayileşmiş ülkelerde, biyokütle enerjisinin birincil enerji kaynakları içerisindeki kullanım payı %3'ün altındadır, ancak bu oran giderek artmaktadır. Bu oran Finlandiya'da %15, İsveç'te %9, ABD'de %4, eski SSCB'de %3-4'tür. Gelişmekte olan ülkelerde biyokütle enerjisinin enerji kaynakları arasındaki kullanım payı daha yüksektir. Nepal'de %95, Kenya'da %75, Hindistan'da %50,

Çin’de %33, Brezilya’da %25, Mısır ve Fas’ta %20 oranında enerji biyokütleden elde edilmektedir. Çizelge 3.3’de ülkeler bazında dünyadaki biyokütle enerji kullanımları verilmiştir [64].

Çizelge 3.3. Dünyadaki biyokütle enerjisi kullanımı

Ülke	1990 Yılı Top. Enerji Kullanımı(Mtep)	1990 Yılı Biyokütle Kullanımı (Mtep)			
		BUN	WEC		UN
			Klasik	Modern	
Kuzey Amerika	2 277	96	38	19	
Batı Avrupa Ülkeleri	1 379	32	20	10	
Doğu Avrupa Ülkeleri	1637	44	30	10	
Japonya+Avustralya	503	1	4	7	
Sanayileşmiş Ülkeler Toplamı	5 796	173	92	46	
Latin Amerika Ülkeleri	417	88	125	46	132
O.Doğu+K.Afrika Ülkeleri	294	15	21	0	
Orta Afrika Ülkeleri	291	180	141	5	
Pasifik+G.D.Asya Ülkeleri	1 091	331	347	16	
Güney Asya Ülkeleri	498	296	204	8	
Gelişmekte Olan Ülkeler	2 591	910	838	75	165
Toplam Dünya	8 387	1083	1 501		1 880

BUN: Biyokütle Kullananlar Topluluğu, WEC: Dünya Enerji Konseyi (1989), UN: Birleşmiş Milletler tarafından yayınlanan değerler

Brezilya, Kenya, Filipinler, ABD ve Zimbabwe gibi ülkelerde biyokütleden elde edilen alkol ulaşım sektöründe kullanılmaktadır. Özellikle ABD ve Brezilya’da 1981’den bu yana uygulanan biyokütleden etanol üretim endüstrisi çok gelişmiştir. Bu endüstri, mısır fabrikalarında kurulmuş; mısır yağı, hayvan yemi ve etanol üretimini içermektedir [54].

Avrupa ülkeleri 2000 yılına kadar yıllık yaklaşık  $3.78.10^2$  GJ’lük kullanılabilir enerjiye dönüşebilecek biyokütle potansiyeline sahiptir [65]. ABD’de ise 2000’li yıllarda enerji üretiminde toplam biyokütle potansiyelinin yaklaşık olarak 700 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir [66]. Güney Afrika ülkelerinde ise nüfusun büyük bir çoğunluğu ile orta yada küçük ölçekteki sanayi kuruluşları enerji gereksinimlerinin büyük çoğunluğunu biyokütleden karşılamaktadır.

Dünya Enerji Konseyi raporlarında 2020 yılında yeni ve yenilenebilir kaynaklarla enerji talebinin minimum %3-4’ünün, maksimum %8-12’sinin karşılanabileceği belirlenmektedir. Ortaya konulan senaryoya göre modern

biyokütle ile sağlanacak enerji, jeotermal enerjinin 6.4 katı, rüzgar enerjisinin 2.6-3 katı, güneş enerjisinin 1.6-2.2 katı olabilecektir. Görüleceği gibi en büyük pay modern biyokütleyle ayrılmıştır. 2020 yılında modern biyokütle enerji üretiminin ABD’de 235-410 Mtep, Almanya’da 11-21 Mtep, Japonya’da 9-12 Mtep olması planlanmıştır. Kısacası, modern biyokütle güneş, rüzgar, jeotermal ve deniz enerjilerinden daha büyük yer kapsayacaktır.

Günümüzde enerjinin temini ve kullanımı çok güçlü sosyal ve çevresel etkilere sahiptir. Nüfus artışı, lüks yaşam istemi, maddi kazanç, hareketlilik ve iletişim ile giderek artan sayıdaki insanın bu arzulara kavuşmak için malzemeye, teknolojiye ulaşması beraberinde çoğalan enerji talebini ve bu talebi karşılamak için de yoğun çabalar gerektirmiştir. Son 30 yılda dünya enerji ihtiyacı 3.3 Gtep (1960)’den 8.8 Gtep (1990)’e çıkmıştır. 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 [67].

Ülkemizde ise biyokütle kaynakları içinde yer alan odun, hayvan ve bitki atıkları toplam olarak ülkemiz birincil enerji tüketiminin %10’unu ve konutlardaki enerji tüketiminin %40’ını oluşturmaktadır.

Ülkemiz tarımsal atıkları 9.5 milyon ton petrol eşdeğeri olarak OECD ülkeleri arasında dördüncü sırada, atıkların geri kazanılabilir enerji potansiyeli açısından ise 5.4 Mton petrol eşdeğeri ile ikinci sırada yer almaktadır.

Türkiye’de biyokütle nitelikli kaynak olarak hala odun ve tezek kullanılmaktadır. Geçmişten beri süren bu klasik ve ilkel biyokütle kullanımı dünya ortalaması altında enerji üreten Türkiye’nin enerji sektörünün yeterinde gelişmemesinin ve yetersizliğinin bir başka kanıtıdır. Ülkemizin pek çok yöresinde selüloz ve lignince zengin olduğu için hayvan yemi olarak kullanılmayan tarımsal atıklarla, tarımsal ürünleri işleme tesislerinde oluşan atıkların değerlendirilmesi için çalışmalar yapılması gerekmektedir [68].

Türkiye tahıl üretiminde dünyada ki tahıl üreticisi ülkeler arasında dokuzuncu sırada yer almaktadır. Türkiye’de 1997 yılı itibarıyla buğdayın 9.34 milyon hektar alanda üretimi yapılmakta ve yılda 18.6 Mton buğday elde

edilmektedir. Arpada bu değer yılda 8.2 Mton olmaktadır. Yulaf, avdar ve pirinçte ile 280, 235ve 165 bin ton ürün sağlanmaktadır.

Tahıl saplarının ısıl değeri iyi kalitede kömürün ısıl değerinin yaklaşık yarısına eşdeğerdir. Üretilen her kilogram buğdaya karşılık elde edilen buğday sapının verimi 1.5-4 kg arasında değişmektedir. Buğday saplarının enerji eşdeğeri  $9.2.10^{10}$  kWh/yıl'a eşdeğerdir. Bu enerji değeri lignoselülozik kaynakların değerlendirilmesinin önemini göstermektedir.

Türkiye için hububat bitkilerinin katı atık miktarı ise, sap-tane oranları dikkate alındığında, toplam 39.21-52.28 Mton olmaktadır. Mısır bitkisi 545 bin hektar alana ekilmekte ve yılda 2.08 Mton rn elde edilmektedir. Artık miktarı ise, 3.8-4.75 Mton kadardır. Şeker pancarı ve patatesin yıllık üretim miktarları 18.55 ve 5.10 Mton'dur. Elde edilebilecek artık miktarları ise, Şeker pancarında 1.34-1.45 Mton ve patateste 522-617 bin ton olmaktadır. Yağlı tohumlar incelendiğinde, sırasıyla soya, aspir ve kolza bitkisinde üretim miktarları 40, 65, 10 bin ton olarak gerçekleşmiştir.

Ülkemiz bulunduğu iklim kuşağı nedeni ile yıllık biyokütle üretimi çok zengin olan bir ülkedir. Türkiye'de 1981 ve 1982 yılında oluşan toplam tarımsal biyokütle miktarı izelge 3.4'de verilmiştir [69].

Çizelge 3.4. Türkiye'de 1981-1982 yılında oluşan toplam tarımsal biyokütle miktarı

rnler	1981 (Bin ton/yıl)	1982 (Bin ton/yıl)
Tahıllar	25395	26418
Baklagiller	874	1222
Sınai bitkiler	11872	13480
Yağlı tohumlar	1476	1509
Yumrular	4242	4179
Sebzeler	12173	12411
Meyveler	7779	9291

Çizelgeden biyokütle potansiyelimizin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Ülkemizin bir çok yöresinde oluşan selüloz ve lignince zengin olduğu için hayvan yemi olarak kullanılmayan tarımsal atıklarla, tarımsal ürünleri işleme tesislerinde oluşan atıkların değerlendirilmesi gerekmektedir.

Ülkemizde yetişen pamuğun ise birim alanda elde edilen ortalama verimi 540 kg/dekar'dır. Ülkemizde mevcut pamuk üretimi dikkate alındığında 324

Mton/yıl pamuk sapının enerji eşdeğeri  $5.93.10^{12}$  MW/yıl dolayındadır. Bu değer yılda iki milyon ton taşkömürüne eşdeğerdir.

45 ton/hm<sup>2</sup> yıl gibi yüksek hasat verimine sahip olan ve yıllık olarak yetiştirilen kenaf, ayçiçeği gibi bitkilerin yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi önerilmektedir [44].

Türkiye’de toplam yaklaşık 20 milyon hektar orman alanı, ülke topraklarının %26’sını kaplamaktadır. Odunun toplam hacmi 1965-1995 periyodunda %75 artmıştır. Ormanlarımızın ortalama değerleri 42.1 ile 55.2 m<sup>3</sup>/ha arasında değişir. Çizelge 3.5’de Türkiye ormanlarının istatistiksel değerleri verilmiştir [68].

Çizelge.3.5. Türkiye ormanlarının istatistiksel değerleri

Karakteristikler	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1995
Toplam alan (10 <sup>6</sup> ha)	20.2	20.2	20.2	20.3	20.4	20.4	20.5
Ağaçlandırılan alan (10 <sup>6</sup> ha)	0.2	0.3	0.5	0.6	0.9	1.4	1.5
Kozalaklı ağaç yüzdesi	62.9	63.2	63.5	63.9	64.3	64.5	64.7
Korunmalı ormanlar (%)	0.7	1.0	1.5	2.0	2.2	2.4	3.3
Ortalama artış (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	27.1	27.8	28.5	29.2	30.1	30.8	31.7
Toplam hacim (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	884.7	920.6	959.5	998.5	1040.6	1084.9	1133.9
Kesim (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	22.8	22.8	17.6	17.6	17.6	20.6	19.1

Odunun yakıt olarak tüketilmesiyle çevresel bozunmaların yanı sıra önemli bir sanayi ham maddesi yakılarak yok edilmektedir. “Enerji Ormanları” bu durumun önlenmesi için uygulanabilecek çözüm önerilerinden biridir. Ülkemizde 4 milyon hektar bozuk, 1 milyon hektar verimli olmak üzere 5 milyon hektar enerji ormanı alanı vardır. Çizelge 3.6’da ülkemizde enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri verilmiştir [70].

Hayvancılığın önemli bir yer kapladığı ülkemiz, hayvan atıkları açısından da zengin potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların %25-30’u gübre olarak, %20-25’i tezek yapımında değerlendirilmekte ve geri kalan kısmı ise kullanılmamaktadır. Hayvansal atık potansiyelinin 1984 yılı istatistik değerlerine göre çeşitli havanlardan elde edilebilecek kuru temele göre yaklaşık 10 Mton/yıl olduğu tespit edilmiştir [71].

Çizelge 3.6. Enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri

Yıllar	Enerji Ormanlarından Odun Üretimi (1000 Ton)
1991	250
1993	1000
1995	4500
1997	8549
1999	8726
2000	8820
2005	9000
2010	10000

Hayvansal atıkların oksijensiz ortamda fermantasyonu ile üretilen “biyogaz” potansiyelinin ülkemiz için 2.8-3.9 milyar m<sup>3</sup> olup, bu potansiyelin petrol eşdeğerinin 1.4-2 Mtep olarak belirlenmiştir. Bunun enerji eşdeğerinin ise yaklaşık olarak yılda 24.5 milyon kWh’tır. Diğer taraftan hayvan gübrelerinin biyogaz tesislerinde değerlendirilmesi sonucu elde edilecek biyogübrenin kimyevi gübre karşılığı toplam 2.8 Mton/yıl’a ulaşmaktadır [54]. Çizelge 3.7’de ülkemizdeki tezek ve bitki atıkları üretimi verilmiştir [70].

Çizelge 3.7. Tezek ve bitki atıkları üretimi

Yıllar	Tezek(Bin ton)	Bitki atıkları (Bin ton)	Toplam(Bin ton)
1980	11639	1200	12839
1985	9608	1431	11039
1990	8880	2200	11080
1991	8705	2295	11000
1992	8608	2314	10922
1993	8470	2372	10842

Çöplerin depolanması sonucu bozunmasıyla ortaya çıkan %60 oranında metan içeren çöp gazı önemli bir enerji kaynağıdır. Avrupa’nın pek çok ülkesinde kurulan tesislerle değerlendirilmektedir, ülkemizde de bu yönde çalışmalar yapılmaktadır.

Enerji açısından dışa bağımlı olan ülkemiz de yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle önemli bir potansiyele sahiptir. Bu potansiyelin daha etkin değerlendirilmesi yönünde çalışmalara hız verilmesi gerekmektedir.

### 3.4. Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle

Biyokütle bol bulunan ve fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında kullanımıyla sera etkisi yaratmayan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütle, kullanım sırasında ortaya çıkan karbondioksiti, yetiştirilmesi sırasında atmosferden alarak kullanmakta ve böylece biyokütlenin kullanımı ile atmosferde karbondioksit miktarında artış olmamaktadır. Biyokütlenin kullanımı ile birlikte yenilenebilir olamayan fosil enerji kaynaklarının kullanımı ve bunların yarattıkları sera etkileri de azalacaktır. Günümüzde gelişmiş ülkelerde bir çok önemli endüstride, çevresel etki yaratmayan biyokütlenin kullanılması hedeflenmektedir.

Biyokütle üretilmek istenilen yakıt türüne uygun olarak yetiştirilmesi ile de önemli bir avantaja sahiptir. Böylece kullanıma uygun biyokütle seçilir ve gıda ürünlerinin yetiştirilmesi için uygun olamayan düşük verimli topraklarda bu ürünlerin ekimi yapılabilir.

Biyokütle yakıtları ihmal edilebilecek miktarda kükürt içerir ve bu yakıtların kullanımı ile asit yağmurlarına neden olan kükürtdioksit oluşumu çok az miktardadır. Biyokütlenin yakılması ile oluşan kül miktarı, kömürün yanması sonucunda açığa çıkan küle oranla çok az miktardadır ve bu kül çiftliklerde toprağı beslemek için kullanılabilir.

Enerji üretmek için tarımsal ve orman kalıntıları ile şehir katı atıklarının yakılması özellikle şehirlerde yok edilmesi önemli bir problem olan bu atıklar için oldukça etkili bir yöntemdir.

Biyokütle enerji bağımlılığı açısından fayda sağlayabilecek yerel bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle kullanımı ile ithal edilen yakıtlarda olan kaynak belirsizliği ve fiyat dalgalanmalarından etkilenilmez ve yabancı kaynaklara olan bağımlılık azalır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde etanol ve metanol gibi sıvı bio yakıtların kullanım ile petrol ithalatı için gerekli olan ekonomik baskı da azalmış olacaktır.

Biyokütle doğada enerji-yoğun bir şekilde bulunmaz ve buna bağlı olarak biyokütlenin doğal halde bulunduğu gibi kullanılması durumunda net enerji üretimi az ve enerjinin maliyeti de yüksek olacaktır. Biyokütlenin yığın yoğunluğu düşüktür ve bu da taşıma ve kullanımını zorlaştırır ve maliyeti artırır.

Bu nedenle biyokütle kaynağını konsantrasyonunu arttıran dönüşüm teknolojileri ile bu sorunun üstesinden gelinebilir.

Yakacak odun tam olarak yanamadığından organik partiküler madde, karbonmonoksit ve diğer organik gazları üretir. Eğer yüksek sıcaklıkta yanma yapılırsa azot oksitler oluşur. Gelişmekte olan ülkelerde bina içindeki havanın, yakacak odunun ev ortamında yemek pişirmek ve evi ısıtmak için açıkta ve verimsiz bir şekilde yakılması nedeniyle oluşan hava kirliliğinin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır.

Bölgesel olarak yakacak odunun azlığı ve doğal ormanların yok olmasına neden olan kullanımları giderek artmaktadır. Bu genellikle Nepal, Hindistan ve Afrika'daki Büyük Sahranın alt kısımlarında olmaktadır. Yinede, orman alanlarının kentsel alanlar ve tarım alanlarına dönüştürülmesi, ormanların yok olmasında en önemli etken olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, birçok Asya ülkesinde orman olmayan alanlardan elde edilen yakacak odunlar enerji amaçlı kullanılmaktadır [36].

Yakıt olarak biyokütlenin doğrudan kullanımı uygun değildir. Kuru temel üzerinden hesaplanan ısı değer, doğrudan yakıldığında biyokütlenin ısı değerini yaklaşık %20 azaltan nem içeriği için düzeltilmelidir. Gazlaştırmada düşük kalorili gazlar ilave net enerji kayıpları getirir ve sentetik doğal gaz ve sıvı yakıtlar dönüşüm sonucunda orijinal ısı değerinin %30'u kadar olan net enerjinin azalması gözlenir [57].

Bazı biyokütle uygulamaları günümüzde ekonomik değildir. Örneğin elektrik üretiminde yeni, yüksek verimli doğal gaz ile biyokütle arasında büyük bir rekabet vardır. Yinede biyokütleden enerji üretiminin ekonomikliliği giderek artmakta ve sera etkisi yaratan gazlar üzerine olan ilginin artması biyokütle enerjisini giderek daha çekici kılmaktadır.

Biyokütle kullanımı için uygulanan politikalar, vergiler ve fosil yakıtın kullanımını özendirerek politik ve mevzuatla ilgili karşıt görüşler sürekli ortaya çıkmaktadır. Yenilenebilir enerjilerden elde edilen enerji fiyatları, biyokütle ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının çevresel faydası göz önünde bulundurulduğunda bu kaynakların düşünülenden daha ekonomik olduğunu göstermektedir.

Odun evsel ve endüstriyel olarak en çok tüketilen biyokütle türüdür. Kereste, kağıt hamuru ve kağıt endüstrileri kendi odun atıklarını fabrikalarının çalışması için gerekli olan enerjinin yaklaşık %60'ını bu şekilde karşılarlar. Evlerde ise odun ısınmak ve yemek pişirmek amacı ile kullanılmaktadır.

Biyokütle buhar ve sıcak su üretmek için yakma kazanlarında yakılarak fosil yakıtlar gibi kullanılabilir gibi, yakılarak elektrik enerjisi de elde edilebilmektedir. Yanma sonucunda açığa çıkan kül miktarı kazanlarda kirlenmelere neden olduğu ve verimliliği azaltıp maliyeti arttırdığı için yalnızca bazı tür biyokütle kaynakları doğrudan yakmak için kullanılır. Biyokütlenin yakıt olarak kullanımı hala deneysel aşamada olmakla birlikte İngiltere'deki toplam elektrik üretiminin %0.25'i biyokütle tarafından karşılanmaktadır. Bu oranın, İngiltere'nin ve Avrupa'nın atıkların değerlendirilmesi konusunda özendirici yasalar hazırlaması ve biyokütleden güç üretmek için atıkları yakmanın uygun bir görüş olması ile birlikte, biyokütle kullanımının gelecekte teknolojinin daha da ilerleyerek biyokütleden güç elde etmek için daha uygun prosesler geliştirilecek olması ile daha da artacağı öngörülmektedir.

Gazlaştırıcılar biyokütleyi yanabilen gazlara (bio gaz) dönüştürmek için kullanılır. Bio gaz kullanıldığında türbinlerde verim artar.

Buğday, şeker, kolza ve ayçiçeğinden elde edilen sıvı bio-yakıtlar Avusturya, Belçika, Fransa, Almanya, İtalya ve İspanya gibi Avrupa topluluğunun bazı üye ülkelerinde kullanılmaktadır [36].

Biodizel üretimim 1991 yılında 11000 ton iken 1997 yılında 1286000 ton'a ulaşmıştır Biodizel üretiminde kullanılan yağın %84'ü kolzadan, %13'ü ayçiçeğinden, %1'i soya fasulyesinden, %1'i hurmadan ve %1'i diğer yağlı tohumlardan elde edilir [72].

Biyokütleyi kimyasal yolla piroliz yağlarına dönüştürmek için ısı uygulanır. Katı biyokütle materyaline göre daha kolaylıkla taşınabilir ve depolanabilir olan piroliz sıvısı elektrik üretmek için petrol gibi yakılabilir. Piroliz ayrıca biyokütleyi köpük yalıtımı, kalıp plastik, odun yapılaştırıcıları yapmak için kullanılan kimyasallar olan fenolik yağlara da dönüştürür.

Gelecekte biyokütle enerji için özellikle sera etkisini azaltma hedefleri göz önüne alınırsa, maliyeti uygun olan ve kolaylıkla elde edilebilen bir kaynak

olacaktır. 2050 yılına kadar dünya nüfusun %90'ının gelişmekte olan ülkelerde yaşayacağı tahmin edilmektedir. Bu durum biyokütle proseslerinin kullanılabilirdiği bu ülkelerin durumu açısından oldukça önemlidir. Daha verimli biyokütle üretimi ve dönüşümü sağlayacak teknolojilerinin geliştirilmesi ile gelişmekte olan ülkelerde biyokütle kullanımı daha da artacaktır.

Endüstrileşmiş ülkelerde ise, gelecekte biyokütle kullanımında kullanılacak en uygun proseslerin, kalıntı ve atıkların doğrudan yakılarak elektrik üretimi, sıvı yakıt olarak bio-etanol ve bio dizel üretimi ve enerji ürünlerinden ısı ve güç üretimi olması beklenmektedir. Kısa yada orta vadede biyokütle artıkları ve atıkları en uygun biyokütle kaynakları, uzun vadede ise enerji ürünleri en uygun biyokütle kaynakları olacaktır. Gelecekte biyokütleden enerji üretimi, daha yüksek dönüşüm verimliliği olan gaz türbin teknolojileri ve gazlaştırıcıların geliştirilmesine bağlıdır.

Biyokütle gelecekte kimyasal hammadde endüstrisinde önemli bir yer tutan fosil kaynaklarla rekabet edebilecektir. Biyokütle yenilenebilir, kolay bulunur ve yetiştirme yerine adapte edilebilen bir enerji kaynağıdır. Ürünler kullanım amaçlarına uygun olarak yetiştirilebilirler. Biyokütleden üretilen kimyasal endüstrisinin başarısı kaynağa ve hammaddeye, birincil kimyasallar ve selüloz, laktik asit, levulinic asit gibi petrokimya endüstrisinde üretilmeyen kimyasalların talebine bağlıdır. Bu kimyasallardan, ilk termoplastik ve sentetik elyaf selüloz türevlerinden elde edilmiştir. Önemli bir petrokimyasal olan asetaldehit, laktik asitten elde edilebilir. Levulinik asit tuzlarının motor soğutucusu olan etilen glikolun yerini alması amaçlanmıştır.

Biyokütlenin üretim maliyeti hala en önemli konulardan biridir. Biyokütlenin verimini arttırarak üretim maliyetleri azaltmak ve aynı zamanda kalıntıların kullanımını arttırmak, dönüşüm verimlerini geliştirmek, fosil yakıtlarla rekabetini sağlayabilmek için ekonomikliliğini arttırılması biyokütlenin hedeflenen amaçlarıdır [36].

## 4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunlukta ve düşük ısı değerli olması nedeniyle doğrudan yakıt olarak kullanılması olumsuz sonuçlar vermektedir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri, çeşitli dönüşüm prosesleri ile ortadan kaldırılabilmekte ve fosil yakıtların yerine kullanılacak daha kullanışlı ve değerli katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilmektedir [73, 74].

Biyokütleden elde edilen ürünlerin çeşitliliği, uygulanan dönüşüm prosesleri ve kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [75].

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütleyle uygulanabilecek dönüşüm prosesleri, fiziksel, biyolojik-biyokimyasal ve ısı süreçler olmak üzere üç grup altında toplanabilir.

### 4.1. Fiziksel Süreçler

Genel olarak bir bitkinin işlenmesinde gerekli temel işlemler kurutma, boyut küçültme (kıрма öğütme), özütleme, süzme, yoğunlaştırma (deriştirme) ve fraksiyonlama gibi işlemlerdir [76].

#### 4.1.1. Kurutma

Kurutma, biyokütleden suyun uzaklaştırılması işlemidir. En ucuz ve yaygın kurutma yöntemi açık havada yapılan kurutma işlemidir. Ancak açık havada kurutma yeterli olmazsa, püskürtmeli kurutucular ve sıcak hava akımlı fırınlar gibi başka kurutucularda kullanılabilir.

#### 4.1.2. Parçacık boyutunun küçültülmesi

Biyokütlenin yapısına ve cinsine bağlı olarak, kırıcı, öğütücü, kesici gibi çeşitli boyut küçültme cihazları ile biyokütlenin proses ya da doğrudan kullanımı için hazırlanması işlemidir. Parçacık boyutunun küçültülmesi, biyokütlenin

doğrudan yakıt olarak kullanımı, briketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme işlemleri için önemlidir. }>

#### 4.1.3. Briketleme

{Biyokütlenin çeşitli yöntemler kullanılarak briketlenmesiyle, katı yakıt olarak tüketime hazırlanmasıdır. }>

#### 4.1.4. Özütleme-ayırma

Özütleme, damıtma ve kristalizasyon gibi işlemler biyokütle ayırma süreçlerine örnek olarak verilebilir. {Bitkilere uygulanan özütleme işleminde polar olmayan çözücülerle reçineler, kimyasal yakıtlar ve sıvı yakıtlar, polar çözücülerle ise fenolik maddeler elde edilebilir. }

{ Özütleme işlemi atığı bitki küspesinden, doğrudan yakmayla enerji elde edilebileceği gibi biyolojik ve ısıl dönüşümlerle alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi, yapay gaz gibi ürünler de elde edilebilir [77]. }

### 4.2. Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler

Biyolojik süreçler aerobik ve anaerobik parçalanma olarak iki grupta incelenebilir. Aerobik bozunma geleneksel olarak gübre üretimi ve kirliliği azaltmada, hayvansal atıklarla, orman atıkları gibi maddelerin işleme sürecinde kullanılabilir. Ancak bu tip bozunma ile düşük enerji elde edilir. Anaerobik bozunma ile biyokütle hammaddesi olarak kullanılan bitkisel ve hayvansal atıklar ile metan ve karbondioksit karışımı olan biyogaz üretilmektedir. Anaerobik bozunma sonucu elde edilen biyogazın kalitesi ve verimi kullanılan hammaddenin tipine, bozunma sıcaklığına ve kalış süresine bağlıdır. Bu süreçte kullanılan hammaddeler için genellikle ön işleme gerek duyulmaz. Bazı hammaddelerden elde edilen biyogaz %50'ye kadar CO<sub>2</sub> ve yakıt olarak kullanımdan önce uzaklaştırılması gereken H<sub>2</sub>S gibi gazları içerir. İnsan ve hayvan atıklarını

hammadde olarak kullanan basit biyogaz tesisleri geliştirilmiş ve bu tesislerden Hindistan ve Çin'de pek çok sayıda kurulmuştur [75].

Fermentasyonla alkol ve buna bağlı olarakta yakıt eldesi biyokütlenin en yaygın kullanıldığı alanlardan birisidir. Geleneksel fermentasyonda yüksek şeker içerikli olan veya tahıllardaki nişasta gibi kolay hidroliz olan karbonhidratları içeren hammaddeler kullanılır. Fermentasyonda kullanılan bitkilerden başlıcaları şeker kamışı, tatlı sorghum, şeker pancarı ve ananastır. Mısır, buğday, patates, cavasa (bir tür *euphorbia*) gibi nişasta içeren hammaddeler de nişastalarını şekere çevirmek için enzimli ya da asitli hidrolize girerek kullanılabilirler. Orman atıkları gibi selülozik ve lignoselülozik hammaddelerin ise daha güçlü ön işlemlere girmeleri gerekir. Uygun bakteri kullanarak selülozu doğrudan etanol ve asetik asite dönüştürmek mümkündür [78].

Fermentasyonla elde edilen alkolün önemli bir kullanım şekli petrokimya endüstrisinin önemli bir hammaddesi olan etilene dönüştürülmesidir. Etanol dehidratasyonu olarak bilinen yöntemde alkol alüminyum oksit üzerinden geçirilerek etilen elde edilir. Yani petrolün krakingi ile elde edilen etilen biyokütleden hareketle de elde edilebilir.

Bitkilerden yakıt üretimi konusundaki bir diğer gelişme de ayçiçek, soya, kolza (kanola) gibi bitkisel yağların esterleşme yöntemi ile dizel yakıt alternatifi olarak kullanılmasıdır. Bu yöntemde, genellikle trigliserit olan ve yakıt olarak doğrudan kullanılamayan bitkisel yağlar, asit katalizörü eşliğinde bir monohidrik alkolle (metanol, etanol vb.) gliserin ve yağ asidi esteri oluşturur. Birbirinden kolaylıkla ayrılabilen bu iki maddeden ester ürün yakıt olarak kullanılabilir [79].

### 4.3. Isıl Süreçler

Karbon içeren biyokütlenin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmesinde yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere başlıca dört ısıl dönüşüm yöntemi kullanılmaktadır. Biyokütleye uygulanan dönüşüm yöntemine bağlı olarak özellikleri ve kullanım alanları farklı olan ürünler elde edilir. Dönüşüm yöntemine bağlı olarak elde edilen ürünler ve bunların kullanım alanları Çizelge 4.1'de verilmiştir [80].

Çizelge 4.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünler ve kullanım alanları

<i>Teknoloji</i>	<i>Birincil ürün</i>	<i>Kullanım alanları</i>
Piroliz	Gaz	Yakıt gazı
	Sıvı (tar)	Petrol yada sıvı petrol ürünleri
	Katı (char)	Katı yakıt yada bulamaç yakıt
Yavaş (geleneksel) piroliz	Katı ürün	Katı yakıt yada bulamaç yakıt
Flash (hızlı) piroliz	Sıvı ürün	Petrol yada sıvı petrol ürünleri
Sıvılaştırma	Sıvı	Petrol yada sıvı petrol ürünleri
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Yanma	Isı	Isıtma

Uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçlerinden elde edilen birincil ürünler, dönüşüm sürecine bağlı olarak gaz, sıvı veya katı olabilir. Bu birincil ürünler doğrudan kullanılabilir ya da daha yüksek kalite ve değerde yakıt veya kimyasal ürünler elde etmek üzere kimyasal işlemlere tabii tutulabilir. Böylece, hidrokarbon taşıt yakıtları, yükseltgenmiş taşıt yakıtları, hidrojen ve amonyak içeren kimyasallar ve spesifik kimyasallar üretilebilir [74, 81].

Isıl süreçlerde taşıma ve depolama maliyetlerinin düşük olması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeni ile sıvı ürünler daha büyük ilgi çekmiştir. Sıvı ürün genellikle oil, bio-oil, ya da tar olarak adlandırılırlar. Doğru olarak depolandığında oldukça kararlı bir yapıya sahip olan sıvı ürün (bio-oil) iyileştirme işlemleri sonucunda hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir [81].

#### 4.3.1. Yanma

Doğrudan yanma, biyokütlenin kendisinin yakıt olarak kullanıldığı ve dünya nüfusunun yarısından fazlası için başlıca enerji kaynağı olan biyokütleden geleneksel yolla enerji üretim şeklidir [82]. Doğrudan yanma sisteminin verimliliği, biyokütlenin içerdiği neme, yanmanın tamamlanmasına ve kullanılacağı yere iletilen ısının verimine bağlıdır [78]. Doğrudan yanma için hammadde olarak kullanılan biyokütlenin kuru (> %85 kuru madde) olması gerekmektedir. Daha fazla nem içeren maddelerde yanabilir, ancak üretilen enerjinin bir kısmı nemi buharlaştırmak için kullanılacağından ve yanma tam olarak tamamlanamayacağından yanmanın verimliliği azalacaktır.

Doğrudan yakmada ucuz hammaddeler kullanılmalıdır. Örneğin şeker kamışından elde edilen küspe, şeker üretimi için ısı sağlamada, tarımsal kalıntıları kurutmada veya etanol üretiminde kullanılabilir [75].

Biyokütlen ısınma amaçlı kullanımının yanında, elektrik üretiminde kullanılacak buharı elde etmek için yakılabilir. Biyokütlenin doğrudan yakma prosesinde kullanılmasındaki en büyük dezavantaj, fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında enerji yoğunluğunun düşük olmasıdır [83].

#### 4.3.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, gaz ürün veriminin önemli olduğu ısıl dönüşüm sürecidir ve düşük enerji gazları veren hava gazlaştırması, sentez gazı üreten oksijen gazlaştırması ve sentetik doğal gaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olmak üzere üç alt başlıkta incelenebilecek ısıl dönüşüm süreçlerini içerir. Gazlaştırma için genellikle odun ve tahıl atıkları gibi selüloz içerikli hammaddeler kullanılır. Daha yaş maddeler içinde prosesler geliştirilmiş olmasına rağmen doğrudan yanmada olduğu gibi genellikle hammaddenin kuru olması gerekir. Ancak sentez gazı verimi hammaddedeki nem miktarı ile arttığından oksijen gazlaştırmada diğer termal proseslere göre daha nemli hammaddeler kullanılmalıdır [75, 78].

Hava gazlaştırma işleminden elde edilen (800-1000°C) düşük enerjili gazlar genellikle ısı ve elektrik üretimi için kullanılır. Yüksek basınçlara gereksinim duyan (1000-1400°C) oksijen gazlaştırma prosesi metanol üretimi için kullanılır. Bu proseste oksijen yerine hava kullanıldığında daha düşük ısıl değere sahip gaz ürün elde edilir, ancak bu ürün metanol ve sentez gazı üretimi için uygun değildir [74].

Gazlaştırma işlemi için gazlaştırma ortamı, (buhar, hava, buhar+O<sub>2</sub>, buhar+seyreltici gazı geri döngüleri, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) kullanılan hammaddenin türü, yapısı, nemi, parçacık boyutu, gazlaştırma prosesinin basınç ve sıcaklık değerleri, ısıtma hızı, katalizör kullanılıp kullanılmadığı, ürün dağılımı ve verimi üzerinde etkili parametrelerdir [84].

Önemli gazlaştırıcı tipleri sabit yatak gazlaştırıcılar, hareketli yatak gazlaştırıcılar, akışkan yataklı gazlaştırıcılar, zıt akımlı basınçlı gazlaştırıcılar ve siklonik gazlaştırıcılardır [74].

### 4.3.3. Sıvılaştırma

Biyokütlenin sıvılaştırılması, biyokütleden kimyasal maddeler ve sıvı yakıt üretimi için basınç altında ve katalizör kullanılarak hammaddenin ısıtılmasıdır. Doğrudan sıvılaştırma prosesleri 450-475°C civarındaki sıcaklıklarda ve 10 MPa'dan başlayan ve 30 MPa'ın üzerine kadar olan basınçlarda gerçekleştirilir. Sıvılaştırmada katı ve gaz istenmeyen ürünlerdir ve bu ürünleri belli bir düzeyde tutmak için yüksek basınçta çalışmak gereklidir. Dönüşüm için alıkonma zamanı yaklaşık 1 saat gibi uzun bir süredir. Sıvılaştırma yöntemi kullanılarak biyokütleden, basınç, yüksek sıcaklık, sulu ortam ve katalizörün en uygun olduğu koşullarda %2-10 gaz, %50-80 sıvı ürün ve %5-10 katı ürün elde edilebileceği literatürde belirtilmektedir [74].

Endüstrileşmiş ülkelerin geleceğinde biyokütleden elde edilen sıvı yakıtların önemli bir rol oynayacağı kabul edilmektedir. Bu yakıtların bir çok üstünlükleri mevcuttur. Örneğin sıvı hidrokarbon ürünleri, ham petrolden üretilen hidrokarbon yakıtlarının yerini alabilmektedir. Oksijen uzaklaştırılması, sıvılaştırma ve saflaştırma basamaklarında H/C oranının ayarlanması sonucunda diğer yakıtların yerini alabileceklerdir [85].

Biyokütlenin direkt sıvılaştırılması ya da piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün oksijen içeriğinin yüksek olduğu ve %20-30 arasında değiştiği çalışmalarla belirlenmiştir. Sıvı ürünlerde oksijen içeriğinin %10'dan fazla olması durumunda sıvı ürünün hidrojenlenmesi ile dizel yakıtı eşdeğer yakıtın elde edilebileceği gösterilmiştir [86]. Ayrıca yapılan bir çok çalışmada, sıvılaştırma ile elde edilen sıvı ürünlerde fenolik bileşiklerin bulunduğu belirlenmiştir. Katalitik hidrojen ortamında sıvılaştırma ile elde edilen sıvı üründe oksijenin bulunmadığı, küçük molekül ağırlıklı hidrokarbon türü sıvı yakıt üretilebileceği görülmüştür [87-88].

#### 4.3.4. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, katı ve sıvı ürünlere ayrılması (bozundurulması) işlemidir. Piroliz işleminde, teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Isıl bozundurma işlemi genellikle katı yakıt açısından değerlendirildiğinde “karbonizasyon”, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise “piroliz” olarak adlandırılır [89-90].

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün oluşumu 300°C dolayında başlamakta ve 550-600°C'ye kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise 900-1000°C'ye kadar devam eder. Karbonizasyon işlemi kendi içinde düşük (600°C'ye kadar), orta (900°C'ye kadar) ve yüksek (900°C'den yüksek) sıcaklık karbonizasyonu olarak üç bölüme ayrılabilir [90].

Oksijensiz ortamda ısıl bozunma ile gerçekleşen piroliz, gazlaştırma ile karşılaştırıldığında (800-1100°C) daha düşük sıcaklıklarda (500-800°C) gerçekleşir. Uygulanan piroliz teknolojilerine bağlı olarak piroliz ürünlerinin dağılımı değişmektedir. Hızlı veya flash pirolizde uygulanan sıcaklığa bağlı olarak gaz ve sıvı ürün verimi artarken, karbonizasyon olarak da bilinen yavaş pirolizde katı ürün (aktif karbon) verimi artar.

Pirolizin doğrudan yanma süreçlerine göre bazı üstünlükleri vardır ve bu nedenle kullanım alanı daha fazladır. Biyokütle ve atıkların yakıt olarak doğrudan kullanımında ortaya çıkan düşük enerji yoğunluğu ve yüksek depolama, taşıma maliyetleri gibi dezavantajlar, biyokütle piroliz işlemi uygulanarak, taşıma ve depolama maliyetleri daha düşük ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip, katı, sıvı ve gaz ürünlerin üretimi ile ortadan kaldırılabilir [74].

Piroliz işlemlerinde en çok kullanılan hammaddeler orman ve tarımsal ürün atıklarıdır. Bu ürünlerin kimyasal ve fiziksel yapıları oldukça farklıdır. Odunsu doku, lifli yapı özelliği göstermektedir. Lifler kompleks ve gözenekli yapıya sahip olan küçük hücrelerden oluşmaktadır. Hücre çeperi selüloz, yarı selüloz ve ligninden oluşmaktadır. Hücre duvarları ve delikleri içinde tanen, nişasta, reçine, yağlar ve boyalar gibi diğer kompleks maddeler bulunur. Selüloz

bitkinin esas maddesidir. Örneğin kuru odunun ağırlıkça %40-50'sini selüloz oluşturur. Ayrıca, yarı selüloz gibi karbonhidrat ve nişastalar da birçok maddeler de bulunur. Fenolik maddeler odunun yapısının yaklaşık %20-30'unu oluşturmaktadır. Bu organik bileşiklerin yanında aynı zamanda odun, inorganik bileşikleri de (kül) içerir [91].

Pirolizde, kinetik çalışmalar önemli rol oynamakta, ısı ve kütle aktarımı teknolojileri kullanılarak, piroliz ürünlerinin dağılımında istenilen hedeflere uygun teknolojiler geliştirilmektedir. Günümüzde piroliz teknolojileri geleneksel piroliz teknolojileri ve ileri piroliz teknolojileri olarak iki ana grup altında toplanabilir. İleri piroliz teknolojilerinde hızlı, flash, hidropiroliz ve vakum piroliz gibi yeni teknikler yer almaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan biyokütle piroliz teknolojileri Çizelge 4.2'de verilmiştir [74].

Çizelge 4.2. Piroliz teknoloji değişkenleri

	<i>Altkonma süresi</i>	<i>Isıtma hızı</i>	<i>Maksimum sıcaklık (°C)</i>	<i>Ana ürün</i>
<i>Karbonizasyon</i>	Saatlerce - günlerce	Çok düşük	400	Aktif kömür
<i>Geleneksel</i>	5-30 dk	Düşük	600	Bio- yakıt, aktif kömür ve gaz
<i>Hızlı</i>	0.5-5sn	Yüksek	650	Bio-yakıt
<i>Flash</i>				
<i>Sıvı</i>	<1 sn	Yüksek	<650	Bio-yakıt
<i>Gaz</i>	<1 sn	Yüksek	<650	Kimyasallar ve yakıt gazı
<i>Ultra</i>	<0.5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar ve yakıt gazı
<i>Vakum</i>	2-30 sn	Orta	400	Bio-yakıt
<i>Hidropiroliz</i>	<10 sn	Yüksek	<500	Bio-yakıt ve kimyasallar

Son yıllarda piroliz yöntemi kullanılarak hem bio-oil hem de kimyasallar üretmek amacıyla pekçok proses araştırılmış ve geliştirilmiştir. Çalışmalarda reaktif ortama bağlı olarak ürünlerin yapısında değişiklikler olduğu ortaya çıkarılmıştır. Uygulanan başlıca teknolojiler ve kullanılan reaktörlerle ilgili örnekler Çizelge 4.3'de verilmiştir [74].

Çizelge 4.3. Piroлиз teknolojilerine ait bazı örnekler

<i>Reaktör, Piroлиз teknolojisi</i>	<i>Ana ürün</i>	<i>Organizasyon, Ülke</i>
Karıştırmalı yatak, klasik	Sıvı	Alten (KT+ Itallenergia), İtalya
Siklonik	Sıvı, gaz	Ensyn Engineering, Kanada
Sürüklenmeli akış	Sıvı	Georgia Inst. Tech., ABD
Yukarı akış, vakum	Sıvı, kimyasallar	Laval University, Kaanada
Çok kamaralı, ablative	Sıvı, kimyasallar	Solar Energy Research Inst., ABD
Vortex, düşük sıcaklık	Sıvı, aktif karbon	Tübingen Univ., Batı Almanya
Akışkan yatak, hızlı	Sıvı	Waterloo Univ., Kanada
Düşey akış, klasik	Aktif karbon, sıvı	Bio-Alternative SA, İsviçre
Sürüklenmeli akış, metanpirolizi	Gaz, kimyasallar	Brookhaven National Lab., ABD
Otoklav, hidrojenpirolizi	Gaz, hidrokarbonlar	Toronto Unv., Kanada
Çift akışkan yatak, hızlı	Gaz, sıvı	TNEE, Fransa
Akışkan yatak	Gaz, sıvı	Univ.of Zaragosa, İspanya

#### 4.3.4.1. Piroлиз ürünleri

Piroлиз işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşikler içerir. Birincil ürünler; karbonca zengin katı ürün, sıvı yada gaz olabilir ve kullanılan hammaddenin bileşimine, piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına ve reaktörde kalış süresine bağlı olarak farklı miktarlarda elde edilir. Birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilir gibi kimyasal işlemler uygulanarak ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. İkincil ürünler yüksek kalitede yakıt ve değerli kimyasal bileşiklerdir [92-95].

Katı ürün, çok kararludur, yapısal olarak bozunmaz ve gelişmiş ülkelerde metalurji endüstrisinde kullanımı mevcuttur. Piroлиз, aktif karbon üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlanabilir. Katı ürün, yavaş piroliz yoluyla günler ya da saatler süren reaksiyonlarla elde edilmektedir. Sıcaklığın artması ile katı ürün veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Hızlı ve flash piroliz olarak da adlandırılan çok yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz işleminde, katı ürün verimi oldukça düşüktür. Aktif kömürün değerlendirilmesinde en önemli parametre, katı ürünün yüzey alanıdır. Katı ürün yüzey alanı çeşitli kimyasallar ve su buharı ile artırılabilir. Katı ürüne uygulanan çeşitli iyileştirme işlemleri sonunda yakıt olarak kullanımının yanında, yaygın olarak metalurjide ve kimya endüstrisinde

kullanım alanı bulmaktadır. Metalurji endüstrisinde dökme demir, çelik, bakır, pirinç, alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Katı ürün yakıt olarak doğrudan yanma ile kullanılabilceği gibi char-su, char-fuel oil şeklinde karışım halinde de kullanılabilir.

Piroliz işleminden elde edilen gaz ürün, kompleks ısı parçalanma prosesleri sonucunda ortaya çıkan doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ile H<sub>2</sub>, CO gibi gazları içerir. Bileşim olarak H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O ve organik bileşimlerin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir ya da gaz ürün metanol ve benzin gibi daha yüksek değerli ürünlere fiziksel ve kimyasal olarak yükseltenebilir [96].

Gaz ürünler, proses parametrelerine ve beslemeye bağlı olarak 4-8 MJ/Nm<sup>3</sup> düşük ısı değerli ya da 15-22 MJ/Nm<sup>3</sup> orta ısı değerli yakıt gazları olup yüksek düzeyde organik maddelerin ve sıvı ürünlerin buharlarını içerir. Ürünün soğuması sıvı ürünlerin çökmesine ve yoğunlaşmaya sebep olacağından bundan kaçınılmalıdır. Soğumaya alternatif olarak gaz, sıcak olarak yakılabilir. Gazları sıcak olarak yakılması sıvı ürünlerin yanmasından daha etkindir. Gaz ürün metanol ve benzin gibi daha yüksek değerli ürünlere fiziksel ve kimyasal olarak yükseltenebilir [81].

Su, biyokütle beslemesindeki nemden ve özellikle pirolizden bir reaksiyon ürünü olarak üretilir. Biyokütlerdeki yüksek oksijen derişimi sonucu oluşur ve önemli derecede hidrojen tüketir.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler, suda çözünen düşük molekül ağırlıklı bileşikler ya da yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Sıvı ürünün kompleks yapısı biyokütlerde lignin indirgenmesinden, yapıdaki bileşiklerin karşılıklı etkileşmelerinden ve fenolik bileşiklerin denetlenemeyen indirgenmesinden kaynaklanır [97].

Sıvı ürünlerin bazı özellikleri, uygulanan süreçler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4'de verilmektedir [98].

Çizelge 4.4. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması-genel veriler

	Klasik Piroliz (Alten)	Hızlı Piroliz (GIT)	Flash Piroliz (Waterloo)
Sıcaklık, °C	500	480	510
<b>Ürünler</b> , külsüz kuru besleme temelinde			
% Ağırlıkça, Gaz	32	--	10
% Ağırlıkça, Sıvı (kuru)	21	51	66
% Ağırlıkça, Su	26	29	10
% Ağırlıkça, Katı ürün	21	20	14
<b>Sıvı Karakteristikleri</b>			
% Ağırlıkça, Oksijen (ham ürün)	--	53	--
% Ağırlıkça, Oksijen (kuru ürün)	15	42	39
% Ağırlıkça, Su	14.6	17	18
Viskozite, cp, 40°C	300	220	40
Akma Noktası, °C	27	-23	--
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	1.195	1.26	1.19
PH	2	--	2.4
YID, MJ/kg, ham ürün	26.3	18.3	16.3
YID, MJ/kg, kuru ürün	--	22.1	--
<b>Elementel analiz</b> , kuru ürün			
% Ağırlıkça, C	61.9	52.2	54.7
% Ağırlıkça, H	6.0	6.3	6.4
% Ağırlıkça, O	14.9	41.5	38.9
H/C oranı	1.16	1.45	1.4
O/C oranı	0.18	0.6	0.53
%Ağırlıkça katı içeriği	9.2	--	--

Biyokütlenin pirolizinden çoğunlukla iki farklı türde sıvı ürün elde edilir. Bu ürünler, flash piroliz işleminden elde edilen bio-yakıt (bio-oil) ve yavaş piroliz ya da geleneksel piroliz işleminden elde edilen sıvı üründür.

