

75279

KOLZA KÜSPESİNİN SABİT YATAK PİROLİZİ

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Didem BALKANLI

(506981007)

101379

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Ocak 2001

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Şubat 2001

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ahmet AKAR

Doç. Dr. Ferhat YARDIM

[Handwritten signatures of the thesis advisor and jury members]

ŞUBAT 2001

ÖNSÖZ

Bu çalışmada kolza küspesinin sabit yatakta pirolizi ile piroliz sıvı ve katı ürünlerinin tanımlanması gerçekleştirilmiştir.

Tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamını sağlayan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, dersler dışındaki her konuda dahi anlayış ve yardımını esirgemeyen, çok değerli hocam Sayın Doç.Dr.Filiz KARAOSMANOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarına desteklerinden ötürü Sayın Yrd.Doç.Dr. Sevgi ŞENSÖZ, Sayın Kim.Yük.Müh. Dilek ANGIN, Sayın ExxonMobil Laboratuvar Elemanları, Sayın TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi Laboratuvar Elemanları'na teşekkür ederim. Tezimin yazımını özenle gerçekleştiren Sayın Sema ÖZBADEM ile Sayın Altuğ AKA'ya teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca bana maddi ve manevi açıdan her zaman destek olan aileme ve her konuda hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, çok değerli eşim Sayın Kim.Müh.Mehmet Murat ÖZÇİMEN'e en içten şükranlarımı sunuyorum.

Ocak 2001

Didem BALKANLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

KISALTMALAR, SEMBOLLER, BİRİMLER.....	iii
TABLO LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
SUMMARY.....	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK ÇALIŞMA	11
2.1 Biyokütle Enerjisi	11
2.2 Biyokütle Pirolizi.....	19
2.2.1 Piroliz teknolojisi	19
2.2.2 Pirolizi etkileyen değişkenler.....	24
2.2.3 Piroliz ürünleri	28
2.3 Biyokütle Pirolizine İlişkin Örnek Çalışmalar	33
2.4 Kolza Bitkisi.....	40
2.4.1 Botanik bilgiler	40
2.4.2 Dünyada ve Türkiye’de kolza bitkisi	42
2.4.3 Enerji bitkisi olarak kolza.....	43
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ...	45
3.1 Kolza Küspesi Özellikleri	45
3.2 Kolza Küspesinin Pirolizi.....	48
3.2.1 Deney düzeneği.....	48
3.2.2 Piroliz deney sonuçlarının değerlendirilmesi	51
3.3 Piroliz Ürünü Katran ve Charın Tanımlanması	55
3.3.1 Katran özelliklerinin değerlendirilmesi.....	57
3.3.2 Katran FTIR analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	59
3.3.3 Katranın kolon kromatografi yöntemi ile incelenmesinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi	61
3.3.4 Char özelliklerinin değerlendirilmesi.....	61
3.3.5 Katran ve char ısı değerlerinin hesaplanması	62
3.3.6 Kolza küspesi, katran ve charın bazı özelliklerinin karşılaştırılması.....	63
3.3.7 Deney sonuçlarının literatürden seçilen çalışmalar ile karşılaştırılması	63
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69

KAYNAKLAR..... 73

ÖZGEÇMİŞ..... 82



KISALTMALAR, SEMBOLLER, BİRİMLER

OECD	: Organisation for Economic Cooperation and Development
EDTA	: Etilendiamin Tetra Asetik Asit
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer
HIS	: Hızlı Isıl Süreç
ATP	: Adenosine Triphosphate
NADPH₂	: Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate-H ₂
MBMS	: Molecular Beam Mass Spektrometer
NREL	: National Renewable Energy Laboratory
ASTM	: American Society for Testing and Materials
TGA	: Termogravimetrik Analiz
ÜİD	: Üst Isıl Değer
kgpe	: Kilogram Petrol Eşdeğeri
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
BTEP	: Bin Ton Eşdeğer Petrol
Dp	: Tanecik Çapı
cSt	: Santi Stok
cP	: Santi Poise
BG	: Beygir Gücü
PJ	: Peta Joule
GJ	: Giga Joule
TWh	: Tera Watt Saat
GWh	: Giga Watt Saat
kWh	: Kilo Watt Saat
MW	: Mega Watt Saat
t	: Ton
ha	: Hektar

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1	: Dünya fosil yakıt rezervleri	1
Tablo 1.2	: Dünya fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri (Yıl)	1
Tablo 1.3	: Dünya fosil yakıt üretim ve tüketim değerleri	2
Tablo 1.4	: Dünya fosil yakıt üretimleri	2
Tablo 1.5	: Dünya fosil yakıt tüketimleri	3
Tablo 1.6	: Türkiye birincil enerji kaynakları rezervleri (1998)	5
Tablo 1.7	: Türkiye birincil enerji kaynakları üretimleri (1990-1998)	6
Tablo 1.8	: Türkiye enerji tüketimi (1990-1998)	7
Tablo 1.9	: Türkiye enerji talep-üretim-dışalım-dışsatım değerlerinin değişimi (BTEP)	7
Tablo 1.10	: Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları üretim – tüketim değerleri ile üretim ve talep projeksiyonları	9
Tablo 2.1	: Avrupa Birliği ülkelerince yürütülen piroliz projelerinin sayısı	17
Tablo 2.2	: Piroliz teknolojileri özellikleri	21
Tablo 2.3	: Piroliz teknolojilerine örnekler	22
Tablo 2.4	: Hızlı, flash ve vakumda piroliz için veriler	23
Tablo 2.5	: Katranın özellikleri	31
Tablo 2.6	: Char özellikleri	31
Tablo 2.7	: Biyoyakıt özellikleri	32
Tablo 2.8	: Kolza ve önemli bazı tohumlar için üretim değerleri	42
Tablo 2.9	: Kolza bitkisi enerji verileri	43
Tablo 3.1	: Kolza tohumunun bazı özellikleri	45
Tablo 3.2	: Kolza küspesi özellikleri	47
Tablo 3.3	: Statik ortam piroliz sonuçları (Sıcaklık: 500°C; Isıtma hızı: 7°C/dakika)	51
Tablo 3.4	: Sürükleyici gaz ortam pirolizi	52
Tablo 3.5	: Sürükleyici gaz ortam pirolizi	52
Tablo 3.6	: Sürükleyici gaz ortam pirolizi	52
Tablo 3.7	: Sürükleyici gaz ortam pirolizi	53
Tablo 3.8	: Sürükleyici gaz ortam pirolizi	53
Tablo 3.9	: Sürükleyici gaz ortam pirolizi