Genel olarak flash piroliz işleminden elde edilen bio-yakıt, geleneksel piroliz süreçleri ile elde edilen ağır katran fraksiyonundan daha farklı bir yapıya sahiptir. Bio-yakıtın gerek görünüşü gerekse kimyasal davranışı oldukça farklıdır. Bio-yakıt oda sıcaklığında pompalanabilir ve püskürtülebilir özellikte ve katrandan daha düşük viskozitelidir. Bio-yakıtın içindeki su (yaklaşık %20) yakıt ile karışır, yakıt sürekli tek faz halindedir. Polar yapıda olan bio-yakıt, alkol, aseton, keton gibi polar çözücülerde çözünür. %23-26 arasında olan pirolitik lignin bio-yakıtın ana bileşenidir [99].

Piroliz sıvı ürünüde, genel olarak 100°C dolaylarında veya daha yüksek sıcaklıklarda, fiziksel özelliklerine (viskozite, faz ayırımı), polimerizasyona ve yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak bozunma gerçekleşebilir. Ortamda hava bulunması da bozunmaya neden olur, ayrıca asetik

asit ve formik asit gibi organik asitlerin korozyonunu önlemek için, polipropilen ve paslanmaz çelik kaplar kullanılmalıdır [73].

Sıvı ürün içindeki su içeriği, ürünler üzerinde birkaç etkiye sahiptir. Öncelikle ürünlerin ısı değerlerinin ve viskozitesinin düşmesinde, pH'ında, fiziksel-kimyasal kararlılığında ve saflaştırma işlemlerinde etkili olabilmektedir. Ortamdaki suyu buharlaştırma veya 100°C dolayında normal distilasyon ile uzaklaştırmak oldukça zor olup, bu işlem sıvının fiziksel ve kimyasal yapısını etkileyebilecektir.

Sıvı ürün verimi amaçlanarak ideal piroliz proseslerinin özellikleri, Çizelge 4.5'de verilmiştir [74]. Çizelgede görüleceği gibi bu parametrelerin hepsinin aynı anda sağlanması mümkün olmamaktadır ve bazıları da birbirleriyle çelişki yaratmaktadır. Piroliz prensiplerindeki varsayımlardan sonra laboratuvar ölçeğinde yapılan deney sonuçlarından, endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere bir temel oluşturulabilir.

Çizelge 4.5. Pirolizde yüksek sıvı ürün elde edilmesinde ideal proseslerin özellikleri

<b>Proses</b>			
Hammadde uygun bileşimde olmalı ve hammaddenin özellikleri zamanla değişmemeli			
Hammaddenin ön işlemleri ve hazırlanması kolay olmalı			
Isı kayıpları minimum olmalı			
Reaktöre gerekli minimum ısı girdisi sağlamalı			
Gerekli minimum piroliz sıcaklığı sağlanmalı			
Katran ve su fazlarının iyi ayrılması sağlanmalı			
Ürünün ayrılması kolay olmalı			
Ürün kararsızlığı ve/veya iyileştirme minimum olmalı			
Endüstriye uygulanabilmeli			
<b>Ürünler</b>			
<b>Katran</b>	<b>Katı</b>	<b>Gaz</b>	<b>Su</b>
Maksimum katran verimi	Minimum katı içeriği	Minimum gaz enerjisi	Minimum verim
YID mak.katran verimi	Minimum uçuculuk	Mümkün olduğunca temiz	Nötral pH
Minimum katı içeriği			
Minimum oksijen içeriği			
Minimum su içeriği			
Nötral pH			
Kolay iyileştirilebilme			
Düşük viskozite			
Tek faz			
Yüksek stabilizasyon			

Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler; hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, amonyak ve hidrojen gibi değerli kimyasal maddelerdir.

Safılaştırma teknolojisi, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojisi ve doğrudan aromatik veya yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları üretmek için zeolit teknolojisinden oluşmaktadır. Hidrojenle arıtma teknolojisi petrol endüstrisinde çok sık olarak kullanılmaktadır. Bu süreç piroliz sıvılarına da kolayca geliştirilerek uygulanabilir. Buradan elde edilecek benzin düşük kalitede benzin olup, bu benzin daha değerli ürünlerle karıştırılarak kullanılabilir. İkincil ürünler ve kaynakları Çizelge 4.6'da verilmiştir [80].

Çizelge 4.6. İkincil ürünler ve kaynakları

İkincil ürün	Isıl Süreç	Safılaştırma Teknolojileri
Hidrokarbon yakıtları Benzin	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazılaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + arıtma Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Mobil yöntemi ile benzine dönüşüm
Dizel	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazılaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı Hidrojenle zenginleştirme + arıtma
Fuel-oil	Piroliz Sıvılaştırma	Karalı hale getirme Karalı hale getirme
Oksijenli Yakıtlar Metanol Yakıt alkolü	Gazılaştırma Gazılaştırma	Sentez Sentez
Güç	Piroliz Gazılaştırma Yanma	Türbin Motor, türbin veya Rankine çevrimi Rankine çevrimi
Kimyasal maddeler Hidrojen Amonyak Özel kimyasallar	Gazılaştırma Gazılaştırma Piroliz Sıvılaştırma	Dönüşüm Sentez Özütleme veya dönüşüm Özütleme veya dönüşüm

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ve ikincil ürünler arasında belirgin farklılıklar vardır. Faz ayırımı birincil piroliz ürünleri ile ikincil piroliz ürünleri arasındaki en önemli farklılardan birisidir. Birincil sıvı ürünler faz ayırımı oluşmadan önce, ağırlıkça %50 veya daha fazla su absorblayabilmektedirler.

İkincil sıvı ürünler ise kullanılan yöntemle bağlı olarak ağırlıkça yaklaşık olarak %20 su absorplayabilirler. Yavaş piroliz işleminde suyun ayrılması mümkün iken, flash pirolizde suyun ayrılması çok zor olmaktadır. Bir diğer fark ise birincil ürünlerin viskozitesinin daha düşük olmasıdır.

#### 4.3.4.2. Piroliz etkileyen faktörler

Biyokütle genel olarak, herbiri farklı şekillerde, farklı mekanizma ve yöntemlerle piroliz olan ya da bozulan hemiselüloz, selüloz, lignin, yağ ve diğer organik maddelerin bir karışımıdır. Lignin, dar sıcaklık aralıklarının üzerinde kolaylıkla hızlı bir şekilde bozulan selüloz ve hemiselüloz ile kıyaslandığında daha geniş sıcaklık aralığının üzerinde bozunur. Bundan dolayı piroliz sırasında lignin ısıl kararlılık göstererek, daha fazla char ve sıvı üründe aromatik bileşik oluşmasını sağlar [81]. Bu bileşenlerin her birinin bozunmasının oranı ve hızı, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, katalizör ve basınç gibi piroliz reaktörünün proses parametrelerine bağlıdır. Genel olarak piroliz proseslerinin özellikleri Çizelge 4.7’de verilmiştir [74].

Çizelge 4.7. Piroliz proseslerinin özellikleri

		<i>Karbonizasyon</i>	<i>Yavaş</i>	<i>Flash</i>	
				Düşük sıc.	Yüksek sıc.
<b><i>Değişkenler</i></b>					
Sıcaklık, °C		300-500	400-600	450-600	700-900
Basınç, bar		1	0,1-1	1	1
Mak. Bes. mik. kuru/ton s		5	1	0,05	0,10
<b><i>Ürünler</i></b>					
(kuru temel üzerinden)					
Gaz	Verim, % ağırlık	En yük.15	En yük.60	En yük.30	En yük.80
	YID, MJ/Nm <sup>3</sup>	3-6	5-10	10-20	15-20
Sıvı	Verim, % ağırlık	En yük.25	En yük.30	En yük.70	En yük.20
	YID, MJ/Nm <sup>3</sup>	20	20	24	22
Katı	Verim, % ağırlık	En yük.40	En yük.30	En yük.15	En yük.15
	YID, MJ/Nm <sup>3</sup>	30	30	30	30

Araştırmalar biyokütlenin yalnızca bir bileşeni için sürdürülmesine rağmen, birçok uygulama ve büyük ölçekteki çalışmalar, biyokütlenin ayırma maliyetinin çok yüksek olduğu göz önüne alınarak, biyokütlenin tümü üzerinde

gerçekleştirilmektedir. Pirolizde hammaddenin bileşimi, uçucu madde veriminin belirlenmesinde en önemli etkenlerden birisidir.

*Piroliz sıcaklığı*, uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Hammadde yavaş olarak ısıtıldığında uçucu ürünlerin hızlı çıkışı yaklaşık 350-400°C’de bir pik verir ve 500°C’nin üzerinde hızlı bir düşüşe geçer. Bu durum “aktif” termal dekompozisyon basamağı olarak adlandırılır. Pirolizin başlıca üç ana safhası vardır. İlk safhada, 100°C üzerinde ve 300°C’nin altında uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmadığı ve salınan gazın genellikle karbon oksitleri ve sudan oluştuğu basamaktır. Bozunmanın ikinci veya aktif basamağında, uçucu maddenin  $\frac{3}{4}$ ’ü oluşur, üçüncü kademede ise charın oluşumu ile birlikte, ikincil gazlaşmalar meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar, özellikle hidrojen oluşur.

Pirolizin bütün kademelerinde, özellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen pirolizde, birincil uçucu ürünlerle, ikincil parçalanma ve koklaşma reaksiyonları sonucunda oluşan, ayrıca katı ürün ve su arasındaki gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin ayrılabilmesi önemlidir [37].

Biyokütle ve atıklarda genellikle piroliz 300-375°C’de başlar ve kullanılabilir katı ürün (ağırlıkça yaklaşık %75 C içeren) 350°C’den daha yüksek sıcaklıklarda hammaddenin piroliziyle elde edilir. Ancak artan piroliz sıcaklığıyla karbon verimi artmasına rağmen katı ürün verimi azalır. Piroliz sıcaklığı, piroliz sonucunda elde edilecek ürüne göre değişim gösterir. Sıvı ürün eldesi amaçlanan bir sistemde piroliz sıcaklığı biyokütle için genellikle kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişmek üzere 400-600°C arasında seçilir. 400°C’nin altındaki sıcaklıklarda ana ürün olarak gaz ve katı oluşurken, 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşır. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde artış gözlenir ve 650°C’nin üstündeki sıcaklıklarda ana ürün ( $H_2$ , CO ve  $CH_4$  gibi gazların elde edildiği) gazdır.

Piroliz sıcaklığı ile sıvı, gaz ve katı miktarları değişmekle birlikte aynı zamanda bunların kimyasal bileşimleri de piroliz sıcaklığı ile farklılık göstermektedir.

maliyetinin çok yüksek olduğu göz önüne alınarak, biyokütlenin tümü üzerinde gerçekleştirilmektedir. Pirolizde hammaddenin bileşimi, uçucu madde veriminin belirlenmesinde en önemli etkenlerden birisidir.

*Piroliz sıcaklığı*, uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Hammadde yavaş olarak ısıtıldığında uçucu ürünlerin hızlı çıkışı yaklaşık 350-400°C’de bir pik verir ve 500°C’nin üzerinde hızlı bir düşüşe geçer. Bu durum “aktif” termal dekompozisyon basamağı olarak adlandırılır. Pirolizin başlıca üç ana safhası vardır. İlk safhada, 100°C üzerinde ve 300°C’nin altında uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmadığı ve salınan gazın genellikle karbon oksitleri ve sudan oluştuğu basamaktır. Bozunmanın ikinci veya aktif basamağında, uçucu maddenin  $\frac{3}{4}$ ’ü oluşur, üçüncü kademede ise charın oluşumu ile birlikte, ikincil gazlaşmalar meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar, özellikle hidrojen oluşur.

Pirolizin bütün kademelerinde, özellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen pirolizde, birincil uçucu ürünlerle, ikincil parçalanma ve koklaşma reaksiyonları sonucunda oluşan, ayrıca katı ürün ve su arasındaki gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin ayrılabilmesi önemlidir [37].

Biyokütle ve atıklarda genellikle piroliz 300-375°C’de başlar ve kullanılabilir katı ürün (ağırlıkça yaklaşık %75 C içeren) 350°C’den daha yüksek sıcaklıklarda hammaddenin piroliziyle elde edilir. Ancak artan piroliz sıcaklığıyla karbon verimi artmasına rağmen katı ürün verimi azalır. Piroliz sıcaklığı, piroliz sonucunda elde edilecek ürüne göre değişim gösterir. Sıvı ürün eldesi amaçlanan bir sistemde piroliz sıcaklığı biyokütle için genellikle kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişmek üzere 400-600°C arasında seçilir. 400°C’nin altındaki sıcaklıklarda ana ürün olarak gaz ve katı oluşurken, 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşır. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde artış gözlenir ve 650°C’nin üstündeki sıcaklıklarda ana ürün (H<sub>2</sub>, CO ve CH<sub>4</sub> gibi gazların elde edildiği) gazdır.

Piroliz sıcaklığı ile sıvı, gaz ve katı miktarları değişmekle birlikte aynı zamanda bunların kimyasal bileşimleri de piroliz sıcaklığı ile farklılık göstermektedir.

Yüksek piroliz sıcaklıklarında piroliz buharlarının ikincil parçalanmasına bağlı olarak gaz ürün veriminde artış olur. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda katı ürünün ikincil bozunması ile yoğunlaşmayan gaz ürünler oluşur. Böylece gaz ürün verimi yüksek piroliz sıcaklıklarında artar. Artan piroliz sıcaklığı ile CO ve CO<sub>2</sub> verimi yanında bütün hidrokarbon gazlarının verimi genellikle artar.

*Isıtma hızı*, biyokütle pirolizinde piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal yapısını etkileyen en önemli parametrelerden biri durumundadır. Parçacık boyutu küçük olan (çok ince öğütülmüş) partiküller hızlı ısıtıldıklarında daha yüksek uçucu madde verimi elde edilir. Biyokütle pirolizinde uygulanan ısıtma hızına ve alıkonma süresine bağlı olarak düşük ısıtma hızlarında yavaş piroliz ve yüksek ısıtma hızlarında ise hızlı, ani ve ultra piroliz uygulanabilir. Yavaş pirolizde, reaktörde kalma süresi de oldukça uzun olup genelde katı ürün elde edilmesinde kullanılmaktadır. Hızlı piroliz de ise ısıtma hızının artması ile uçucu madde miktarı artmakta, piroliz sıcaklığına göre gaz ve sıvı ürünler maksimum şekilde elde edilebilmektedir.

Yavaş pirolizde, 600°C'den daha düşük piroliz sıcaklıklarında ve uygun ısıtma hızlarında yaklaşık olarak eşit miktarda gaz, sıvı ve katı ürün elde edilebilir. Yavaş piroliz süreçlerinde elde edilen tar (sıvı ürün), ağırlıkça yaklaşık %20'ye kadar sulu ve gaz yağından ağır petrole kadar değişen viskozitede koyu siyah katranımsı bir sıvıdır [94].

Yüksek ısıtma hızlarında (yaklaşık 1000°C/s'ye kadar) hızlı ya da ani piroliz uygulamalarında, piroliz sıcaklığının 600-650°C'dan daha düşük sıcaklıklarda, piroliz ortamında oluşan buharların hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılarak soğutulması ile yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin parçalanarak gaz ürünlere dönüşmesi önlenir ve piroliz ara ürünlerinin oluşması sağlanarak katı ürün oluşumu minimize edilerek, sıvı ürün verimi arttırılır. Daha yüksek piroliz sıcaklıklarında ise gaz ürün verimi giderek artar [100].

Hızlı piroliz sürecinden elde edilen piroliz sıvısı (bio-oil) ise %15-20'ye kadar su içeren organik maddelerin (yaklaşık %80-85) karışımı olan, düşük viskoziteli, koyu kahverengi renkli akıcı bir sıvıdır, ancak genellikle çok nemli bir besleme kullanılmadıkça faz ayrımı olmaz. Bio-oil verimi, hızlı pirolizde kuru besleme üzerinden toplamda %80'e kadar ulaşabilir [94].

Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır.

Sıcaklığın yüksek olması ve reaktörde kalış süresinin uzun olması gaz verimini artırır. Sıvı ürün veriminin artması için ise daha düşük sıcaklık ve alıkonma süreleri gereklidir [74].

Herhangi bir organik madde için yavaş veya hızlı piroliz, maddeyi piroliz sıcaklığına ısıtmak için gerekli olan zaman, piroliz reaksiyon süresinden daha büyük veya daha küçük olabilir. Eğer maddeyi son sıcaklığa ısıtmak için gerekli süre ( $T_H$ ) piroliz reaksiyon süresinden ( $T_R$ ) çok fazla ise bu yavaş ( $T_H \gg T_R$ ) piroliz olarak, eğer piroliz reaksiyon süresi maddeyi son sıcaklığa ısıtmak için gerekli süreden çok büyük ise ani ( $T_R \gg T_H$ ) piroliz olarak adlandırılır.

Yavaş pirolizde reaksiyonlar genellikle yerel dengede meydana gelir. Pirolizde uygulanan sıcaklık artışı, oluşan reaksiyonların sürekli denge durumunda yürümesini sağlayacak kadar yavaştır. Bu durumda ürün dağılımı ve verimi sıcaklık değişimine bağlıdır. Birincil ve ikincil reaksiyonların oluşumunu etkiledikleri için reaktörde kalan ürünlerde önemlidir. Hızlı pirolizde ise, ısıtma süreci sırasındaki piroliz reaksiyonları ihmal edilebilir ve madde bu süre sırasında karalı olarak varsayılabilir. Piroliz reaksiyonlarının son piroliz sıcaklığında izotermal olarak gerçekleştiği ve piroliz sıcaklığına ulaşana kadar herhangi bir etkinin söz konusu olmadığı düşünülür. Uçucuların kalış süresi sıvı ve gaz ürünün verimini etkileyen önemli bir parametredir [37].

Yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen flash (ani) pirolizde, biyokütlenin genellikle ön hazırlama işleminde, kurutmaya tabii tutularak nem içeriğinin %10'dan daha aza indirilmesi istenir. Böylece elde edilen sıvı ürünün su içeriğinin düşürülmesi sağlanabilir [97].

Piroliz işlemlerinde *parçacık boyutunun* büyümesi ile uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifade ile, kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu durumda, uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu tepkimelerin

başlıcaları, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip geri polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir. Bu nedenle, pirolizde hammaddenin parçacık boyutunun, kütle iletim ve ısı iletim sınırlarmalarına neden olmayacak boyutta seçilmesi önem kazanmaktadır [97, 101].

Piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği *ortam*, pirolizde ürün dağılımını ve yapısını etkileyen bir diğer unsurdur. Piroliz, kendi piroliz ortamında, sürükleyici inert (azot, helyum, vb.) gaz ortamında, hidrojen ya da su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilir.

*Sürükleyici gaz* ile reaksiyonda oluşan birincil gaz ürünler hızla sıcak ortamdan uzaklaştırılarak ikincil tepkimelerin oluşması engellenebilir. Böylece inert sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün verimi artırılabilir.

*Su buharı* ortamında gerçekleştirilen pirolizde ürün dağılımı statik ortama göre farklılıklar gösterir ve sıvı ürün verim artışı belirgin bir şekilde gözlenebilir. Su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün büyük bölümü suda çözünen bileşiklerden oluşur. Sıvı ürün verimi statik ortamda elde edilen verime göre daha yüksek, gaz ürün verimi ise daha düşüktür. Düşük katı ürün verimi ve yüksek sıvı ürün verimi, su buharının katı yüzeye nüfuz etmesi ve moleküllerin katı yüzeyden ayrılmasını ve uçucu ürünlerin bu ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ile gerçekleşir. Su buharı yalnızca molekülleri ortamdan uzaklaştırmakla kalmaz ayrıca piroliz ürünleri ile reaksiyona girer ve termal bozunma sırasında oluşan radikalleri karalı hale getirerek uçucuların verimini artırır [103].

Hidrojen atmosferinde yapılan *hidrojen-pirolizi* ile piroliz ortamında uçucu madde miktarı artar, bununla birlikte, düşük molar kütleli hidrokarbonların oranı artar. Termal bozunmada ortama katılan hidrojen, birincil uçucularla ve bozunan organik madde ile artakalan katıdan (char) daha hızlı reaksiyona girer. Hidrojen pirolizinde ortamdaki serbest radikal parçacıklarının hidrojenasyonu ile yeniden polimerize olmaları ve katı (char) ürün şekline dönüşmeleri yeteri kadar kararlı hale gelerek engellenebilir [37, 102].

*Basınç*, uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile katran miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç kriting reaksiyonlarını artırır ve böylece hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olur. Düşük basınçlarda ise katran ve hafif yağların verimleri daha fazladır [101].

Normal piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünler, yüksek oksijen içeriğinden dolayı oldukça kararsız, viskoz ve koroziftirler. Pirolizden elde edilen ürünün, piroliz sırasında ve sonrasında iyileştirilmesi uygun *katalizör* kullanımıyla gerçekleştirilebilir. Kullanılan katalizörler asidik ve bazik karakterli olarak seçilebilir.

Son yıllarda biyokütlenin katalitik pirolizi üzerine yapılan çalışmalarda çeşitli zeolit kökenli katalizörler kullanılmaktadır. Güçlü asit-şekil seçicili HZSM-5 katalizörü kullanıldığı zaman oldukça aromatik hidrokarbon ürün sağlanırken H-Y zeolitleri ve silika-alümina kullanıldığı zaman ise daha çok alifatik hidrokarbonlar elde edilir. Biyokütle piroliz sıvılarındaki oksijenli bileşenlerdeki oksijen özellikle CO, CO<sub>2</sub>, ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürülür ve ağır fraksiyonlu karbon ürünleri azaltılabilir [104]. Zeolitler kadar iyi olan H-mordenit özellikle CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve benzen, naftalin ve diğer türevleri gibi aromatik hidrokarbonları oluşturur. Buna rağmen HZSM-5, H-mordenite göre daha fazla oksijenli bileşikler üretir [105]. Seçici katalizörler ortamdaki oksijeni uzaklaştırmakla birlikte, aynı zamanda yüksek kaynama noktalı bileşenleri azaltır. Literatürde, Ni katalizörleri sıvı ürün eldesinde en ümit verici katalizörlerden biri olarak görünmektedir. Bu katalizörler biyokütlenin termokimyasal proseslerinden sağlanan gazların iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [106]. Piroliz katranlarını hidrokarbonlara dönüştürmek için en yaygın kullanıldıkları bilinen katalizörler; NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yada CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5 gibi zeolitler ve aktive edilmiş alüminadır [107].

#### 4.3.4.3. Piroliz reaktörleri ve ısı iletimi

Yukarıda özetlenen piroliz parametrelerinin en etkin biçimde kullanılabilmesi için bazı *piroliz reaktörleri* tasarlanmıştır. Yüksek sıvı ürün

verimi eldesi amaçlandığında, yüksek ısıtma hızının kullanıldığı, piroliz sıcaklığının kolaylıkla kontrol ve modifiye edilebildiği, hızlı soğutmanın sağlandığı ve kısa temas süresine sahip piroliz reaktörleri diğer dönüşüm teknolojilerinden daha fazla üstünlüklere sahiptir [81,94,100,108]. Bu nedenle, bu bölümde sıvı ürün verim artışı sağlayacak piroliz reaktörleri öncelikli olarak özetlenmiştir. Hızlı pirolizin gerçekleştirilmesinde üç ana metot vardır.

*Ablative piroliz*'de biyokütle ısıtılmış yüzeye karşı bastırılır ve hammadde ısıtılmış yüzeyde erir ve buharlaşmanın gerçekleştiği durumda bir yağ tabakası olarak ayrılan gaz ürün ortamı hızlıca terk eder. Bu proses genellikle büyük partiküldeki hammaddeler (özellikle odun) için kullanılır ve bu proses reaktöre beslenen ısının hızıyla belirgin bir şekilde sınırlandırılır. Bu tip prosesler taşıyıcı gaza gerek duymayan, fakat yüksek sıcaklıkta sistem ve hareketli parçalarca kontrol edilen yüzey alan olan yoğun ve özel reaktörlerdir.

*Akışkan yatak* ve sirkilasyonlu akışkan yatak pirolizi biyokütleyle ısıyı konveksiyon ve kondiksyon karışımıyla ısı kaynağından transfer eder. Isı transfer sınırlamaları partikülden kaynaklanır bu nedenle, iyi sıvı ürün verimi sağlamak için 3 mm'den büyük olmayan oldukça küçük partikül boyutu bu reaktör için gereklidir.

*Vakum pirolizi* düşük ısıtma hızında gerçekleşir, fakat piroliz ürünlerini hızlı pirolize benzer şekilde olabildiğince hızlı ortamdan uzaklaştırılır. Bu piroliz türünde büyük partiküllerin kullanılması gerekir. Vakum pirolizi büyük ekipmanlara ihtiyaç duyar ve maliyeti oldukça yüksektir. Toplam %60-65 (ağırlıkça) kadar olan sıvı verimi önceki iki metottaki %75-80 sıvı ürün verimi ile ağırlıkça kıyaslandığı belirgin bir şekilde düşüktür.

Bir piroliz reaktöründe *ısı transferi*, reaktörden ısı transferinin ortamına (ablative reaktörde katı reaktör duvarları, akışkan ve taşınım (transport) yatak reaktörde gaz ve katı, sürüklenmeli akışkan reaktörde gaz) ve ısı transfer ortamında pirolizlenen biyokütleyle olmak üzere iki yönde olur.

Hızlı pirolizde biyokütle partiküllerini ısıtmanın iki ana yolundan birincisi konveksiyonla pirolizlenen biyokütle partiküllerine bir sürüklenmeli akım reaktöründeki sıcak gazdan ısının transfer edildiği gibi gaz-katı ısı transferi (Egemin, [109] veya Kovac ve O'Neil [110] prosesleri) ve ablative pirolizde

olduğu gibi ısı transferinin çoğunlukla kondaktif olduğu katı-katı ısı transferidir. Akışkana yatak pirolizinde biyokütle için gerekli ısının yaklaşık %90'ı katı-katı transferinde kondüksiyonla, (bunu sağlamak için çok iyi katı karışımı kullanılır) ve yaklaşık %10 kadarı da akışkan gazdan gelen gaz-katı konvektif ısı transferine ile sağlanır. Daha sonra düşük yoğunluktaki küçük katılarda akışkan yataklar radyasyonla ısı aktarımı daha az önem taşımaya rağmen, bütün reaktörlerinde çok azda olsa radyasyon ile ısı transferi sağlanır.

Ablative ısı transferinde, biyokütle sıcak katılar ile temas halindedir. Bu durum bir ablative reaktördeki partikül büyüklüğü sınırlamalarını uzaklaştırır, fakat buhar fazı uzaklaştırmak zor olduğu için microcarbon üretimi pahalıdır [108].

Pirolizlenen partiküller de katı ürünün aşınımı akışkan ve sirküle akışkan yatakların her ikisinde de, katı karışımının bulunduğu katı yataklardaki biyokütlelerin temasına bağlı olarak da oluşur. Akışkan yatak reaktörlerde, katı ürünün aşınımı daha düşüktür ve katı ürün partiküllerinin orijinal şekillerde olduğu fakat katı ürün tabakasındaki aşınma ve büzülmeyle partikülde oldukça az da olsa bir azalmanın olduğu gözlenmiştir.

Katı ürünün (char) uzaklaştırılması yavaş piroliz reaksiyonlarından kaçınmak için özellikle büyük partiküllerde (>2 mm) gereklidir. Biyokütlenin düşük termal kondaktivitesi nedeniyle, artan partikül boyutu ile düşük ısıtma hızı oluşur ve bu da char reaksiyonlarının artmasında neden olur, oluşan sıcak char ise ortamı katalitik olarak aktive eder. Sıcak char, birincil buhar oluşumu sırasında ve reaktördeki gaz ortamında bulunan gaz ve suyu ikincil katı ürün oluşumu için parçalar. Bundan dolayı, sıcak katı ürün, sıcak reaktör ortamından hızlı bir şekilde uzaklaştırılmalıdır ve piroliz buhar ürünleri ile minimum teması sağlanmalıdır.

Biyokütlenin ısı iletkenliği çok düşük (0.05-0.1 w/mK) olduğundan dolayı, yüksek sıvı ürün verimini sağlamak için beslemedeki biyokütle partiküllerinin çok küçük olduğu ve böylece etkin bir gaz-katı ısı transferinin gerçekleştirildiği durumda hızlı ısıtma gerekir. Hızlı pirolizde 10000 °C/s'ye ısıtma hızı ince et kalınlığına sahip reaktörde başarılabilir fakat odunun düşük ısı iletkenliği tüm partikül boyunca böyle bir sıcaklık gradientinin oluşmasını engelliyebilir. Partikül

boyutu arttığında, partikül büyüklüğü ile azalan sıvı ürün verimi ile ikincil reaksiyonlar belirgin bir şekilde artmaya başlar [100].

Isı transferinin her türlü reaktör işletiminde belirgin sınırlamalar getirir ve karmaşıklığı artırabilir. Hızlı piroliz teknolojilerinde ısı transferinin iki belirgin türü kondüksiyon ve konveksiyondur. Her biri maksimize edilebilir veya dağılımı reaktör konfigirasyonuna bağlı olarak her iki şekilde yapılabilir. Çizelge 4.8' de reaktör tipleri ve ısı transferlerinin nasıl sağlandığı özetlenmiştir [97].

Çizelge 4.8. Reaktör tipleri ve ısı transferi

<i>Reaktör tipi</i>	<i>Önerilen ısı transfer tipleri</i>	<i>Avantajları /dezavantajları/özellikleri</i>
Ablative	%95 Kondüksiyon %4 Konveksiyon %1 Radyasyon	Büyük partiküldeki hammaddeler için uygundur Oldukça yüksek miktarda katı ürün sağlar Tasarım bütünlüğü sağlar Isı transferinde gaz gerekli değildir Partikül taşınma gazı her zaman gerekli değildir  Yüksek ısı transfer hızları sağlar Yüksek miktarda katı ürün sağlar Katıların sisteme geri beslenmesi gereklidir fakat sistemin karmaşıklığını artırır
Sirkilasyonlu akışkan yatak	%80 Kondüksiyon %19 Konveksiyon %1 Radyasyon	Maksimum partikül büyüklüğü 6mm'ye kadardır Sıvılar sıcak katılar tarafından parçalanır Katalik aktiviteler sıcak katılardan kaynaklanır Daha büyük reaktörler tercih edilir
Akışkan yatak	%90 Konveksiyon %9 Konveksiyon %1Radyasyon	Yüksek ısı transfer hızları sağlar Akışkanlaştırma gazına ve yatağa doğrudan ısı sağlanır Katı ürün oluşumu sınırlıdır Katı karışımı çok iyidir Partikül büyüklüğü 2mm'den küçük olmalıdır Basit reaktör tasarımı sağlar
Sürüklenmeli akış	%4 Kondüksiyon %95 Konveksiyon %1 Radyasyon	Düşük ısı transfer hızlarına sahiptir Partikül büyüklüğü 2mm'den küçük olmalıdır Gaz katı karışımı sınırlaması getirir

#### 4.3.4.4. Sıvı ürünün (bio oil) kullanım alanları ve yakıt kaynakları ile karşılaştırılması

Sıvı ürünler taşıma ve depolama için katı ve gaz yakıtlara göre daha uygundur. Günümüzde kullanılan petrol yakıcıları ana yakıcı bölümünde yeniden düzenleme yapılmaksızın direk olarak katı yakıtın kullanılması için uygun

değildir. Sıvı ürünler bu tür yakıcılarda ufak bir düzenleme yapılarak veya düzenleme yapılmadan doğrudan kullanılabilirler. Yakıtın viskozitesi ve süspansiyon halinde char içermesi yakmada büyük bir sorun yaratmaz ancak bu durum istenilirse küçük düzenlemelerle giderilebilir.

Biyoyakıtın ısı değeri fosil yakıtlardan daha düşük olmasına ve önemli ölçüde su içermesine rağmen, test amacı ile ve ticari alanlarda pek çok organizasyon tarafından bir yakıt olarak başarılı biçimde kullanılmaktadır.

Sıvıların üretiminde en önemli avantaj yakıt olarak güç üretiminde kullanılabilmesidir. Küçük bir piroliz tesisinde güç üretilebilir veya sıvı kolaylıkla motor ve türbinlerin kullanıldığı ana güç istasyonuna taşınabilir.

Biyoyakıt dizel test motorlarında başarılı bir şekilde denenmiş ve bu yakıtın motor parametreleri ve emisyonları dizele çok benzer sonuçlar vermiştir. Ayrıca bio-yakıt kullanılarak gaz türbinleride başarılı bir şekilde çalıştırılmış ve işletilmiştir [111].

Biyoyakıtın taşıyıcı olarak kullanılabilmesi için dizele dönüştürmede, petrol ürünü nafta gibi, hidrojenle işleme tabii tutulması (hidrokraking) ya da Katalitik parçalanma (Katalitik kraking) olmak üzere iki ana yöntem kullanılmaktadır. Katalizörün kararlılığı ve kullanım süresi nedeniyle bu yöntemler teknik olarak onaylanmamıştır. Hidrojenle prosesleme yüksek basınç ve yüksek hidrojen gereksinimi nedeniyle çok pahalı bir yöntemdir. Katalizörün ise maliyet açısından bir dezavantajı yoktur, fakat bu işlemler sonucunda elde edilen ürün fiyatları hala çok yüksektir.

Sıvı ürün, yüksek değerleri nedeni ile kimyasalların üretim potansiyeli olarak çok daha çekicidir. Bugüne kadar piroliz ürünlerinden yüzlerce kimyasal yapısı belirlenmiş ve kimyasalların bir grubu veya bir bileşenin kazanımı için büyük çabalar harcanmıştır. Yakıtlara kıyasla daha yüksek değere sahip kimyasallar elde edilmiştir. Formaldehitli reçineler için fenoller, kalsiyum ve/veya magnezyum asetat, gübreler, levoglucosan, hidroksi asetaldehit ve gıda endüstrisi için birçok esans geri kazanılan kimyasallardır. Tek ticari uygulama sıvı duman gibi yiyecek tatlandırıcılarıdır. Henüz fazla yaygın olmayan kimyasalların pazarlanması ile etkili ayırma ve rafinasyon tekniklerinin maliyeti bu ürünlerin kullanılması için aşılması gereken sorunlardır [97].

Kullanıcı için depolama ve taşınımı mümkün olan sıvı ürünün önemi anlaşılmış ve bundan sonra yakıtın kalitesinin önemli olduğu ve bunun içinde ikincil reaksiyonları içeren piroliz reaksiyonlarının daha iyi kontrolü ile ya da piroliz ürünlerinin katalitik, fiziksel veya termal olarak modifiye edilmesi ile yakıtın kalitesinin artırılması ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır.

Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacı ile, öncelikle bunların H/C oranlarının ticari yakıtlarla karşılaştırılması gerekmektedir. Farklı yakıt kaynaklarının elementel analizleri sonucu elde edilen H/C oranları ve molar gösterimleri Çizelge 4.9'da verilmiştir [37].

Çizelge 4.9. Farklı yakıt kaynaklarının H/C oranları

Yakıt	H/C	Molar Gösterim
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>

Katı yakıtlarda, H/C oranı arttıkça yakıt sıvı yakıt özelliğine yaklaşmaktadır. Karbon içeren maddelerin dönüşümü ile yapay sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilmektedir. Piroliz işleminde de karbon içeren hammadde ısıtılarak bozundurulur ve sonuçta katı karbon ürün ile gazlar ve orijinal maddeden daha fazla hidrojen içeren sıvı elde edilmektedir. H/C oranı arttıkça sıvı ürün verimi de artmaktadır.

Biyokütle piroliz katranına ayrışsal damıtma ile yapılacak ayırmada, elde edilecek fraksiyonların benzin, gazyağı, dizel ve fuel-oil yakıtlarının kaynama eğrileri ile karşılaştırılmasıyla piroliz sıvı ürününün yakıt yada kimyasal hammadde olarak değerlendirilebilirliği incelenebilir.

Biyokütlenin düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonları doğrudan sıvı yakıt olarak kullanılabilirken, çoğunlukla trigliseritlerden oluşan yağlar ise dizel yakıtı olarak kullanılabilir.

Mısır ve hint yağı özellikle jojoba yağının uzun zincirli esterlerinin yüksek kalitede kimyasal bileşenlere ve yakıtı dönüştürülebileceği doğrulanmıştır [112].

Değişik proseslerde piroliz sonucu binlerce organik bileşik elde etmek mümkündür. Bu bileşiklerin yapılarının analiz edilebilmesi için çözünürlük ve polarite gibi sınıflandırmalar yapılarak analiz edilmeleri, ayrıntıya inebilmek açısından gerekli olabilmektedir.

#### 4.3.4.5. Biyokütle pirolizi üzerine önceki çalışmalar

Demirbaş tarafından yapılan bir çalışmada biyokütleyle uygulanan başlıca termokimyasal dönüşüm prosesleri olan piroliz, sıvılaştırma ve süper kritik akışkan ekstraksiyonu hakkında genel bilgiler verilmiştir. Yapılan çalışmada Türkiye’de bulunan farklı biyokütle kaynaklarına farklı termokimyasal dönüşüm yöntemleri uygulanmıştır. Çalışmalar sonucunda biyokütle enerjisinin teknik olarak mümkün ancak ekonomik olarak hala fosil yakıtlardan daha pahalı olduğu, biyokütle yakıtlarının fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında çevresel açıdan daha avantajlı olduğu, aynı zamanda biyokütle enerjisinin kullanımının yerel ve global olarak çevresel fayda sağlayacağı, su kirliliğini ve sera etkisini azaltacağı sonucuna varılmıştır [113].

Yapılan bir çalışmada, *Cynara cardunculus* L. bitkisinin pirolizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen katı ürünün başlıca özellikleri ve üretilen gazın miktarı belirlenmiştir. Çalışmalar 300-800°C aralığındaki sıcaklıklarda, 0.4-2 mm aralığındaki partikül çaplarında, 100 ve 300 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızları aralığında ve 2.5 ile 10 g aralığındaki hammadde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, parçacık boyutu, azot akış hızı ve kullanılan hammadde miktarının pirolizde katı ürün verimine büyük bir etkisi olmadığı, piroliz sıcaklığının ise belirgin bir etki gösterdiği belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığı arttıkça sabit karbon içeriği ve üretilen gazda artış, uçucu madde miktarı ve katı ürün veriminde ise azalma gözlenmiştir. Elde edilen gaz ve katı ürünün ısı değeri belirlenmiştir [114].

Niller ve Bellan kendi modellerini kullanarak büyük biyokütle partiküllerinin pirolizini ve elde edilen sıvı ürünün verimini araştırmışlardır. Çalışmada selüloz, hemiselüloz ve lignin oranları farkı olan çeşitli biyokütle kaynakları kullanılmıştır. Piroliz sıcaklığı, partikül büyüklüğü, taşıyıcı gaz, soğutma ve ikincil tar reaksiyonlarının etkisi araştırılmıştır. Sıvı ürün veriminde

başlangıçtaki partikül büyüklüğünün oldukça önemli olduğu ve eğer soğutma etkili ise küçük partiküller için (1 mm) artan reaktör sıcaklığı ile sıvı veriminin artarken, büyük partiküller için (1 cm) sıcaklıkla bunun tersinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Soğutmanın yeterli olmadığı durumlarda ise bütün parçacık boyutları için artan piroliz sıcaklığı ile sıvı ürün verimi azalmıştır [115].

İspanya'da Moreno ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada dört farklı (mısır, ayçiçeği, üzüm ve tütün) tarımsal atığın pirolizi enerji içerikleri belirlemek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler 15-60 dk reaksiyon sürelerinde ve 400-700°C sıcaklıklarında kesikli olarak yürütülmüştür. Artan piroliz sıcaklığı sabit karbon yüzdesi yüksek katı ürün elde edilmiş uçucular azalmış ve külde azda olsa bir artış gözlenmiştir. Diğer yandan gaz dağılımı sıcaklıkla önemli bir değişim göstermiş, H<sub>2</sub>, CO ve CH<sub>4</sub> oluşumu artmış ve CO<sub>2</sub> üretimi orta sıcaklıklarda maksimuma ulaşmıştır. Sıvı ürün 500 ve 600°C'de maksimuma ulaşmış ve daha yüksek sıcaklıklarda parçalanma reaksiyonlarına bağlı olarak sıvı ürünündeki uçucular artmıştır [116].

Enerji kaynağı olarak değerlendirmek amacı ile pamuk çiğiti atıklarının piroliz gerçekleştirilmiş ve piroliz sıcaklığının ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Deneyler kesikli reaktörde 1 bar basınçta helyum atmosferinde, 80-100°C/s ısıtma hızında ve 350-850°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucunda yüksek oranda katı ve gaz ürün verimi ile düşük oranda sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Gaz ürün verimi katı ürün veriminin aksine artan piroliz sıcaklığı ile artmaktadır. 550°C piroliz sıcaklığında katı ürün verimi gaz ürün verimine eşit olduğu, bu sıcaklığın üstünde gaz ürün verimi katı ürün veriminden yüksek olduğu belirlenmiştir [117].

Fındık kabuklarının farklı sıcaklıklarda (350, 600, 800°C) pirolizine bağlı olarak kimyasal ve yüzey özellikleri Cukierman ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada araştırılmıştır. Bu amaçla, elementel ve kısa analiz, N<sub>2</sub> (-186°C) ve CO<sub>2</sub> (25°C) fiziksel adsorbsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak katı üründe belirgin bir fark gözlenmiştir [118].

Pamuk kozası kabuklarından sıvı ürün elde edilmesinde termokimyasal bir dönüşüm yöntemi olan piroliz yöntemi kullanılmış ve çalışmalar alkali bileşiklerin ilave edildiği ortamda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda piroliz

sıcaklık aralığı 620-820 K olarak alınmıştır. Ağırlıkça %2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilerek dönüşüm verimi ve gaz ürün verimli arttırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 620 K'den 820 K'e yükseltilmesi gaz ürün verimi %63.8 değerinden %73.0 değerine ulaşırken, sıvı ürün %48.8 değerinden %32.2 değerine azalmıştır. Ağırlıkça %20 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesi ile dönüşüm verimi ve gaz ürün verimi artmış, yine piroliz sıcaklığının 620 K'den 820 K'e yükseltilmesi ile gaz ürün verimi %65.5 değerinden %73.7 değerine yükselmiş sıvı ürün veriminde ise sıcaklığın artması ile azalma görülmüş ve 620 K'de %53.5 olan sıvı ürün verimi, 820 K'de %30.2 değerini almıştır. Sıvı ürün verimi ise hammaddenin ağırlıkça %20 kadar Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içerdiği durumda, 620 K'de %3.1 artmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi 620 K piroliz sıcaklığında ağırlıkça K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ağırlıkça %20) bulunduğu durumda %7.5'lik artış ile elde edilmiştir [119].

Chornet ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada biyokütleden hidrojen yakıt üretimi için hızlı piroliz çalışması gerçekleştirmiş ve bu çalışmanın fizibilitesini hesaplamıştır, diğer bir çalışmalarında hidrojen üretimi için ağırlıkça %75 sıvı ürün verimi elde edilebilecek teknikleri araştırmışlardır [120].

Hızlı ısı transferi sağlamak için Wagenaar ve arkadaşları döner koni, Diebold and Powers ise silindirik vorteks reaktör üzerinde çeşitli araştırmalar yapmışlardır. Yapılan bu çalışmalarda reaktör tasarımcıları genellikle 500-550°C'de çalışmışlar ve piroliz buharlarına hızlı soğutma sağlanarak maksimum sıvı verimi sağlamak için ikincil reaksiyonların minimuma indirilebileceği sonucuna varmışlardır [121].

Piroliz teknolojisi ile birçok atık enerji olarak geri kazanılabilmekte ve piroliz teknolojisi kullanıldığında azot oksit, kükürt oksit emisyonları daha az üretilmekte ve biyokütle daha değerli ürünlere dönüştürülerek yeniden kullanılabilir. Sharma ve arkadaşları tarafından İtalya'da gerçekleştirilen bir çalışmada otomobil lastik atıklarının pirolizi gerçekleştirilmiş ve piroliz çalışmaları sonucunda artan piroliz sıcaklık ile hidrokarbon yüzdesinde belirgin bir artış olduğu gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada pilot ölçek tesis için gerekli olan farklı besleme ve azot sağlama üniteleri, döner fırın reaktör, soğutma ünitesi ve filtrasyon teknikleri araştırılmıştır [122].

Serbest düşmeli reaktörde yaklaşık atmosferik basınçta sıcaklığın fonksiyonu olarak odunun pirolizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, 700 ve 900°C piroliz sıcaklığı arasında gerçekleştirilen biyokütle pirolizinde sıcaklığın önemli bir etkisi olduğu, sıcaklık attıkça sıvı ürün veriminin azaldığı, CO, benzen, naftalin ve PAH oluşumunun arttığı ve fenolik bileşiklerin azaldığı belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklar için sıvı ürünün ana bileşenlerinin dağılımı, katı-faz adsorpsiyon temeline dayanan yeni bir metot kullanılarak belirli aralıklarla belirlenmiştir. Aromatik ve fenolik fraksiyonlar çözücüde adsorplanmış ve bu fraksiyonların gaz kromatogramı gerçekleştirilmiştir [123].

Üç farklı atık su çamuruna, birincil piroliz reaktöründe 700°C'de (Pyroprobe 1000) ve ikincil reaktör 290-650°C arasındaki sıcaklıklardaki iki reaktörün kombinasyonu olan reaktörde termal bozundurma işlemi uygulanmıştır. Bozundurma işlemi sonucunda ürün verimleri ve 12 piroliz ürünü (metan, etilen, etan, propilen, propan, metanol, asetik asit, asetaldehit, C<sub>4</sub>-hidrokarbonu, CO, CO<sub>2</sub> ve su) belirlenmiştir. Atık su çamurlarının pirolizi, son kalıntıda ağır metallerin konsantrasyonu göz önüne alındığında ve piroliz sırasında toksik organik bileşenler oluşmadığı için, insinerasyona alternatif bir yöntemdir. Uygulanan bu teknik ile birincil piroliz ünitesinden elde edilen sıvılar hafif gazlara dönüştürülür. Bu işlem sonucunda yaklaşık %1-2 oranında sıvı ürün kalır ve uçucu maddenin yaklaşık %77'si çoğunluğu CO, CO<sub>2</sub> ve su olan gazlara dönüştürülür. Hidrokarbon verimi kuru temelde çamur üzerinden ağırlıkça %1-2'dir. Bu çalışmada ayrıca üç farklı atık su çamuruna uygulanan piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır [124].

Katı atıkların pirolizinde katı atıkların değişik şekil, büyüklük ve ısı değere sahip olması ve kesikli veya sürekli olarak beslenebilmesi nedeni ile diğer piroliz teknolojilerine göre döner fırın tipi reaktörler daha avantajlıdır. Bu nedenle yapılan çalışmada döner-fırın tipinin reaktör seçilmiş ve piroliz reaksiyonlarında en önemli parametre olan piroliz sıcaklığı incelenmiştir. Yapılan çalışmada laboratuvar ölçeğinde dıştan ısıtmalı döner fırın piroliz reaktörü tasarlanmış ve bu reaktörde katı atıkların (odun, plastik ve otomobil lastiği atıkları vb.) farklı sıcaklıklarda pirolizi gerçekleştirilmiş ve piroliz sıcaklığının ürün verimlerine olan etkisi araştırılmıştır. Artan piroliz sıcaklığı ile gaz ürün veriminde artış olduğu ve

katı ürün (yarı-kok) veriminin azaldığı gözlenmiştir. Katrandaki hidrokarbonların alifatik içeriğinin başlangıçta arttığı ve daha sonra artan piroliz sıcaklığı ile azaldığı, aromatik halkaların içeriğinin ise buna bağlı olarak değiştiği ve piroliz sıcaklığı ile katı ürünün elementel analizinde değişim belirlenmiştir [125].

Şeker kamışı küspesinin pirolizi, piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırıldığı ve hızlı bir şekilde soğutulduğu, ikincil reaksiyonların oluşumunun önemli ölçüde azaltıldığı wire-mesh reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tarımsal atık olarak bol miktarda bulunan şeker kamışı küspesinin piroliz verimi ve piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı gibi pirolize etkiyen parametreler araştırılmıştır. En uygun piroliz koşulları 500°C ve 1000°C/sn ısıtma hızında %54.6 sıvı ürün verimi elde edilmiş ve bu koşullarda farklı biyokütle maddelerinin pirolizi gerçekleştirilmiştir [126].

Yağlı hurma ağacı kabuklarının 5 cm iç çaplı dıştan ısıtmalı 30 cm yüksekliğinde, akışkanlaştırıcı gaz olarak azot ve yatak maddesi olarak silisyum kumun kullanıldığı bir akışkan yatakta pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıvıları bir seri yoğunlaştırıcı ve bu ile soğutulmuş toplayıcılarda toplanmıştır. Katı ürün ise ayrı olarak toplanırken, gaz ürün alev bacasında yakılmıştır. Çalışmada akışkan yatak reaktör sıcaklığı, partikül büyüklüğü ve akışkanlaştırma gazının hızı gibi proses koşullarının piroliz ürün verimlerine olan etkisi araştırılmış ve piroliz ürün verimlerinin proses koşulları ile değişim gösterdiği belirlenmiştir. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün yapısı belirlenmiştir. Sıvı ürün FTIR'da ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisinde (GC/MS) analiz edilmiştir. Ayrıca sıvı ürünün fiziksel özellikleri belirlenmiştir [127].

Akışkan yatakta odun karışımlarından oluşan biyokütlenin 400, 450, 500 ve 550°C sıcaklıklarında pirolizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen pirolitik sıvı ürünlerin oluşumu akışkan yatak kullanılarak 400-550°C sıcaklık aralığında ve kısa temas sürelerinde maksimize edilebildiği, 500 ve 550°C piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz sıvı ürünü homojen ve düşük viskoziteli olduğu belirlenmiştir. Katı, sıvı ve gaz ürünler analiz edilmiş, elementel analizi gerçekleştirilmiş ve kalorifik değeri belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürün çevresel olarak zararlı olan polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) konsantrasyonunu ve proses

koşullarına bağlı olarak yüksek değerli oksijenlenmiş aromatik bileşiklerin miktarını belirlemek için detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Gazın CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarbonları içerdiği, sıvının ise düşük viskoziteli ve oldukça oksijene olmuş, molekül ağırlığı 50-1300 u. arasında değişen, homojen bir sıvı olduğu belirlenmiştir. Sıvının kimyasal fraksiyonlamasından çok düşük miktarlarda hidrokarbonların var olduğunu ve oksijenli bileşiklerin ve PAH'ların baskın olduğu gözlenmiştir. PAH'larda molekül ağırlığı 252 kadar olanlar sıvıdır ve bazı PAH'lar kanserojendir. Sıvılardaki PAH'ların konsantrasyonu artan piroliz sıcaklığı ile artmaktadır, sıvı önemli miktarda fenolik bileşikler içermektedir ve fenolün ve fenolden türeyen alkali bileşiklerin verimi 500 ve 550°C'de en yüksek değerine ulaşmaktadır [128].

Kandiyoti ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, piroliz, gazlaştırma ve yanma deneyleri için 1000°C sıcaklık ve 40 bar basınca dayanıklı laboratuvar ölçekte 34 mm iç çaplı, 504 mm uzunlukta, ısıtıcı rezistansı olan yüksek basınçlı akışkan yatak reaktör kurulmuş ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda elde edilen sıvı ve gaz ürünlerin analizi gerçekleştirilmiş ve yakıtların gazlaştırma/yanma performansları test edilmiştir. Çalışmada farklı büyüklükteki hammaddeler kullanılmış ve büyük parçacık boyutundaki hammaddelerde wire-mesh reaktöre kıyasla işletme açısından daha avantajlı olduğu belirlenmiştir [129].

Biyokütlenin kömürle birlikte gazlaştırılması ve pirolizden elde edilen sıvı ürün ve uçucuların verimi sabit yatak reaktör ve akışkan yatak reaktörde (850°C ve 1000°C, 25 bar) belirlenmiştir [130].

Akışkan yatak reaktörden elde edilen biyokütle piroliz sıvılarının düşük basınçta zeolit kullanılarak iyileştirilmesi gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünün bileşiminin zeolit katalizörünün iyileştirilmesi ile olan ilgisi araştırılmıştır. Bu amaçla H-ZSM5 katalizörü kullanılmıştır. Elde edilen gazlar dolgu kolon gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Kataliz öncesinde ve kataliz kullanıldıktan sonra iyileştirilen piroliz sıvısının bileşimi sıvı kromatografisinde fraksiyonlanmış ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisinde her bir fraksiyonun analizi gerçekleştirilmiştir. Aromatik ve oksijenli aromatik türler belirlenmiştir. Ayrıca sıvıların elementel analizi ve moleküler ağırlık aralıkları belirlenmiştir. Katalizden önce biyokütle sıvıları çok yüksek oranda oksijenlenmiş bileşikler içerirken,

katalizden sonra yüksek miktarda monosiklik aromatik hidrokarbon içeren oldukça aromatik yapılar ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar oluşmuştur. Katalizörün iyileştirilmesi ile biyokütüle sıvılarının aromatik hidrokarbonlara dönüştürülmesinde katalizörün etkisini azalttığı ortaya konmuştur. Elementel analiz sonucunda ise sıvıların iyileştirilmesinde katalizörün iyileştirilmesi çok tekrar edildikçe sıvının oksijen içeriğinin de arttığı görülmüştür [131].

Pirinç kabukları akışkan yatak reaktörde 400, 450, 500 ve 600°C piroliz sıcaklıklarında piroliz gerçekleştirilmiştir. Pirinç kabuklarının 400, 450, 500, 550 ve 600°C katalizör sıcaklığında piroliz buharlarının iyileştirilmesi için ZSM-5 zeoliti ile pirolizlenmiştir. Piroliz sıvıları bir seri yoğunlaştırıcıda toplanmış ve proses koşullarına bağlı olarak verimleri ve özellikleri belirlenmiştir. Gaz ürün analizi dolgu kolon gaz kromatografisinde yapılmıştır. Katalizör öncesi sıvı ürün homojen, düşük viskoziteli ve oldukça oksijenli bileşikle içermektedir. PAH bileşikleri sıvı üründe düşük konsantrasyonda bulunmaktadır ve piroliz sıcaklığının yükselmesi ile konsantrasyonlarında artış olmaktadır. Katalizör ortamında sıvı ürün veriminde azalma görülmüş ve sıvı ürünün oksijen içeriği katalizör üzerinde kok oluşması ile azalmıştır [132].

Williams ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, odun atıklarının 550°C'de akışkan yatakta flash pirolizi gerçekleştirilmiştir. Metanol akışkan yatak reaktörün üst kısmına injekte edilmiş ve piroliz buharların karışımı ve metanol sırası ile sabit yatakta 500°C'de tutulan ZSM-5 katalizörün üzerinden geçirilmiştir. Piroliz buharlar akımına ilave olan metanol yüksek performanslı sıvı kromatografi pompası ile kontrol edilmiştir. Odunun akışkan yatak reaktöre beslenen metanole oranı 100:0, 70:30 odun:metanol olmak üzere farklı oranlarda gerçekleştirilmiştir. Katalizör prosesinden elde edilen sıvı, gaz ve katı ürünlerin farklı metodlar ile analizi gerçekleştirilmiştir. Katalitik iyileştirme sırasında ortamda metanol buharlarının bulunması ile piroliz buharlarından ayrılan oksijen ile su oluşumu ve alkali aromatik hidrokarbon ürünlerin oluşumu artmıştır [133].

Bilbao ve çalışma arkadaşları tarafından biyokütlenin katalitik pirolizi düşük sıcaklıklarda (650 ve 700°C) Ni/Al katalizörü biyokütlenin termokimyasal bozunmasının gerçekleştirildiği reaktörün içine konularak hazırlanan Waterloo Hızlı Piroliz Prosesinde gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının (750-850°C)

ve katalizörün aktivasyon şartlarının (Hidrojen akış hızı) etkisi analiz edilmiştir ve kalsinasyon sıcaklığının katalizörün performansı ve özelliklerinde belirgin şekilde etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [134].

Son yıllarda yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilen piroliz sıvısının verimini arttırabilmek için birçok flash piroliz prosesi geliştirilmiştir. Örneğin Diebold tarafından Ablative reaktör tekniği ile çalışan Vorteks reaktörü geliştirilmiş, Scott ve Piskorz tarafından sıvı ürün verimini arttıran Waterloo flash piroliz reaktörü tasarlamışlardır. Yapılan bu çalışmada sıvı ürün verimi arttırmak için besleme olarak oldukça küçük partikül (<1 mm) boyutlarında çalışmışlar ve sıcak akışkan yatakta kum da kullanarak yüksek ısı transfer hızlarını sağlamışlardır. ABD'de Georgia Tech'de yapılan çalışmada ise sıcak gazlar tarafından biyokütle partiküllerine çok hızlı ısıtma sağlayan sürüklenmeli akış piroliz reaktörü kullanılmıştır. Roy ve arkadaşları tarafında yapılan başka bir çalışmada ise flash piroliz tekniği kullanılarak vakum pirolizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm bu çalışmalarda sıvı ürün verimi ağırlıkça %50 (Diebold 2 tane) ve %70 (Scott, 2 tane) arasında değişmektedir [128].

Yapılan bir diğer çalışmada odun ve tarımsal atıklar gibi biyokütle materyallerinin serbest düşmeli reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiş ve ısıtma hızı, sıcaklık, partikül büyüklüğü ve temas süresinin ürün dağılımdaki etkisi araştırılmış, gaz kompozisyonu ve katı ürün reaktifliği belirlenmiştir. Biyokütle pirolizinden elde edilen katı ürünün reaktifliğinin proses koşullarına bağlı olduğu ve yüksek ısıtma hızı, küçük partikül büyüklüğü ve yüksek sıcaklıklarda kısa temas süreleri ile belirgin bir artış gösterdiği belirlenmiştir [135].

Buonanno ve arkadaşları tarafından katı yakıtların hızlı pirolizini ısı ve kütle transfer sınırlamalarını araştırmak için yeni bir deneysel sistem geliştirmişlerdir. Bu sistem katı maddelerin ince bir tabakasının bozunabileceği elektrik ile ısıtılan bir fırın, iki farklı sıcaklık programında çalışan PID sıcaklık kontrol ünitesinden oluşmuştur. Selüloz pirolizi 523-629 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir ve TGA sistemini kullanılmıştır [136].

Yapılan bir çalışmada, biyokütleden flash piroliz ile elde edilen piroliz sıvısının etkili dönüşüm yöntemleri kullanılarak taşıt yakıtlarına dönüştürülmesi amaçlanmıştır. İlk olarak elde edilen sıvı ürün termal ve katalitik olarak hidrojenle

işleme tabii tutulmuştur. Piroliz sıvısının termal hidrojenasyonu VEBA Combi Kraking sistemi modifiye edilerek düşük maliyette gerçekleştirilmiştir [137].

Delmon ve Maggi tarafından yapılan çalışmada, beş farklı biyokütle hammaddesi ile karbonizasyon prosesinde elde edilen sıvı ürünler ile flash pirolizden elde edilen bir sıvı ürünün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sıvı ürünün yoğunluk, viskozite, elementel bileşimi, katı ürün ve su içeriği, çözünürlük ve ısıl değer gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlenmiş, daha sonra sıvı-sıvı fraksiyonlama ile kimyasal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fraksiyonların GC/MS analizi ve FTIR analizleri yapılmıştır [138].

Atmosferik basınçta ve akışkanlaşmış kum yatakta uygulanan Waterloo Hızlı Piroliz sistemi, İtalyan şeker kamışı ve şeker kamışı küspesinden elde edilen pirolitik sıvı ürünün verimini arttırmak için kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 400 ile 560°C, temas süresi ise 222 ile 703 ms arasında değişmektedir. Maksimum sıvı ürün verimi uçucuların temas süresinin 500 ms'yede tutulduğu durumda, 510°C piroliz sıcaklığında ağırlıkça %69.4 (kuru temelde) olarak elde edilmiştir [139].

Gallo ve arkadaşları İtalya'da kurulmuş olan ENEL'deki hızlı piroliz tesisinde odunun pirolizinden elde edilen sıvının iyileştirilmesinde HZSM-5 zeolitinin davranışları araştırılmıştır. Çalışmada en yüksek sıvı ürün verimi 450°C'de HZSM-5/50 katalizörü kullanıldığında elde edilmiş ve sıvının oldukça oksijeni giderilmiş aromatik bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir [140].

Karabelas ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 300 ile 600°C piroliz sıcaklık aralığında zeytin atıklarının atmosferik basınçta helyum ortamında pirolizini çalışmışlardır. Çalışmada elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün verimleri 200°C/sn ısıtma hızında piroliz sıcaklığına bağlı olarak belirlenmiştir. Çalışmada piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürünün veriminin azaldığı, sıvı ve gaz ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık 450-550°C piroliz sıcaklığında ağırlıkça yaklaşık %30 olarak elde edilmiştir. Gaz üründe ana ürünler karbon monoksit ve karbondioksit olarak belirlenmiştir. Çalışmada toplam kayıplar ve gazlar için kinetik modelleme yapılmıştır [141].

Geçtiğimiz son on yıl içerisinde özellikle biyokütle ve lignoselülozik atık maddelerin kullanıldığı hızlı piroliz proseslerini geliştirmek için birçok çalışma

gerçekleştirilmiştir. Yüksek verimde organik sıvı ürünler (50-70) genellikle atmosferik basınçta ve kısa temas sürelerinde gerçekleştirilen piroliz ile elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler içerdikleri yüksek konsantrasyondaki faydalı organik kimyasallardan dolayı alternatif yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilirler. Yapılan çalışmada hızlı piroliz proseslerinin özellikleri incelenmiş ve avantaj ve problemleri özellikle akışkan yatak sistemde tartışılmıştır [142].

Kandiyoti ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada biyokütlenin (*eucalyptus globus*) yüksek basınçta hidrojen pirolizi gerçekleştirilmiş ve ilk kademedен elde edilen piroliz sıvısının ikinci kademedede katalitik hidrokrakingi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının, basıncın ve katalizör temas süresinin sıvı ürüne olan etkisi H-ZSM5 zeolit katalizörü kullanılarak araştırılmıştır. Katalitik hidrokraking ile edilen sıvı ürünün özellikleri belirlenmiş ve katalitik hidrokraking'in etkisini belirlemek amacı ile ikinci kademedен elde edilen ürün birinci kademe hidrojen pirolizden elde edilen ürünle kıyaslanmıştır [143].

Kandiyotti ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada okaliptus odun atıklarının tek basamaklı piroliz/hidropiroliz gerçekleştirilmiş ve elde edilen sıvı ürün verimi ve karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Hidrojen ortamında gerçekleşen pirolizde helyum ortamına kıyasla daha az indirgenme reaksiyonları belirlenmiştir [144].

Baker ve Elliott biyokütle piroliz sıvılarının 250-450°C, 13.6 MPa hidrojen ortamında pilot ölçek sabit yatak reaktörde hidrojenle işleme tabii tutulması sırasında kok oluşumunun reaktör bloklarında tıkanmaya yol açtığını ve bunun CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunduğu ortamda düşük sıcaklıklarda öncelikli hidrojenasyonla en aza indirilebileceğini araştırmışlardır. İki aşamalı işlemin hidrojen tüketimini ve son ürünlerdeki oksijen içeriği %17'den %2-3 değerlerine azalttığı fakat büyük miktarlarda CO<sub>2</sub> üretimine neden olduğunu ortaya koymuşlardır [145].

Adjaye ve çalışma arkadaşları sürekli akışlı, sabit yatak mikro reaktörde 250-520°C piroliz sıcaklığında, atmosferik basınçta argon ortamında kavak ağacı odunlarının sıvılaştırılması ile elde edilen bio-yakıtın katalitik iyileştirmesini çalışmışlardır [146].

Farklı tuzlarla ( $\text{Na}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) işlem görmüş ve görmemiş dört farklı odun türü ve saf selülozun pirolizi, iki farklı geometrilerdeki sistemde ve ikincil reaksiyon uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan piroliz çalışmaları sonucunda ürün dağılımının yalnızca sıcaklıkla değil, aynı zamanda sistem geometrisi, partikül büyüklüğü ve ortam sıcaklığına da bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Tuzla işleme tabii tutulmuş katı hammaddenin daha düşük bozunma sıcaklığı olduğu reaksiyon hızı ve katı ürün verimini arttırdığı görülmüştür [147].

Çam kabuklarının mikro ve laboratuvar ölçekte çinko oksit katalizörü ile piroliz buharlarına dönüşümü araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği koşulları belirleme amacı ile üç farklı çinko oksit sabit yatak katalitik dönüştürücü olarak kullanılan gaz kromatografının enjeksiyon bloğunda analiz edilmiştir. Piroliz sıvılarının katalitik işlemleri katalizör sıcaklığının  $400^\circ\text{C}$  olduğu atmosferik akışkan yatak piroliz reaktöründe (1kg/saat) akım hızında elde edilmiştir [148].

İkincil reaksiyonların etkisini ortadan kaldırma amacı ile wire-mesh ve sabit yatak reaktörde ürün verim ve yapısını incelemek amacı ile piroliz ve hidropiroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. İki reaktörden elde edilen sonuçlar kıyaslanmış ve hangi sistemin geliştirmek için daha uygun bir model olduğu araştırılmıştır. Deneyler  $600^\circ\text{C}$  piroliz sıcaklığı ve 70 bar'a kadar olan basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bio-sıvıların yapısı size exclusion kromatografi ve FTIR ile belirlenmiştir. Her iki reaktörde artan basınçla sıvı ürün verimi ve uçucuların miktarı azalmıştır. Sabit yatak da gerçekleştirilen hidropiroliz deneyleri sonucunda ise wire-mesh reaktörde aynı şartlarda gerçekleştirilen piroliz deneylerine oranla daha yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Sabit yatak reaktörde wire-mesh reaktöre oranla %5-6 daha düşük sıvı ürün verimi elde edilir. Basınç ve reaktör yatak yüksekliği bio-sıvının termal olarak daha hassas bileşiklerinin etkilemiş ve 40 bar'a kadar artan basınçla veya yatak yüksekliği ile sıvı ürün veriminde belirgin bir değişim gözlenmiştir [149].

Petrov ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sabit yatak reaktörde biyokütlenin su buharı ortamında yavaş pirolizi gerçekleştirilmiştir. Farklı orman ve tarımsal atıkları (kayın ağacı odunları, zeytin çekirdeği, küspe, saman ve miscantus) hammadde olarak seçilmiş ve  $700-800^\circ\text{C}$  piroliz sıcaklığı

aralığında 1-2 saat bekleme süresinde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan biyokütle kaynaklarının yapısı ve su buharı ortamında pirolizi ile elde edilen ürünlerin kalitesi araştırılmıştır. Su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün büyük bölümünün uçucuların yoğunlaşmasından elde edilen suda çözünen polar bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir [150].

Miyanami ve arkadaşları katı partikülün pirolizinde ısı transferinin reaksiyon modeline bağlı olduğunu ve reaksiyonun başlangıçtaki partikül konsantrasyonu göz önünde bulundurularak gerçekleştirildiği ve sonuç olarak ürün konsantrasyonları modelin üzerinde analiz edilemediğini ortaya koymuştur. Termal parçalanma olarak bilinen piroliz Dente ve Ranzi tarafından analiz edilmiş ve birçok reaksiyon mekanizması olan hidrokarbon pirolizi için çeşitli matematik modelleri geliştirmişlerdir. Dermer ve Crynes ise odun, şehirsal katı atık gibi farklı biyokütle ile çalışmışlardır [151-153].

Scott ve arkadaşları [154] akışkan yatak ve sürüklenmeli yatak reaktörde, düşük sıcaklıkta, Shafizadeh ve arkadaşları ise borusal vakum reaktörde ısı transfer aktarımlarını incelemiş ve düşük sıvı ürün veriminden kaçınmak için çok küçük partiküllerin kullanılmasını ve sıvı ürün verimi artışı ile gaz üründe de bir artış görüldüğü sonuçlarına varmışlardır [155].

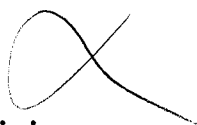
Sjöström tarafından yapılan bir ısı transfer kontrolü çalışması tek bir kalın parça üzerinde piroliz hızı için türetilen teorik küre veya silindir şeklinde sabit sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır [156].

Zeytin kabuğu atıklarına maksimum verimde yakıt elde etmek için katalitik ve katalitik olmayan ve başlıca piroliz ve sıvılaştırmayı içeren termokimyasal dönüşüm prosesleri uygulanmıştır. Katalitik sıvılaştırma deneylerinde NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi alkali katalizörler kullanılmıştır. Piroliz deneyleri 600-850 K sıcaklık aralığında, sıvılaştırma deneyleri ise 425-625 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimi pirolizde %40.4 ve KOH'in ağırlıkça bire bir oranda kullanıldığı katalitik sıvılaştırmada %85 olarak elde edilmiştir [157].

Kağıt endüstrisine düşük kaliteli yakıt olarak kullanılan ligninin pirolizi sabit yataklı reaktörde hidrojen ve orta ısı değerli gaz üretmek için

gerçekleştirilmiştir. Lignin dönüşümü, ürün kompozisyonu ve gaz ürün üzerinde; taşıyıcı gaz (helyum) akış hızının (13.4-33 ml/dak/g lignin), ısıtma hızı (5-15°C/dak) ve piroliz sıcaklığının (350-800°C) etkisi incelenmiştir. Çalışmada taşıyıcı gaz akış hızının dönüşüm üzerinde etkisi olmadığı, buna rağmen 800°C'de akış hızının 13.4 den 33 ml/dak/g artmasıyla 15°C/dk sabit ısıtma hızında gaz üründe azalma gözlenirken ve hidrojen üretiminde artış olduğu belirlenmiştir [158].

Ülkemizde biyokütle pirolizi üzerine laboratuvar ölçekte sınırlı sayıda araştırmalar yürütülmüştür. Bu araştırmalarda, sabit yatak reaktörlerde, yavaş ve hızlı piroliz koşullarında deneyler gerçekleştirilmiş ve bu deneylerde piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı gibi bazı piroliz parametrelerinin biyokütle pirolizi üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca pirolizden elde edilen sıvı ürünün yapısı çeşitli spektroskopik ve kromatografik tekniklerle incelenmiştir. Ülkemizde yapılan bu çalışmalar *Euphorbia rigida*, ayçiçek küspesi, pamuk çığıti, fındık ve ceviz kabukları, aspir, defne ve kolza yağı tohumları üzerine uygulanmıştır [159-171].



## 5. KOLZA BİTKİSİ

Bu bölümde kolza bitkisinin tarihçesi, botanik özellikleri, yayılışı, bitkinin içerdiği değerli maddeler ve kullanım alanları hakkında bilgi verilmiştir. Özellikle enerji alanında ve endüstriyel alanda değerlendirme şekilleri araştırılmıştır.

Kolza bitkisi, son yirmi yıldır yerfıstığı, pamuk çiğiti ve son yıllarda da ayçiçeğinin dünya çapında üretiminin artmasına rağmen, soya ve yerfıstığı yağından sonra yeryüzünde yetişen en önemli üçüncü bitkisel yağ kaynağıdır.

Endüstriyel anlamda kolza terimi yağda yüksek miktarlarda erusik asit içeren herhangi bir kolzayı ifade etmektedir. Erusik asitin belirli bir değeri olmamasına karşın, ıslah edilmemiş kolzanın erusik asit içeriğinin sınırı yaklaşık %45'dir. Yağdaki besin özelliği olmayan erusik asit ve küspedeki glukozinolat (glucosinolates) insan ve hayvan sağlığına olan etkilerinin ortaya çıkmasından sonra, 1950 ve 1960'lı yıllarda, erusik asit ve glukozinolat seviyelerini büyük ölçüde azaltma ve yeni, daha değerli yağa sahip olan ve protein bitkisi olarak da bilinen Kanola'yı yetiştirme çalışmaları ilk olarak Kanada'da başlamıştır. Kanada'da yapılan ıslah çalışmalarından sonra öncelikle elde edilen ve "Single-low" olarak adlandırılan kolza tipinde, tohumdan elde edilen yağın düşük oranda erusik asit içerdiği ancak ekstraksiyon sonrası kalan küspede glukozinolat oranının yüksek olduğu bulunmuştur. Islah çalışmaları ile elde edilen "Double-low" tipi kolza da ise hem yağdaki erusik asit hemde küspedeki glukozinolat oranı düşük olarak elde edilmiştir [172]. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen "Double-low" tipi kolzanın erusik asit yüzdesi toplam yağdaki asit yüzdesinin ağırlıkça %2'sinden daha az ve glukozinolat yüzdesi ise 1 gram yağsız küspe için 3 mg'dan az olarak belirlenmiş ve ıslah edilen en yüksek kalitedeki bu kolza tipi "kanola" olarak adlandırılmıştır. Diğer yandan yalnızca erusik asit içeriği düşük olan "Single-low" tipi kolzada 1 gram yağsız küspe için glukozinolat miktarı ise yaklaşık 10 mg'dır [173, 174].

### 5.1. Kolza Bitkisinin Tarihçesi

Kökeni kesin olarak bilinmemekle birlikte kolza en eski kültür bitkisidir. Henüz yabani çeşitleri bulunamamıştır. Bazı araştırmacılar ketenciliğin kültür formu olduğunu söylemektedir. Eski araştırmacıların bir kısmı lahana (*Brassica oleracea*) ile yağ şalgamının (*Brassica rapa*) melezi olduğunu kabul etmişlerdir.

*Brassica* ürünleri belkide insanlık tarihinde bilinen en eski yetiştirilen bitkilerdir. Hindistan'da, *Brassica rapa* Sanskrit yazıtlarından M.Ö.1500 yılından bu yana bilinirken, *Brassica juncea*'nın tohumlarına ait kalıntılar arkeolojik çalışmalar sonucunda M.Ö. 2300 yıllarına kadar gitmektedir [175]. Kolza tohumu üretimi Çin'de oldukça uzun bir tarihe sahiptir. Çin'de bundan 2500 yıl önce kolza tohumu kelimesi ilk olarak kayıtlara girmiş olup en eski arkeolojik kalıntı M.Ö. 5000 yıllarına kadar gitmektedir [176].

Tarihsel olarak, *Brassica rapa* *Brassica* yağlı tohumları arasında en yaygın görülen tür olmuştur. En azından 2000 yıl önce, Çin ve Kore'den Kuzey Avrupa'ya yayılmıştır. *Brassica napus*, kolza bitkisinin atalarının vahşi formlarının yettiği Akdeniz bölgesinde gelişmiştir. *Brassica napus* yağlı tohum üretimi Avrupa'da orta çağda başlamış, Asya'da ise ilk olarak 19'uncu yüzyılda ekilmiştir. İlk kez 1883 yılında Metzger bugünkü kolzayı kesin ve doğru olarak tanımlamıştır. *Brassica napus*'un muhtemelen Akdeniz bölgesinin Güneybatı Avrupa ülkelerinde ortaya çıkmış olabileceği varsayılmaktadır. Türkiye'ye kolza bitkisinin Balkanlardan gelen göçmenler tarafından II. Dünya Savaşından sonra getirildiği tahmin edilmektedir [177].

Kolza ismi latince bir kelime olan "Rapum"dan gelmekte olup kök anlamındadır. Kolza ismi Türkçe'ye Fransızca dilinden gelmiştir. Bu bitki ayrıca Slav dilinden alınan "Rapista" ismi ile de bilinmektedir. Bu bitkiye Almanlar "Raps", İngiliz ve Amerikalılar "Rape", Hollandalılar ise "Raap" demektedir [178].

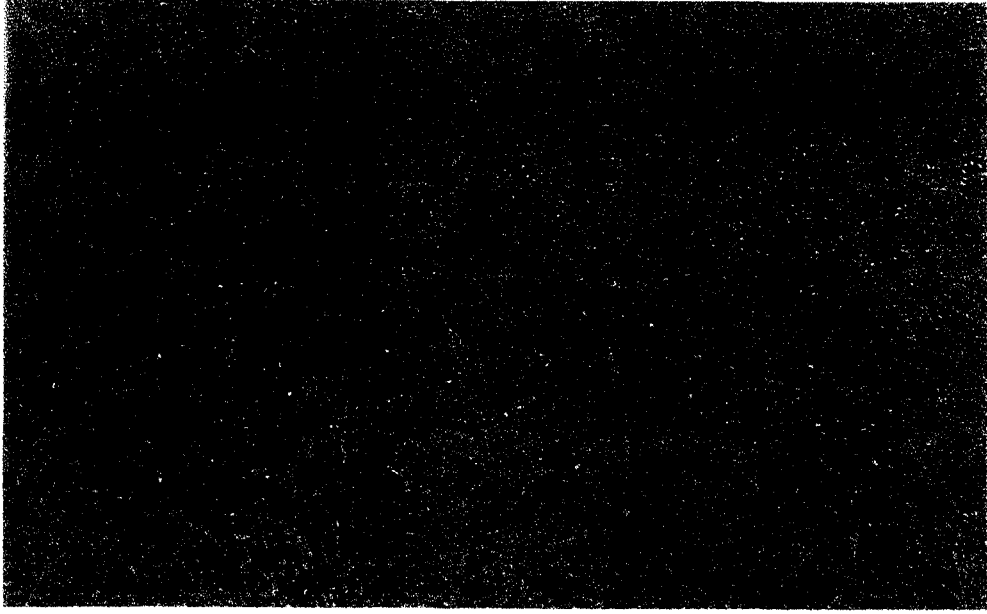
## 5.2. Kolza Bitkisi Botanik Özellikleri

Kolza, *Brassica napus* L. ve *Brassica rapa* L. olmak üzere iki *Brassica* türünden türemiştir. Bu iki türden *Brassica rapa* genellikle turp kolza (turnip rape) ve *Brassica napus* şalgam kolza ( Swede rape) olarak adlandırılır. Her iki türünde yazlık ve kışlık türü bulunmaktadır [179].

*Brassica napus* L. ve *Brassica rapa* L. türlerine ilave olarak *Brassica*'nın ekilen diğer *Brassica carinata* Braun (Abyssinian mustard), *Brassica nigra* Koch, ve *Brassica oleracea* L. türlerini içerir. Yağlı tohum bitkileri, kök bitkileri ve Çin lahanası, brokoli ve brüksel lahanası gibi oldukça fazla çeşit içeren *Brassica juncea*, *Brassica napus*, *Brassica oleracea* ve *Brassica rapa* en en çok yetiştirilen dört türdür.

Ülkemizde ekimi gerçekleştirilen kolza bitkisi, çiçekli bitkiler (Phanerogamae) sınıflamasında, çift çeneklilere (Dicotyledonea) dahil hardal, turp, su teresi gibi türleri de içeren, *Rhoeadales* takımının, *Cruciferae* (Brassicaceae) familyasından *Brassica oleracea* veya *Brassica napus* L. adlı ferttir. *Brassica napus* L.'nin çok çeşitli türleri ve formları vardır. Yapılan araştırmalarda, *Brassica napus*'un *Brassica campestris* ve *Brassica oleracea* türlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Anadolu ve Orta Avrupa'da, yaygın olarak bulunan varyeteler *Brassica napus* L. Var. *Oleifera* D.C. (winter rape) ve *Brassica napus* L. Var. *Annua* D.C. (summer rape) şeklindedir. Sözü edilen türlerin dış görünüş olarak birbirine çok benzemekle birlikte, botanik özellikleri ile birbirinden ayırt edilebilmektedir [180].

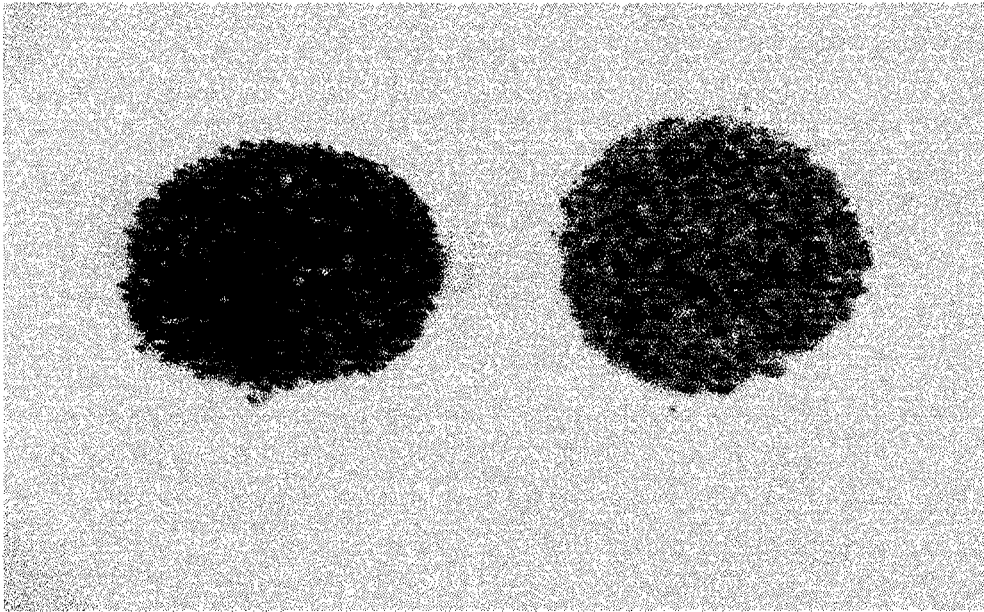
Kolza tropikal ve ılıman iklime sahip bölgelerde yetişmektedir. Yetişmeleri için en uygun bölgeler, gelişim evrelerinde soğuk nemli iklime, toplanacakları zaman ise kuru iklime sahip olan yerlerdir. Bitki geniş bir pH aralığına sahip, düşük oranda kumlu veya normal topraklarda yetişebilmekle birlikte en iyi verim düşük veya yüksek oranlarda kil içeren topraklarda elde edilir. Kış tipi kolza türleri için genellikle Ağustos-Eylül aylarında ekimi yapılır ve Haziran-Temmuz aylarında hasatı gerçekleştirilirken, yazlık türlerinin ekimi Mart ayında yapılır ve Ağustos-Eylül aylarında da bu türün hasatı gerçekleştirilir. *Brassica* türlerinin boyları 45-175 cm arasında değişmektedir. *Brassica napus* L. bitkisi çiçekleri genel olarak sarı ve beyaz



Şekil 5.1. Kolza bitkisi (*Brassica napus* L.)

renkli, az oranda sert tüylüdür. Bitki ender olarak çiçeksizdir. Kolza bitkisi yağlı tohuma sahiptir. Kolza tohumları, küremsi yapıda siyah-kızıla çalan kahverengindedir, tohumların rengi olgunlaştıkça koyulaşır. Açık kahve rengi veya beyaz olan tohumlar olgunluğunu tamamlamamış tohumlardır. Tohum çapları 1.5-3.2 mm, ağırlıkları 2.5-6.5 g arasındadır. Koyu renkli tohum kabuğunun çevrelediği çekirdek kısmı, açık sarı renklidir (Şekil 5.2) Bu kısım, birbiri üzerinde bulunan ikitabaka ve bunların altında yer alan bitkinin tomurcuk ve köklerini oluşturan bir iç tabakadan oluşmaktadır. Dıştaki tabakalar yağ hücreleri ile dolu daha büyük yapıları hücrelerdir. Bu nedenle, tohumun yağ içeriğinin %50'den fazlası çekirdekte bulunmaktadır. Kolza yağlı tohumları %33-44 oranında yağ içermektedir [181].

Kolza bitkisinin kışlık çeşitleri kışa dayanıklı olup genel olarak kar örtüsü altında  $-15^{\circ}\text{C}$ , hatta  $-25^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar dayanabilmektedir. Aşırı derecede kış soğuğu, bitki popülasyonu üzerinde bir kar örtüsü bulunmadığı durumlarda uzun zaman devam ettiği ve sert rüzgarlarla birleştiği takdirde kolza bitkisine zarar verebilir. Kolza bitkisi, yağ birikimi için yüksek ısı gereksinimine rağmen, bir buğday hasadındaki gibi yazları çok sıcak bölgelerde iyi bir kolza hasadı beklenilmez. Kolza



Şekil 5.2. Kolza tohumu

bitkisi genellikle büyüme periyodu içinde rutubetli havaya ihtiyaç duymaktadır. İlk baharda ve daha sonra yağışı yeterli olan yerlerde sulamadan yetişmektedir. Avrupa ülkelerinde bitkilerin büyüme devresinde yeterli yağış bulunduğundan sulama sorun yaratmamaktadır. Türkiye’de Orta Anadolu ve iç bölgelerimizde ilkbahar mevsiminde yağış azaldığından verim azalmaktadır. Kurak ilkbahar aylarında çiçeklenme sonuna kadar bir veya birkaç sulama kolzanın verim artışında başarılı olabilir.

Kolzanın kışlık ve yazlık çeşitlerinin olması yetiştiriciler bakımından büyük avantaj sağlamakla birlikte, yazlık kolzaların veriminin az olması, hastalık ve haşerelere maruz kalması kışlık kolzaların önemi artmıştır

Kolza, yağ bitkileri içinde en erken olgunlaşandır. İlkbaharda ilk çiçek açan bir kültür bitkisidir. Yetiştirme devresinin kısıllığı dolayısı ile Haziran ortalarında hasat edilmesi kolzanın en önemli yönünü oluşturur. Kolzadan birim alanda fazla ürün alınması, yağ oranının yüksek olması, bakım, hasat ve harman işlerinde en az masraf yapılan bir bitki oluşu dolayısıyla, en ucuza elde edilen yağ bitkilerinden biridir.

Kolza tohumu üzerinde çok kapsamlı ıslah çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda en önemlisi, kolza tohumlarındaki insan ve hayvan sağlığına etkisi olan erusik asit ve glukozinolatların azaltılması çalışmalarıdır. Bu çalışmalarla birlikte kolzaya yapılan ıslah çalışmalarında yüksek yağ verimi elde edilen çeşitler de üretilmiştir. Bu da birim alanda yüksek tohum verimi alınan ve tohumundaki yüzde yağ oranı yüksek olan yeni çeşitlerin bulunmasıyla gerçekleşmiştir.

Kısa dayanma kabiliyetlerinin iyileştirilmesi için yapılan çalışmalar da ıslah çalışmalarında önemli yer tutmaktadır. Ayrıca, protein içeriği yüksek olan, daha büyük tohuma sahip ve üretildiği çevreye uyma özellikleri üstün olan, yetiştirme süreleri yetiştirildiği yere göre uzun veya kısa olan, tohumlarını dökmeyen, tohumları iri ve yaklaşık aynı büyüklükte olan, hastalıklara karşı dayanma kabiliyeti yüksek olan yeni çeşitler üretmek içinde ıslah çalışmaları yapılmış ve halen bu grup çalışmalara günümüzde de devam edilmektedir [172, 177, 182, 183].

### **5.3. Dünya’da ve Türkiye’de Kolza Bitkisi Üretimi**

Kolza Avrupa’nın büyük bir kısmına ve Asya’nın birçok bölgelerine yayılmıştır. Asya ülkelerinden özellikle Hindistan ve Çin ana yetiştirme bölgesi olarak kabul edilmiştir. Kolza bitkisinin önemli yayılış bölgeleri Güney İsveç, Danimarka, Hollanda, Belçika, Kuzey Fransa ve Kanada gibi yüksek hava nemine sahip bölgelerdir [177].

Dünya kolza tohumu üretimi 20 milyon hektarın üzerinde olup, bu üretim miktarı, kolza bitkisini dünyada yerfıstığı ve soyadan sonra en önemli üçüncü yağ bitkisi durumuna getirmiştir. Kolza tohumu, 1991 yılı verilerine göre Çin’de 6.13, Hindistan’da 6.10, Avrupa Topluluğu ülkelerinde 2.43 ve Kanada’da 3.14 milyon hektar üretilmiştir [184]. Avrupa topluluğu raporlarında Danimarka, Fransa, Almanya ve İngiltere’nin en büyük kolza üreticileri olduğunu ve son yıllarda, İtalya ve İspanya’nın da katılmasıyla birlikte, Avrupa Topluluğunun daha büyük bir üretici durumuna geleceği bildirilmektedir [172]. Avrupa topluluğunun toplam yağlı tohum üretimi 1998/99 yılı için 15.8 milyon ton olarak gerçekleşmiştir ve bu miktarın

%84'ünü kolza tohumu ve ayçiçek tohumu kapsamaktadır. Avrupa Topluluğundaki en büyük yağlı tohum üreticisi Fransa'dır. Kolza tohumu ve ayçiçek tohumu üretiminde de en büyük olan Fransa, Avrupa topluluğundaki üretimin üçte birini gerçekleştirmektedir. İkinci en büyük yağlı tohum üreticisi ülke Almanya'dır ve en çok kolza tohumu üretimi bu ülkede gerçekleşmektedir. Üçüncü büyük yağlı tohum üreticisi olan İtalya'da ise en çok soya üretilmektedir [ 185].

Kış tipi *Brassica napus*, Avrupa'nın tamamında, Çin'in bir bölümünde ve Amerikanın batısında yetişen ana kolza tohumu türüdür. Bahar tipi *Brassica napus* ise Kuzey Avrupa'da ve Çin'de yetiştirilmektedir. Örneğin Amerika'nın güneybatısı gibi kış tipi kolzanın yeteri kadar uyumlu olmadığı yani daha ılıman bölgelerde bahar tipi *Brassica napus* yetiştirilebilir. Kış tipi *Brassica rapa* yerine de genellikle, üretim verimi daha yüksek olan kış tipi *Brassica napus* yetiştirilir. Bahar tipi *Brassica napus*'un genellikle geleneksel üretimi yapılı ve günümüzde dünya kolza üretiminde bu tür önemli bir yer işgal etmemektedir [186].

*Brassica juncea*'nın yalnızca bahar tipi bulunmaktadır. Hindistan'da ki *Brassica* yağlı tohum üretiminde bu tür önemli bir yer işgal eder. Kanada'da ve Avrupa'da da bu türün üretimi yalnızca bölgesel kullanım için yapılmaktadır. Son yıllarda, *Brassica juncea*'nın düşük erusik asit ve düşük glukozinolat tipleri geliştirilmiş ve gelecekte kolza tohumu üretiminde özellikle Kanada ve Kuzey Amerika gibi birçok yetiştirme bölgesinde bu türün ekilmesi öngörülmüştür [172, 187, 188].

Ülkemizde ise kolza üretiminin artırılabilmesi amacıyla, 1975 yılında bazı teşvik önlemleri ile kolza ekim alanınının 40000 hektara çıkarılması öngörülmüş, 1975 yılında 386 hektar ve 464 ton olan kolza ekimi bu kararlar, 1979 yılında 27500 hektar ve 43000 ton değerine ulaşmış, ancak kolzanın yüksek erusik asit ve glukozinolat içerdiğinin belirlenmesi ve bunun insan ve hayvan sağlığına olan etkilerinin ortaya çıkması ile 1980'li yıllarda kolza tohum üretimi hızlı bir şekilde 43000 ton'dan 11 500 ton'a düşmüştür. Islah çalışmaları tamamlanarak, erusik asit ve glukozinolat içeriği azaltılmış olan yeni kolzanın geliştirilmesinden sonra ise, bu süre zarfında yeni yağlı tohumların yetiştirilmesine önem verilmiş olmasından dolayı kolza tohumunun

ekimi büyük miktarlarda gerçekleştirilmemiştir. Kolzanın Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) ve Food and Agriculture Organization (FAO) istatistiklerine göre son yıllara ait Türkiye kolza üretim değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir [ 189-190].

Çizelge 5.1. DİE tarımsal yapı ve üretim değerlendirilmesi ve FAO istatistiklerine göre Türkiye kolza bilgileri

Yıllar	Ege Bölgesi		Akdeniz Bölgesi		Marmara Bölgesi		Toplam üretim 1000 kg
	Üretim 1000 kg	Verim kg/ha	Üretim 1000 kg	Verim kg/ha	Üretim 1000 kg	Verim kg/ha	
1988	159	1 737	1 241	1 240	-	-	1 400
1989	54	73	2 946	1 197	-	-	3 000
1990	-	-	2 059	1 031	41	2 000	2 100
1995	-	-	-	-	9	1 300	9
1996	-	-	5	2 500	-	-	5
1997	-	-	260	2 070	40	3 070	300

#### 5.4. Kolza Tohumunun Bileşimi

Kolza tohumunu saran kabuk kısmı tabakalı bir yapıya sahiptir ve tohum ağırlığının %12-16’sı kadardır. Kolza tohumu %16-24 oranda protein içermektedir. Yağ ve protein dışında kalan kısım lif olarak adlandırılır. Bu ham lifli yapının büyük bir kısmı kalın hücre duvarlarında yer alır ve %35 lignin içerir [191].

Kolza tohumu ve küspesinin bileşenleri ve bunların oranları birbirinden farklıdır. *Brassica napus* tohumları ekstraksiyon ile belirlenen yağ içeriği oldukça geniş bir aralıkta sahiptir. Kuru madde üzerinden kolza tiplerinin yağ içeriği, kış tipi kolza için %24-50, yaz tipi için %37-47, kış tipi turp (turnip) kolza için %40-48 ve yaz tipi turp (turnip) kolza için %36-46 arasında değişmektedir. Çizelge 5.2’de kolza tohumunun kimyasal yapısı verilmiştir [178, 180].

Çizelge 5.2. Kolza tohumunun kimyasal yapısı

Bileşen (%)	Ortalama
Nem	7.3
Protein	19.6
Karbonhidrat	18.0
Yağ	45.0
Selüloz	19.8
Lif	6.7
Kül	4.2

### 5.5. Kolza Yağı ve Bileşimi

Kolza bir yağ bitkisidir ve yağı yıllardan beri çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Kolza yağı yumuşatıcı ve müshil etkilere sahip, sarı renkli bir yağdır. İlk kullanımı yağlama amaçlı olmuştur ve daha sonra bu yağ beslenme için kullanılmaya başlanmıştır. Kolza yağının bileşimindeki yağ asitlerinden erusik asidin, kolza çeşitlerinden elde edilen fazla miktarda yağla beslenen deneme hayvanlarında ve farelerde kalp kaslarında ve diğer doku ve organlarında yağ birikmesine yol açtığı ve bu durumun insan sağlığı açısından zararlı olabileceğinin belirlenmesinden sonra, 70'li yılların sonlarında ve 80'li yılların başında birçok ülkede beslenme amacı ile kullanımı yasaklanmıştır. Ayrıca, kolza tohumunda Cruciferae familyasının diğer üyelerinde de olan glukozinolat bulunmaktadır. Glukozinolat, bu familya üyelerinde bulunan mirainaz adlı enzimle aktif duruma geçerek, insan ve hayvan sağlığına zararlı maddeleri oluşturmaktadır. Yapılan birçok ıslah çalışmaları sonucunda, kolza tohumunun genetik yapısı değiştirilmiş ve "0" ("Single-low") olarak adlandırılan erusik asit içermeyen ve "00" ("Double-low") tipi olarak adlandırılan ve erusik asit ve glukozinolat içermeyen tipleri geliştirilmiştir. Ayrıca kolza tohumu, içerdiği erusik asit miktarına göre de adlandırılmıştır. Yapılan araştırmalarda görülmektedir ki yüksek oranda erusik asit içeren kolza tohumu "HEAR" (High Erusic Asid Rapeseed), düşük oranda erusik asit içeren kolza tohumu "LEAR" (Low Erusic Asid Rapeseed) olarak da adlandırılmaktadır [192].

Islah çalışmalarından sonra elde edilen erusik asit miktarı az olan (LEAR) “Double-low” tipi kolza yağı ile beslenen hayvanlarda görülen büyüme yavaşlamasına erusik asidin sebep olmadığı, kolza yağındaki doymuş yağ asitlerinin az miktarda olmasının neden olduğu saptanmıştır. Farelerle yapılan laboratuvar testlerde erusik asidin metabolizma ile oleik aside dönüştüğü, bu yağ asidinin de insan sağlığı için bir zararı olmadığı belirlenmiştir [193].

Fransız bilim adamı Rocquelinin yaptığı çalışmalar sonucunda ise erusik asitsiz kolza yağının sertleştirilmesi sonucunda (margarin yapımında olduğu gibi) farelerde pratik olarak hiçbir kalp lezyonu görülmemiştir. Sertleştirilme işlemi bitkisel yağlarda büyük miktarlarda bulunan doymamış yağ asitlerini, doymuş yağ asitleri (tereyağı, iç yağ gibi hayvansal yağlarda bulunan) haline dönüştürür. Bu doymuş yağ asitleri, kolza yağında çok düşük bir seviyededir. Diğer bitkisel yağ karışımları ile hasta fareler üzerinde yapılan denemeler de kalp nekrozlarına yağ asitleri açısından tek yönlü diyetlerin sebep olduğu sonucunu ortaya çıkarmış ve bununla birlikte kolza yağının fazla miktarda hayvansal yağlarla beslenenlere oranla olumlu etkiler yarattığı görülmüştür. Yine keten, ayçiçeği veya yerfıstığı yağı gibi diğer bitkisel yağlarla yapılan tek yönlü beslenme denemelerinin de aynı şekilde belirgin metabolizma bozukluklarına sebep olduğunu ortaya koymuştur. İnsanların beslenme sırasında almış oldukları çeşitli yağlar, bu tek yönlülüğü ortadan kaldırmaya yetmektedir.

Düşük erusik asitli yağ Kuzey Amerika’da, yemeklik yağ olarak büyük miktarlarda üretilmektedir. Kolza günümüzde üzerinde en çok biyoteknolojik araştırma yapılan bitkiler arasında bulunmaktadır. Çizelge 5.3’de kolza bitkisinin ıslah edilmeden önce ve sonra yağ asit içeriği verilmiştir [194].

Çizelge.5.3. Kolza bitkisinin yağ asidi içeriği

Yağ asitleri	% Bileşim (Islah edilmeden önce)	% Bileşim (Islah edildikten sonra)
Erusik asit	46.9	2.3
Oleik asit	15.7	61.6
Linoleik asit	13.4	19.3
Eikosenik asit	9.9	2.5
Linolenik asit	8.6	8.2
Palmitik asit	3.8	4.4
Stearik asit	0.9	1.4
Diğer asitler	0.8	0.3

## 5.6. Kolza Bitkisinin Değerlendirme Alanları

Kolza bitkisi değerlendirme alanlarını endüstriyel ve enerji amaçlı olarak iki ana bölümde inceleyebiliriz.

### 5.6.1. Kolza bitkisinin enerji alanında değerlendirilmesi

Kolza bitkisi, bitki samanı, kolza yağı ve kolza küspesi, enerji amaçlı kullanılabilir. Kolza yağı bu alanda en büyük ilgi odağını oluşturmaktadır. Çizelge 5.4'de kolza bitkisi ve ürünlerinin hektar başına miktarları ve enerji içerikleri görülmektedir. Çizelgeden kolzanın saman kısmının, bitkinin içerdiği tüm enerjinin %56'sından fazlasına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum bitkinin saman kısmının diğerlerine benzer şekilde yakıt olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bitkinin enerji alanında kullanımı yolundaki diğer bir seçenekte bitkinin tamamının yakıt amaçlı kullanımı olmaktadır [195].

Çizelge 5.4. Kolza bitkisi ve enerji içeriği

Bileşen	Ürün/ha Kuru madde, t/ha	Isıl değer MJ/kg	Enerji içeriği GJ/ha
Tüm bitki	9.0	21.2	191.0
Saman	6.0	18.0	108.0
Tohum	3.0	27.6	83.0
Kolza yağı	1.2	40.0	48.0
Küspe	1.8	20.0	36.0

Görüldüğü gibi kolza önemli bir biyokütle kaynaklı enerji bitkisidir. Bu özellik kolzaya alternatif enerji kaynağı olarak pekçok alanda değerlendirilme avantajı sağlamaktadır.

Enerji alanında en büyük kullanım alanına kolza yağı sahiptir. Tarihsel gelişim süreci içerisinde kolza yağı eski Asya ve Akdeniz kültürlerinde aydınlatma amacıyla kullanılmıştır. Avrupa’da bu amaçla kullanım Ortaçağ’da başlamıştır. Kolza yağı 19. Yüzyılın ortalarına doğru ucuz petrol ortaya çıkıncaya kadar yağ lambalarının en önemli yakıtı olarak kullanılmıştır. Bu dönemi takip eden dünya savaşları sırasında kolza yağı yine yoğun bir şekilde evlerde kullanılmıştır [196].

Kolza yağının ısıl değeri 35.4 MJ/lt’dir ve ısıl değeri 35.9 MJ/lt olan dizel yakıtı yaklaşık eşdeğer bir rakamdır [197]. Günümüzde kolza yağı, fosil enerji kaynaklarının yerine geçen, yenilenebilir enerji kaynakları için uygun bir alternatif kaynaktır. Ancak kolza yağı ve diğer bitkisel yağların dizel yakıt olarak doğrudan kullanımını bazı sorunlar yaratmaktadır. Bu sorunlar bitkisel yağların yüksek viskozitesi ve uçuculuğuna bağlıdır. Bitkisel yağların bu dezavantajları yeterli olmayan yakıt atomizasyonuna ve tamamlanmayan yanmalara sebep olmaktadır. Bitkisel yağın viskozitesini düşürmek için, yakıtlarla farklı alaşımlar oluşturmak bir seçenektir [198]. Bir başka seçenek ise yağın transesterifikasyon (alkoliz) tekniğiyle değişime uğratarak uygun özellikleri kazanmasını sağlamaktadır. Bu işlemlerde yağ monohidrik bir alkolle (metanol, etanol vb.) katalizör varlığında tepkimeye sokulur ve yağ asidi esteri ve gliserin vererek esterleşir. Bu prosesle üretilen bitkisel yağ kökenli dizel yakıt alternatiflerine “Biodizel” denilmektedir. Biodizel fosil kaynaklı

dizel yakıtla oranla kullanımını sırasında daha az  $\text{NO}_x$  ve karbon açığa çıkmaktadır. Biodizelin kullanım sırasında oluşan  $\text{CO}_2$ 'in bitkinin gelişimi esnasında soğurduğu  $\text{CO}_2$ 'e eşdeğer olduğu, dolayısıyla atmosferde ek bir  $\text{CO}_2$  artışına sebep olmadığı belirlenmiştir. Kuşkusuz bu durum sera etkisinin azaltılması açısından çok büyük önem taşımaktadır. Biodizelin üretimi sırasında yan ürün olarak prosesin maliyetini azaltan ve ekonomik değere sahip gliserin elde edilmektedir. Kolza yağından elde edilen biodizel ile yapılan çalışmalar sonucunda, biodizelin uzun süreli motor testlerinde olumlu sonuçlar verdiğini, yakıtın çevre dostu olduğu, ancak yakıtın biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabildiği saptanmıştır. Biodizel aynı zamanda fuel oil alternatifi olarak da kullanılmaktadır. Düşük kükürt içerikli bu yakıt özellikle seraların ısıtılmasında ve gıda endüstrisinde kurutma amaçları için çok uygundur. Ayrıca merkezi ısıtma sistemlerinde kalorifer yakıtı olarak da kullanılabilir [195, 199-201].

Ayrıca kolza yağı, dizel yakıtı ile karışım oluşturarak, piroliz ve mikroemülsiyon oluşturma yöntemi ile de dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilmektedir. Böylece, kolza yağının viskozitesi düşürülerek, kullanımda ortaya çıkan sorunlar çözülmüş olmaktadır. Çizelge 5.5'de farklı karışım oranları için yoğunluk, ısı değer ve viskozite değerleri karşılaştırılmıştır [202].

Çizelge 5.5. Yakıt özelliklerinin karşılaştırılması

	Bağıl yoğunluk	Isıl değer (MJ/kg)	Viskozite (Poise)
Dizel yakıt	0.844	45.23	0.045
Saf Kolza yağı	0.918	39.08	0.668
25/75 Dizel/Kolza yağı	0.902	41.23	0.369
50/50 Dizel/Kolza yağı	0.882	42.11	0.161
75/25 Dizel/Kolza yağı	0.886	43.36	0.087

Biodizel yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilen alternatif bir enerji kaynağıdır. Biodizel biyokimyasal olarak bozunabilir, toksik değildir, düşük emisyonu vardır ve çevresel olarak üstünlüklere sahip bir yakıttır [203, 204].

Yaklaşık yüzyıl kadar önce Rudolf Diesel bitkisel yakıtları kendi yaptığı bir motorda yakıt olarak test etmiştir. Ancak o zamanlarda petrol fiyatlarının düşük olması, petrolden elde edilen dizel yakıtların dizel motorlarına daha uygun olması ve dizel motorların gelişimi ile rafine edilmiş yakıtlardaki gelişimin birbirine bağlı olarak sürdürülmesi nedeni ile dizel yakıtların kullanımı daha ön plana çıkmıştır. 1930-1940'larda bitkisel yağlar genellikle acil durumlarda yakıt ve dizel yakıt olarak kullanılmıştır. Son zamanlarda ise petrol fiyatlarındaki artış, fosil yakıt kaynaklarının rezervlerinin sınırlı olması ve çevresel etkilerden dolayı bitkisel yağlardan elde edilen biodizele olan ilginin artmasına neden olmuştur [205-206]. 1980'li yılların başlarında bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabilirliği ile ilgili tartışmalar başlamıştır. Bartholomew, alternatif yakıt olarak alkol ve bitkisel yağların kullanımını gündeme getirmiş ve fosil yakıtlar yenilenebilir enerji kaynakları ile yer değiştirmeye başlamıştır. En önemli çalışmalar petrol ambargosu yüzünden Güney Afrika'da gerçekleştirilmiştir. 1980 yılında Brezilya'da yapılan bir çalışmada, herhangi bir düzenleme yapılmadan ön-yanma kamaralı motorlarda %10 bitkisel yağ kullanılmıştır. Dizel yakıt yerine %100 bitkisel yağ kullanılarak motoru çalıştırmak pratik olarak uygun olmamakla birlikte, %20 bitkisel yağ-%80 dizel yakıt kullanılarak yapılan çalışmalar başarılı olmuştur. Daha sonra çalışmalar devam ettirilmiş ve kısa sürede %50-%50 oranında deneylerde başarı sağlanmıştır [207].

McDonnell ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, dizel %15 ile %65 arasında değişen oranlarda kolza yağı ile karıştırılmış ve yapılan kısa süreli motor testleri sonucunda motor performansında bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Yapılan onaylama testleri sonucunda da yakıt tüketiminde bir değişim görülmemekle birlikte, motor gücün de en fazla %6-7 orana varan bir azalma tespit edilmiş, çıkan eksoz gaz emisyonlarında (CO, CO<sub>2</sub>, hidrokarbonlar ve duman) ise belirgin bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu çalışma sonucunda kolza yağının yakıt olarak dizel motorlarda kullanılacak dizel ile karıştırılmasının uygun olacağı sonucuna varmışlardır [208].

Kolza yağı ve diğer bitkisel yağların dizel motorlarında kullanım ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalarda bitkisel yağların doğrudan dizel

motorlarda kullanımının enjeksiyon yanması, yanma kamarasında karbon kalıntılarının oluşması, piston ve silindirlere çabuk aşınmaya sebep olması ve filtrasyon gibi sorunlara neden olduğu görülmüştür. Yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda, bu sorunların kolza yağının kolza metil esterlerine dönüştürülerek kullanılması ile çözülebileceği sonucuna varılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda kolza metil esterlerinin spesifik enerji değişimlerinin ticari olarak kullanılan dizel yakıtlara oranla %12 daha az olduğu belirlenmiştir. Kolza metil esterleri dizel yağlardan %6-7 daha yoğun olduğu ve aynı hacimdeki dizel yakıtta oranla motordan elde edilen gücün yoğunluk farkından dolayı %7-8 oranında daha düşük olduğu da yapılan bu grup çalışmalarda belirlenmiştir [209-212].

### **5.6.2. Kolza bitkisinin endüstriyel alanda değerlendirilmesi**

Kolza yağı endüstrisinin gelişmesiyle birlikte, tıpta, dericilikte, sabun ve kozmetik maddeler yapımında kauçuk katkı yağı olarak kullanılmıştır. Lityum, kalsiyum ve sodyum sabunları halinde yağlama yağı olarak, yarı kuruyan yağ olmasından dolayı boya, vernik ve lak yağı olarak ve dağılmayan özel mürekkep yapımında katkı yağı olarak kullanılmaktadır [213].

Kolza yağı diğer bitkisel yağlardan farklı olarak büyük oranlarda 20-22 karbon zincirli monoenoik asit, eikosenik asit ve erusik asit içerir. Yüksek erusik asit içeren kolza yağı, yüksek ısılarda stabil olduğundan, yüksek paritesi, düzensiz molekül büyüklüğü (uniform) ve uzun karbon zincirleri olmasından dolayı, bu yağlar metal yüzeylerdeki yağlama yağı olarak büyük öneme sahiptir ve mineral yağlardan daha iyi yağlayıcıdır. Kolza yağının kolaylıkla biyokimyasal olarak bozulması, özellikle yer sularına ve su kanallarına karışma ihtimali yüksek olan yerlerde yağlama yağı ve hidrolik yağ olarak kullanılması göz önüne alınırsa çevresel açıdan da bu yağların kullanımı avantaj sağlar [193-214].

Kolza yağı rafine edildikten sonra doğrudan sıvı yemeklik yağ olarak veya yemeklik margarin yağ üretiminde kullanılmaktadır.

Kolza küspesi %36'ya varan ham protein içeriği ile hayvan yem sanayiinde kullanılan en yüksek protein içerikli besin maddesidir. Kolza küspesi uzun süre yem katkı maddesi olarak kullanılmış ancak protein içeriği ve proteinde bulunan temel aminoasitlerin soya küspesindekine eşdeğer olması ile ön plana çıkmıştır [215].

Kolza bitkisinin ot kısmı yeşil taze olarak veya kuru ot olarak hayvan beslenmesinde kullanılmaktadır. Sap ve kuru yaprakları ise yakacak veya hayvanlara yataklık yapmak suretiyle değerlendirilmektedir.

### 5.6.3. Kolza üzerine yapılan bazı çalışmalar

Kolza tohumlarının sabit yatak hızlı piroliz deneyleri, piroliz ürün verimleri ve kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığı, parçacık büyüklüğü, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisini incelemek amacı ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 550°C piroliz sıcaklığı, 0.6-0.85 mm parçacık boyutu, 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında %68 ile iyi sürüklenmeli sabit yatak reaktörde elde edilmiştir. Kolza tohumlarından elde edilen sıvı ürünün kromatografik ve spektroskopik çalışmaları sonucunda yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilceği ortaya konmuştur [159].

Karaosmanoğlu ve Tetik yaptıkları çalışmalarda kolza bitkisi saman ve saplarının 650°C piroliz sıcaklığı ve 30°C/dk ısıtma hızında statik atmosfer altında borusal reaktörde pirolizini gerçekleştirmiş ve bu koşullarda elde edilen piroliz sıvısının karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen piroliz sıvısı, çok az miktarlarda kül, kükürt ve azot içeren ve yapısında önemli oranda oksijen bulduran karbonca zengin bir hidrokarbon karışımıdır. Piroliz sıvısının ısı değeri 27.15 MJ/kg ve molekül formülü ise CH<sub>1.39</sub>O<sub>0.46</sub> olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda kolza bitkisi saman saplarının sıvı hidrokarbon yakıtların üretiminde önemli bir kaynak olduğu sonucuna varılmıştır [216].

Karaosmanoğlu ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada kolza bitkisi saman ve saplarının borusal reaktörde, azot atmosferinde 400-900°C piroliz

sıcaklığı aralığında 5°C/dk ısıtma hızında ve 800°C sabit piroliz sıcaklığı ile farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15°C/dk) piroliz gerçekleştirilmiş ve katı ürün verimi ve yapısı üzerine ısıtma hızı ve sıcaklığının etkisi araştırılmıştır [217].

Diğer bir çalışmada kolza tohumu küspesi 450°C piroliz sıcaklığı ve 15°C/dk ısıtma hızında piroliz edilmiş ve elde edilen katı ürün incelenerek odun kömür üretimi için bir seçenek olarak araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen odun kömürün (char coal) yüksek oranda uçucu madde içerdiğinden dolayı doğrudan yakıt olarak veya briketlenerek kullanım için uygun olmadığı ve daha az uçucu madde içeren odun kömürü üretimi için kolza tohumu küspesinin 450°C'nin üzerinde piroliz edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Elde edilen odun kömürünün ayrıca kimyasal hammadde kaynağı olarak da değerlendirilebilir [218].

Kolza tohumları laboratuvar ölçekteki akışkan yatak pirolizi Predel ve Kaminsky tarafından gerçekleştirilmiş ve 500 ile 700°C piroliz sıcaklığı aralığında piroliz ürün dağılımı araştırılmıştır [219].

Şanlı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kolza tohumlarının (00 tipi) saman saplarının enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda kolza saman saplarının %75.43 haloselüloz, %50.83 alfa selüloz, %19.34 lignin içerdiği, yapısında %5.87 kül, %75.5 uçucu madde ve %18.58 sabit karbon bulundurduğu ve ısıl değeri 16.37 MJ/kg olduğu belirlenmiştir [220].

Biyoyakıt sağlamada kullanılan bir yöntemde biyokütle kaynaklarının biriktelenmesidir. Bu amaçla birçok biyokütle kalıntısı kullanılabilir. Yapılan çalışmada, soğuk pres ve Sokselet ekstraksiyonu sonucunda elde edilen kolza tohumu küspesinden (cake) herhangi bir bağlayıcı ilave edilmeksizin bio briket üretimi araştırılmıştır. Çalışmada bio briketin ısıl değeri ve su direnci araştırılmıştır. Ekstraksiyon küspesinden hazırlanan ve %10.1 su içeren briket 150 MPa basınca tabii tutulmuş ve bağlayıcı ilave edilmeksizin biyoyakıt kaynağı için bir aday olduğu sonucuna varılmıştır [221].

Bakhsi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda Kanola yağının atmosferik basınçta sabit yatak mikro reaktörde 400 ve 500°C sıcaklıklarda HZSM-5, silis, silisyum alimüna,  $\gamma$ -alümina, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit katalizörleri

ortamında, kanola yağı dönüşümü ve ürün dağılımı üzerine katalizör asitliği, bazlığı ve şekil seçiciliğinin etkisi araştırılmıştır. Başlangıçta uzun zincirli hidrokarbon ve oksijenlenmiş hidrokarbonlardan oluşan kanola yağının katalizör özelliklerine bağlı olmadığı yapılan çalışma sonucunda belirlenmiştir. Ancak ağır moleküllerin hafif moleküllere (gaz ve sıvı) bozunmaları (ikinci parçalanama) katalizin şekilsiz ve şekil seçici olamayan özellikleri ile arttırılabileceği görülmüştür. Bunun aksine yüksek seçiciliği olan katalizörlerde düşük gaz ürün verimi ve yüksek organik sıvı ürün verimi oluşumu sağlar. Diğer yandan, katalizörün temel etkisi ikincil parçalamaların oluşumunu önlemek yönündedir. Bunun sonucunda da kalıntı yağda yüksek sıvı ürün verimi ve düşük gaz ürün verimi sağlanmış olur [222-224].

Kusdiana ve Saka tarafından kolza tohumlarının serbest katizör ortamında rekasyon süresi ve sıcaklık şartlarına bağlı olarak kritik ve süperkritik metanol transestertifikasyonun kinetik çalışması yapılmış ve sonuç olarak kolza yağının metil esterlere dönüşüm oranı süperkritik durumla arttığı ve 350°C reaksiyon sıcaklığında en iyi koşulların elde edildiği belirlenmiştir [225].

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan çalışmada, kolza (*Brassica napus L.*) yağlı tohumundan petrol eşdeğeri sentetik sıvı ürün elde edilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, kolza yağlı tohumlarına, ısıl dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi uygulanmış ve elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenerek, sıvı yakıt kaynağı ve kimya endüstrisi girdisi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Kolza tohumlarının alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesinde piroliz çalışmalarından önce örnekte bulunan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham protein, ham selüloz ve yağ miktar tayinleri yapılarak örneğin özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca hammaddenin elementel analizi yapılmış ve ısıl değeri hesaplanmıştır.

Özellikleri belirlenen örneğe, farklı piroliz reaktörlerinde ve koşullarında piroliz işlemi uygulanmıştır. İlk grup çalışmalar, sabit yatak reaktörde normal piroliz ortamı (statik) ve sürükleyici gaz ( $N_2$ ) ortamında yavaş piroliz koşullarında yürütülmüştür. İkinci grup çalışmalar, sabit yatak borsal reaktörde sürükleyici gaz ortamında hızlı piroliz koşullarında gerçekleştirilmiş ve üçüncü grup çalışmalar ise, yine sürükleyici gaz ortamında, sürekli beslemeli borsal reaktörde ani piroliz çalışmaları olarak gerçekleştirilmiştir. Dördüncü ve son grup çalışmalar ise, hidrojen atmosferinde sabit yatak borsal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı, hidrojen atmosferi ve sürükleyici gaz akış hızı gibi değişkenlerin piroliz ürünlerinin verimleri üzerine etkisi belirlenmiş ve sıvı ürün verimi göz önüne alınarak en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin (katran) IR (Infrared) ve  $^1H$  NMR (Nuclear Magnetic Resonance) spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmış ve ısıl değerleri belirlenmiştir.

Daha sonra katranlar sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılarak, fraksiyonların verimleri hesaplanmış, IR spektrumları alınmış ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramları alınarak karbon dağılımları

belirlenmiştir. Ayrıca katranın benzetimli distilasyonu gerçekleştirilerek, ham petrol ve türevlerinden kerosen ve dizel yakıtla benzerliği araştırılmıştır.

## 6.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Çalışmada kullanılan kolza yağlı tohumları çiçekli bitkiler (*Phane rogamae*) sınıflamasında, çift çeneklilere (*Dicotyledonea*) dahil hardal, turp, su teresi gibi türleri de içeren, *Rhoeadales* takımının, *Cruciferae* (*Brassicae*) familyasından *Brassica Oleifera* veya *Brassica napus* L. adlı ferttir. Ülkemizde birçok bölgede ekimi yapılabilen kışlık kolza bitkisinin yağlı tohumları Erzurum'un Oltu ilçesinden alınarak laboratuarda gölgede kurumaya bırakılmış, daha sonra öğütülerek kuru bir ortamda stoklanmıştır.

### 6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Kolza tohumlarının, "Retsch marka SK-1 type" değirmende öğütüldükten sonra Retsh-Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde parçacık boyutu  $dp < 0.224$ ,  $0.224 < dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$  ve  $dp > 1.8$  mm olacak şekilde elenmiş ve ayrıca uygulanan elek analizi sonucunda ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

### 6.1.2. Nem tayini

Sabit tartıma getirilmiş olan saat camına, analiz için hazırlanan örneklerden %0.2 duyarlılıkta bir miktar alınarak  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'e ayarlanmış etüvde bekletilir. Etüve konulan örnek 2 saat arayla desikatörde soğutulur ve bu işleme istenilen duyarlılıkta ağırlık kaybı olana kadar devam edilir. Nem miktarı örneğin ağırlık yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [226].

$$\text{Nem (\%)} = [(A-B/A)] * 100 \dots \dots \dots (6.1)$$

Burada;

A : Kurutma işleminden önce örneğin ağırlığı, (g)

B : Kurutma işleminden sonra örneğin ağırlığı, (g)

### 6.1.3. Uçucu madde tayini

Sabit tartıma gelmiş kroze içine havada kurutulmuş örnekten 0.0001 g hassasiyetiyle yaklaşık 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek  $900\pm 20^{\circ}\text{C}$ 'de ki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika tutulduktan sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Soğutma işleminin 15 dakikayı geçmemesine dikkat edilmelidir. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [226].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(A-B)/A] * 100 - M \dots \dots \dots (6.2)$$

Burada;

A : Örneğin ağırlığı, (g)

B : Örneğin işlem sonundaki ağırlığı, (g)

M : Örneğin nemi, (%)

### 6.1.4. Toplam kül tayini

Delik büyüklüğü 0.425 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen örnekten yaklaşık 2 g tartılır ve daha önce  $600^{\circ}\text{C}$  fırında, 0.1 mg hassasiyetle sabit tartıma getirilmiş kroze konulur. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek  $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de ki etüve konulur. 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınır ve tartılır. İki işlem arasındaki fark 0.1 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı örneğin beraber tartımından kroze-kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Daha sonra kroze içindeki örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Fırın sıcaklığı  $580-600^{\circ}\text{C}$  arasında olmalı ve örneğin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş yapılmalıdır. Kroze kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulur, 30 dakikalık aralıklarla iki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [227].

$$\text{Kül (\%)} = (A/B) * 100 \dots\dots\dots(6.3)$$

Burada ;

A : Kül ağırlığı, (g)

B : Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

### 6.1.5. Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş olan örnekten 0.001 g duyarlılıkta 3 g alınır. 200 ml 0.255 N sülfürik asit çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek kaynatma kabında 200 ml 0.313 N sodyum hidroksit çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml sülfürik asit çözeltisi ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde iki tartım arasında ki fark 0.001 g oluncaya kadar tutulur. Bu etüvde kurutma işleminden sonra  $550 \pm 15^\circ\text{C}$ 'de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı ağırlıkça % olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır [228].

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = (A_1 - A_2) / A_0 * 100 \dots\dots\dots(6.4)$$

Burada ;

$A_0$  : Örneğin ağırlığı, (g)

$A_1$  : Kurutma işleminden sonra kapsül ve örneğin toplam ağırlığı, (g)

$A_2$  : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

### 6.1.6. Ham protein miktar tayini

Örnekteki organik madde Kjeldahl metoduna göre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katalizörü yanında derişik sülfürik asit çözeltisi ile yakınır. Yanma ürününün alkalileştirilmesi ve serbest hale geçen amonyağın damıtılması sonucu bulunan amonyak miktarından azot hesaplanır ve buradan azotun ham proteine çevirme katsayısı olan 6.25 kullanılarak ham protein miktarı bulunur [228].

### 6.1.7. Yağ miktar tayini

Öğütme işlemi yapılan örnekten 0.01 g duyarlılıkla 10 g tartılır ve kartuşun içine konulur. Kartuş ekstraksiyon cihazına yerleştirilir ve balona yeterli miktarda çözücü konulur, yeteri kadar ekstraksiyon işleminden sonra çözücü-yağ karışımından çözücü uzaklaştırılır. Yağ miktarı, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [229].

$$\text{Yağ Miktarı (\%)} = (A_1 - A_2) * 100 \dots\dots\dots(6.5)$$

Burada ;

A<sub>1</sub> : Örneğin ağırlığı, (g)

A<sub>2</sub> : Ekstraksiyon işleminden sonra çözücünden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

### 6.1.8. Yağ asitleri tayini

Kolza tohumunun soxhlet ekstraksiyonu sonucunda elde edilen yağından 0.15-0.18 g tartılır, 25 ml'lik bir balon içine konulur. Üzerine 5 ml 0.5 N metil alkollü sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilir. Geri soğutucu altında 100°C'nin üzerindeki sıcaklıkta yaklaşık 10 dk kaynatılır. Sabunlaşma reaksiyonunun tamamlandığı homojen bir yapının oluşmasından anlaşılır. Bu homojen yapının üzerine bir kapsül borantriflorür ilave edilir ve 2 dk daha kaynatılır. Daha sonra üzerine 5 ml n-pentan ilave edilir, 1-2 dk daha kaynatılıp karışım balon jöjeye aktarılır. Balondaki karışım doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanır. Biraz daha n-pentan ve n-heptan ilave edilir. Böylece yağ asitleri metil esterleri n-heptan fazında toplanmış olur [230]. Yağ asitleri bileşimleri tanımlanması ve yüzdesi HP GC 6890 MS 5973 kapiler GC/MS cihazında (60 m, 0.25 mm iç çapında, 0.25 µm, Innowax kolonda ) belirlenmiştir.

### 6.1.9. Elementel analiz

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

## 6.2. Hammaddenin Pirolizi

Yapılan tüm çalışmalarda, piroliz ürünlerinin verimleri üzerine piroliz parametrelerinin etkileri ayrı ayrı laboratuvar düzeyinde incelenmiş, özellikle sıvı ürün verimini arttırılması amacıyla, pirolizde ısı ve kütle aktarım sınırlamalarının ortadan kaldırılması çalışmaları irdelenmiş ve bu çalışmaların verimler üzerine etkisi belirlenmiştir. Piroliz işlemi dört faklı reaktör ortamında ve farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir.

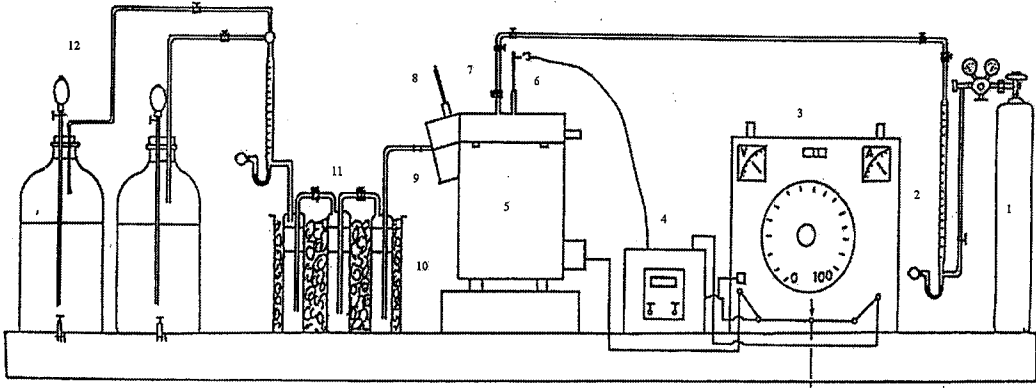
Yapılan tüm deneylerde, her bir reaktör için, değirmende öğütülen ve parçacık boyutu belirlenen kolza tohumlarından belirli miktarlarda tartılarak kullanılmıştır.

### 6.2.1. Sabit yatak reaktörde (Heinze retort) yavaş piroliz çalışmaları

Birinci grup çalışmalar statik retortta normal piroliz ortamı (statik) ve sürükleyici gaz ( $N_2$ ) ortamında yürütülmüştür. Piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış  $250\text{ cm}^3$  hacmindeki retort ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Konik ağızlı retort çıkış borusu, sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 watt'lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiş ve sıvı ürünün yoğunlaştırılarak toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bağlantı sağlanmıştır. Sıvı ürün toplama kapları, yaklaşık  $0^\circ\text{C}$ 'de bulunana buz banyosuna yerleştirilmiştir. Retort sıcaklığı, retortta konulan hammaddenin hemen üzerindeki bir K tipi ısı çift yardımı ile ölçülmüş ve kontrol panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Retort piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı istenilen değerlere kontrol panelinden ayarlanmıştır. Sistemi terk eden gaz, sabun köpüğü film akış ölçer ile ölçülmüştür. Piroliz deney düzeneği Şekil 6.1 ve 6.2'de, piroliz reaktörü ise Şekil 6.3'de verilmiştir.

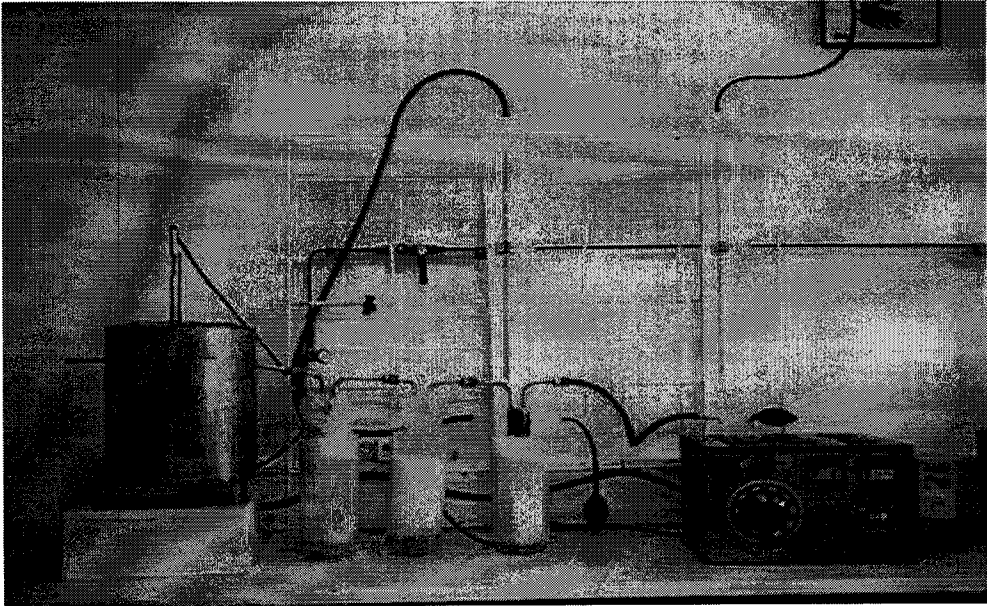
Deneylerde, değirmende öğütülen ve parçacık boyutu belirlenen kolza tohumlarından 10 g tartılarak reaktör içine konulmuştur. Daha sonra reaktör fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle olan bağlantısı yapılmış, kontrol panelinden istenen piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra

30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenmiş, gaz çıkışı olmadığı kontrol edilerek deneye son verilmiştir. Deney süresince sistemi terk eden gaz ürün akış debisi ve retort sıcaklığı sürekli olarak ölçülmüştür.

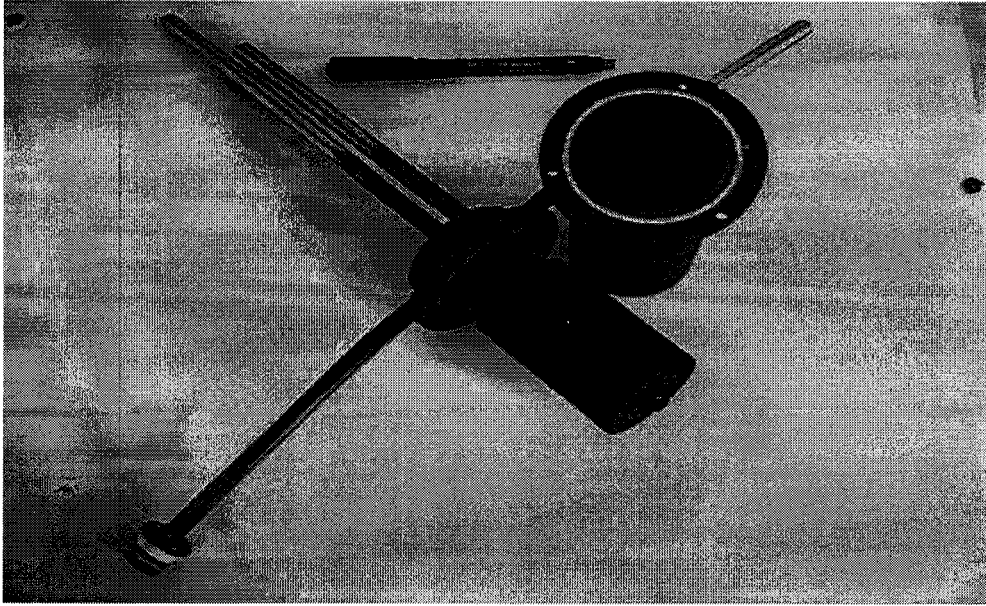


- |                    |                           |                               |
|--------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Azot tüpü       | 5. Fırın ve retort        | 9. Retort çıkış borusu        |
| 2. Gaz akış ölçeri | 6. Isıl çift              | 10. Buz banyosu               |
| 3. Güç ünitesi     | 7. Sürükleyici gaz girişi | 11. Sıvı ürün toplama kapları |
| 4. Kontrol ünitesi | 8. Termometre             | 12. Gaz toplayıcı             |

Şekil 6.1. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği



Şekil 6.2. Sabit yatak (Heinze retort) piroliz deney düzeneği



Şekil 6.3. Piroliz reaktörü

Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama şişelerinde toplanan sıvı ürün diklorometan ile yıkanarak alınmış, suyu ayrılmış ve miktarı ölçülmüştür. Katran (tar) içindeki eser miktarda ayrılmayan suyu da uzaklaştırmak için susuz sodyum sülfattan süzölmüş ve daha sonra çözücüsü rotavaporda uzaklaştırılarak sıvı ürün verimi (katran) belirlenmiştir. Retortta kalan katı ürün (char) tartılarak katı ürün verimi bulunmuştur. Gaz ürün verimi toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Ölçülen su miktarının kontrolü amacıyla ayrıca yapılan deneylerde, sıvı toplama şişelerinde toplanan sıvı ürün toluen ile yıkanarak alınmış ve Dean&Stark düzeneğinde su miktarı kesin olarak belirlenmiştir (Şekil 6.4).

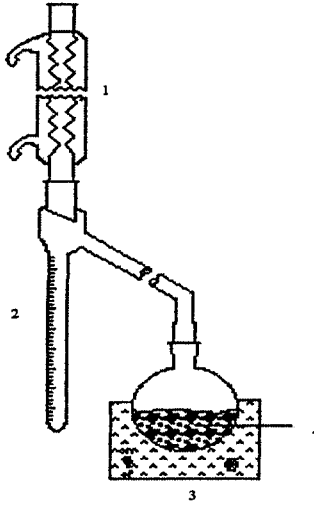
Sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilen deneylerde ise, sisteme giren sürükleyici gaz ( $N_2$ ) akış hızı bir rotametre yardımı ile ayarlanmıştır.

Kolza tohumunun yavaş pirolizi değişik piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle  $+0.425-0.85$  mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte  $5, 30^\circ C / dk$  iki farklı ısıtma hızında;  $400, 500, 550, 600, 700$   $^\circ C$  olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve böylece piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir.

Daha sonra, piroliz deneyleri  $550^\circ C$  piroliz sıcaklığında ve yüksek ısıtma hızı  $30^\circ C / dk$ 'da,  $dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,

1.25<dp<1.8 ve dp>1.8 mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutunda çalışılarak, parçacık boyutunun sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır.

Bir sonraki aşamada çalışmalar sürükleyici gaz ortamında yürütülmüştür. Bu gruptaki deneylerde, ısıtma hızı 30°C /dk, piroliz sıcaklığı 550°C ve parçacık boyutu +0.6-1.8 mm olarak seçilmiş ve çalışmalar 50, 100, 200, 400 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.



- |                 |                                |
|-----------------|--------------------------------|
| 1.Geri soğutucu | 3.Mantolu ısıtıcı              |
| 2.Mezür         | 4.Toluen-katran ve su karışımı |

Şekil 6.4. Dean&Stark düzeneği

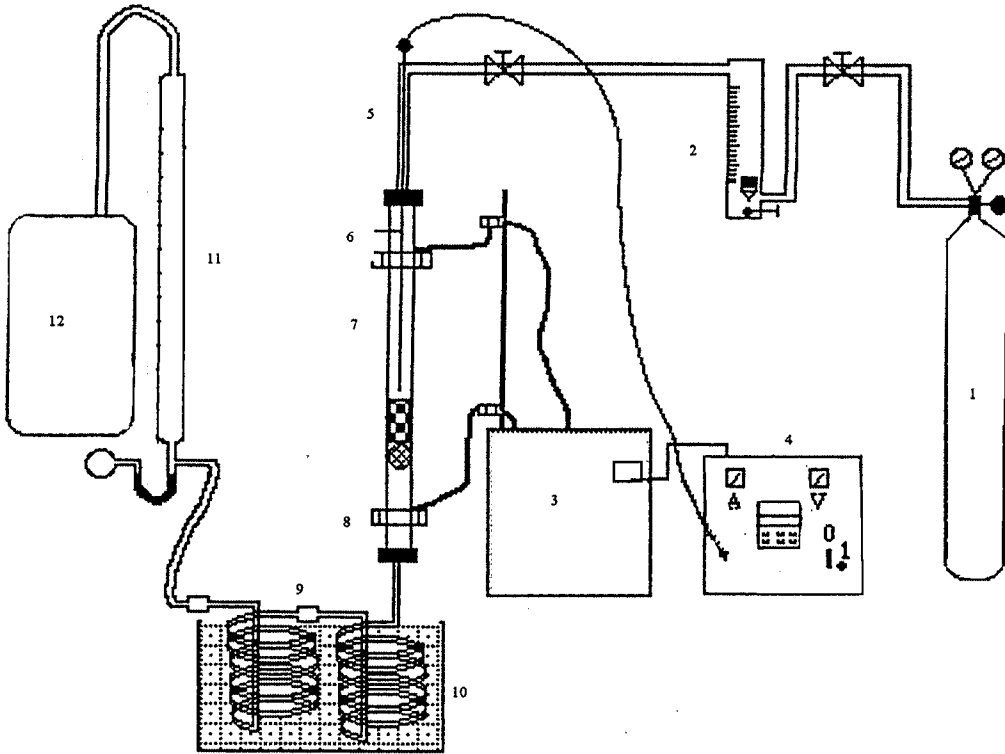
### 6.2.2. Sabit yatak borusal reaktörde hızlı piroliz çalışmaları

Hızlı piroliz koşullarında yapılan ikinci grup deneyler, sabit yatak borusal reaktörde yürütülmüştür. Bu grup piroliz işlemlerinde; 0.8 cm iç çapında 80 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış, uçlardan ısıtmalı sabit yatak borusal reaktör kullanılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının ve ısıtma hızının kontrol edilebilmesi amacıyla, borusal reaktörün ortasında bulunan K tipinde 1.5 mm dış çapında ısı-çift ile yatağın hemen üstünde sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiş ve Commander-300 kontrol ünitesi ile kontrol edilmiştir. Reaktöre gönderilen sürükleyici gaz akış hızı bir rotametre ile kontrol edilmiştir.

Sıvı ürün toplama grubu ve sistemden ayrılan gazın ölçümü Bölüm 6.2.1’de verildiği şekildedir. Piroliz deney düzeneği Şekil 6.5 ve 6.6’da görülmektedir.

Piroliz işleminde kullanılan hammadde, değirmende öğütülmüş ve belli parçacık boyutunda olan numuneden 3g tartılarak, reaktörün içine yerleştirilen çelik yününün üzerine konulmuştur. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılarak deney gerçekleştirilmiştir.

Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı, rotametre ile ayarlanmıştır. Kontrol panelinden istenen piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı ayarlanarak deney süresince kontrol altında kalmaları sağlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için 10 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir.



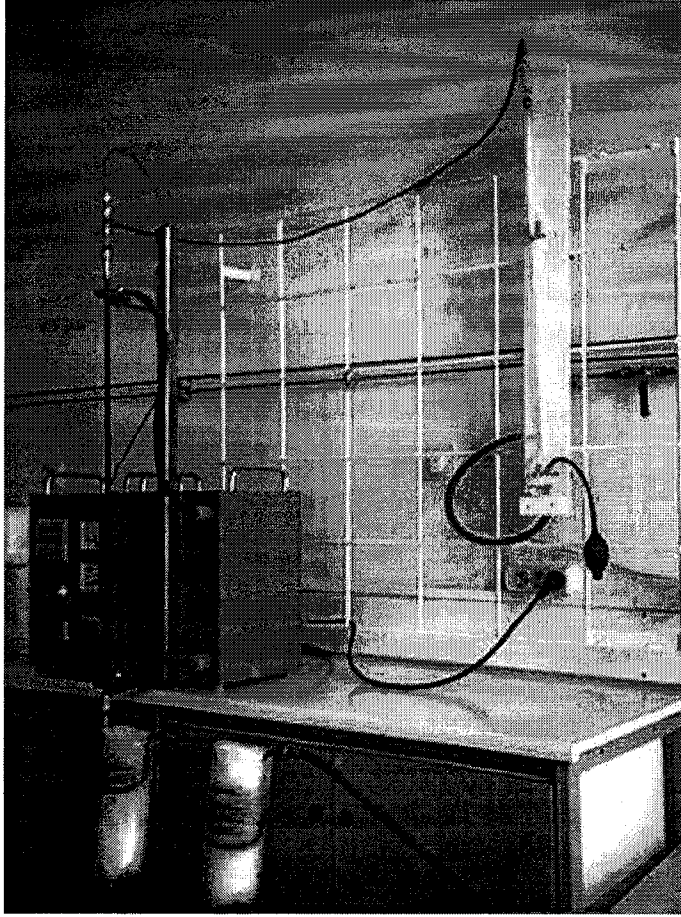
1. Azot tüpü
2. Rotametre
3. Güç ünitesi
4. Kontrol ünitesi

5. Sürükleyici gaz girişi
6. Isıl çift
7. Borusal reaktör
8. Isıtma elemanı

9. Sıvı ürün toplama kabı
10. Buz banyosu
11. Gaz akış ölçer
12. Gaz toplayıcı

Şekil 6.5. Sabit yatak borusal reaktör deney düzeneği

Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama şişelerine yoğunlaşan sıvı ürün daha önce anlatıldığı şekilde alınmış ve su miktarları belirlenmiştir. Reaktör, deney başında ve sonunda tartılarak katı ürün verimi, ağırlık kaybından hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır.



Şekil 6.6. Sabit yatak borusal reaktör deney düzeneği

Hızlı piroliz çalışmalarında ilk olarak  $300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ve  $100\text{ cm}^3/\text{dk}$  azot akış hızında,  $400$ ,  $500$ ,  $550$ ,  $600$  ve  $700^{\circ}\text{C}$  olmak üzere dört farklı piroliz sıcaklığı ve  $dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$  ve  $dp > 1.8$  mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutunda çalışılarak, piroliz sıcaklığı ve parçacık boyutunun sıvı ürün verimine olan etkisi araştırılmıştır.

Daha sonra ısıtma hızının sıvı ürün verimine olan etkisini incelemek amacıyla piroliz deneyleri,  $0.6 < dp < 1.8$  mm parçacık boyutundaki örnekte,  $550^{\circ}\text{C}$  piroliz

sıcaklığı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında, 100, 300 ve 800°C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir.

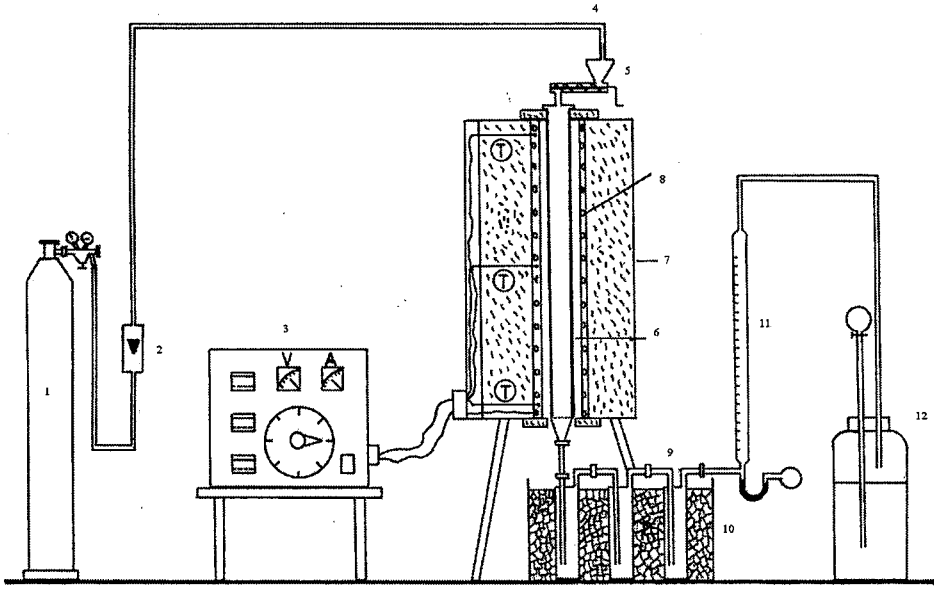
Sürükleyici gaz akış hızının etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde ise piroliz sıcaklığı 550°C, parçacık boyutu aralığı +0.6-1.25 mm ve ısıtma hızı 300°C/dk olarak alınmış ve deneyler 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk olmak üzere dört farklı azot akış hızında yürütülmüştür.

### 6.2.3. Borusal reaktörde sürekli beslemeli ani piroliz çalışmaları

Üçüncü grup deneyler sürekli beslemeli borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu grup deneylerde; 1.2 cm iç çapında ve 70 cm boyundaki paslanmaz çelikten yapılan borusal reaktör kullanılmıştır. Piroliz işlemlerinin gerçekleştirildiği borusal reaktörün üst kısmına, sonsuz vida numune besleme ünitesi monte edilmiştir. Isıtıcı olarak, izolasyonu yapılmış fırın kullanılmıştır. Fırın iç çapı 9.50 cm, yüksekliği 60.5 cm olup çevresi 12 cm kalınlığında asbest ile yalıtılmıştır. Deneyler süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilmesi amacı ile fırının üst, orta ve alt kısımlarına ısı çiftleri yerleştirilmiştir. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri kontrol panelinde bulunan sayısal göstergeler ile takip edilmiştir. Reaktöre gönderilen sürükleyici gaz akış hızı, deneylerde sistemden ayrılan gaz akış hızı ve sıvı ürün toplama grupları daha önce anlatıldığı şekildedir. Deney düzeneği Şekil 6.7 ve 6.8’de verilmiştir.

Piroliz işleminde kullanılan parçacık boyutu belirli hammadden 5 g tartılarak besleme ünitesine yerleştirilmiş, istenen piroliz koşulları ayarlandıktan sonra reaktöre yaklaşık 1 g/dk akış hızında beslenmiştir. Piroliz işlemi sonucunda, sıvı, su, katı ve gaz ürün verimi Bölüm 6.2.1’de anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

Bu grup deneyler öncelikle piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun etkisini incelemek amacıyla 400, 500, 550, 600 ve 700°C olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında ve  $dp < 0.224$ ,  $0.224 < dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$  ve  $dp > 1.8$  mm olmak üzere yedi farklı parçacık boyutunda, 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında gerçekleştirilmiştir.



T.Termometre

1.Azot tüpü

2.Rotametre

3.Güç ünitesi ve kontrol paneli

4.Sürükleyici gaz girişi

5.Beslem ünitesi

6.Borusal reaktör

7.Fırın

8.İsıtma elemanı

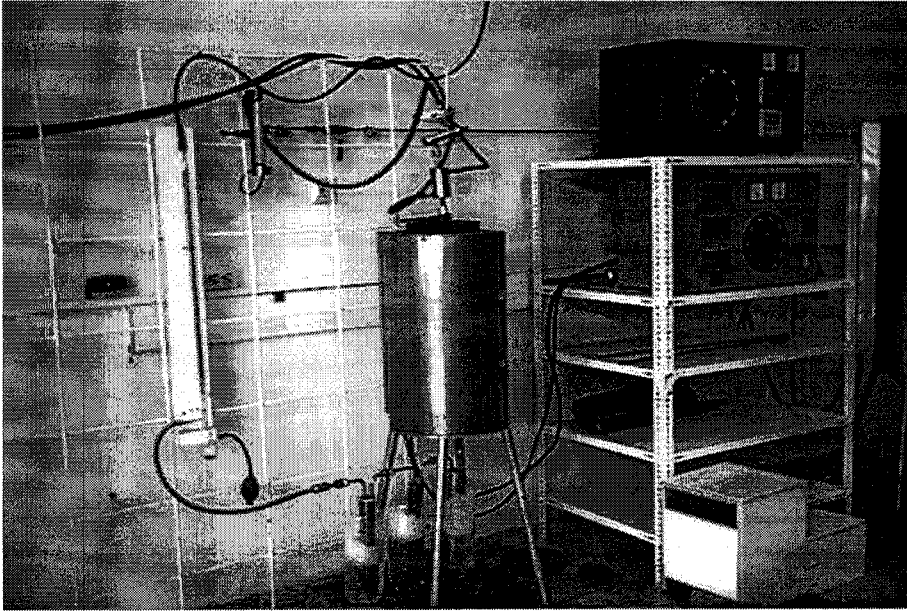
9.Sıvı ürün toplama kapları

10.Buz banyosu

11.Gaz akış ölçer

12.Gaz toplama kabı

Şekil 6.7. Borusal reaktör sürekli beslemeli deney düzeneği



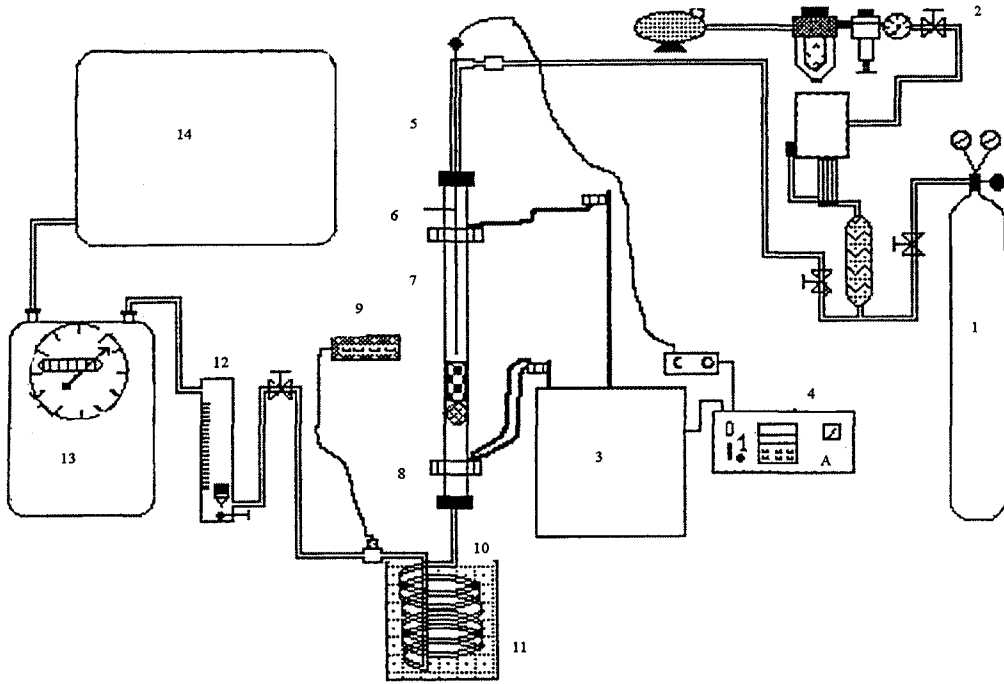
Şekil 6.8. Borusal reaktör sürekli beslemeli deney düzeneği

Daha sonra, deneyler 600°C piroliz sıcaklığında ve +0.425-0.6 mm parçacık boyutu aralığında 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızlarında yürütülmüş ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırılmıştır.

#### **6.2.4. Sabit yatak borusal reaktörde hidrojen-piroliz çalışmaları**

Hidrojen-piroliz koşullarında yapılan dördüncü grup deneyler, TÜBİTAK-NATO A2 bursu ile, İngiltere’de University of Strathclyde Pure and Applied Chemistry Department, Fuel and Energy Research Group laboratuvarlarında, 0.8 cm iç çapında 80 cm boyunda incoloy’dan yapılmış, uçlardan ısıtmalı sabit yatak borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığının ve ısıtma hızının kontrol edilebilmesi amacıyla, borusal reaktörün ortasında bulunan K tipinde 1.5 mm dış çapında ısıl-çift ile yatağın hemen üstünde sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiş ve Eurotherm model-818 sıcaklık kontrol ünitesi ile kontrol edilmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanlarıdır. Hidropirolizde kullanılan hidrojen gazının basıncı Haskel model 75 GT basınç arttırıcı ile istenilen basınç değerine çıkarılmıştır. Gaz akış hızı 0.6 mm Swagelok 316 paslanmaz çelikten yapılmış ve rotametreye bağlı olan iğne vana ile kontrol edilmiştir. Rotametreden çıkan gaz 110 lt hacmindeki teflon gaz toplayıcısında toplanmıştır. Sistemin başlangıcında, deney süresince ve deney sonucundaki basıncı manometre ile ve aynı anda da elektronik basınç göstergesi ile sürekli izlenmiştir. Reaktör, deney başlangıcında ve sonunda tartılarak katı ürün verimi, ağırlık kaybından hesaplanmıştır. Sıvı ürün toplama grubu ve sistemden ayrılan gazın ölçümü Bölüm 6.2.1’de verildiği şekildedir. Hidropiroliz deney düzeneği Şekil 6.9 ve 6.10’da görülmektedir.

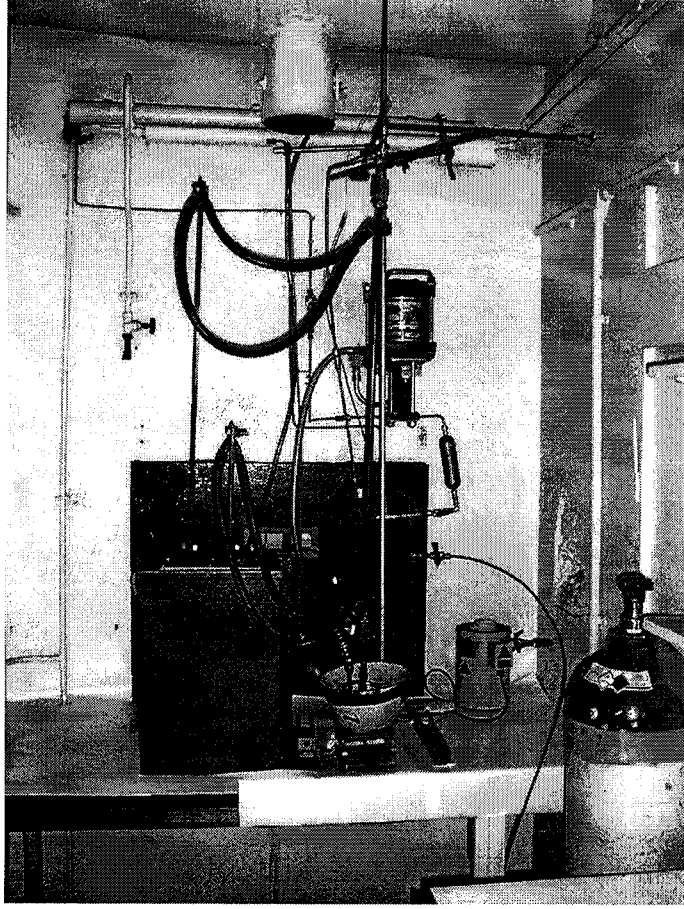
Deneylerde, parçacık boyutu belirli hammadden 2 g tartılarak reaktör içine yerleştirilmiş ve istenen piroliz koşulları ayarlanmıştır. Piroliz işlemi sonucunda, sıvı, su, katı ve gaz ürün verimi belirlenmiştir.



- |                       |                           |                     |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|
| 1.Hidrojen tüpü       | 6.Isıl çift               | 11.Kuru buz banyosu |
| 2.Kompresör ünitesi   | 7. Borusal reaktör        | 12.Rotametre        |
| 3.Güç ünitesi         | 8.Isıtma elemanı          | 13.Gaz sayacı       |
| 4.Kontrol paneli      | 9.Basınç göstergesi       | 14.Gaz toplayıcı    |
| 5.Hidrojen gaz girişi | 10.Sıvı ürün toplama kabı |                     |

Şekil 6.9. Hidrojen piroliz deney düzeneği

Bu grup deneyler öncelikle ısıtma hızının etkisini incelemek amacıyla, daha önceki piroliz çalışmalarından belirlenen 550°C piroliz sıcaklığında,  $d_p < 0.224$  mm parçacık boyutundaki örnekte, 150 bar hidrojen basıncında ve 10 lt/dk hidrojen gaz akış hızında 8, 100, 300°C/dk olmak üzere üç farklı ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra deneyler 550°C piroliz sıcaklığında,  $d_p < 0.224$  mm parçacık boyutunda, 300°C/dk ısıtma hızında ve 10 lt/dk hidrojen gaz akış hızında 50, 100 ve 150 bar hidrojen basıncında gerçekleştirilerek hidrojen basıncının sıvı ürün verimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır.



Şekil 6.10. Hidrojen piroliz deney düzeneği

### 6.3. Sıvı Ürünün İncelenmesi

Çalışmalarda elde edilen sıvı ürünün yapısının belirlenmesi ve bunun yanında diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılabilmesi amacıyla, sıvı ürüne çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır. Ayrıca piroliz sıvı ürünün ve sıvı ürün n-pentan fraksiyonunun benzetimli distilasyonu gerçekleştirilmiştir.

#### 6.3.1. Sıvı ürünün elementel analizi (EA)

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

### 6.3.1. Sıvı ürünün infrared spektrumu (IR)

Piroliz sıvı ürünlerinin fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi amacıyla IR spektrumları Jasco FTIR-300E Infrared Spectrophometer cihazında KBr disk kullanılarak alınmıştır.

### 6.3.3. Sıvı ürünün proton nükleer magnetik rezonans spektrumu ( $^1\text{H}$ NMR)

Piroliz sıvı ürünlerinin farklı kimyasal yapılarıdaki hidrojen ve karbon bağlarını belirlemek amacıyla  $^1\text{H}$  NMR spektrumları 90 MHz Jeol JNM-EX90A FT NMR System cihazında iç standart olarak TMS ve çözücü olarak kloroform-d kullanılarak alınmıştır.

### 6.3.4. Sıvı ürünün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Kolza tohumu piroliz sıvı ürününün içerdiği alifatik, aromatik ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır.

70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel  $600^\circ\text{C}$ 'de 4 saat aktive edilmiştir. Piroliz katranından 1 g örnek hassas olarak tartılmış ve n-pentanda çözünebilir kısım tamamen çözünerek çözülmeyen kısım ayrılmıştır. Çözünen kısmın çözücüsü uçurularak kalan kısım tartılmış ve n-pentanda çözünenlerin verimi hesaplanmıştır. Daha sonra önceden hazırlanmış sütuna yüklenmiştir. Bu ayırma işleminden sırasıyla yaklaşık 200'er ml olmak üzere n-pentan, toluen ve metanol çözücülerini kullanılmıştır. Sütun kromatografisi farklı reaktörlerde optimum koşullarda elde edilen katranlara ayrı ayrı uygulanmıştır.

#### 6.3.4.1. Sıvı ürün fraksiyonlarının elementel analizi

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

#### **6.3.4.2. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatografisi**

Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan fraksiyonunun gaz kromatografisi HP GC 6890 MS 5973 gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (30 m, 0.25 mm iç çapında, 0.25  $\mu$ m, HP-5MS kolon) cihazında alınmış ve karbon dağılımı standart dizel ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

#### **6.3.4.3. Sıvı ürün fraksiyonlarının IR spektrumu**

Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan, toluen ve metanol fraksiyonlarının IR spektrumu Jasco FTIR-300E Infrared Spectrophometer cihazı ile KBr diskte alınmış ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

#### **6.3.5. Sıvı ürün benzetimli distilasyonu**

Öncelikle sıvı ürünün, Suriye hafif ham petrolüne karşı benzetimli distilasyonu ISL AD 86 5G Petroleum Products Distillation Unites cihazında alınmıştır. Ayrıca sıvı ürün distillenmiş ve 120-240°C arası ve 160-320°C arası olmak üzere iki fraksiyon alınmıştır. Bu fraksiyonların ham petrol ürünlerinden kerosen ve dizel ile benzetimli distilasyonları ASTM D 285-62 yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [231].

#### **6.3.6. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonlarının benzetimli distilasyonu**

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün sentetik sıvı yakıt ve kimyasal hammadde girdisi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi ve diğer yakıt kaynakları ile karşılaştırılabilmesi için sıvı ürün n-pentan fraksiyonunun, dizel yakıt ile benzetimli distilasyon eğrileri standart yöntem kullanılarak gaz kromatografisinde alınmıştır.

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan biyokütle aday kolza tohumunun nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ısı değeri tayini ve elementel analiz sonuçları verilerek hammadde tanıtılmıştır. Hammaddenin özellikleri belirlendikten sonra, farklı piroliz reaktörlerinde ve farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve hidrojen atmosferinin etkisi farklı grafiklerde gösterilerek tartışılmıştır. Daha sonra elde edilen sıvı ürün üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları verilmiş ve petrol türevi sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

### 7.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Öğütülmüş kolza tohumu üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz, ham protein ve yağ miktar tayinlerinin sonuçları ile kolza tohumunun ısı değeri sonucu Çizelge 7.1'de, kolza tohumunun elementel analiz sonuçları Çizelge 7.2'de ve kolza yağının yağ asitleri Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kolza tohumunun analiz sonuçları

Analiz	%Ağırlık
Nem	4.9
Uçucu madde	81.7
Sabit karbon	7.9
Kül	5.5
Ham selüloz	16.0
Ham protein miktarı	22.0
Yağ miktarı	40.0
Isı değeri(MJ/kg)	26.7

Çizelge 7.2. Kolza tohumunun elementel analizi (kkt)

Bileşen	%
C	62.1
H	9.1
N	3.9
O	24.9
H/C	1.76

Çizelge 7.3. Kolza yağının yağ asitleri

Yağ Asitleri	%Ağırlık
Palmitik asit	3.40
Palmitoleik asit	0.15
Stearik asit	1.90
Oleik asit	58.20
Linoleik asit	21.00
Linolenik asit	9.00
Erusik asit	1.85
Eikosenoik asit	2.80
Diğerleri	1.70

## 7.2. Piroliz Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

Kolza tohumu üzerine yapılan bu deneysel çalışmada, farklı reaktörlerde farklı piroliz koşullarında piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve hidrojen atmosferi gibi piroliz parametrelerinin piroliz ürünlerinin verimlerine ve özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda piroliz deneyleri dört farklı grupta yürütülmüştür. Bu bölümde, öncelikle sabit yatak reaktörde yavaş piroliz koşullarında, statik ve sürükleyici gaz ortamında yapılan çalışma sonuçları verilmiş ve irdelenmiştir. Daha sonra, bu grup çalışmalardan elde edilen sonuçlardan hareketle ikinci grup çalışmalarda, sabit yatak borsal reaktörde sürükleyici gaz ortamında hızlı piroliz koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiştir. Üçüncü grup çalışmalarda, sürekli beslemeli borsal reaktörde sürükleyici gaz ortamında yürütülen ani piroliz çalışma sonuçları gösterilmiştir. Dördüncü ve son grup

çalışmalarda ise hidrojen ortamında yürütülen hidrojen-piroliz sonuçları verilmiştir.

### 7.2.1. Sabit yatak reaktörde (Heinze retort) yavaş piroliz koşullarında yapılan çalışmalar

Yavaş piroliz koşullarında yapılan çalışmalarda piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz ( $N_2$ ) akış hızının etkisi ayrı ayrı incelenmiştir.

#### 7.2.1.1. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak reaktörde düşük ısıtma hızı ( $5^\circ C/dk$ ) ve yüksek ısıtma hızında ( $30^\circ C/dk$ ),  $+0.425-0.85$  mm parçacık boyutu aralığındaki örneğe, 400, 500, 550, 600,  $700^\circ C$  olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyle sonuçunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.4 ve 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Düşük ısıtma hızında ( $5^\circ C/dk$ ) farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan deney sonuçları

Isıtma Hızı : $5^\circ C/dk$					
Parçacık Boyutu : $+ 0.425 - 0.85$ mm					
Piroliz Sıcaklığı ( $^\circ C$ )	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	72.5	27.5	35.3	12.4	24.8
500	76.6	23.4	40.4	11.8	24.4
550	78.0	22.0	41.4	12.4	24.2
600	78.5	21.5	40.9	12.4	25.2
700	79.3	20.7	39.3	10.2	29.8

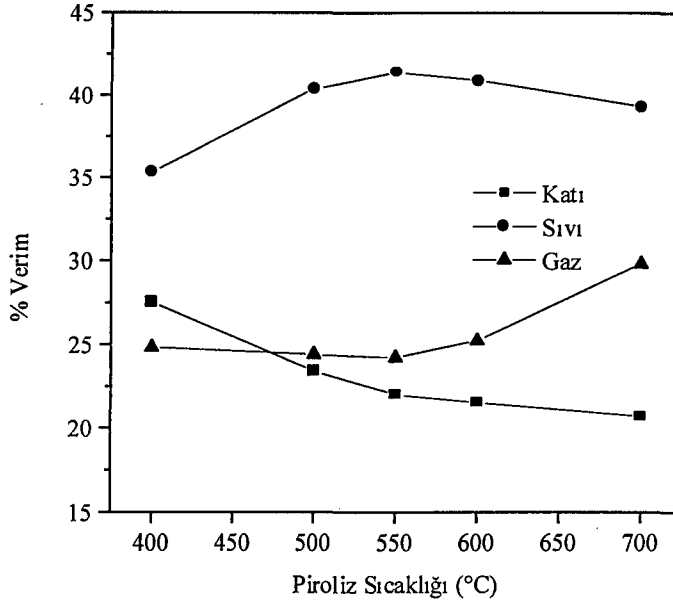
Çizelge 7.5. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan deney sonuçları

Isıtma Hızı : 30°C/dk					
Parçacık Boyutu : + 0.425 - 0.85 mm					
Piroliz Sıcaklığı (°C)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
400	75.5	24.5	41.4	7.6	26.5
500	78.3	21.7	45.4	6.8	26.1
550	80.6	19.4	46.7	7.9	26.0
600	80.9	19.1	45.9	7.9	27.1
700	81.7	18.3	44.5	6.8	30.4

Biyokütle pirolizinde, piroliz sıcaklığı, piroliz reaksiyonlarının yürüyüşünü belirleyen en önemli etkenlerden biridir. Genel olarak, biyokütle pirolizi yaklaşık 350°C'da başlar ve 900°C'a kadar olan sıcaklıklarda devam eder. Sıvı ürün verimi açısından bakıldığında, Bölüm 4.3.4.2'de anlatıldığı şekilde, piroliz sıcaklığının 500-600°C aralığında en yüksek sıvı ürün verimleri elde edilebilmektedir. Bu açıdan öncelikle çalışmalar 400-700°C piroliz sıcaklığı aralığında yürütülmüş ve sonuçlar irdelenmiştir.

Ayrıca, pirolizde ısıtma hızı, pirolizde ısı transfer ve kütle transfer hızını denetleyen bir diğer etkin parametredir. Geleneksel yavaş piroliz koşulları içerisinde 5 ve 30°C/dk olmak üzere iki farklı ısıtma hızında çalışmalar yürütülmüş ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir.

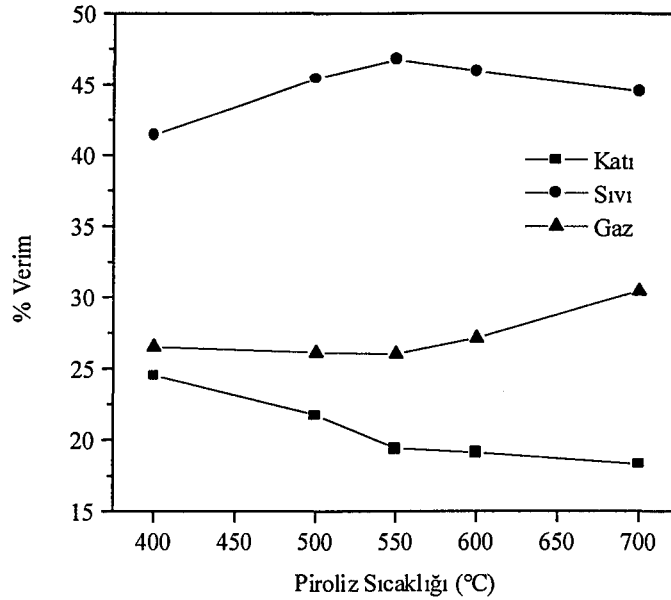
Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 7.1'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde de artış gözlenmiş 400°C'de %72.5 olan piroliz dönüşümü 550°C'de %78.0'a, 700°C'de ise %79.3 değerine ulaşmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine %41.4 değeri ile 550°C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Piroliz sıcaklığının 600°C'ye yükseltilmesi ile sıvı ürün veriminde belirgin bir değişim gözlenmemiş, ancak sıcaklığın 700°C'ye çıkarılması ile sıvı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş ve %39.3 değerini almıştır. Piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte gaz ürün veriminde bir artış görülmüş ve 550°C'de %24.2 olan gaz ürün verimi 700°C'de %29.8 değerine ulaşmıştır. Böylece, sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış kendini gaz ürün olarak göstermiştir.



Şekil 7.1. Düşük ısıtma hızında (5°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk), farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, düşük ısıtma (5°C/dk) hızında olduğu gibi, piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte piroliz dönüşümünde bir artış gözlenmiş ve 400°C'de %75.5 olan piroliz dönüşümü, 550°C'de %80.6 değerine çıkmış, 700°C'de ise %81.7 değerine ulaşmıştır. Piroliz sıcaklığındaki artışla piroliz dönüşümünde gözlenen artışa karşılık, sıvı ürün veriminde 550°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bir artış gözlenmemiş ve en yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığında %46.7 ile ulaşılmıştır. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi ise Şekil 7.2'de verilmiştir.

Genel olarak Şekil 7.1 ve 7.2'nin birlikte incelenmesiyle, 550°C piroliz sıcaklığında, 5°C/dk ısıtma hızında piroliz dönüşümü %78.0 iken 30°C/dk yüksek ısıtma hızında %80.6'ya ulaşmış ve buna paralel olarak sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiş ve sıvı ürün verimi %41.4'den %46.7 değerine yükselmiştir. Görüldüğü gibi, aynı parçacık boyutunda beş farklı piroliz sıcaklığında yüksek ısıtma hızında (30°C/dk), düşük ısıtma hızına göre (5°C/dk) yüksek piroliz dönüşümü ile birlikte yüksek sıvı ürün verimi gözlenmiştir.



Şekil 7.2.Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Sonuç olarak, sabit yatak reaktörde yavaş piroliz koşullarında statik ortamda yapılan çalışmalar sonucunda +0.425-0.85 mm parçacık boyut aralığında, yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) ve 550°C piroliz sıcaklığında en yüksek sıvı ürün verimi %46.7 olarak elde edilmiştir.

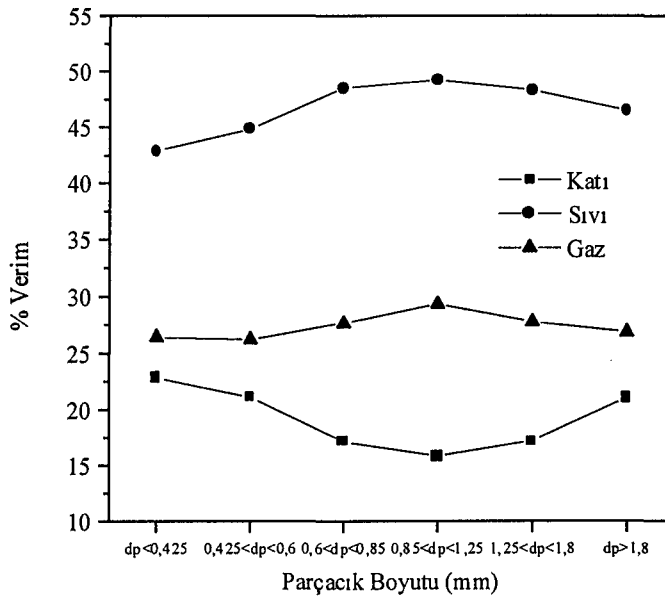
#### 7.2.1.2. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi

Sabit yatak reaktörde, parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla yüksek ısıtma hızında (30°C/dk), 550°C piroliz sıcaklığında,  $d_p < 0.425$ ,  $0.425 < d_p < 0.6$ ,  $0.6 < d_p < 0.85$ ,  $0.85 < d_p < 1.25$ ,  $1.25 < d_p < 1.8$ ,  $d_p > 1.8$  mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutunda piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı parçacık boyutunda yapılan deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 550°C					
Isıtma Hızı : 30°C/dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.425	77.2	22.8	42.9	7.9	26.4
0.425<dp<0.6	78.9	21.1	44.8	7.9	26.2
0.6<dp<0.85	82.9	17.1	48.5	6.8	27.6
0.85<dp<1.25	84.2	15.8	49.2	5.7	29.3
1.25<dp<1.8	82.8	17.2	48.3	6.8	27.7
dp>1.8	79.0	21.0	46.5	5.7	26.8

Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) parçacık boyutundaki değişime bağlı olarak elde edilen verimlerin grafiksel olarak gösterimi Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.3. Yüksek ısıtma hızında (30°C/dk) farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri

Geleneksel yavaş piroliz koşullarında, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının yanında, pirolizde ürün dağılımına etki eden, kütle ve ısı aktarımını denetleyen bir diğer parametre hammaddenin parçacık boyutudur.

Şekil 7.3’de verilen farklı parçacık büyüklüklerinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, parçacık büyüklüğünün  $dp < 0.425$  den  $0.85 < dp < 1.25$  mm’ye artmasıyla birlikte piroliz dönüşümünde bir artış gözlenmiş ve  $dp < 0.425$  mm parçacık boyutunda %77.2 olan piroliz dönüşüm verimi,  $0.85 < dp < 1.25$  mm’ de %84.2’ye ulaşmıştır. Parçacık boyutunun  $dp > 1.8$  mm’ye yükselmesiyle ise %79.0 değerini almıştır. Sıvı ürün verimi,  $dp < 0.425$  mm parçacık boyutunda %42.9 iken,  $0.85 < dp < 1.25$  mm parçacık boyutunda %49.2’de en yüksek değerine ulaşmış, parçacık boyutunun  $dp > 1.8$  mm’ye artması ile sıvı ürün veriminde azda olsa bir azalma görülmüş ve %46.5 değeri elde edilmiştir.

Geleneksel yavaş pirolizde  $30^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında,  $550^{\circ}\text{C}$  piroliz sıcaklığında incelenen altı farklı parçacık boyutu sonucunda, en yüksek piroliz dönüşümü ve sıvı ürün verimlerine  $+0.6-1.8$  mm parçacık boyut aralığında %83.3 ve %48.7 ile ulaşılmıştır.

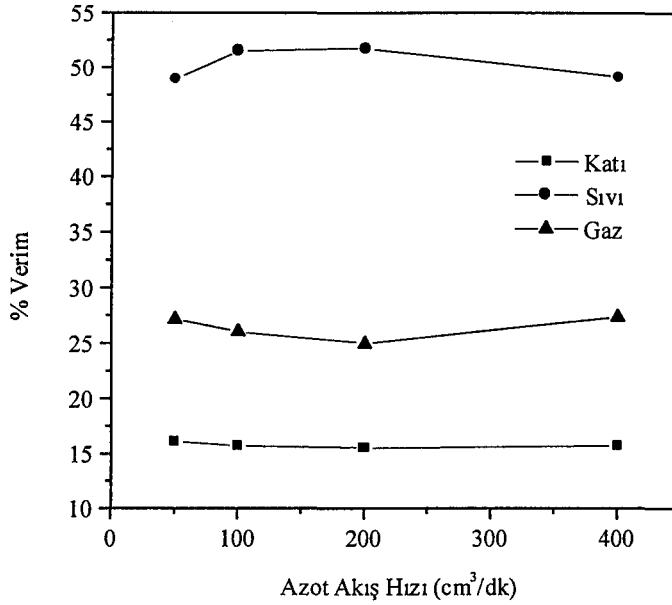
### 7.2.1.3. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak reaktörde yavaş piroliz koşullarında yüksek ısıtma hızında ( $30^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ),  $+0.6-1.8$  mm parçacık boyutu aralığındaki örneğe  $550^{\circ}\text{C}$  piroliz sıcaklığında 50, 100, 200 ve  $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$  olmak üzere dört farklı azot akış hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.7. Yüksek ısıtma hızında ( $30^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ) farklı azot akış hızlarında yapılan deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: $550^{\circ}\text{C}$ Isıtma Hızı : $30^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ Parçacık Boyutu: $+0.6-1.8$ mm					
Azot Akış Hızı ( $\text{cm}^3/\text{dk}$ )	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
50	83.9	16.1	48.9	7.9	27.1
100	84.3	15.7	51.5	6.8	26.0
200	84.5	15.5	51.7	7.9	24.9
400	84.3	15.7	49.1	7.9	27.3

Yavaş pirolizde  $30^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında,  $550^{\circ}\text{C}$  piroliz sıcaklığında,  $+0.6-1.8$  mm parçacık boyutu aralığında, farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen piroliz sonuçlarının grafiksel gösterimi Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.4. Yüksek ısıtma hızında ( $30^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ) farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Biyokütle pirolizinde, uygun parçacık boyutu için, oluşan hidrokarbon buharlarının sıcak ortamdan hemen sürüklenerek uzaklaştırılması ile pirolizde ikincil reaksiyonların oluşumu bir ölçüde engellenerek, sıvı ürün veriminde bir artış sağlanabilmektedir.

Şekil 7.4'de görüldüğü gibi piroliz dönüşüm verimi sürükleyici gaz akış hızlarıyla belirgin bir değişim göstermemiş ve %84 düzeyinde kalmıştır. Sürükleyici gaz akış hızıyla sıvı ürün veriminde en belirgin artış  $100-200$   $\text{cm}^3/\text{dk}$  gaz akış hızının kullanılmasıyla %51.5-%51.7 olarak elde edilmiştir. Statik koşullarda %49.2 olan sıvı ürün verimi sürükleyici gaz akış hızında %51.7 düzeyine ulaşmıştır.

## 7.2.2. Sabit yatak borusal reaktörde yapılan hızlı piroliz çalışmaları

Sabit yatak borusal reaktörde hızlı piroliz koşullarında yapılan çalışmalarda piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırılmıştır.

### 7.2.2.1. Piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi

Piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine olan etkisini incelemek amacıyla, hızlı piroliz çalışmaları; öncelikle 300°C/dk'lık ısıtma hızında, 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında,  $dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$ ,  $dp > 1.8$  mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutundaki örneğe 400, 500, 550, 600 ve 700°C olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında, hızlı piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.8-7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.8. Farklı parçacık boyutunda 400°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 400°C					
Isıtma Hızı : 300°C/dk					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
$dp < 0.425$	70.1	29.9	34.6	6.1	29.4
$0.425 < dp < 0.6$	70.4	29.6	36.3	6.3	27.8
$0.6 < dp < 0.85$	75.5	24.5	37.3	6.3	31.9
$0.85 < dp < 1.25$	75.7	24.3	37.1	6.3	32.3
$1.25 < dp < 1.8$	74.5	25.5	36.8	6.5	31.2
$dp > 1.8$	72.7	27.3	35.9	6.5	30.3

Çizelge 7.9. Farklı parçacık boyutunda 500°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 500°C					
Isıtma Hızı : 300°C/dk					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.425	78.8	21.2	54.4	6.3	18.1
0.425<dp<0.6	79.9	20.1	55.3	6.5	18.5
0.6<dp<0.85	84.8	15.2	67.4	6.4	11.0
0.85<dp<1.25	86.1	13.9	67.1	6.4	12.6
1.25<dp<1.8	85.7	14.3	65.3	6.5	13.9
dp>1.8	83.9	16.1	62.5	6.3	15.1

Çizelge 7.10. Farklı parçacık boyutunda 550°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 550°C					
Isıtma Hızı : 300°C/dk					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.425	80.5	19.5	55.7	6.4	18.4
0.425<dp<0.6	81.0	19.0	58.1	6.5	16.4
0.6<dp<0.85	86.9	13.1	68.0	6.3	12.6
0.85<dp<1.25	87.2	12.8	67.9	6.3	13.0
1.25<dp<1.8	86.6	13.4	65.8	6.5	14.3
dp>1.8	84.9	15.1	64.2	6.5	14.2

Çizelge 7.11.Farklı parçacık boyutunda 600°C’de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

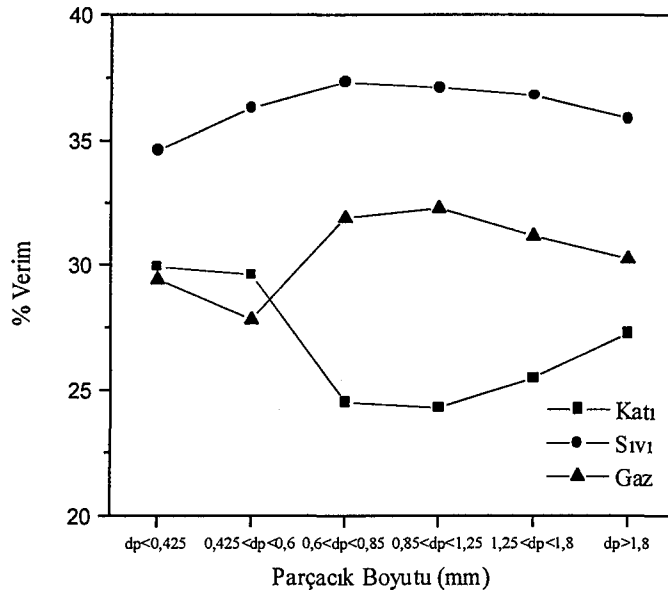
Piroliz Sıcaklığı: 600°C					
Isıtma Hızı : 300°C/dk					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.425	80.9	19.1	56.5	6.3	18.1
0.425<dp<0.6	81.5	18.5	57.2	6.5	17.8
0.6<dp<0.85	87.3	12.7	67.3	6.1	13.9
0.85<dp<1.25	87.8	12.2	67.1	6.1	14.6
1.25<dp<1.8	87.0	13.0	65.1	6.3	15.6
dp>1.8	85.6	14.4	63.3	6.5	15.8

Çizelge 7.12. Farklı parçacık boyutunda 700°C’de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

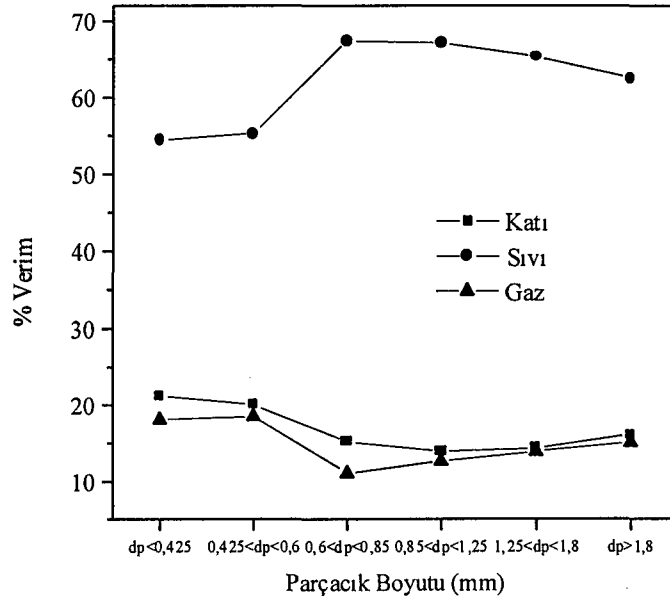
Piroliz Sıcaklığı: 700°C					
Isıtma Hızı : 300°C/dk					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.425	82.4	17.6	51.4	6.1	22.9
0.425<dp<0.6	82.8	17.2	53.5	6.1	23.2
0.6<dp<0.85	88.1	11.9	61.4	6.3	20.4
0.85<dp<1.25	88.8	11.2	61.1	6.1	21.6
1.25<dp<1.8	87.9	13.0	60.2	6.1	21.7
dp>1.8	86.5	13.5	59.3	6.3	20.9

Son yıllarda, pirolizde sıvı ürün veriminin artırılması amacıyla, geleneksel yavaş piroliz dışında hızlı piroliz ve flash (ani) piroliz çalışmaları giderek artmaktadır. Yüksek ısıtma hızlarında gerçekleşen pirolizde ikincil reaksiyonlar sınırlandırılmakta ve sıvı ürün veriminde bir artış sağlanabilmektedir.

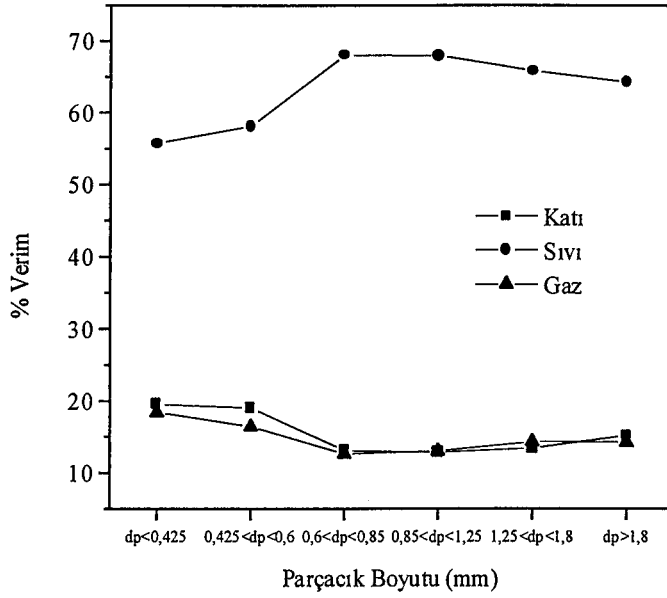
Sabit yatak borsal reaktörde 300°C/dk ısıtma hızında farklı partikül büyüklüklerinde elde edilen piroliz sonuçları, herbir piroliz sıcaklığında, parçacık boyutuna karşı katı, sıvı ve gaz ürün verimleri olarak Şekil 7.5 - Şekil 7.9’de grafiğe geçirilmiştir.



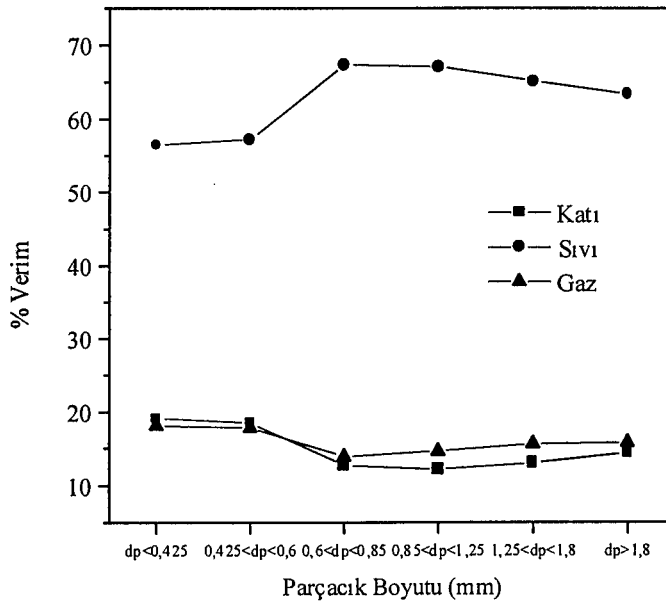
Şekil 7.5. 400°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri



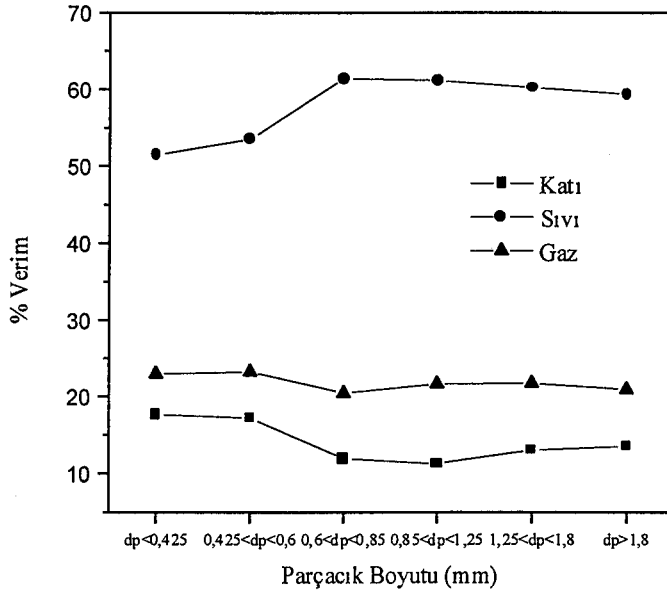
Şekil 7.6. 500°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil 7.7. 550°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil 7.8. 600°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri



Şekil 7.9. 700°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen piroliz ürün verimleri

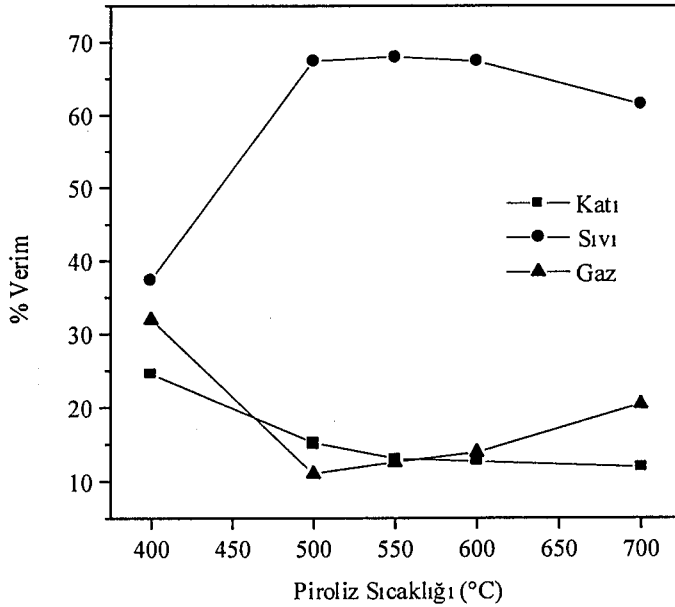
Şekil 7.5'de görüldüğü gibi 400°C piroliz sıcaklığında  $dp < 0.425$  mm parçacık boyutunda % 70.1 olan piroliz dönüşümü,  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 75.5 değerine ulaşmış ve parçacık boyutunun  $dp > 1.8$  mm olduğu durumunda ise %72.7 değerini almıştır. Sıvı ürün verimi ise, parçacık boyutu ile %34.6'dan %37.3'e bir değişim göstermiştir.

Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de ise 500 ve 550°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi  $dp < 0.425$  mm parçacık boyutunda yaklaşık %79-80 düzeyinde olan piroliz dönüşümü,  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 85-87 düzeyine ulaşmış ve parçacık boyutunun  $dp > 1.8$  mm olduğu durumunda ise yaklaşık %84-85 değerini almıştır. Sıvı ürün verimi ise,  $dp < 0.425$  mm parçacık boyutunda her iki piroliz sıcaklığı içinde yaklaşık %55 iken,  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 68 değerine ulaşmış ve  $dp > 1.8$  mm parçacık boyutunda ise %62-64 değerini almıştır.

Şekil 7.8'de, 600°C piroliz sıcaklığında elde edilen sonuçlar verilmiştir. Şekilde, tüm parçacık boyutları için piroliz dönüşümü %81-88 aralığında değişirken, sıvı ürün verimi +0.6-1.25 mm parçacık boyutu aralığında %67 düzeyinde gerçekleşmiştir.

Piroliz sıcaklığının 700°C'ye yükseltilmesi ile Şekil 7.9'dan da görüldüğü gibi,  $dp < 0.425$  mm parçacık boyutunda % 82.4 olan piroliz dönüşümü  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 88.1 değerine ulaşmış ve parçacık boyutunun  $dp > 1.8$  mm olduğu durumunda ise %86.5 değerini almıştır. Sıvı ürün açısından incelendiğinde ise,  $dp < 0.425$  mm parçacık boyutunda % 51.4 olan sıvı ürün verimi,  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 61.4 değerine ulaşmış ve  $dp > 1.8$  mm parçacık boyutunda ise %59.3 değerini almıştır.

Parçacık boyutu  $0.6 < dp < 0.85$  mm olan örnek için farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen verimler Şekil 7.10'da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 7.10'da da görüldüğü gibi, 400°C piroliz sıcaklığında %75.5 olan piroliz dönüşümü, 550°C piroliz sıcaklığında % 86.9 değerine almış ve piroliz sıcaklığının 700°C ulaşması ile % 88.1 değerine ulaşmıştır. Buna karşın, yine aynı parçacık boyutu için, 400°C piroliz sıcaklığında %37.3 olan sıvı ürün verimi, en yüksek değerine 500-550°C piroliz sıcaklık aralığında %68.0 ile ulaşmıştır. Piroliz sıcaklığının 600°C'ye yükseltilmesi ile sıvı ürün veriminde belirgin bir değişim gözlenmemiş, ancak sıcaklığın 700°C'ye çıkarılması ile sıvı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş ve %61.4 değerini almıştır. Piroliz sıcaklığının



Şekil 7.10.  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda farklı piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz ürün verimleri

artmasıyla beraber gaz ürün veriminde bir artış görülmüş ve 550°C'de %12.6 olan gaz ürün verimi 700°C'de %20.4 değerine ulaşmıştır. Böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış kendini yine gaz ürün olarak göstermiştir.

Genel olarak Şekil 7.5–7.9 farklı parçacık boyutunda elde edilen grafiklerinin birlikte incelenmesiyle 300°C/dk ısıtma hızında, 100 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında ve tüm parçacık boyutları için piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde belirgin bir artış gözlenirken, 400°C piroliz sıcaklığında parçacık boyutuna bağlı olarak %70-76 arasında değişen piroliz dönüşüm verimleri, 500-550°C piroliz sıcaklığında %79-87 arasında değişen değerler almış ve 700°C piroliz sıcaklığında %82-89 ile en yüksek piroliz dönüşüm verimleri elde edilmiştir. Sıvı ürün açısından incelendiğinde ise tüm parçacık boyutundaki örnekler için piroliz sıcaklığının 400°C'den 500-550°C'ye yükselmesi ile sıvı ürün veriminde belirgin bir artış gözlenmiş, 400°C piroliz sıcaklığında %34-37 arasında değişen sıvı ürün verimleri, piroliz sıcaklığının 550°C'ye yükselmesi ile %58-68 ile en yüksek sıvı ürün verimi değerlerine ulaşmış, piroliz sıcaklığının 600°C'ye yükselmesi ile sıvı ürün verimlerinde belirgin bir değişim olmamış ve piroliz sıcaklığının 700°C'ye çıkarılması ile sıvı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş ve %51-61 arasındaki değerleri almıştır.

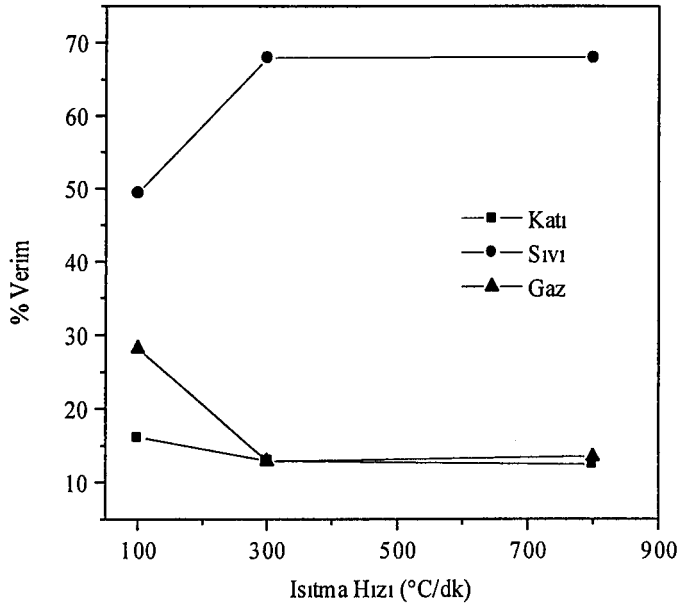
Sonuç olarak, sabit yatak borusal reaktörde, hızlı piroliz koşullarında; 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında, beş farklı piroliz sıcaklığı ve altı farklı parçacık boyutunda gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, en yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığında ve +0.6-1.25 mm parçacık boyutu aralığında %68 ile ulaşılmıştır.

#### **7.2.2.2. Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi**

Hızlı piroliz koşullarında, ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak borusal reaktörde 550°C piroliz sıcaklığında, 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında, +0.6-1.25 mm parçacık boyutundaki örneğe 100, 300 ve 800°C/dk ısıtma hızlarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.13'de ve ısıtma hızına karşı katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin grafiği ise Şekil 7.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.13. Farklı ısıtma hızlarında 550°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 550°C					
Parçacık Boyutu : +0.6-1.25mm					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Isıtma Hızı (°C/dk)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
100	83.8	16.2	49.3	6.3	28.2
300	87.1	12.9	67.9	6.3	12.9
800	87.6	12.4	68.0	6.1	13.5



Şekil 7.11. 550°C piroliz sıcaklığında ve +0.6-1.25 mm parçacık boyutunda farklı ısıtma hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Şekil 7.11'de görüldüğü gibi ısıtma hızının artması ile piroliz dönüşümünde ve sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiştir. 100°C/dk'da piroliz dönüşümü %83.8 ve sıvı ürün verimi %49.3 iken, ısıtma hızının 300°C/dk yükseltilmesi ile piroliz dönüşümü %87.1 ve sıvı ürün verimi ise %67.9 değerine ulaşmış, ancak ısıtma hızının 800°C/dk yükseltilmesi ile piroliz dönüşümünde ve sıvı ürün veriminde belirgin bir artış görülmemiş ve piroliz dönüşümü %87.6, sıvı ürün verimi ise %68.0 düzeyinde kalmıştır.

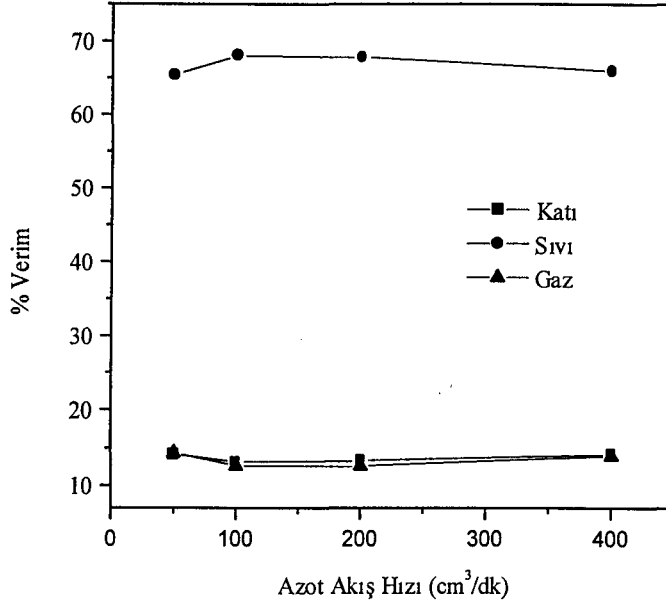
### 7.2.2.3. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Hızlı piroliz koşullarında, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak borsal reaktörde 300°C/dk ısıtma hızında, +0.6-1.25 mm parçacık boyutundaki örneğe 550°C piroliz sıcaklığında 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk olmak üzere dört farklı azot akış hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.14'de ve sürükleyici gaz akış hızına karşı katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin grafiği ise Şekil 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.14. Farklı azot akış hızlarında 550°C'de yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 550°C					
Isıtma Hızı : 300°C/dk					
Parçacık Boyutu: +0.6-1.25 mm					
Azot Akış Hızı (cm <sup>3</sup> /dk)	Piroliz Dönüşümü(%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
50	85.9	14.1	65.4	6.2	14.3
100	86.9	13.1	68.0	6.3	12.6
200	86.7	13.3	67.9	6.2	12.6
400	85.9	14.1	65.9	6.1	13.9

Sabit yatak borsal reaktörde, 300°C/dk ısıtma hızında +0.6-1.25 mm partikül büyüklüğü ve 500°C piroliz koşullarında, farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz sonuçları Şekil 7.12'te verilmiştir. Şekil 7.12'de görüldüğü gibi piroliz dönüşüm verimi sürükleyici gaz akış hızlarıyla belirgin bir değişim göstermemiş ve %86-87 düzeyinde kalmıştır. Şekilde görüldüğü gibi, en yüksek sıvı ürün verimine sabit yatak borsal reaktörde iyi bir sürükleyici gaz etkisi gösteren 100-200 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında %68 ile ulaşılmıştır. Azot akış hızının daha da artması ise sistemde soğuma sorunları ile karşılaşılmasına neden olmuştur.



Şekil 7.12. 550°C piroliz sıcaklığında ve parçacık boyutunda farklı ısıtma hızlarında elde edilen piroliz ürün verimleri

### 7.2.3. Borsal reaktörde sürekli beslemeli ani piroliz çalışmaları

Genel olarak, düşük ısıtma hızı ve uzun temas sürelerine bağlı olarak geleneksel yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünlerin parçalanma ve tekrar katı yüzeye dönerek polimerleşme reaksiyonları olan ikincil reaksiyonlar flash (ani) pirolizde minimum düzeye indirilmektedir.

Borsal reaktörde flash (ani) piroliz koşullarında yapılan çalışmalarda piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırılmıştır.

#### 7.2.3.1. Piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisi

Piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine olan etkisini incelemek amacıyla ani piroliz çalışmaları; 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında,  $dp < 0.224$ ,  $0.224 < dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$ ,  $dp > 1.8$  mm olmak üzere yedi farklı parçacık boyutundaki örneğe 400, 500, 550, 600 ve 700°C olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında ani piroliz

işlemi uygulanmıştır. Deneyle sonuçunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.15-7.19'da verilmiştir.

Çizelge 7.15. Farklı parçacık boyutunda 400°C'de yapılan ani piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 400°C					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.224	70.5	29.5	59.6	5.9	5.0
0.224<dp<0.425	70.2	29.8	59.2	6.3	4.7
0.425<dp<0.6	69.9	30.1	58.8	6.3	4.8
0.6<dp<0.85	69.2	30.8	58.1	6.5	4.6
0.85<dp<1.25	68.9	31.2	57.8	6.5	4.5
1.25<dp<1.8	68.6	31.4	57.1	6.3	5.2
dp>1.8	67.2	32.8	55.3	6.5	5.4

Çizelge 7.16. Farklı parçacık boyutunda 500°C'de yapılan ani piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 500°C					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.224	84.9	15.1	74.6	5.6	4.7
0.224<dp<0.425	84.7	15.3	74.2	5.9	4.6
0.425<dp<0.6	84.2	15.8	73.2	5.9	5.1
0.6<dp<0.85	83.6	16.4	72.0	6.1	5.5
0.85<dp<1.25	83.4	16.6	70.3	6.1	7.0
1.25<dp<1.8	82.9	17.1	69.3	6.1	7.5
dp>1.8	82.1	17.9	68.4	6.5	7.2

Çizelge 7.17. Farklı parçacık boyutunda 550°C'de yapılan ani piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 550°C					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.224	85.5	14.5	74.9	5.6	5.0
0.224<dp<0.425	85.0	15.0	74.9	5.9	4.2
0.425<dp<0.6	84.9	15.1	74.7	5.6	4.6
0.6<dp<0.85	84.3	15.7	72.5	6.1	5.7
0.85<dp<1.25	84.0	16.0	71.2	5.9	6.9
1.25<dp<1.8	83.4	16.6	70.4	6.1	6.9
dp>1.8	82.1	17.9	69.4	6.5	6.2

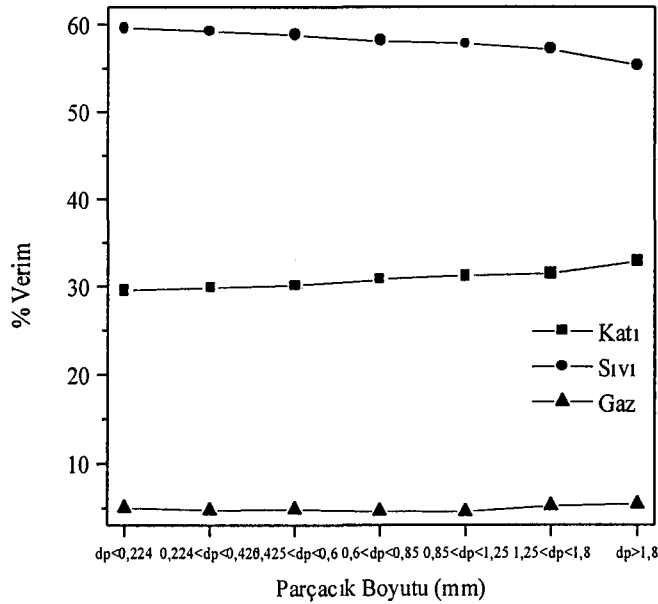
Çizelge 7.18. Farklı parçacık boyutunda 600°C'de yapılan ani piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 600°C					
Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.224	85.9	14.1	75.3	5.4	5.2
0.224<dp<0.425	85.6	14.4	75.0	5.6	5.0
0.425<dp<0.6	85.1	14.9	74.9	5.6	4.6
0.6<dp<0.85	84.3	15.7	73.5	5.6	5.2
0.85<dp<1.25	84.2	15.8	72.4	5.9	5.9
1.25<dp<1.8	83.7	16.3	71.4	6.1	6.2
dp>1.8	82.3	17.7	69.8	6.1	6.4

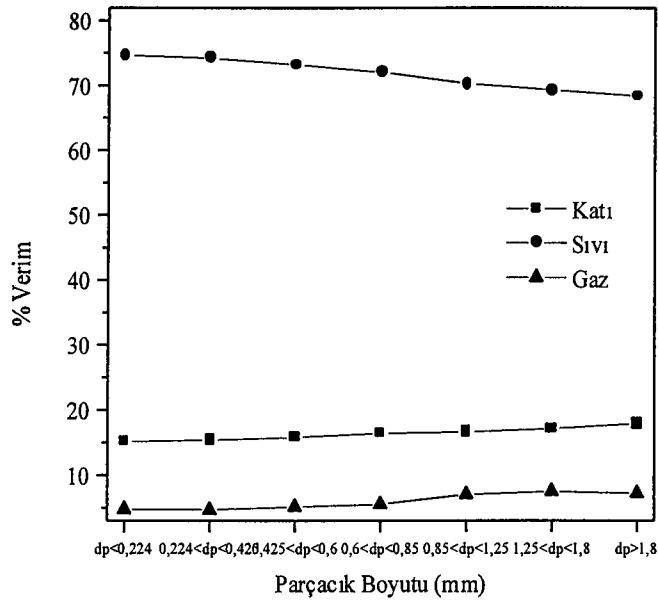
Çizelge 7.19. Farklı parçacık boyutunda 700°C’de yapılan ani piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 700°C Azot Akış Hızı: 100 cm <sup>3</sup> /dk					
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
dp<0.224	87.8	12.2	70.1	4.9	12.8
0.224<dp<0.425	87.2	12.8	69.8	5.2	12.2
0.425<dp<0.6	87.0	13.0	69.8	5.2	12.0
0.6<dp<0.85	86.2	13.8	68.4	5.6	12.2
0.85<dp<1.25	86.2	13.8	67.3	5.6	13.3
1.25<dp<1.8	85.8	14.2	66.1	5.9	13.8
dp>1.8	84.5	15.5	64.1	6.1	14.3

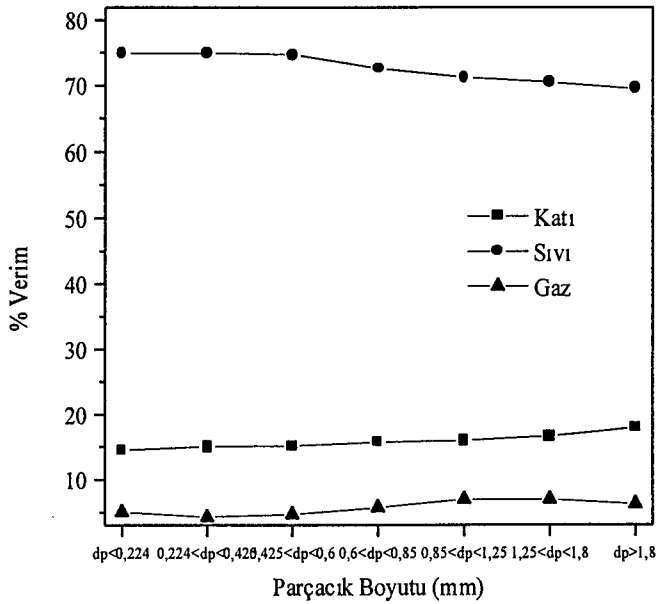
Sürekli beslemeli borusal reaktörde farklı parçacık boyutlarında elde edilen piroliz sonuçlarının grafiği, herbir piroliz sıcaklığında, parçacık boyutuna karşı katı, sıvı ve gaz ürün verimleri olarak Şekil 7.13 - Şekil 7.17’de grafiğe geçirilmiştir.



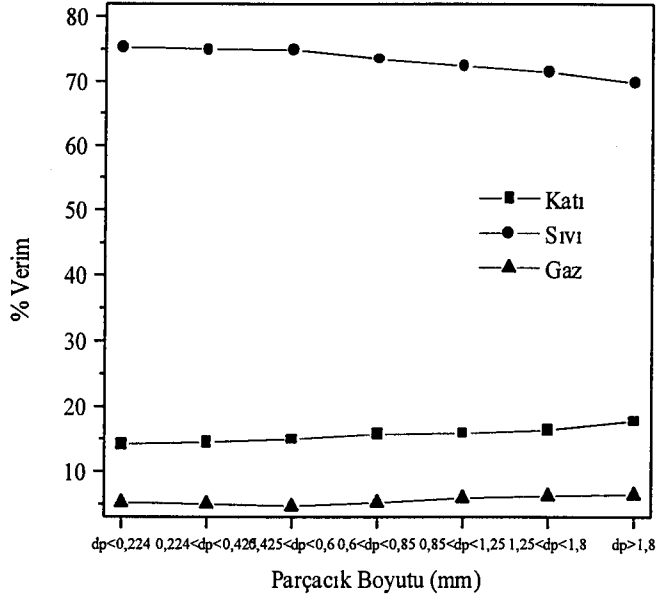
Şekil 7.13. 400°C piroliz sıcaklığında farklı farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri



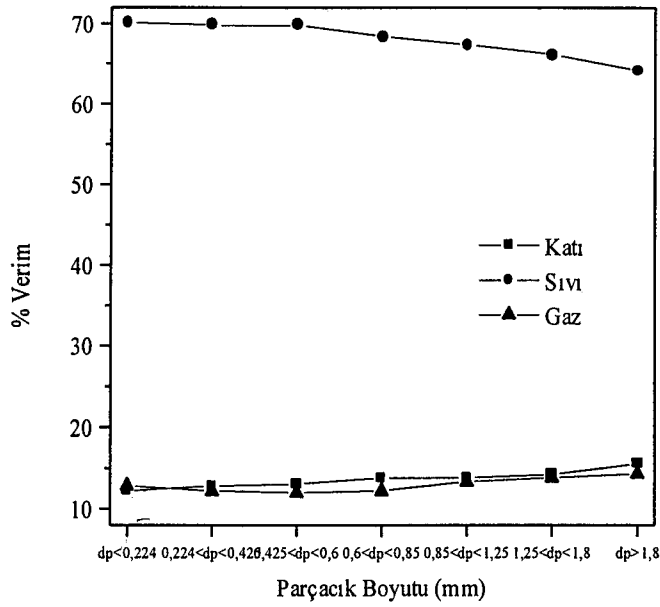
Şekil 7.14. 500°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri



Şekil 7.15. 550°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri



Şekil 7.16. 600°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri



Şekil 7.17. 700°C piroliz sıcaklığında farklı parçacık boyutunda elde edilen ani piroliz ürün verimleri

Şekil 7.13'de görüldüğü gibi 400°C piroliz sıcaklığında  $dp < 0.224$  mm parçacık boyutunda % 70.5 olan piroliz dönüşümü,  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 69.2 değerini ve parçacık boyutunun  $dp > 1.8$  mm olduğu durumunda ise %67.2 değerini almıştır. Sıvı ürün verimi ise 400°C piroliz sıcaklığında belirgin bir değişim görülmemekle birlikte +0.224-0.6 mm parçacık boyutu aralığında yaklaşık % 59-60 verim elde edilmiştir.

Şekil 7.14 ve Şekil 7.15'de ise 500 ve 550°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Her iki piroliz sıcaklığı için, parçacık boyutunun  $dp > 1.8$ 'den  $dp > 0.224$  mm'ye azalmasıyla birlikte piroliz dönüşümünde yaklaşık %82'den %85'e bir artış gözlenmiş, buna paralel olarak da sıvı ürün verimi %68-69 düzeyinden %75 düzeyine bir yükselme göstermiştir.

Piroliz sıcaklığının 600°C'ye yükseltilerek gerçekleştirilen ani piroliz deney sonuçları ise Şekil 7.16'da verilmiştir. Şekil'de 600°C piroliz sıcaklığında  $dp < 0.224$  mm parçacık boyutunda en yüksek piroliz dönüşüm değeri % 85.9 iken,  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 84.3 piroliz dönüşüm değerini ve parçacık boyutunun  $dp > 1.8$  mm olduğu durumunda ise piroliz dönüşümünde azalma olmuş ve %82.3 değerini almıştır. Parçacık boyutu  $dp < 0.224$  mm iken % 75.3 olan sıvı ürün verimi,  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 73.5 değerini ve  $dp > 1.8$  mm parçacık boyutunda ise %69.8 değerini almıştır. +0.224-0.6 mm parçacık boyutu aralığında yaklaşık %85-86 olan piroliz dönüşüm veriminde, %75 ile en uygun sıvı ürün verimleri elde edilmiştir.

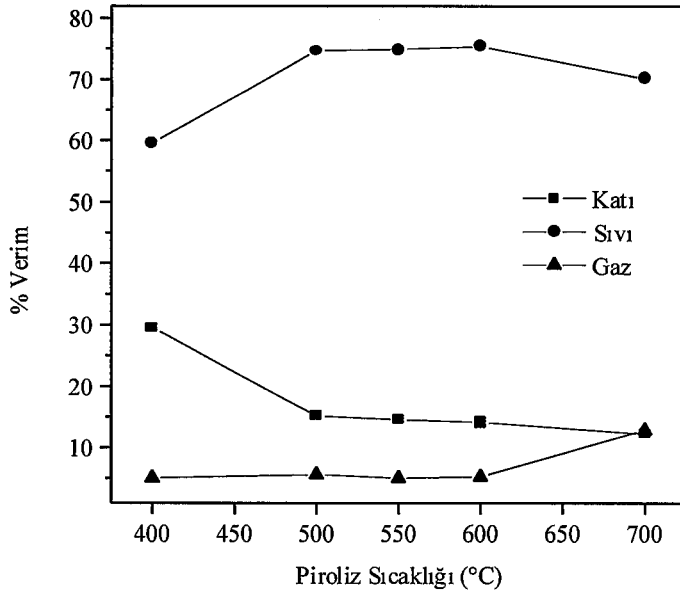
Piroliz sıcaklığının 700°C'ye yükseltilmesi ile Şekil 7.17'den de görüldüğü gibi,  $dp < 0.224$  mm parçacık boyutunda % 87.8 olan piroliz dönüşümü  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 86.2 piroliz dönüşüm değerine ve parçacık boyutunun  $dp > 1.8$  mm olduğu durumunda ise %84.5 değerine azalmıştır. Sıvı ürün açısından incelendiğinde ise,  $dp < 0.224$  mm parçacık boyutunda en yüksek değer olan % 70.1 sıvı ürün verimi,  $0.6 < dp < 0.85$  mm parçacık boyutunda % 68.4 değerini ve  $dp > 1.8$  mm parçacık boyutunda ise %64.1 değerine azalmıştır. Burada da en uygun sıvı ürün verimi yine +0.224-0.6 mm parçacık boyutu aralığında yaklaşık %69-70 ile elde edilmiştir.

Farklı parçacık büyüklüklerinde elde edilen Şekil 7.13-7.17 grafiklerine bakıldığında, her bir piroliz sıcaklığı için parçacık büyüklüğünün azalmasıyla

birlikte piroliz dönüşümünde bir artış gözlenmiş, 500°C ve bu sıcaklığın üzerindeki piroliz sıcaklıklarda;  $dp > 1.8$  mm parçacık boyutunda %82-84 arasında değişen piroliz dönüşüm verimi,  $0.6 < dp < 0.85$  mm'de %84-86 arasında değişen değerler almış ve parçacık boyutunun  $dp < 0.224$  mm'ye azalması ile %85-88 arasındaki değerlere ulaşmıştır. Sıvı ürün verimi ise aynı şekilde 500°C ve bu sıcaklığın üzerindeki piroliz sıcaklıklarında;  $dp > 1.8$  mm parçacık boyutunda %64-70 arasında değişen sıvı ürün verimi,  $0.6 < dp < 0.85$  mm'de %68-73 arasında değişen değerler almış ve parçacık boyutunun  $dp < 0.224$  mm'ye azalması ile sıvı ürün verimi %70-75 arasındaki değerlere ulaşmıştır.

$dp < 0.224$  mm parçacık boyutundaki örnek için farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen verimler Şekil 7.18'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 7.18'de de görüldüğü gibi, 400°C piroliz sıcaklığında % 70.5 olan piroliz dönüşümü, 600°C piroliz sıcaklığında % 85.9 değerine almış ve piroliz sıcaklığının 700°C ulaşması ile % 87.8 değerine ulaşmıştır. Buna karşın, yine aynı parçacık boyutu için, 400°C piroliz sıcaklığında %59.6 olan sıvı ürün verimi, en yüksek değerine 600°C piroliz sıcaklığında %75.3 ile ulaşmıştır. Piroliz sıcaklığının 700°C'ye yükseltilmesi ile sıvı ürün veriminde bir azalma gözlenmiş ve %70.1 değerini almıştır. Piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber gaz ürün veriminde bir artış görülmüş ve 600°C'de %5.2 olan gaz ürün verimi 700°C'de %12.8 değerine ulaşmıştır. Böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış kendini gaz ürün olarak göstermiştir.

Sonuç olarak, 100 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında, beş farklı piroliz sıcaklığı ve yedi farklı parçacık boyutunda gerçekleştirilen yapılan ani piroliz çalışmaları sonucunda; en yüksek sıvı ürün verimine 600°C piroliz sıcaklığında ve +0.224-0.6 mm parçacık boyutu aralığında %75 ile ulaşılmıştır.



Şekil 7.18.  $dp < 0.224$  mm parçacık boyutunda farklı piroliz sıcaklığında elde edilen ani piroliz ürün verimleri

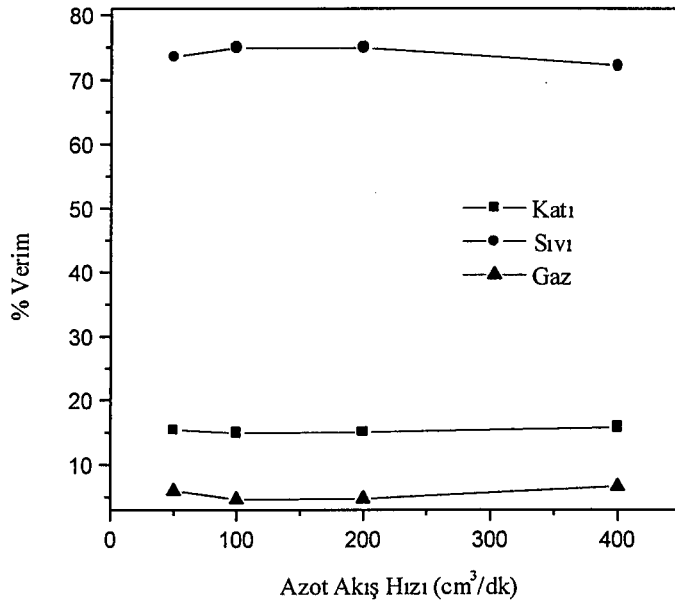
### 7.2.3.2. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sürekli beslemeli borusal reaktörde yapılan ani piroliz deneylerinde,  $0.425 < dp < 0.6$  mm parçacık boyutundaki örneğe  $600^{\circ}\text{C}$  piroliz sıcaklığında 50, 100, 200 ve  $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$  olmak üzere dört farklı azot akış hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.20’de ve sürükleyici gaz akış hızına karşı katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin grafiği ise Şekil 7.19’de verilmiştir.

Çizelge 7.20. Farklı azot akış hızlarında  $600^{\circ}\text{C}$ ’de ani piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: $600^{\circ}\text{C}$					
Parçacık Boyutu: $0.425 < dp < 0.6$ mm					
Azot Akış Hızı ( $\text{cm}^3/\text{dk}$ )	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
50	84.6	15.4	73.5	5.2	5.9
100	85.1	14.9	74.9	5.6	4.6
200	85.0	15.0	74.9	5.4	4.7
400	84.2	15.8	72.2	5.4	6.6

Sürekli beslemeli borusal reaktörde,  $0.425 < dp < 0.6$  mm parçacık boyutunda ve  $600^{\circ}\text{C}$  piroliz koşullarında, farklı azot akış hızlarında elde edilen piroliz sonuçları Şekil 7.19'da verilmiştir. Şekil 7.19'da görüldüğü gibi piroliz dönüşüm verimi sürükleyici gaz akış hızlarıyla belirgin bir değişim göstermemiş ve %84-85 düzeyinde kalmıştır. Şekilde görüldüğü gibi, en yüksek sıvı ürün verimine yeterli bir sürükleyici gaz etkisi gösteren  $100\text{-}200\text{ cm}^3/\text{dk}$  azot akış hızında %74.9 ile ulaşılmıştır.



Şekil 7.19. Farklı sürükleyici gaz akış hızlarında elde edilen ani piroliz ürün verimleri

#### 7.2.4. Hidrojen-piroliz çalışmaları

Hidrojen ortamında gerçekleştirilen pirolizde, piroliz ortamındaki serbest radikal parçacıklarının, yeniden polimerize olmaları ve katı (char) ürün şekline dönüşmeleri yeteri kadar karalı hale getirilerek engellenebilir. Böylece, sıvı ürün verimi ve kalitesinde belirgin bir artış sağlanabilir.

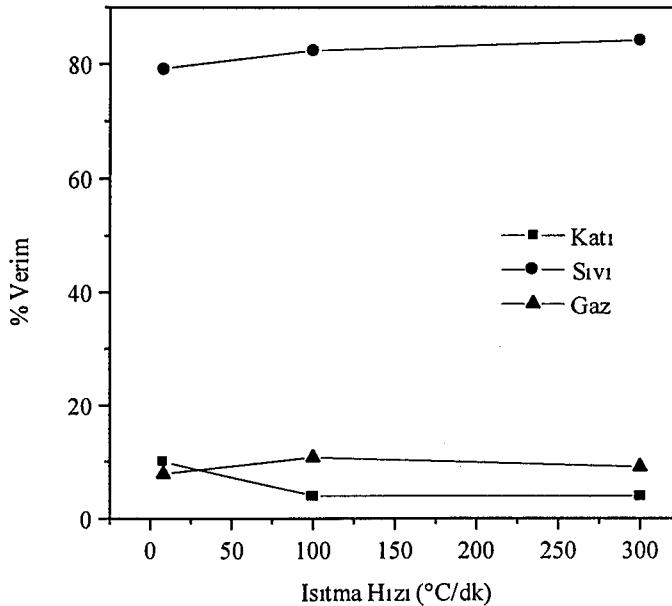
Hidrojen ortamında borusal reaktörde gerçekleştirilen hidrojen pirolizi çalışmalarında ısıtma hızı ve hidrojen basıncının ürün verimlerine üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

### 7.2.4.1. Isıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisi

Hidrojen pirolizinde ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine olan etkisini incelemek amacıyla hidrojen pirolizi çalışmaları; 550°C piroliz sıcaklığında,  $d_p < 0.224$  mm parçacık boyutundaki örneğe, 150 bar hidrojen basıncında ve 10 lt/dk hidrojen gaz akış hızında, 8, 100 ve 300°C/dk olmak üzere üç farklı ısıtma hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.21’de ve farklı ısıtma hızına karşı katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin grafiği ise Şekil 7.20’de verilmiştir.

Çizelge 7.21. Farklı ısıtma hızında 550°C’de yapılan hidrojen-piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 550°C Parçacık Boyutu: $d_p < 0.224$ mm Hidrojen Basıncı: 150 bar Hidrojen Gaz Akış Hızı: 10 lt/dk					
Isıtma Hızı (°C/dk)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
8	90.1	9.9	79.2	3.1	7.8
100	96.1	3.9	82.4	3.0	10.7
300	96.2	3.8	84.2	3.0	9.0



Şekil 7.20. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen hidrojen-piroliz ürün verimleri

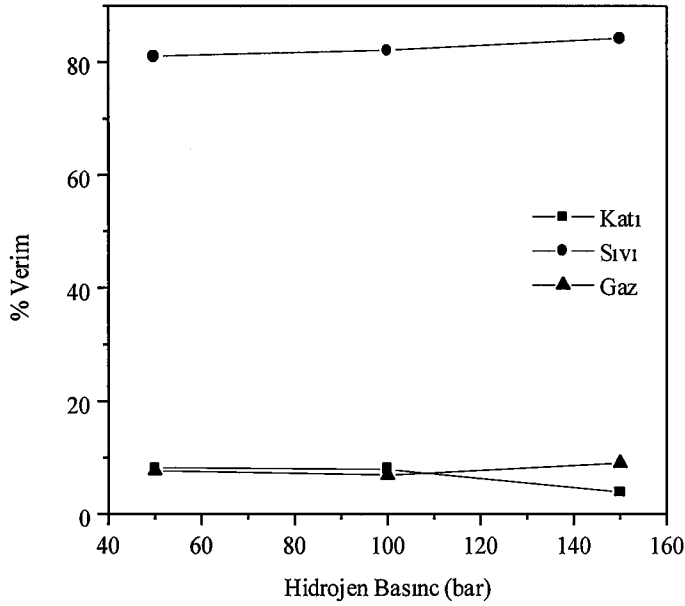
Şekilden görüldüğü gibi, ısıtma hızının artmasıyla birlikte piroliz dönüşümünde belirgin bir artış görülmüş 8°C/dk ısıtma hızında %90.1 olan dönüşüm 300°C/dk ısıtma hızında %96.2 değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte sıvı ürün verimi, aynı ısıtma hızı aralığında %79.2'den %84.2'ye ulaşmıştır. Isıtma hızının 8°C/dk'dan 300°C/dk'ya yükseltilmesiyle sıvı ürün veriminde sınırlı bir artış görülmesi bu ısıtma hızı aralığında hidrojen pirolizinde, pirolizin hidrojen atmosferi tarafından kontrol edildiğini göstermiştir.

#### 7.2.4.2. Hidrojen basıncının piroliz ürün verimlerine etkisi

Hidrojen pirolizinde hidrojen basıncının piroliz ürün verimlerine olan etkisini incelemek amacıyla hidrojen pirolizi çalışmaları;  $dp < 0.224$  mm parçacık boyutundaki örneğe, 550°C piroliz sıcaklığında, 300°C/dk ısıtma hızında ve 10 lt/dk hidrojen gaz akış hızında, 50, 100 ve 150 bar olmak üzere üç farklı ısıtma hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 7.22'de ve farklı hidrojen basıncına karşı katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin grafiği ise Şekil 7.21'de verilmiştir.

Çizelge 7.22. Farklı hidrojen basıncında 550°C'de yapılan hidrojen-piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 550°C Parçacık Boyutu: $dp < 0.224$ mm Isıtma Hızı: 300°C/dk Hidrojen Gaz Akış Hızı: 10 lt/dk					
Hidrojen Basıncı (bar)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
50	91.8	8.2	81.0	3.1	7.7
100	92.1	7.9	82.1	3.1	6.9
150	96.2	3.8	84.2	3.0	9.0



Şekil 7.21. Farklı hidrojen basıncında elde edilen hidrojen-piroliz ürün verimleri

Görüldüğü gibi sistemde hidrojen basıncının 50 bar'dan 150 bar'a artmasıyla sıvı ürün veriminde %81.0'dan %84.2'ye bir artış olmuş ve en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmıştır.

### 7.3. Sıvı Ürünün İncelenmesi

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

#### 7.3.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Çalışmalarda kolza tohumunun farklı ortamlarda gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri Çizelge 7.23, 7.24, 7.25 ve 7.26'da verilmiştir. Ayrıca piroliz çalışmalarından elde edilen sıvı ürünün ısı değeri ortalama 40 MJ/kg (kkt), katı ürünün ısı değeri ortalama 32 MJ/kg (kkt) olduğu belirlenmiştir.

Çizelge. 7.23. Yavaş piroliz koşullarında elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (kkt)

Piroliz Sıcaklığı	400°C		550°C (Statik)		550°C (Sürükleyici gaz)		700°C	
	Sıvı ürün	Katı Ürün	Sıvı ürün	Katı Ürün	Sıvı ürün	Katı Ürün	Sıvı ürün	Katı Ürün
C	69.7	85.0	71.5	87.2	71.6	86.4	70.4	89.8
H	10.8	3.2	10.6	2.4	11.5	2.1	10.8	1.2
N	4.2	5.3	3.3	5.4	3.4	5.9	4.4	5.0
O*	15.3	6.5	14.6	5.0	13.5	5.6	14.4	4.0
H/C	1.86	0.45	1.78	0.33	1.92	0.29	1.84	0.16

\*Farktan

Çizelge. 7.24. Hızlı piroliz koşullarında elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (kkt)

Piroliz Sıcaklığı	400°C		550°C		700°C	
	Sıvı ürün	Katı Ürün	Sıvı ürün	Katı Ürün	Sıvı ürün	Katı Ürün
C	69.3	83.5	73.1	87.3	71.5	88.4
H	10.1	4.2	11.5	3.1	10.5	1.4
N	5.4	5.8	4.7	5.4	4.2	5.1
O*	15.2	6.5	10.7	4.2	13.8	5.1
H/C	1.75	0.6	1.89	0.42	1.76	0.19

\*Farktan

Çizelge. 7.25. Ani piroliz koşullarında elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (kkt)

Piroliz Sıcaklığı	400°C		600°C		700°C	
	Sıvı ürün	Katı ürün	Sıvı ürün	Katı ürün	Sıvı ürün	Katı ürün
C	69.4	84.2	72.8	85.8	71.1	87.3
H	10.5	4.3	10.8	2.3	9.8	1.6
N	5.4	5.1	3.3	4.4	4.5	5.5
O*	14.7	6.4	13.1	7.5	14.6	5.6
H/C	1.82	0.61	1.78	0.32	1.65	0.22

\*Farktan

Çizelge. 7.26. Hidrojen-piroliz koşullarında elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (kkt)

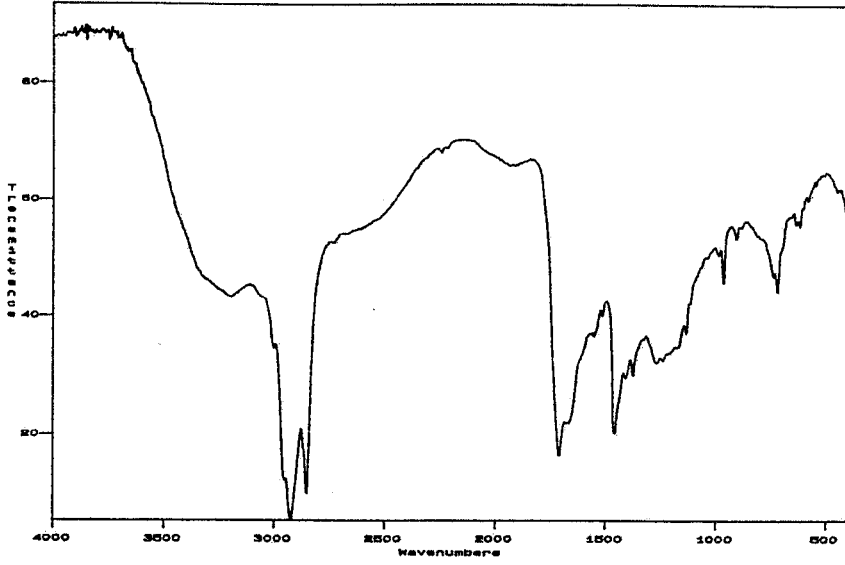
Bileşen	8°C/dk 150 bar, 550°C		300°C/dk 150 bar, 550°C	
	Sıvı ürün	Katı ürün	Sıvı ürün	Katı ürün
C	76.9	86.2	79.3	84.2
H	11.9	2.1	12.3	2.2
N	2.3	2.8	2.4	2.6
O*	8.9	8.9	6.0	11.0
H/C	1.86	0.29	1.86	0.31

Kolza tohumunun sıvı ürünlerinin H/C oranlarının 1.75-1.92 arasında değişmekte olup, H/C oranı 1.5-1.9 arasında olan ham petrol ile büyük benzerlik göstermektedir.

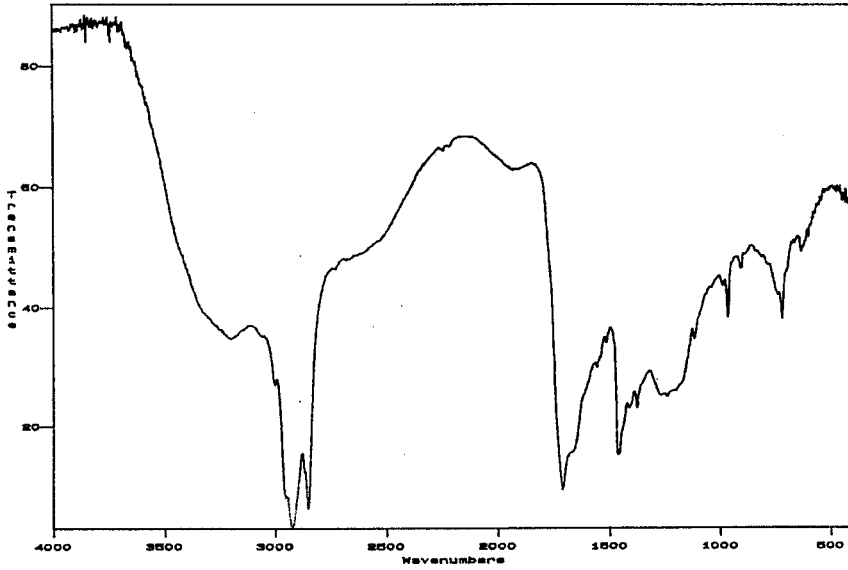
### 7.3.2. Sıvı ürünlerin IR spektrumu

Kolza tohumlarının statik ve sürükleyici gaz yavaş piroliz ile hızlı, ani ve hidrojen piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünlerin IR spektrumları sırası ile Şekil 7.22, 7.23, 7.24, 7.25 ve 7.26'de verilmiştir.

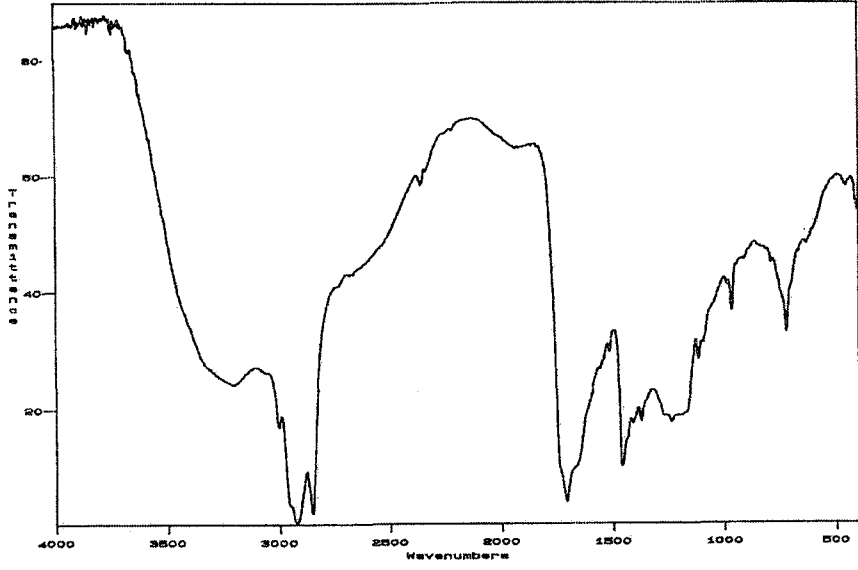
Spektrumlarda 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen (O-H) hidroksil grubu polar yapıda olan fenol, alkol ve asidik yapıyı göstermektedir. 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  arasında ve 1350-1475  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen bandın alkan varlığını gösteren C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır.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



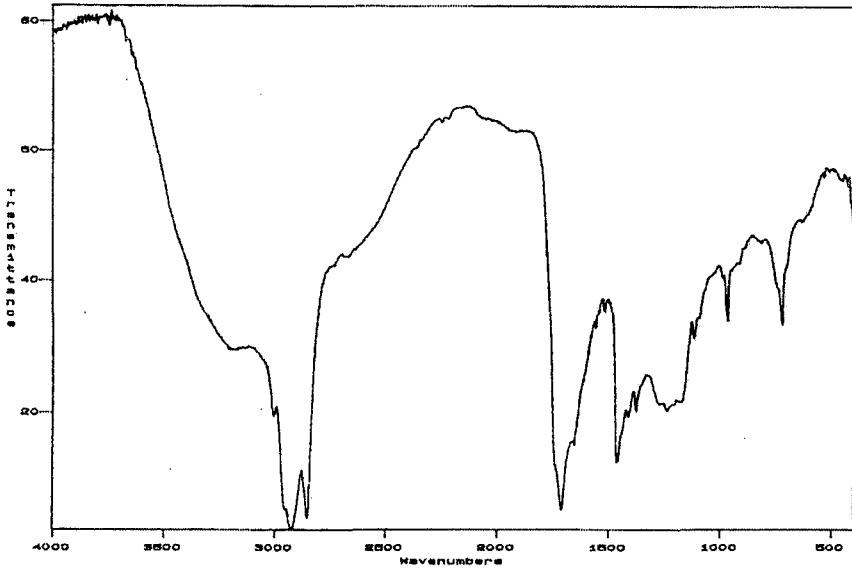
Şekil 7.22. Yavaş piroliz statik ortam sıvı ürün IR spektrumu



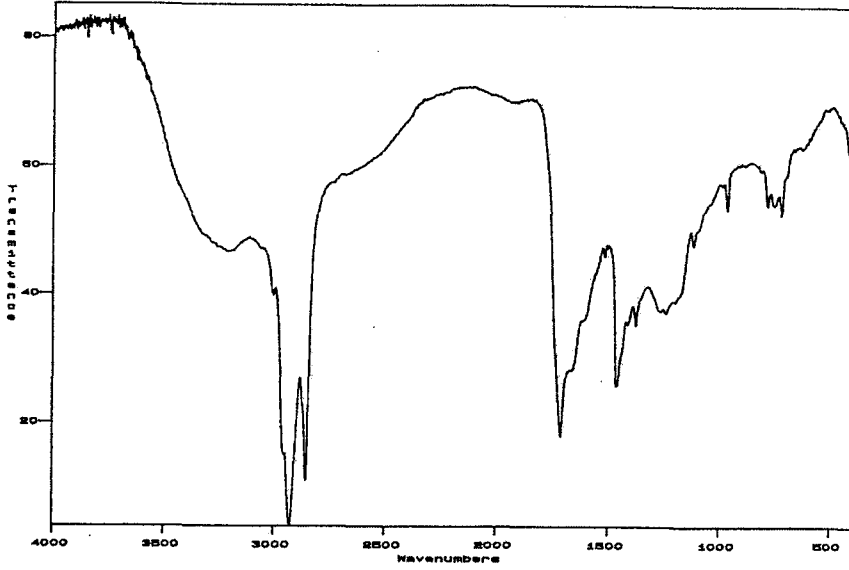
Şekil 7.23. Yavaş piroliz sürükleyici gaz (azot) ortam sıvı ürün IR spektrumu



Şekil 7.24. Hızlı piroliz sıvı ürün IR spektrumu



Şekil 7.25. Ani piroliz sıvı ürün IR spektrumu

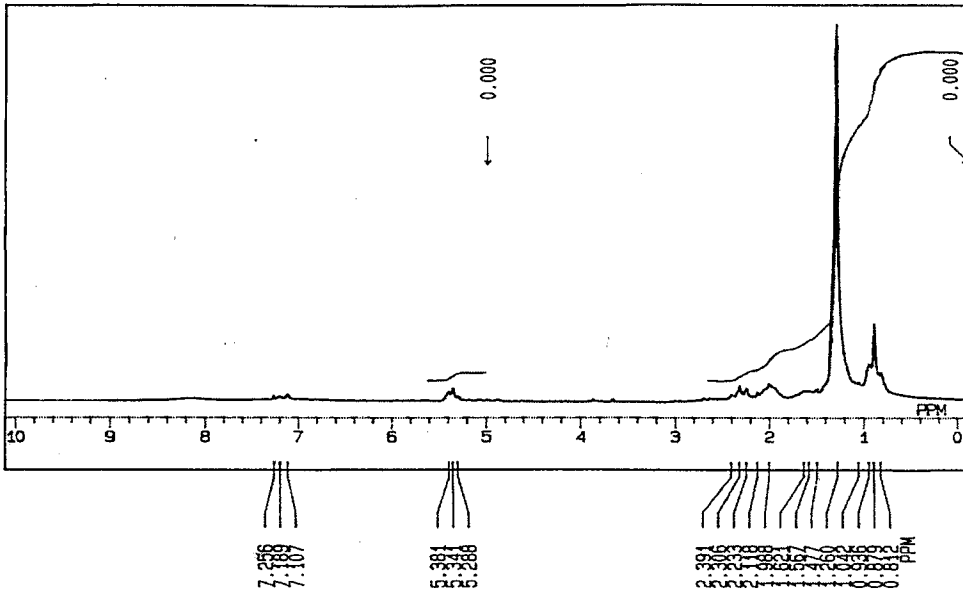


Şekil 7.26. Hidrojen- piroliz sıvı ürün IR spektrumu

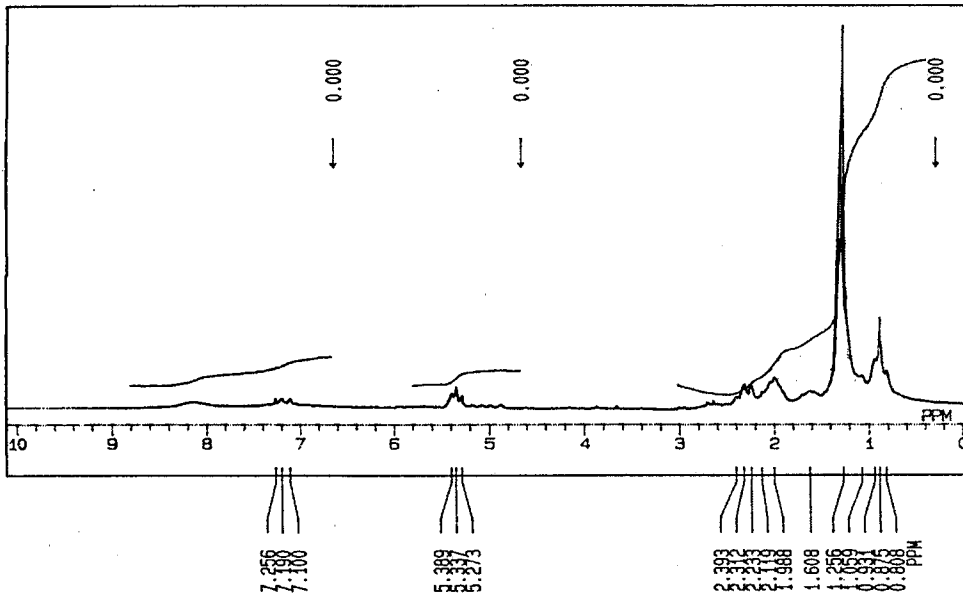
Tüm IR spektrumlarının birlikte incelenmesiyle hızlı ve ani pirolizde elde edilen sıvı ürünün daha fazla polar yapıda oksijenli bileşikler içerdiği, hidrojen pirolizden elde edilen sıvı üründe ise bunun büyük ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Buna paralel olarak hidrojen pirolizinde alifatik ve aromatik yapıda belirgin bir artış gözlenmiştir.

### 7.3.3. Sıvı ürünlerin $^1\text{H}$ NMR spektroskopisi

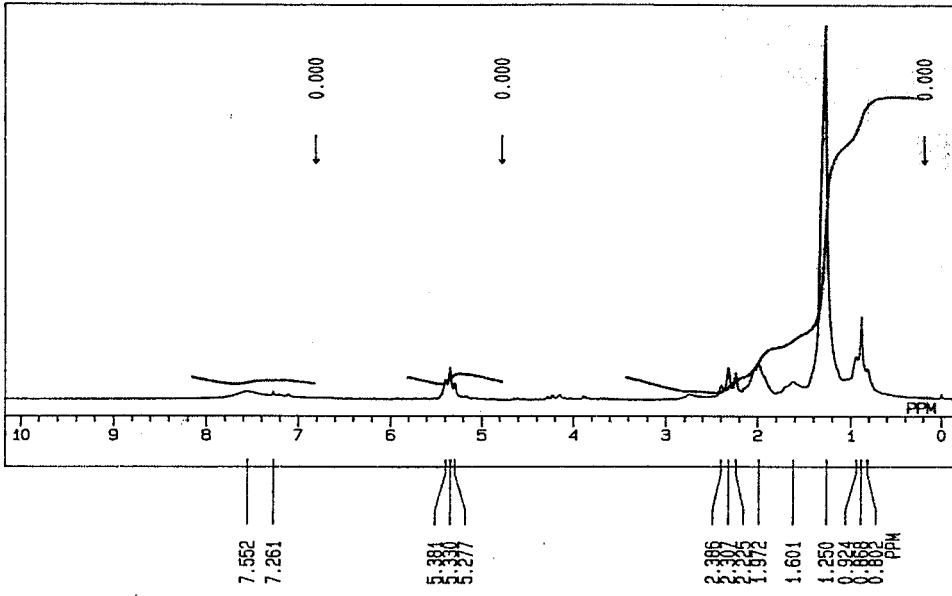
Kolza tohumlarının farklı piroliz koşullarında yapılan çalışmalardan elde edilen yavaş piroliz statik ortam sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 7.27’de, yavaş piroliz sürükleyici gaz ortam sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 7.28’de, hızlı piroliz sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 7.29’da, ani piroliz sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 7.30’da ve hidrojen piroliz sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 7.31’de verilmiştir. Bu spektrumlarda görülen farklı hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ve yüzde dağılımları sırasıyla Çizelge 7.27’de verilmiştir.



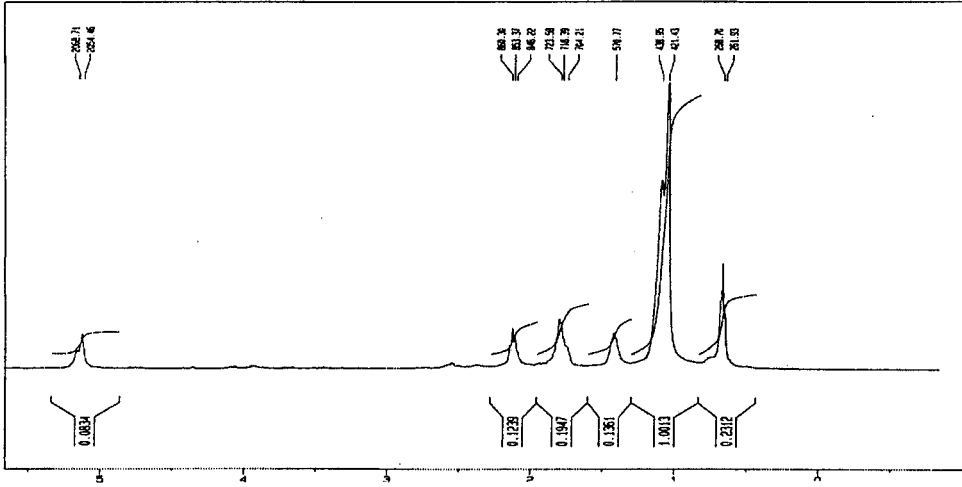
Şekil 7.27. Yavaş piroliz statik ortam sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



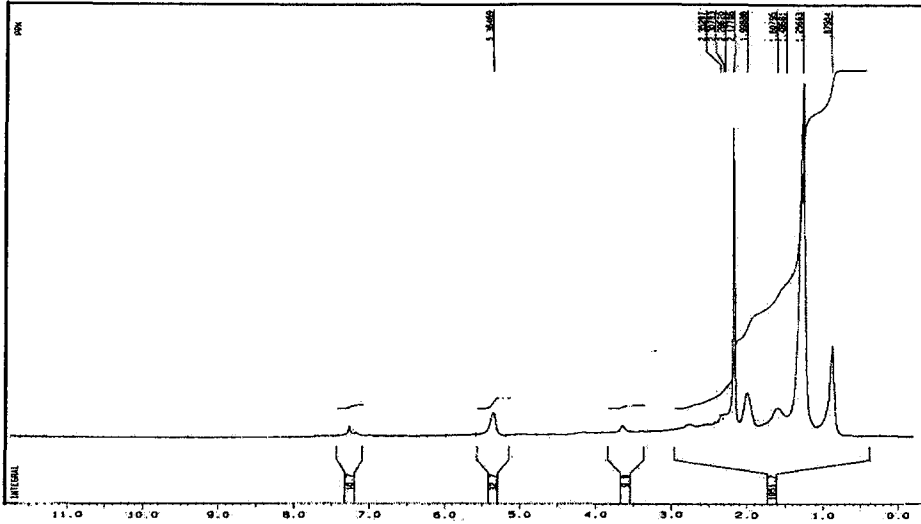
Şekil 7.28. Yavaş piroliz sürükleyici gaz ortam sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 7.29. Hızlı piroliz sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 7.30. Ani piroliz sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 7.31. Hidrojen piroliz sıvı ürün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Çizelge 7.27. Sıvı ürünlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında görülen farklı hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ve yüzde dağılımları

Hidrojen bölgeleri	Kimyasal kayma (ppm)	Yavaş piroliz (statik ortam) %	Yavaş piroliz (sürükleyici gaz ortam) %	Hızlı piroliz %	Ani piroliz %	Hidrojen piroliz %
Aromatikler/alken	5.5 üstü	3.71	2.48	2.02	3.43	1.02
Oksijene komşu alifatikler	3.3-4.5	6.17	3.97	6.93	4.41	3.14
Aromatikler/alken gruba komşu alifatikler	1.8-3.3	13.08	9.10	14.37	6.72	26.35
Alifatikler/yalnızca alifatiğe bağlı	0.4-1.8	77.04	84.45	76.68	85.44	69.49

#### 7.3.4. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Kolza tohumlarının farklı piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünlerine ayrı ayrı sütun kromatografisi uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdeleri belirlenmiştir. Sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 7.28'de verilmiştir.

Çizelge 7.28. Sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz katranı	Asfaltenler %	n-pentanda çözünenler %	n-pentan fraksiyonu %	Toluen fraksiyonu %	Metanol fraksiyonu %
Yavaş piroliz(statik)	9.8	90.2	33.4	35.6	31.0
Yavaş piroliz(sürükleyici gaz)	10.4	89.6	32.1	37.9	30.0
Hızlı piroliz	10.1	89.9	38.2	36.4	25.4
Ani piroliz	18.1	81.9	38.2	33.2	28.6
Hidrojen piroliz	6.7	93.3	50.9	30.2	18.9

### 7.3.4.1. Sıvı ürün fraksiyonlarının elementel analizi

Kolza tohumlarının farklı piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinden elde edilen her bir fraksiyonun elementel analizi Çizelge 7.29'de verilmiştir.

Çizelge 7.29. Sıvı ürün fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

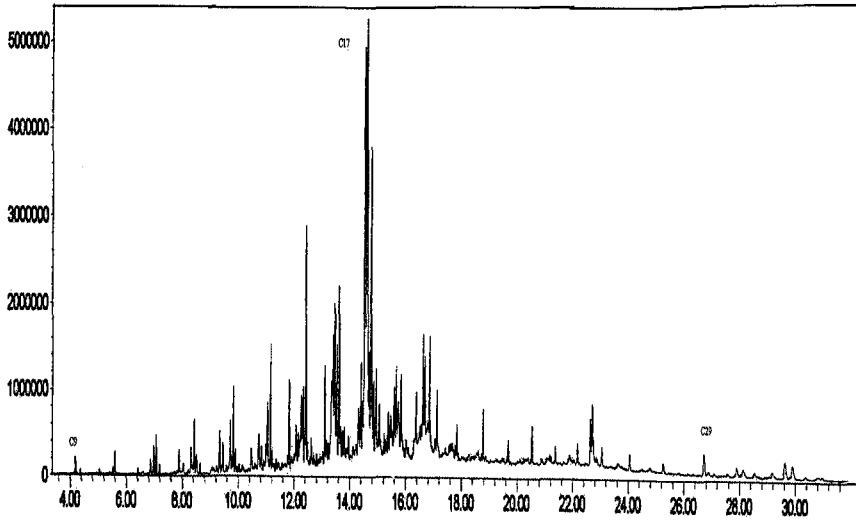
Piroliz ortamı	Yavaş piroliz (statik)			Yavaş piroliz (sürükleyici gaz)			Hızlı piroliz			Ani piroliz			Hidrojen piroliz		
	P	T	M	P	T	M	P	T	M	P	T	M	P	T	M
Bileşen	P	T	M	P	T	M	P	T	M	P	T	M	P	T	M
C	76.9	72.8	70.1	77.2	73.4	71.2	77.3	73.2	69.9	77.9	76.1	72.4	85.5	83.3	80.4
H	11.9	11.8	11.2	12.5	12.0	10.5	12.8	11.6	10.9	13.4	12.6	10.5	13.9	12.9	11.6
N	0.2	0.5	2.9	0.4	0.5	3.3	0.2	0.6	3.3	0.1	0.4	3.4	0.5	0.7	2.8
O*	11.0	14.9	15.8	9.9	14.6	15.0	9.7	14.6	15.9	8.6	10.9	13.7	7.4	8.9	11.5
H/C	1.86	1.95	1.91	1.94	1.96	1.77	1.98	1.90	1.87	2.06	1.99	1.74	2.13	1.99	1.88

P: n-pentan fraksiyonu, T:Toluen fraksiyonu, M:Metanol fraksiyonu, \*Farktan

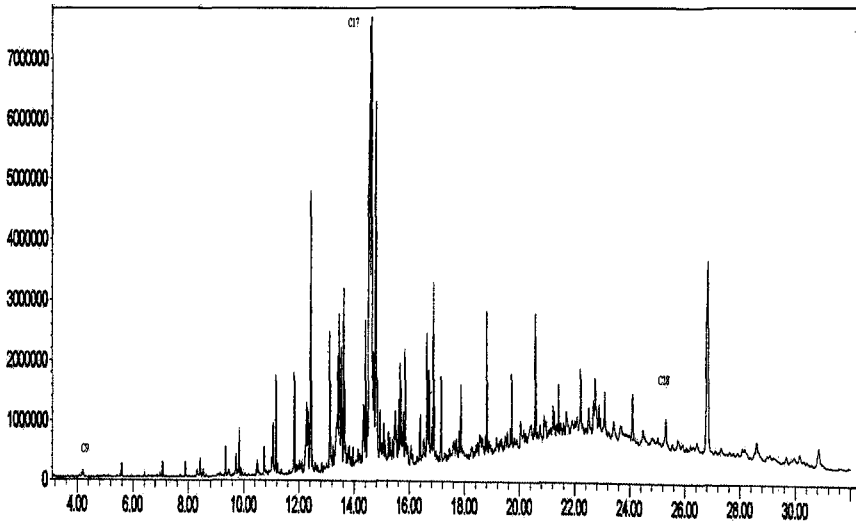
### 7.3.4.2. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramları

Sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramları sırasıyla Şekil 7.32, 7.33, 7.34, 7.35 ve 7.36'de verilmiştir. Gaz kromatogramlarından n-pentan fraksiyonlarının karbon sayısının genel olarak C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub> aralığında olduğu görülmüştür. Ancak statik ortam n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramından alifatik karbonların C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> aralığında yoğunlaştığı ve yaklaşık %85'nin bu

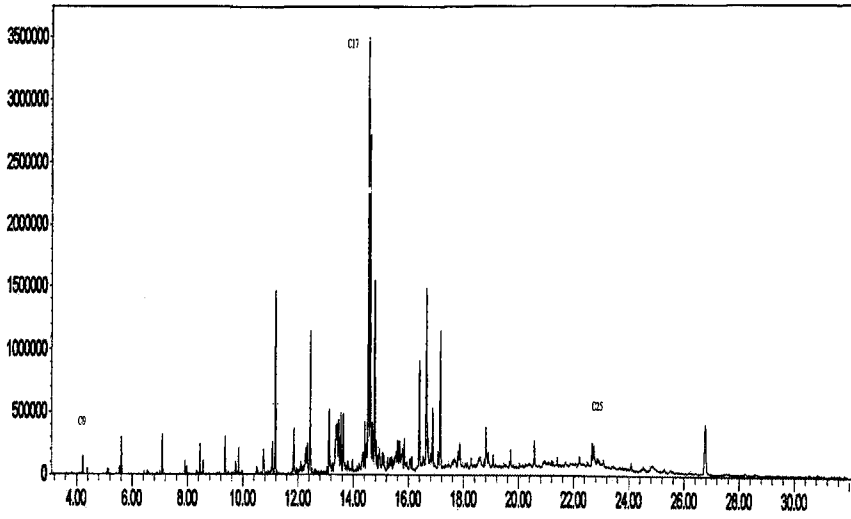
aralıkta olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, hızlı ve ani pirolizde de bu grubun yaklaşık %83 oranında bulunduğu gözlenmiştir. Buna karşın hidrojen piroliz çalışmalarından elde edilen n-pentan fraksiyonlarının karbon dağılımının  $C_{11}$ - $C_{18}$  arasında %48 ve  $C_{20}$ - $C_{30}$  arasında %47 olduğu belirlenmiştir.



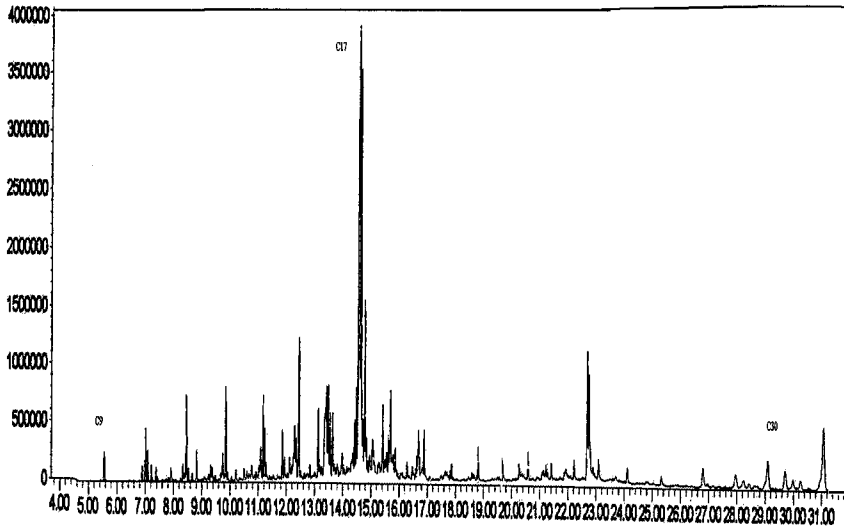
Şekil 7.32. Yavaş piroliz statik ortam sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı



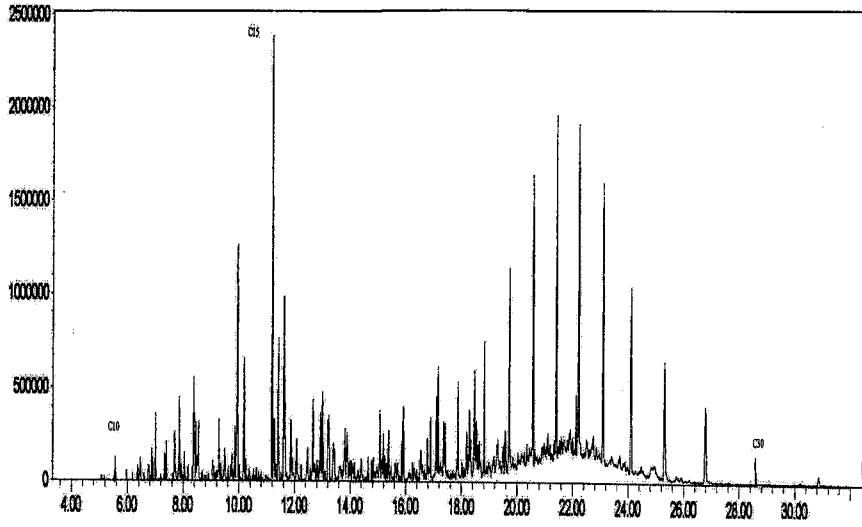
Şekil 7.33. Yavaş piroliz sürükleyici gaz ortam sıvı n-pentan fraksiyonu ürün gaz kromatogramı



Şekil 7.34. Hızlı piroliz sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı



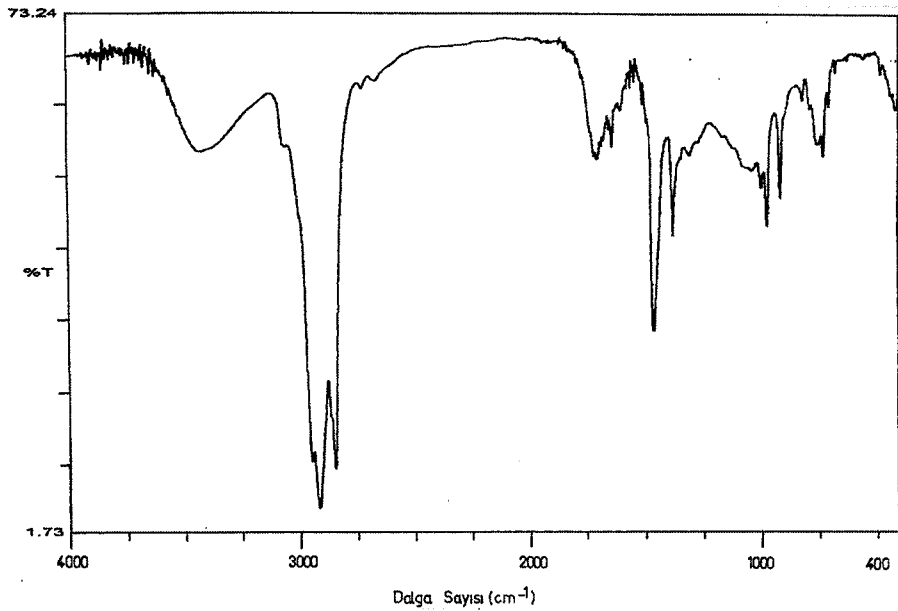
Şekil 7.35. Ani piroliz sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı



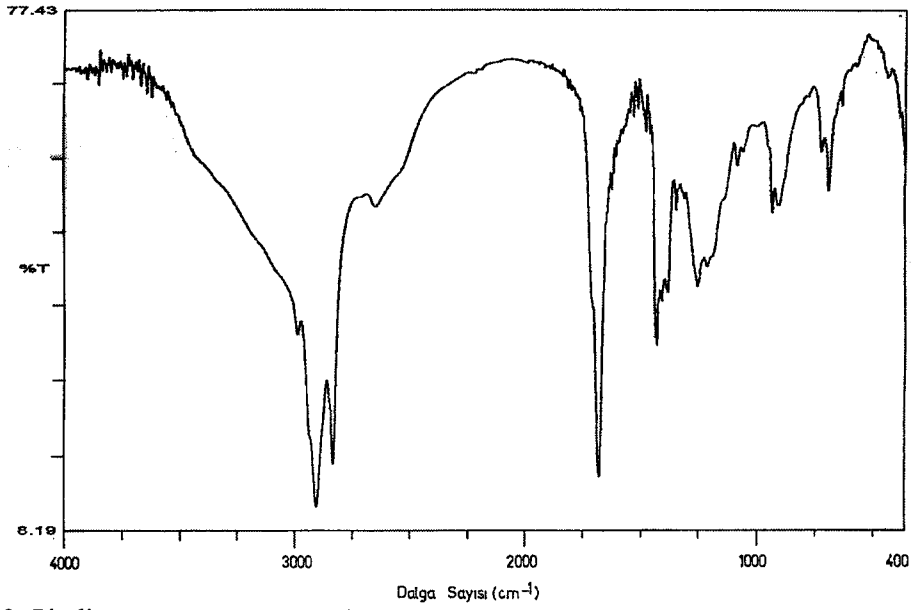
Şekil 7.36. Hidrojen piroliz sıvı ürün n-pentan fraksiyonu gaz kromatogramı

### 7.3.4.3. Sıvı ürün fraksiyonlarının IR spektrumu

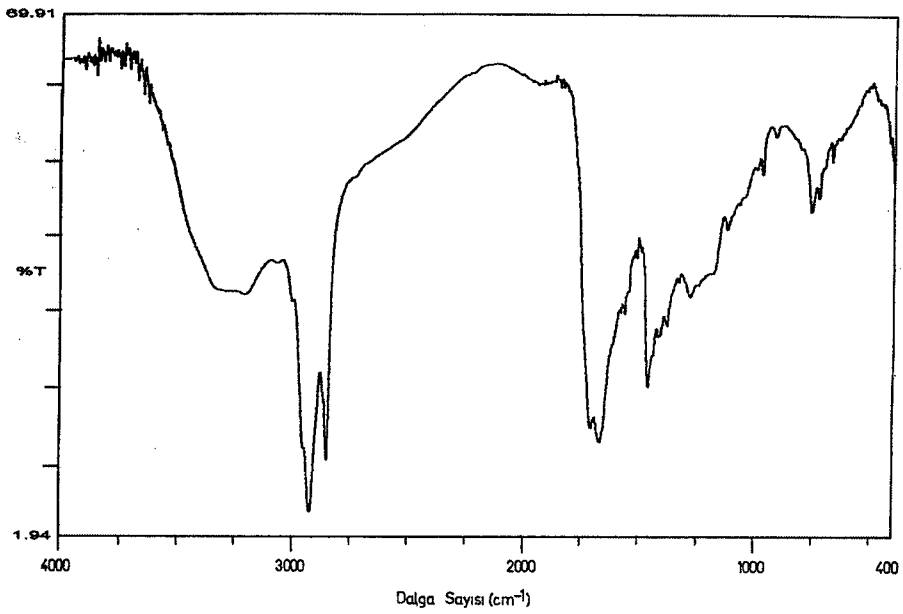
Piroliz çalışmalarından elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan, toluen ve metanol fraksiyonlarının IR spektrumları Şekil 7.37, 7.38 ve 7.39'da verilmiştir.



Şekil 7.37. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan fraksiyonunun IR spektrumu



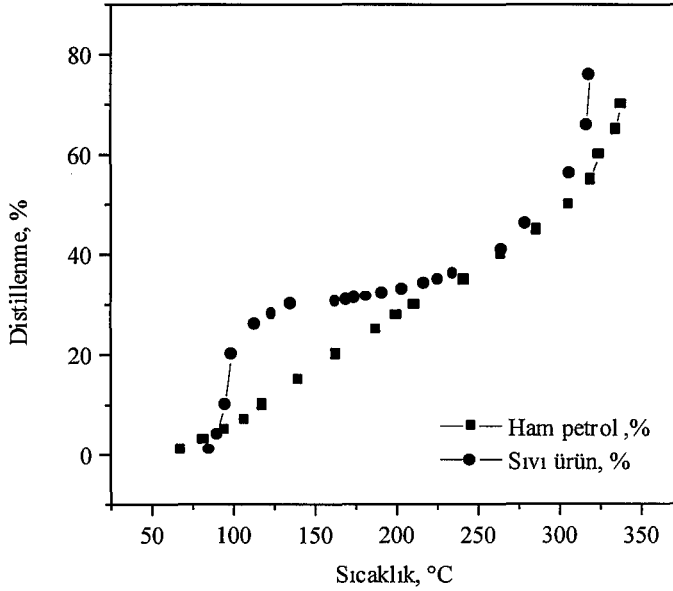
Şekil 7.38. Piroлиз sıvı ürününün sütun kromatografisinden elde edilen toluen fraksiyonunun IR spektrumu



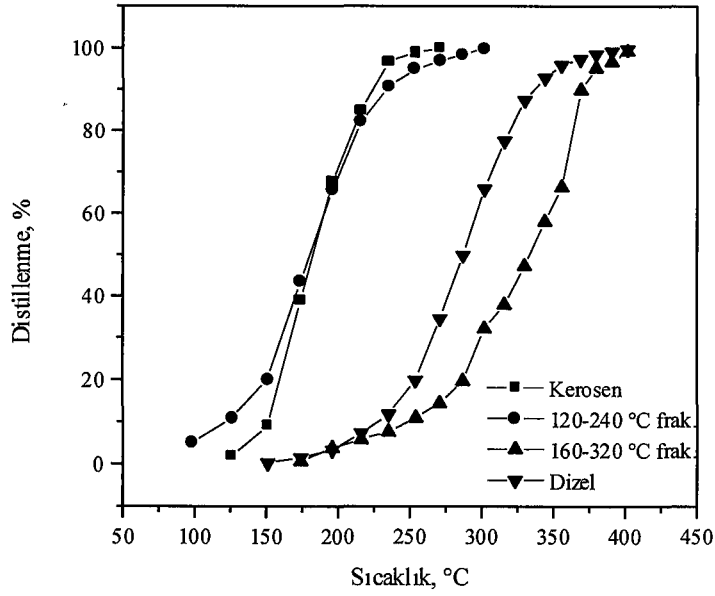
Şekil 7.39. Piroлиз sıvı ürününün sütun kromatografisinden elde edilen metanol fraksiyonunun IR spektrumu

### 7.3.5. Sıvı ürün benzetimli distilasyonu

Piroliz sıvı ürününü Suriye hafif ham petrole karşı benzetimli distilasyonu yapılmış ve karşılaştırılmıştır (Şekil 7.40). Şekilden görüldüğü gibi çalışmalardan elde edilen sıvı ürün ile hafif ham petrol arasında tam bir uyum görülmüştür. Ayrıca, sıvı ürünün distilasyonu ile elde edilen 120-240°C ve 160-320°C arası fraksiyonların günümüzde kullanılan petrol ürünlerinden kerosen ve dizel ile ASTM D 285-62 metodu ile benzetimli olarak karşılaştırılması Şekil 7.41'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıvı ürün 120-240°C arası distillenme fraksiyonu ile kerosen arasında mükemmel bir uyum görülmüş, ancak 160-320°C arası distillenme fraksiyonu ile dizel arasında çok iyi bir benzetim görülmemiştir. Bu da sıvı üründe C<sub>24</sub> altı düşük moleküllü hidrokarbonların yoğun olduğu göstermektedir.



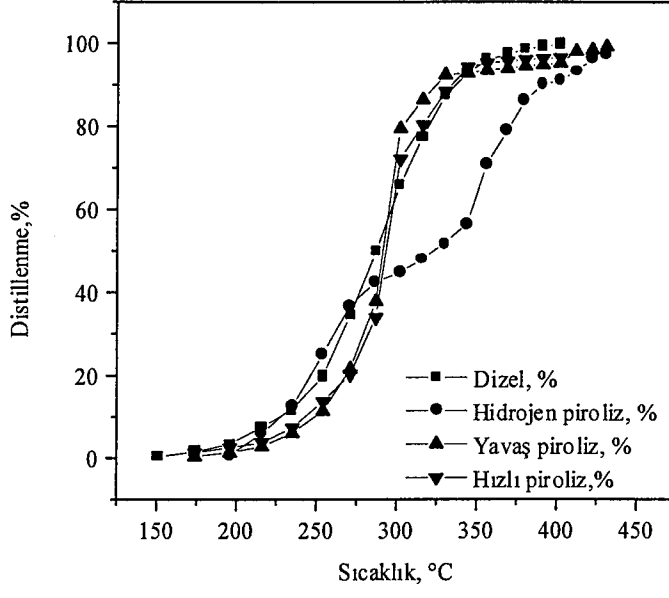
Şekil 7.40. Sıvı ürün benzetimli distilasyonu



Şekil 7.41. Sıvı ürün benzetimli distilasyonu

### 7.3.6. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonlarının benzetimli distilasyonu

Çalışmada elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan fraksiyonları günümüzde kullanılan sıvı yakıtlardan dizel ile benzetimli olarak karşılaştırılmıştır. Şekil 7.42’de görüldüğü gibi gerek yavaş piroliz koşullarından gerekse hızlı piroliz koşullarından elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonları ile dizel arasında tam bir uyum görülürken, hidrojen piroliz koşullarından elde edilen sıvı ürün n-pentan fraksiyonunda azda olsa bir sapma görülmüştür. Bu da hidrojen pirolizden elde edilen sıvı ürün  $C_{18}$ ’den daha yüksek molekül ağırlıklı bileşikler açısından yoğun olması ile açıklanabilir.



Şekil 7.42. Sıvı ürün n-pentan fraksiyonlarının benzetimli distilasyonu

## 8. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Biyokütle kavramı içerisinde yer alan maddelerin yapısal özellikleri oldukça büyük farklılıklar göstermesi nedeniyle, biyokütle pirolizde, pirolizi etkileyen faktörler özenle incelenmeli, ve yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmesi için en uygun koşullar araştırılmalıdır.

Avrupa ve Amerika'da tarımsal enerji kaynağı olarak yağlı tohumların kullanım çalışmaları giderek artmakta, özellikle soya ve kolza yağlı tohumlarından çeşitli proseslerle sıvı yakıt eşdeğeri ürünler elde edilmektedir.

Bu çalışmada, biyokütle enerji kaynağı olarak, ülkemizde sınırlı miktarda ekimi gerçekleştirilen ancak oluşacak talep karşısında GAP bölgesinde ekimi önemli ölçüde gerçekleştirilebilecek olan kolza yağlı tohumu seçilmiştir. Kolza yağlı tohumlarından direkt piroliz yöntemi ile ham petrol eşdeğeri yakıt ve kimyasal kaynak olarak kullanılacak sıvı ürün elde edilebilmesi amaçlanmış ve biyokütle pirolizinde yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmesi için pirolize etki eden parametreler en uygun koşullarda çalışılmıştır.

Biyokütle pirolizinde yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmesi için pirolizde ısı ve kütle aktarım sınırlamalarının olabildiğince ortadan kaldırılması gereklidir.

Bu tez kapsamında bir yağlı tohum örneği olan kolza tohumunun pirolizinde, öncelikle yavaş piroliz koşullarında sabit yatak reaktörde statik (kendi piroliz atmosferinde) çalışmalar yürütülmüş ve en önemli parametre durumunda olan piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda ortalama +0.425-0.85 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte, 5, 30°C/dk iki farklı ısıtma hızında, 400, 500, 550, 600 ve 700°C olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında piroliz deneyleri yürütülmüştür.

Genel olarak, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde de artış gözlenmiş, 30°C/dk ısıtma hızında, piroliz sıcaklığının 400°C'dan 700°C'a yükselmesiyle piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümü yaklaşık %75 değerinden %82 değerine yükselmiştir. Buna karşın, sıvı ürün verimi 30°C/dk ısıtma hızında, piroliz sıcaklığının 400°C'dan 550°C'a yükselmesiyle %41.4'den %46.7 değerine yükselme göstermiş ve piroliz sıcaklığının 700°C yükselmesiyle

ise sıvı ürün verimi beklendiği gibi az da olsa bir düşme ile %44 düzeyinde kalmıştır. Böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış kendisini gaz ürün olarak göstermiştir. Yavaş piroliz koşullarında, ısıtma hızının etkisi incelendiğinde ise, 550°C piroliz sıcaklığı için 5°C/dk ısıtma hızında %41.4 olan sıvı ürün verimi 30°C/dk ısıtma hızında %46.7 değerine ulaşmıştır. Böylece en yüksek sıvı ürün verimi %46.7 ile 30°C/dk ısıtma hızı +0.425-0.85 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte 550°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir.

Yavaş piroliz koşullarında kalmak kaydıyla parçacık boyutunun sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 30°C/dk ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında  $dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$ ,  $dp > 1.8$  mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutu için piroliz deneyleri yürütülmüştür. Bu çalışmalarda, parçacık boyutunun  $dp < 0.425$ 'den  $0.85 < dp < 1.25$  mm aralığına yükselmesiyle sıvı ürün veriminde %42.9'dan %49.2 düzeyine bir artış olduğu gözlenmiştir.

Yavaş piroliz koşullarında statik retortta gerçekleştirilen bu ön çalışmalarda kolza yağlı tohumunun pirolizinde en yüksek sıvı ürün verimlerinin piroliz sıcaklığının 500-550°C aralığında elde edilebileceği görülmüştür. Bu piroliz sıcaklığı aralığı için, ısıtma hızının 5°C/dk'dan küçük sayılabilecek bir artışla 30°C/dk yükseltilmesi ile sıvı ürün verimi %12'lik bir artış ile %41.4'den %46.7 düzeyine ulaşmıştır. Parçacık boyutunun +0.6-1.8 mm aralığına artmasıyla ise sıvı ürün veriminde yaklaşık %5'lik bir artış ortaya çıkmış ve %49 düzeyine ulaşmıştır.

Bu koşullardan elde edilen yaklaşık %49 düzeyindeki sıvı ürün veriminin genel biyokütle pirolizleri ile elde edilen sıvı ürün verimleri ile kıyaslandığında küçümsenemeyecek bir değerde olduğu söylenebilir.

Pirolizde sürükleyici inert gaz kullanılmasıyla, piroliz ortamında oluşan buharların daha hızlı bir şekilde sıcak ortamdan uzaklaştırılması özellikle kütle aktarım sınırlamalarının kaldırılmasına ve pirolizde ikincil reaksiyonların oluşmasını engelleyebileceği bilinmektedir. Bu açıdan yavaş piroliz koşulları içerisinde inert azot gazının hızının etkisi; 30°C/dk ısıtma hızında, +0.6-1.8 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte, 550°C piroliz sıcaklığında, 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk olmak üzere dört farklı azot akış hızında piroliz işlemi uygulanarak

incelenmiştir. Statik koşullarda yaklaşık %49 olan piroliz sıvı ürün verimi 100-200 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızı aralığında ancak %51.7 düzeyinde gerçekleşebilmiştir.

Böylece yavaş piroliz koşullarında sürükleyici gaz kullanılması ile ısı ve kütle aktarım sınırlamaları yeterince kırılmamış ve sıvı ürün veriminde önemli sayılabilecek bir artış sağlanamamıştır.

Pirolizde sıvı ürün veriminin arttırılabilmesi amacıyla, deneylere hızlı piroliz koşullarında devam edilmiştir.

Piroliz sıcaklığının ve parçacık boyutunun bu koşullarda etkisini incelemek amacıyla, hızlı piroliz çalışmaları, öncelikle 300°C/dk ısıtma hızında, 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında,  $dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$ ,  $dp > 1.8$  mm olmak üzere altı farklı parçacık boyutundaki örneğe 400, 500, 550, 600 ve 700°C olmak üzere beş farklı piroliz sıcaklığında, piroliz işlemi uygulanmıştır.

Genel olarak, 300°C/dk ısıtma hızında, 100 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızında, farklı parçacık boyutları için, piroliz sıcaklığının artması ile piroliz dönüşümünde belirgin bir artış gözlenmiş ve 500-550°C piroliz sıcaklığında %79-87 arasında değişen dönüşüm 700°C piroliz sıcaklığında %82-89 düzeyine ulaşmıştır. Sıvı ürün açısından ise tüm parçacık boyutundaki örnekler için benzer şekilde, piroliz sıcaklığının 400°C'dan 500-550°C'a yükselmesiyle %34-37 arasında değişen verimler, %55-68 düzeylerine ulaşmıştır. Böylece sabit yatak hızlı pirolizde yine 500-550°C piroliz sıcaklıkları piroliz reaksiyonlarının gerçekleşmesi için uygun görülmüştür.

Yüksek sıvı ürün verimlerinin elde edilebildiği 500-550°C piroliz sıcaklığı için, parçacık boyutunun çok ince sayılabileceği  $dp < 0.425$  mm de %55 olan sıvı ürün verimi, parçacık boyutunun ortalama +0.6-1.25 mm aralığında %68 değerine kadar yükselmiştir. Bu gerek çok ince partiküllerde gazlaşmanın daha yoğun olması ve gerekse yağlı tohum numunesinin yapısının çok küçük partiküllerde değişmesi nedeni ile ortaya çıkmıştır. Parçacık boyutu yaklaşık olarak yağlı kolza tohumunun kendi boyutu olan  $dp > 1.8$  mm'ye ulaşılması ile ise sıvı ürün verimi beklenildiği gibi %62 düzeyine düşmüştür.

Hızlı piroliz koşullarında, ısıtma hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla, sabit yatak reaktörde 550°C piroliz sıcaklığında, 100 cm<sup>3</sup>/dk

azot akış hızında +0.6-1.25 mm parçacık boyutu aralığındaki örneğe 100, 300 ve 800°C/dk ısıtma hızlarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Isıtma hızının 100°C/dk'dan 300°C/dk'ye yükselmesiyle sıvı ürün verimi %49 düzeyinden %68 düzeyine ulaşmış, 800°C/dk ısıtma hızında ise bu düzeyde kalmıştır. Hızlı piroliz koşullarında kullanılan inert sürükleyici gaz akış hızının kontrolü sonucunda ise 100 cm<sup>3</sup>/dk yeterli süpürme etkisi yaptığı görülmüştür.

Görüldüğü gibi sabit yatak yavaş piroliz koşullarında, sürükleyici gaz atmosferinde %51-52 düzeyinde gerçekleşen sıvı ürün verimi, hızlı piroliz koşullarında önemli sayılabilecek yaklaşık %33'lük bir artış göstererek %68 düzeyine ulaşmıştır. Böylece kolza yağlı tohumu pirolizinde, ısıtma hızı koşullarının değişmesi parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızı ile kıyaslandığında çok daha etkili bir rol oynadığı gözlenmiştir.

Bu anlayışla, pirolizde ikincil reaksiyonların olabildiğince sınırlandırılabilmesi amacıyla çalışmalar sürekli beslemeli ani piroliz çalışmaları şeklinde yürütülmüştür. Böylece numunenin sıcak reaktör içine direkt düşürülmesi ile ısıtma hızı en üst düzeye çıkarılmıştır. Bu grup çalışmada, 500-600°C aralığında oluşan piroliz sıcaklığı yine  $dp < 0.224$ ,  $0.224 < dp < 0.425$ ,  $0.425 < dp < 0.6$ ,  $0.6 < dp < 0.85$ ,  $0.85 < dp < 1.25$ ,  $1.25 < dp < 1.8$  ve  $dp > 1.8$  mm olmak üzere yedi farklı parçacık boyutundaki örnekte kontrol edilmiş ve 600°C piroliz sıcaklığında, +0.224-0.6 mm parçacık boyutu aralığında sıvı ürün veriminde yavaş piroliz koşullarına göre yaklaşık %53'lük bir artışla yaklaşık %75'e ulaşılmıştır.

Böylece, kolza yağlı tohumu pirolizinde sabit yatak yavaş piroliz koşullarına göre, pirolizde ısı ve kütle aktarım sınırlamaları önemli ölçüde ortadan kaldırılabilmiş, ikincil reaksiyonlar minimize edilmiş ve bir biyokütle pirolizi için çok önemli sayılabilecek %75 düzeyinde bir sıvı ürün verimine ulaşılmıştır.

Çalışmaların, University of Strathclyde, Department of Pure and Applied Chemistry, Fuel and Energy Research Group, Glasgow'da yürütülen bölümünde hidrojen-piroliz çalışmaları yapılmıştır. Pirolizde hidrojen atmosfer kullanımı laboratuvar düzeyinde, sıvı ürün veriminin arttırabileceği en üst değeri göstermesi açısından önemli görülmüş, ayrıca sıvı ürün yapısında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Sonuçta, hidrojen basıncının 150 bar ısıtma hızının 300°C/dk olduğu koşullarda %84.2 sıvı ürün verimine ulaşılabilmektedir.

Tüm bu çalışmalardan elde edilen sıvı ürünlerin öncelikle elementel analizleri yapılmış ve IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Ayrıca  $^1\text{H}$  NMR spektrumları ile farklı hidrojen türlerinin yüzde dağılımları izlenmiştir. Hızlı ve ani piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürün daha fazla polar yapıda olduğu, oksijenli bileşikler içerdiği, buna karşılık hidrojen-pirolizinde elde edilen sıvı üründe bunun beklenildiği gibi büyük ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca hidrojen pirolizde alifatik ve aromatik yapıda belirgin bir artış gözlenmiştir.

Sıvı ürünlerin sütun kromatografisinde fraksiyonlanmaları sonucundan da diğer koşullarda %28-30 düzeyinde görülen polar bileşiklerin alındığı metanol fraksiyonu, hidrojen-pirolizinde %18 değerini almıştır. Alifatik hidrokarbonların alındığı n-pentan fraksiyonu, hızlı ve ani piroliz koşullarında önemli sayılabilecek bir değer olan %38 düzeyinde iken hidrojen-pirolizinde bu değer %51 düzeyine kadar yükselmiştir. Tüm sıvı ürünlerin n-pentanda çözünen fraksiyonlarının %90'nın üzerinde olması sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi açısından önemli bir gösterge sayılabilir.

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

Ayrıca sıvı ürünün distillenmesi ile elde edilen 120-240°C aralığındaki fraksiyon ile 160-320°C aralığındaki fraksiyonların Kerosen ve Dizel ile benzetimli olarak karşılaştırılması, bir diğer önemli sonucu ortaya çıkarmış, aralarında tam bir uyum görülmüştür.

Tüm çalışmalarda elde edilen örnek sıvı ürünün doğrudan ham petrol ile benzetimli distilasyonu sonucunda, sıvı ürünün hafif ham petrol ile büyük bir benzerlik içinde olduğu ortaya konmuştur.

Biyokütle pirolizi için örnek seçilen kolza yağlı tohumunun pirolizinde daha sonraki çalışmalarda ekonomikliğinin belirlenmesi ve endüstriye uygulanabilmesi amacıyla ileriki çalışmalar pilot ölçekte piroliz işlemleri tasarlanarak uygulanması gereklidir.

Sonuç olarak yapılan çalışmada, kolza yağlı tohumlarının pirolizinde sıvı ürün veriminin artırılması için pirolizde etkili parametreler laboratuvar ölçekte

incelenmiş ve en uygun koşullar ortaya konmuştur. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçların biyokütle pirolizi için uygun koşulların belirlenmesinin yanısıra daha sonra yapılacak sistemli, tutarlı, sonuçları güvenilir piroliz çalışmaları için bir katkı yapacağı düşünülmektedir.

Ayrıca, bu bulgulardan hareketle ülkenin enerji ve kimyasal hammadde kaynağı sorunu karşısında özellikle kolza yağlı tohumlarının vakit yitirilmeden gündeme alınması ve değerlendirilmesi, bu konudaki çalışmalar ve araştırmalar genişletilerek çok yönlü olarak sürdürülmesi gereklidir.

## 9. KAYNAKLAR

1. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *1998 Enerji Raporu*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Ankara, p.128, 2000
2. İNAN, D., *Günlük Enerjiler ve Verimlilik*, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, 257-266, Ankara, 2000.
3. KULELİ, Ö. ve YENER, C., *Enerji Teknolojileri, Araştırma/Geliştirme Çalışmaları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, p.118, 1990.
4. AYBAR, E.N., SARAL, R. ve FİKRET, H., *Türkiye'nin Bugünü ve Gelecekteki Enerji Durumu*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, 755-788, 1986.
5. ALTAŞ, M., FİKRET, H., ve ÇELEBİ, E., *Türkiye Enerji Sektörünün Gelişimi ve Arz Talep Projeksiyonları (1970-2010)*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, p. 213, 1994.
6. STOUTH, B.A., *Biomass Energy Profiles*, FAO Agricultural Services, Bulletin 54, 1983.
7. NOYAN, Ö.F., *Nükleer Güç Santrallerine Girerken Türkiye'de Kamuoyunun Bilinçlendirilmesi*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, Cilt I, 427-442, Ankara, 1997.
8. BOCKRIS, J.O.M., ve VEZİROĞLU, T.N., *Solar Hydrogen Energy*, Macdonald Optima, London, p.147, 1991.
9. NOYAN, Ö.F., *Türkiye'de Eneji-Çevre Sorununun ve Nükleer Alternatifin Enerji Ekonomisindeki Yeri*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliği, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, Cilt II, Ankara, 197-207, 2000.
10. TÜRE, E.İ., *Temiz Enerji Kaynaklarının Türkiye'nin Enerji Planlamasındaki Yeri*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, Cilt I, 317-326, Ankara, 1997.
11. HAKTANIR, K. ve ARCAK S., *Enerji ve Ekoloji*, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, Ankara, 291-299, 2000.
12. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons Inc., New York, Vol 11, p.995, 1980
13. GÜNEŞ, M., *Fotovoltaik Sistem Sağladığı Elektrik Enerjisi ile Çalışan Bir Uygulama Sisteminin Tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, p.127, 1999.
14. DUFFIE, J.A., ve BECKMAN, W.A., *Solar Engineering of Thermal Processes*, John Walley and Sons Inc., 1991.
15. YALÇIN, H., KOÇ, T., ve SANCAK, F.Z., *Fotovoltaik pillerle İzmir Çamaltı Tuzlası Salamura Elektroliz Yoluyla Hidrojen ve Brom Üretimi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, II Cilt, Ankara, 328-339, 1994.
16. OKTİT, Ş., *Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Güç Sistemleri Dünyü Bugünü Yarını*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, II Cilt, Ankara, 47-62, 2000.
17. GENÇOĞLU, M.T. ve CEBECİ, M., *Türkiye'nin Enerji Kaynakları Arasında Güneş Enerjisinin Yeri ve Önemi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, II Cilt, Ankara, 63-74, 2000.
18. ÖZDEN, H., *Umut Enerjisi Güneş*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, II Cilt, Ankara, 21-34, 2000.

19. TERZİ, Ü., ve GÜNEY, İ., *Ülkemiz Enerji Kaynaklarının Değerlendirilmesi*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, I Cilt, Ankara, 351-364, 1997.
20. ÇALIŞKAN, M., *Rüzgar Enerji Potansiyelinin Belirlenmesi ve Uygulama Örneği*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, II Cilt, Ankara, 149-160, 2000.
21. TAĞIL, Ş., *Sinop ve Çevresinde Rüzgar Enerjisi Potansiyeli*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, II Cilt, Ankara, 63-74, 2000.
22. MENDİLCİOĞLU, M., *Enerjini Tasarruflu Kullanılması, Rüzgar ve Güneş Enerjileri ve Türkiye'deki Uygulamalar*, Elektrik-Elektronik-Bilgisayar 7.Ulusal Kongresi, Ankara, 1997.
23. KOÇAK, A., *Türkiye'de Jeotermal Enerji Aramaları ve Potansiyeli*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, Cilt II, 109-123, Ankara, 2000.
24. ERUL, G., *Jeotermal Enerji Kullanım Alanları ve Reenjeksiyon*, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, 278-290, Ankara, 2000.
25. YEAGER, K.E., *Electric Vehicles and Solar Power: Enhancing the Advantages of Electricity*, IEEE Power Engineering Review, 2, 10 (1992).
26. Türkiye 1. Enerji Şurası, *Alt Komisyon Raporları I ve II*, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, İstanbul, 1998.
27. GÜNEY İ. ve KAKILI, A., *Türkiye'de Primer Enerji Kaynaklarının Değerlendirilmesi ve Yeni Çözümler Getirilmesi*, Türkiye 5. Enerji Kongresi Tebliğleri, I. Cilt, Ankara, 183-188, 1990.
28. TÜRE, E., *Elektrik Enerjisi Depolamanın Önemi ve Yeni Gelişmeler*, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, Ankara, 269-277, 2000.
29. COLOMBO, V., *Energy and The Future of Biomass, Biomass for Energy and Industry*, 5<sup>th</sup> E.C.Conference, Elsevier Science Publishers, London and New York, 21-37, 1990.
30. SHARMA, R.K. ve BAKSHI, N.N., *Catalytic Upgrading of Biomass-Derived Oils to Transportation Fuels and Chemicals*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69, 1071-1081 (1991).
31. WEREKO-BROBBY, C.Y. ve HAGAN, E.B., *Biomass Conversion and Technology*, John Willey and Sons, Sussex, p.230, 1996.
32. YAKAR, N. ve BİLGE, E., *Genel Botanik*, p.488, İstanbul, 1987.
33. ACAROĞLU, M. ve ÜLTANIR, Ö., *Türkiye'de Biyokütle (Biyomas) Enerji Potansiyeli ve Değerlendirilmesi İçin Öneriler*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Cilt II, 161-171, Ankara, 2000.
34. TWIDELL, J., *New Renewable Energy Resouces*, Biomass Energy, 1, 3, 38-39 (1998).
35. DEMİRBAŞ, A., *Fuel Properties and Calculation of Higher Heating Values of Vegetable Oils*, Fuel, 77, 1117-1120 (1998).
36. DEMİRBAŞ, A., *Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals*, Energy Conversion & Management, 42, 1357-1378 (2001).
37. PROBSTEIN, R.F. ve HICKS, E.R., *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill Book Company, p.490, 1982

38. BARRIER, J.W. ve BULLS, M.M., *Feedstocks Availability of Biomass and Wastes, Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, American Chemical Society Washington, D.C., 410-421, 1992.
39. SOFER, S.S., ve ZABORSKY, O.R., *Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels*, Plenum Press, Newyork and London, p.411, 1981.
40. DONALD, L.D., *Agricultural Waste, Crop Residue, Biomass Handbook*, Gordon Breach Science Publishers, Amsterdam, 142-147, 1989.
41. MILLER, D.C. ve EISENHAVER, R.A., *In CRC Handbook of Processing and Utilization in Agriculture*, Chemical Rubber Company Press. Boca Raton, FL, Vol.2, p.691, 1982.
42. HALL, D.O. ve OVEREND, R.P., *Biomass*, Chapter.4, John Wiley Sons Ltd., 45-102, 1987.
43. STREHLER, A. ve STÜTZLE, W., *Biomass Residues*, Biomass-Regenerable Energy, D.O., Hall and R.P., Overend (Eds.), John Wiley Sons, 1987.
44. MARVIN, O.B., *New Crops for Chemicals and Materials*, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 107-114, 1989.
45. EOFF, K.M. ve SMITH, W.H., *Solid Fuels*, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 563-578, 1989.
46. CLIFF, E.P., *Prepa-red for the National Commission on Materrals Policy, Timber: The Renewable Materrals*, 3-6, 1973.
47. KLASS, D.L., *Energy from Biomass and Wastes*, İnstitut of Gas Technology, Washington, D.C., 29-38, 1978.
48. AKSOY, A.Ş. ve ACAROĞLU, M., *Biyomastan Enerji Eldesinde Yeni Bir Enerji Bitkisi "Miscanthus Sinensis"*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 445-460, 1994.
49. ÖZER, Z., *Bitkilerdeki Gizli Güç Biyokütle Enerjisi*, *Bilim ve Teknik*, **342**, 56-61 (1996).
50. *Renewable Energy World*, James&James (Science Publishers) Ltd., Vol 3, Number 3, May-June 2000.
51. AYBAR, E.N., SARAL, R. ve FİKRET, H., *Türkiye'nin Bugünü ve Gelecekteki Enerji Durumu*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, İzmir, 755-788, 1986.
52. KANAT, G., *Atıksu Arıtım Yöntemleri ve Biyogaz Üretimi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 2000.
53. GENÇOĞLU, M.T. ve CEBECİ, M., *Türkiye'nin Enerji Kaynakları Arasında Güneş Enerjisinin Yeri ve Önemi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Cilt II, 63-73, Ankara, 2000.
54. TERZİ, Ü.K., GÜNEY, İ. ve OĞUZ, Y., *Biyomas Enerjisinin İncelenmesi ve Bir Uygulama Çalışması: İstanbul-Hekimbaşı Çöp Toplama Merkezi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Cilt II, 173-184, Ankara, 2000.
55. PALA, C., *T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Enerji Politikaları*, 4.Kaynaklar, p.298, 1984.
56. COOK, J., Not in Anybody's Backyard, *Forbes*, **142**, 82-172 (1988).
57. GOLDSTEIN, S.I., *Chemicals and Fuels from Biomass: Review and Preview, Emerging Technologies for Materiels and Chemicals From Biomass*, American Chemical Society, Washington, D.C., 332-339, 1992.

58. WEATHERS, P.J., *Fuels from Industrial Biomass Processing Wastes*, In Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 175-192, 1989.
59. JONES, M.R., *Biomass for Energy (General)*, Biomass Handbook; O. Kinati, C.W. Hall, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki, S. Sudo (Eds) Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 97-107, 1989.
60. GARG, H.P. ve DATTA, G., *Global Status on Renewable Energy*, International Workshop, İnan University of Science and Tcnology, 19-20 May 1998.
61. RAMAGE, J. ve SCURLOCK, J., Biomass Renewable Energy-Power for a Sustainable Future, In: Boyle G. (Eds.), Oxford: Oxford University Press, 1996.
62. DEMİRBAŞ, A., *Biomass Resources for Energy and Chemical Industry*, Energy Edu. Sci. Technol, **5**, 21-45 (2000).
63. GRAHMANN, K., WYMAN, C.E. ve HIMMEL, M.E., *Potential for Fuels From Biomass and Wastes*, Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass (2), R.M. Rowel, T.P. Schultz, R. Narayan (Eds.), Amer. Chem. Soc. Washington, D.C., 354-392, 1990.
64. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *1995 Enerji Raporu*, s.68, 1997.
65. STREHLER, A. ve STÜTZLE, W., *Biomass Residues, Biomass-Regenerable Energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons., 1987.
66. PRIMENTAL, D., *Review Article Biomass Energy*, Solar Energy, **30**, 1-131 (1983).
67. ACAROĞLU, M. ve ÜLTANIR, Ö., *Türkiye'de Biyokütle (Biyomas) Enerji Potansiyeli ve Değerlendirilmesi için Öneriler*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, Cilt II, Ankara, 161-171, 2000
68. DEMİRBAŞ, A., *Biomass and the Other Renewable and Sustainable Energy Options for Turkey in the Twenty-First Century*, Energy Sources, **23**, 177-187 (2001).
69. ERDİN, E., *Atıklar Enerji Kaynağı mı?*, Türkiye 4. Enerji Kongresi Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, 59-74, 1986.
70. AYBAR, E.N., *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı "Genel Enerji Planlaması" Çalışmalarının İlk Sonuçları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, 76-220, Ankara, 1990.
71. ALİBAŞ, K. ve KUDAL, F., *Değişik Fermantasyon Şekillerindeki Biyogaz Üretimi, Fermantasyon Sıcaklığının Biyogaz Üretimine Etkisi ve Biyogaz Fermentörlerinin Enerji Kayıplarının Belirlenmesi*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, **13** (1), 37-41 (1990).
72. AIN, R.K., ve SINGH, B., *Fuelwood characteristics of Selected Indigenous Tree Species From Central India*, Bioresource Technol., **68**, 305-308 (1999).
73. BRIDGWATER, A.V. ve COTTAM, L.M., *Costs and Oppurtunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading*, Biomass for Energy, Industry and Environment, 6<sup>th</sup> E.C. Conference, Edited by G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, London and New York, 679-692, 1992.

74. BRIDGWATER, A.V. ve BRIDGE, S.A., *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Bridgwater, A.V. and Grassi, G. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p.11, 1991.
75. MATTHEW, R.J., *Biomass for Energy*, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 97-107, 1989.
76. KOÇKAR, Ö.M., *At Kestanesi Ekstraksiyonu ve Esin İzolasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, p.102, 1989.
77. HOFFMANN, J.J., *Arid Lands Plant as Feedstocks for Fuels and Chemicals*, CRC Crit. Rev. Plant Sci., **1**, 95-116 (1983).
78. KÜÇÜK, M.M. ve DEMİRBAŞ, A., *Biomass Conversion Processes, Energy Conversion and Management*, **38**, 2, 151-165 (1997).
79. AKDAĞ, A., *Kolza Yağı Metanol Transesterifikasyon Reaksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, p.102, 1994.
80. BRIDGWATER, A.V., *Catalysis in Thermal Biomass Conversion*, Applied Catalysis, A General, **116**, 5-47 (1994).
81. BRIDGWATER, A.V., *Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **51**, 3-22 (1999).
82. HALL, D.O., BARNARD, G.W. ve MASS, P.A., *Biomass Energy in Developing Countries*, Pergamon Press, Oxford, p.212, 1982.
83. COOMBS, J., *A Strategy for Commercial Exploitation of Biomass in Europe*, In. Renewable Energy Technology and The Environment, Sayigh, A.A.M. (Ed.), Pergamon Press, New York, Vol.3, 1192-1199, 1992.
84. CORELLA, J., HERGUDO, J. ve ALDAY, F.J., *Pyrolysis and Steam Gasification of Biomass in Fluidized Beds Influence of the Type and Location of the Biomass Feeding Point on the Product Distribution*, The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA, 384-398, 1988.
85. ELLIOT, D.C., BAKER, E.G., OSTMAN, A., GEVERT, S.B., BECKMAN, D., SOLANTOUSTA, V. ve HORNELL, C.A., *Technical and Economic Analysis at Direct Biomass Liquefaction*, IGT Symp. On Energy from Biomass and Wastes XII, New Orleans, 744-767, 1989.
86. SCHUCHARD, U. ve MATOS, F.A.P., *Liquefaction of Sugarcane Bagasse with Formate and Water*, Fuel, **61**, 106-110 (1982).
87. BOOCOCK, D.B.G., KALLURY, R.K. ve TIDWELL, T., Chemistry, 55-168, 1983.
88. ELLIOT, D.C., *Analysis and Comparison of Product from Wood Liquefaction*, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Appl. Sci. Pub., p.314, 1985.
89. ZAROR, C.A. ve PYLE, D.L., *The Pyrolysis of Biomass: A General Review*, Proc. Indian Acad. Sci., **5**, 269-285 (1982).
90. DEGLISE, X. ve MAGNE, P., *Pyrolysis and Industrial Charcoal*, Biomass: Regenerable Energy, Edited by D.O. Hall and R.P. Overend, Elsevier Applied Science, London and New York, 221-235, 1987.
91. MARIATIS, K. ve BUEKENS, A., *Fast Pyrolysis of Biomass*, The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA, 179-191, 1988.

92. SHAFIZADEH, F., *Introduction to Pyrolysis of Biomass*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **3**, 283-305 (1982).
93. GRASSI, G., *Community R&D Strategy in the Field of Biomass Pyrolysis and Gasification*, Pyrolysis and Gasification, G.L. Ferrero, K. Moniatis, A. Buekers and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 7-13, 1989
94. BRIDGWATER, A.V., ve PEACOCKE, G.V.C., *Fast pyrolysis Processes for Biomass*, Sustainable and Renewable Energy Reviews, **4**, 1-73 (2000).
95. DIEBOLD, J.P., SEAHILL, J., Production of Primary pyrolysis Oils in a Vortex Reactor, In: Production, Analysis and Upgrading of Oils from Biomass, ACS Series, Denver, Colorado, April, pp.21-28, 1987.
96. MATTUCHI, E., GRASSI, G. ve PALZ, W., *Thermochemical Conversion of Biomass*, Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Project, Edited by E. Mattuchi, G. Grassi, W. Palz, 216-220, 1987.
97. BRIDGWATER, A.V., MEIER, D., ve RADLEIN, D., *An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass*, Organic Geochemistry, **30**, 1479-1493 (1999).
98. TREBBI, G., ROSSI, C., PEDRELLI, G., *Plans for the Production and Utilisation of Bio-oil from Biomass Fast Pyrolysis*, Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Chapman and Hall , Vol.1, p.378-387, 1997.
99. SOLTES, E.D.J., WILEY, A.T. ve KENNYLIN, S.C., *Biomass Pyrolysis-Towards an Understanding of its Versality and Potentials*, Third Symposium on Biotechnogy in Energy Production and Conversation, John-Wiley, Sons. Inc., 125-136, 1981.
100. SCOTT, D.S., ve PISKORZ, J., *The Continous Flash Pyroysis of Biomass*, Can. J. Chem. Eng., **62**, 3, 404-412 (1984).
101. EKİNCİ, E ve OKUTAN, H., *Piroliz-düşük Sıcaklık Karbonizasyonu*, Kömür, Kural, O. (Ed.), İstanbul, 632-652, 1991.
102. GOUDRIAN, F., ve PEFEROEN, D.G.R., *Liquid Fuels from Biomass Via on Hydrothermal Process*, Chem. Eng. Sci., **45**, 2729-2734 (1990).
103. BORGUND, A.E., BARTH, T., *Effect of Base Catalysis on the product Distribution from Pyrolysis of Woody Biomass in the Presence of Water*, Organic Geochemistry, **30**, 1517-1526 (1999).
104. VITOLO, S., SEGGIANI, M., FREDRANI, P., AMBROSSINI, G., ve POLITI, L., *Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils to Fuel Over Different Zeolites*, Fuel, 1147-1159, 1999.
105. NOKKOSMAKI, M.I., KRAUSE, A.O.I., LEPPAMAKI, E.A. ve KUOPPALA, E.T., *A Novel Test Method for Catalysts in the Treatment of Biomass Pyrolysis Oil*, Catalysis Today, **45**, 405-409 (1998).
106. GARCIA, L., SALVADOR, M.L., ARAUZO, J., ve BILBAO, R., *Influence of Catalyst Weight/Biomass Flow Rate Ratio on Gas Production in Catalytic Pyrolysis of Pine Sawdust at Low Temperatures*, Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 10, 3812-3819 (1998).
107. PINDORA, R.V., MEGARITIS, A., HEROD, A.A. ve KANDIYOTI, R., *A Two-Stage Fixed-Bed Reactor for Direct Hydrotreatment of Volatiles from the Hydropyrolysis of Biomass: Effect of Catalyst Temperature, Pressure and catalyst Ageing Time on Product Charecteristics*, Fuel, **77**, 15, 1715-1726 (1998).

108. PEACOEKE, G.V.C., ve BRIDGWATER, A.V., *Ablative Plate pyrolysis of Biomass for Liquids*, Biomass and Bioenergy, **7**, (1-6), 147-154 (1994).
109. MANIATIS, K., BAEYENS, J., PEETERS, H., ve ROGGEMAN, G., *The EgeMin Flash Pyrolysis Process Commissioning and Initial Results*, Bridgwater, A.V. (Ed.), Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Blackie, p.1257-1264, 1994.
110. KOVAC, R.J., ve O'NEIL, D., *The Georgia Tech. Entrained Flow Pyrolysis Process*, Ferraro, G.L., Maniatis, K., Buekens, A., Bridgwater, A.V. (Eds.), Pyrolysis and Gasification, Elsevier Applied Science, pp.169-179, 1989.
111. LEECH, J., *Running a Dual Fuel Engine on Crude Pyrolysis Oil*, Kaltschmitt, M., Bridgwater, A.V. (Eds.), Biomass Gasification and pyrolysis, CPL, pp.495-497, 1997.
112. HAAG, W.D., RODEWALD, P.G. ve WEISZ, P.B., *Cataytic Production of Aromatics and Olefins from Plant*, American Chemical Society Meeting, San Francisco, 24-29, 1980.
113. DEMİRBAŞ, A., *Yields of Oil Products from Thermochemical Biomass Conversion Processes*, Energy Conversion and Management, **39**, 7, 685-690 (1998).
114. ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F., ve GONZALEZ, J., *Fixed-Bed pyrolysis of Cynara cardunculus L. Product Yields and Compositions*, Fuel Processing Technology, **68**, 209-222 (2000).
115. MILLER, R.S. ve BELLAN, J., *Tar Yields and Collection from the Pyrolysis of Large Biomass Particles*, Combust. Sci. And Tech., **127**, 97-118 (1997).
116. ENCINAR, J.M., BELTRAN, F.J., GONZALEZ, J.F. ve MORENO, M.J., *Pyrolysis of Maize, Sunflower, Grape and Tobacco Residues*, J. Chem. Tech. Biotechnol, **70**, 400-410 (1997).
117. ZABANIOTOU, A.A., ROUSSOS, A.I., ve KORONEOS, C.J., *A Laboratory Study of Cotton Gin Waste Pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **56**, 47-59 (2000).
118. BONELLI, P.R., ROCCA, P.A.D., CERRELLA, E.G., ve CUKIERMAN, A.L., *Effect of Pyrolysis Temperature on Composition, Surface Properties and Thermal Degradation Rates of Brazil Nut Shells*, Bioresource Technolgy, **76**, 15-22 (2001).
119. ÇAĞLAR, A., ve DEMİRBAŞ, A., *Conversion of Cotton Cocoon to Liquid Products by Pyrolysis*, Energy Conversion & Management, **41**, 1749-1756 (2000).
120. CHORNET, E., WANG, D., MONTANE, D. ve CZENIK, S., *Hydrogen Production by Fast pyrolysis of Biomass and Catalytic Steam Reforming of Pyrolysis Oil*, In Bridgwater, A. V. Edt, Advance in Thermochemical Biomass Conversion, Blackie Academic and Professional, New York, 1, pp.246-262, 1994.
121. DIEBOLD, J.P. ve POWER, A., *Engineering Aspect of the Vortex Pyrolysis Reactor to Produce Primary Pyrolysis Oil Vapors for Use in Resins and Adhesives*, In Bridgwater, A. V. Edt, Research in Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science, pp.609-628, 1988.
122. FORTUNA, F., CORNACCHIA, G., MINCARINI, M., ve SHARMA, V.K., *Pilot-Scale Experimental Pyrolysis Plant: Mechanical and Operational Aspects*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40-41, 403-417, 1997.

123. YU, Q., BRAGE, C., CHEN, G., ve SJÖSTRÖM, K., *Temperature Impact on the Formation of Tar From Biomass Pyrolysis in a Free-Fall Reactor*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **40-41**, 481-489 (1997).
124. CABALLERO, J.A., FRONT, R., MARCILLA, A., ve CONESA, J.A., *Characterization of Sewage Sludges by Primary and Secondary Pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **40-41**, 433-450 (1997).
125. LI, A.M., LI, X.D., LI, S.Q., REN, Y., CHI, Y., YAN, J.H., ve CEN, K.F., *Pyrolysis of Solid Waste in a Rotary Kiln: Influence of Final Pyrolysis Temperature on the Pyrolysis Products*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **50**, 149-162 (1999).
126. DRUMMOND, A.R.F., ve DRUMMOND, I.W., *Pyrolysis of Sugar Cane Bagasse in a Wire-Mesh Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., **35**, 1263-1268, 1996.
127. ISLAM, M.N., ZAILANI, R., ve ANI, F.N., *Pyrolytic Oil from Fluidised Bed Pyrolysis of Oil Palm Shell and Its Characterisation*, Renewable Energy, **17**, 73-84 (1999).
128. HORNE, P.A. ve WILLIAMS, P.T., *Influence of Temperature on the Products from the Flash Pyrolysis of Biomass*, Fuel, **75**, 1051-1059 (1996).
129. MEGARITIS, A., ZHUO, Y., MESSENBÖCK, R., DUGWELL, D.R., ve KANDİYOTI, R., *Pyrolysis and Gasification in a Bench-Scale High-Pressure Fluidized-Bed Reactor*, Energy & Fuels, **12**, 144-151 (1998).
130. COLLOT, A.G., ZHUO, Y., DUGWELL, D.R., ve KANDİYOTI, R., *Co-Pyrolysis and Co-Gasification of Coal and Biomass in Bench-Scale Fixed-Bed and Fluidised Bed Reactors*, Fuel, **78**, 667-679 (1999).
131. WILLIAMS, P.T. ve HORNE, P.A., *The Influence of Catalyst Regeneration on the Composition of Zeolite-Upgraded Biomass Pyrolysis Oils*, Fuel, **74**, 12, 1839-1851 (1995).
132. WILLIAMS, P., ve NUGRANAD, N., *Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks*, Energy, **25**, 493-513 (2000).
133. HORNE, P.A., NUGRANAD, N., WILLIAMS, P., *Catalytic Coprocessing of Biomass-Derived Pyrolysis Vapours and Methanol*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **34**, 87-108 (1995).
134. GARCÍA, L., SALVADOR, M.L., ARAUZO, J., ve BILBAO, R., *Catalytic Pyrolysis of Biomass: Influence of the Catalyst Pretreatment on Gas Yields*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**, 491-501 (2001).
135. ZANZI, R., SJÖSTRÖM, K. ve BJÖRNBOM, E., *Rapid High-Temperature Pyrolysis of Biomass in a Free-Fall Reactor*, Fuel, **75**, 5, 545-550 (1996).
136. LANZETTA, M., BLASI, D.C., ve BUONANNO, F., *An Experimental Investigation of Heat-Transfer Limitations in the Flash Pyrolysis of Cellulose*, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 542-552 (1997).
137. SAMOLADA, M.C., BALDAUF, W., ve VASALOS, I.A., *Production of a Bio-Gasoline by Upgrading Biomass Flash Pyrolysis Liquids Via Hydrogen Processing and Catalytic Cracking*, Fuel, **77**, 14, 1667-1675 (1998).
138. MAGGI, R. ve DELMON, B., *Comparison Between 'Slow' and 'Flash' Pyrolysis Oils from Biomass*, Fuel, **73**, 5, 671-677 (1994).
139. PISKORZ, J., MAJERSKI, P., RADLEIN, D., SCOTT, D.S., ve BRIDGWATER, A.V., *Fast Pyrolysis of Sweet Sorghum and Sweet Sorghum Bagasse*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **46**, 15-29 (1998).

140. VITOLO, S., BRESCI, B., SEGGIANI, M., ve GALLO, M.G., *Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils Over HZSM-5 Zeolite: Behaviour of the Catalyst When Used in Repeated Upgrading-Regenerating Cycles*, Fuel, **80**, 17-26 (2001).
141. ZABANIOTOU, A.A., KALOGIANNIS, G., KAPPAS, E., ve KARABELAS, A.J., *Olive Residue (Cutting and Kernels) Rapid Pyrolysis Product Yields and Kinetics*, Biomass and Bioenergy, **18**, 411-420 (2000).
142. SCOTT, D.S., MAJERSKI, P., PISKORZ, J., ve RADLEIN, D., *A Second Look at Fast pyrolysis of Biomass- the RTI Process*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **51**, 23-37 (1999).
143. PINDORA, P.V., MEGARITIS, A., HEROD, A.A., ve KANDIYOTI, R., *A Two Stage Fixed-bed Reactor for Direct Hydrotreatment of Volatiles from the Hydrolysis of biomass: Effect of Catalyst Temperature, Pressure and Catalyst Ageing Time on Product Characteristics*, Fuel, **77**, 15, 1715-1726 (1998).
144. PINDORA, R.V., LIM, J.Y., HAWKES, J.E., LAZARO, M.J., HEROD, A.A., ve KANDIYOTI, R., Fuel, **1**, 1013 (1997).
145. BAKER, E.G. ve ELLIOTT, D.C., *Catalytic Hydrotreating of Biomass-Derived Oils, in Pyrolysis Oils from Biomass*, ACS Symposium series 376, eds: J. Soltes and T.A. Milne, ACS, Washington, p.228, 1988.
146. ADJAYE, J., SHARMA, R. ve BAKSHSHI, N.N., *Upgrading of Biomass-Derived Oils to Fuels and Chemicals: the Effect of Temperature, in Energy from Biomass and Waste*, D.L. Klass (Ed.), Institute of Gas Technology, Chicago, Vol.XV, p.783, 1991.
147. ZAROR, C.A., HUTCHINGS, I.S., PYLE, D.L., STILES, H.N. ve KANDIYOTI, R., *Secondary Char Formation in the Catalytic Pyrolysis of Biomass*, Fuel, **64**, 990-994 (1985).
148. NOKKOSMAKI, M.I., KUOPPALA, E.T., LAPPAMAKI, E.A., ve KRAUSE, A.O.I., *Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Vapours with Zinc Oxide*, Catalysis Today, **55**, 119-131 (2000).
149. PINDORA, R.V., CHATZAKIS, I.N., LIM, J.Y., HEROD, A.A., DUGWELL, D.R., ve KANDIYOTI, R., *Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse: Effect of Sample Configuration on Bio-Oil Yields and Structure from Two Bench-Scale Reactors*, Fuel, **78**, 55-63 (1999).
150. MINKOVA, V., RAZVIGOROVA, M., BJORNBO, E., ZANZI, R., BUDINOVA, T., ve PETROV, N., *Effect of Water Vapour and Biomass Nature on the Yield and Quality of the Pyrolysis Products from Biomass*, Fuel Processing Technology, **70**, 53-61 (2001).
151. MIYANAMI, K., FAN, L.S., FAN, L.T., ve WALAWENDER, W.P., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **55**, 317-325 (1977).
152. DENTE, M.E., ve RANZI, E.M., *Mathematical Modeling of Hydrocarbon Pyrolysis Reactions*, In: Pyrolysis: Theory and Practice, New York, Academic Press, 133-175, 1983.
153. DERME, O.C., ve CRYNES, B.L., *Non-petroleum Feedstocks*, In: Pyrolysis: Theory and Practice, New York, Academic Press, 177-201, 1983.
154. SCOTT, D., S., PISKORZ, J., BERGOUGNOU, M.A., GRAHAM, R., ve OVEREND, R.P., *The Role of Temperature in the Fast pyrolysis of Cellulose and Wood*, Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 8-15 (1988).

155. SHAFİZADEH, F., FURNEAUX, R.H., COCHRAN, T.G., SCHOLL, J.P., ve SAKAI, Y., *Production of Levoglucosan and Glucose from Pyrolysis of Cellulosic Materials*, J.Appl.polym., Sci., **23**, 3525-3539 (1979).
156. ILIEDAHL, T., ve SJÖSTRÖM, K., *Heat Transfer Controlled Pyrolysis Kinetics of a Biomass Slab, Rod or Sphere*, Biomass and Bioenergy, **15**, 6, 503-509 (1998).
157. DEMİRBAŞ, A., ÇAĞLAR, A., AKDENİZ, F., ve GÜLLÜ, D., *Convesion of Olive Husk to Liquid Fuel by Pyrolysis and Catalytic Liquefaction*, Energy Souces, **22**, 631-639 (2000).
158. FERDOUS, D., DALAİ, A.K., BEJ, S.K., THRING, R.W. ve BAKSHİ, N.N., 2001, *Production of H<sub>2</sub> and Medium Btu Gas Via Pyrolysis of Lignins in a Fixed-bed Reactor*, **70**, 1, 9-26 (2001).
159. ONAY, Ö., BEİS, S.H., ve KOÇKAR, Ö.M., *Fast Pyrolysis of Rape Seed in a Well-swept Fixed-Bed Reactor*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**, 995-1007 (2001).
160. KOÇKAR, Ö.M., ONAY, Ö., PÜTÜN, A.E., ve PÜTÜN, E., *Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut Shell: A Study on Mass Transfer Limitations on product Yields and Characterization of the Pyrolysis Oil*, Energy Sources, **22**, 913-924 (2000).
161. YORGUN, S., ŞENSÖZ, S., ve KOÇKAR, Ö.M., *Flash pyrolysis of Sunflower Oil Cake for Production of Liquid Fuels*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **60**, 1-12 (2001).
162. YORGUN, S., ŞENSÖZ, S., ve KOÇKAR, Ö.M., *Characterization of the Pyrolysis Oil Produced in the Slow Pyrolysis of Sunflower-Extracted Bagasse*, Biomass and Bioenergy, **20**, 141-148 (2001).
163. ÖZBAY, N., PÜTÜN, A.E., ve PÜTÜN, E., *Structural Analysis of Bio-Oils from Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Cottonseed Cake*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **60**, 89-101 (2001).
164. PÜTÜN, A.E., ÖZCAN, A., ve PÜTÜN, E., *Pyrolysis of Hazelnut Shell in a Fixed-Bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-Oil*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **52**, 33-49, (1999).
165. PÜTÜN, A.E., ÖZBAY, N., KOÇKAR, Ö.M. ve PÜTÜN, E., *Fixed-Bed Pyrolysis of Cottonseed Cake: Product Yields and Compositions*, Energy Sources, **19**, 905-915 (1997).
166. PÜTÜN, E., KOÇKAR, Ö.M., GERÇEL, H. F., BROWN, S., ANDERSEN, J., MCRAE, C., ve SNAPE, C.E., *Assesment of the Effects of Hydrogen Pressure on Biomass Pyrolysis: A Study of Euphorbia rigida, Sunflower Oil Industrial Waste and Pure Cellulose*, Renewable Energy, **5**, 816-818 (1994).
167. ÖZCAN, A., PÜTÜN, A.E., BARTLE, K.D., ve PÜTÜN, E., *Structural Analysis of Bio-Oils from Fixed-Bed Pyrolysis of Euphorbia rigida and Sunflower Presses Baggase*, Energy Sources, **22**, 809-824 (2000).
168. PÜTÜN, A.E., GERÇEL, H.F., KOÇKAR, Ö.M., EGE, Ö., SNAPE, C.E., ve PÜTÜN, E., *Oil Production from an Arid-Land Plant: Fixed-Bed Pyrolysis and Hydrolysis of Euphorbia*, Fuel, **75**, 11, 1307-1312 (1996).
169. GERÇEL, H. F., ÇİTİROĞLU, M., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E. ve EKİNCİ, E., *Beneficial Effects of Hydrogen Pressure in the Ppyrolysis of Biomass: A Study of Euphorbia*, Fuel Processing Technology, **36**, 299-305 (1993).

170. PÜTÜN, E., BEŞLER, S., PÜTÜN, A.E. ve EKİNCİ, E., *Hydrocarbon Production in Arid Lands*, *Chimica Acta Turcica*, **17**, 307-316 (1989).
171. ONAY, Ö., BEİS, S.H., AKYALÇIN, B.T., ve KOÇKAR, Ö.M., *Aspir Tohumundan Piroiliz Yöntemi ile Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Teknik Oturum Tebliğleri, Cilt II, 209-214, Ankara, 2000.
172. SOVERO, M., *Rapeseed, A New Oilseed Crop for The United States*, Janick. J and Sinon, J.E. (eds), *New Crops*, Wiley, New York, 302-307, 1993.
173. DAUN, J.K., *The Introduction of Low Erusic Acid Rapeseed Varieties Into Canadian Production*, Chapter 7, Kramer, J.K.G., Saver, D.F., and Pigden J.W. (ed.), *Academic Press Canada*, 161-180, 1983.
174. OPLINGER, E.S., HARDMAN, L.L., GRITTON, E.T., DOLL, J.D. ve KELLING, K.A., *Canola (Rapeseed)*, University of Wisconsin-Madison *Alternative Field Crops Manual*, USA, 1989.
175. PRAKASH, S., *Cruciferous Oilseeds in India*, Tsunoda, S., Hinota, K. And Gomez-Compo, C. (Eds.), *Brassica Crops and Wild Allies, Biology and Breeding*, Japan Scient. Soc. Press, Tokyo, 151-163, 1980.
176. YAN, Z., *Overview of Rapeseed Production and Research in China*, Proc. Int. Canola Conf., Patash & Phosphate Institute, Atlanta, 29-35, 1990.
177. ÖĞÜTÇÜ, Z. ve KOLSARICI, Ö., 1979, *Kolzanın (Brassica napus ssp. oleifera) Yetiştirilme Tekniği ve Islahı*, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayını, Ankara, s.44, 1979.
178. ŞAŞMAZ, D.A., *Katı Madde Ekstraksiyonu: Rapitsa Tohumlarının Yeni Bir Sistemle Ekstraksiyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s.108, 1980.
179. WILLIAMS, I.H., MARTIN, A.P. ve WHITE, R.P., *The Effect of Insect Pollination on Plant Development and Seed Pollination in Winter Oilseed Rape (Brassica napus L.)*, *Journal Agricultural Science Cambridge*, **109**, 135-139, 1987.
180. İLİSULU, K., *Yağ Bitkileri ve Islahı*, Kolza, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 265-290, 1973.
181. KARAOSMANOĞLU, F., TETİK E., ve GÖLLÜ, E., *Biofuel Production Using Slow Pyrolysis of the Straw and Stalk of Rape Plant*, *Fuel Processing Technology*, **59**, 1-12 (1999).
182. PALZ, W. ve CHARTIER, P., *Energy from Biomass in Europe*, Chartier, P. (eds), *Applied Science Publishers Ltd.*, London, 1980.
183. SCOTT, R.K., OGUNREMI, E.A., IVINS, J.D. ve MENDHAM, N.J., *The Effect of sowing Date and Season on Growth and Yield of oilseed Rape (Brassica napus)*, *J.Agr. Comb.*, **81**, 277-285 (1973).
184. *Oil World Statistic Update*, I. World ISTA, ISTA, Hamburg, p.151, 1992.
185. *European Union Oilseed Production (Avrupa Topluluğu Yağlı Tohum Üretim) Raporları*, 1998, [www.fas.usda.gov/wap/circular/1998/98-10/oct98.htm](http://www.fas.usda.gov/wap/circular/1998/98-10/oct98.htm).
186. PEKRUN, C., HEWITT, J.D.J. ve LUTMAN, P.J.W., *Cultural Control of Volunteer Oilseed Rape (Brassica napus)*, *Journal of Agricultural Science*, **130**, 155-163 (1998).
187. YAN, Z., *Overview of Rapeseed Production and Research in China*, Proc. Int. Canola Conf. Potash & Phosphate Institute, Atlanta, p.29-35, 1990.

- 188.PRAKASH, S., *Cruciferous Oilseeds in India*, Tsunoda, S., Hinota, K. And Gonez-Compo, C. (eds), Brassica Crops and Wild Allies, Biology and Breeding, Japan Scient. Soc. Press., Tokyo, p.151-163, 1980.
- 189.Devlet İstatistik Enstitüsü, Beş Yıllık Rapor, Türkiye, 1999.
- 190.Food and Agriculture Organization, Production Yearbook, 1992.
- 191.YOUNGS, C.G., *Fats and Oil in Canada*, Semi-Annual Rev., 2.2., Department of Industry, Ottawa, Canada, 1967.
- 192.TRANI, M., LORTIE, R. ve ERGAN, F., *Enzymatic Synthesis of Trierucin from High-Erucic Acid Rapeseed Oil*, JAOCS, **70**, 961-964 (1993).
- 193.DAVIES, H.M., *Engineering New Oilseed Crops from Rapeseed*, Janick, J.(ed.), Progress in New Crops , ASHS Press, Alexandria, V.A., 299-306, 1996.
- 194.JONSSON, R. ve PERSSON, C., *Breeding for Improved Faty Acid Composition in Rapeseed*, Proc., 6<sup>th</sup> Int. Rapeseed Conference, 311-314, 1983.
- 195.SCHMIDT, A., *Possibilities for the use of Vegatable Oils in the Energy Market*, Proceedings of the International Conference on Alternative Energy Sources: Today and for The 21th Century, Brioni Isalnd, Yugoslavia, 1988.
- 196.İŞİĞİGÜR, A., KARAOSMANOĞLU, F. ve AKSOY, H.A., *Bitkisel Yağların Dizel Yakıt Alternatifi Olarak Kullanılması*, Isı Bilimi ve Tekniği, 7. Ulusal Kongresi, İzmir, 189-196, 1989.
- 197.KARAOSMANOĞLU, F., AKDAĞ, A., CIGIZOĞLU, K.B. ve AKSOY, H.A., *Yeni ve Temiz Bir Dizel Yakıt Alternatifi: Kolza Yağı Esterleşme Ürünü*, 21.Yüzyılda Bütün Yönleriyle Enerji Sempozyumu, İstanbul, 1994.
- 198.NWAFOR, O.M.J. ve RICE, G., *Performance of Rapeseed Oil Blends in Diesel Engine*, Applied Energy, **54**, 4, 345-354 (1996).
- 199.PETERSON, C.L., ve REECE, D.L., *Test with an On-Road Vehicle Fueled with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed Oil*, ASAE Rapor No: 946532, ASAE, St Joseph, MI, 1994.
- 200.GEYER, S.M., JACOBUS, M.J. ve LESTZ, S.S., *Comparison of Diesel Engine Performance and Emissions from Neat and Transesterified Vegetable Oils*, Transactions of the ASAE, **27**, 375-381 (1984).
- 201.PETERSON, C.L. ve HUSTRULID, T., *Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels*, Biomass & Bioenergy, **14**, 2, 91-101 (1998).
- 202.NWAFOR, O.M.J. ve RICE, G., *Performance of Rapeseed Oil Blends in a Diesel Engine*, Applied Energy, **54**, 4, 345-354 (1996).
- 203.ÖZER, Z., *Bitkilerdeki Gizli Güç Biyokütle Enerjisi*, Bilim ve Teknik, **342**, 56-61 (1996).
- 204.KRAWAYK, T., *Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads But Hurdles Remain*, INFORM 7, 801-829, 1996.
- 205.SHAY, E.G., *Diesel Fuel from Vegetble Oils: Status and Opportunities*, Biomass and Bioenergy, **4**, 227-242 (1993).
- 206.MA, F., HANNA, M.A., *Biodiesel production: A Review*, Bioresource Technology, **70**, 4-5, (1999).
- 207.BARTHOLOMEW, D., *Vegetable Oil Fuel*, JAOCS 58, 286A-288A, 1981.
- 208.McDONNELL, K.P., WARD, M.S. ve TIMONEY, D.I., *Hot Water Degummed Rapeseed Oil as a Fuel for Diesel Engines*, J.Agric.Engng.Res., **60**, 7-14 (1995).

209. JOHNSON, E. ve NORDSTRUM, O., *Swedish Test on Rapeseed Oils as an Alternative to Diesel Fuel*, Proceeding of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels, ASAE, 1982.
210. SCHROTTMEIR, J. ve WORGETTER, M., Austrian Institute of Agricultural Engineering Wieselberg, Austria Pilot Project Biodiesel, Internal Publication, 1991.
211. HENHANE, A.W.E. ve JOHNS, R.A., *Experience with Alternative Fuels for Small Stationary diesel Engines*, Institution on mechanical Engineers seminar, london, 117-121, 1990.
212. TAHİR, A.R., KHAN, M.Z., ve LAPP, H.M., *Vegetable Oil Derivatives Fuel for Diesel Engines*, Agricultural Mechanisation in Asia, Africa and Latin America, **20**, 69-72 (1989).
213. WOLFE, C.H.J., *Manufacture of Printing and Lithographic Ink*, McNair-Dorland, New York, 1993.
214. DEVITT, M., DRYSDALE, D., ve MacGILLIVRAY, I., Narris, A., THOMPSON, R., *Biofuel for Transport*, Plant Breeding International Group Report, England, 1993.
215. KARAOSMANOĞLU, F. ve CİĞİZOĞLU, K.B., *Kolza Tohumu ve Gıda Endüstrisinde Değerlendirme Seçenekleri*, Gıda Dergisi, 10-14, Şubat 1996.
216. KARAOSMANOĞLU, F. ve TETİK E., *Fuel Properties of Pyrolytic of The Straw and Stalk of Rape Plant*, Renewable Energy, **16**, 1090-1093 (1999).
217. KARAOSMANOĞLU, F., İŞİĞİGÜR, A. ve SEVER, A., *Biochar from the Straw-Stalk of Rapeseed Plant*, Energy & Fuels, **14**, 336-339 (2000).
218. ÇULCUOĞLU, E., ve KARAOSMANOĞLU, F., *Rapeseed Charcoal: Production and Characterization*, Energy Sources, **22**, 625-630 (2000).
219. PREDEL, M., ve KAMINSKY, W., *Pyrolysis of Rape-Seed in a Fluidised-Bed Reactor*, Bioresources Technology, **66**, 113-117 (1998).
220. KARAOSMANOĞLU, F., TETİK, E., GÜRBOY, B., ve ŞANLI, İ., *Characterization of Straw Stalk of the Rapeseed Plant as a Biomass Energy Source*, Energy Sources, **21**, 801-810 (1999).
221. KARAOSMANOĞLU, F., *Biofriquetting of Rapeseed Cake*, Energy Sources, **22**, 257-267 (2000).
222. IDEM, R.O., KATIKANENI, S.P.R., ve BAKSHI, N.N., *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals: Roles of Catalyst Acidity, Basicity and Shape Selectivity on Product Distribution*, Fuel processing Technology, **51**, 101-125 (1997).
223. IDEM, R.O., KATIKANENI, S.P.R., ve BAKSHI, N.N., *Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam*, Energy & Fuels, **10**, 1150-1162 (1996).
224. KATIKANENI, S.P.R., ADJAYE, J.D., ve BAKSHI, N.N., *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals Over Various Cracking Catalysts*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **73**, 484-497 (1995).
225. KUSDIANA, D. ve SAKA, S., *Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol*, Fuel, **80**, 693-698 (2001).
226. TS., Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı Tohum Su ve Uçucu Miktar Tayini, TS 1632, 1. Baskı, Nisan 1974.

- 227.TS., Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı Tohum Küspelerinde Toplam Kül Tayini, TS 921, 1. Baskı, Haziran 1971.
- 228.TS., Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı Tohum Küspelerinin Analiz Metodları, TS 324, 1. Baskı, Kasım 1981.
- 229.TS., Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı Tohum Küspelerinde Yağ Miktarının tayini, TS 769, 1. Baskı, Mayıs 1971.
- 230.WILLIAMS, S., Official Methods of Analysis, The Association of Official Analytical Chemists, Virginia, USA, 503-515, 1984.
- 231.ASTM, Standart Test Method for Boiling Range Distillation of Crude Petroleum, (Reapproved 1978), D 285-62, Section 5, Vol. 05, 01, in ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, MD, USA, D 56-D 1160,1985.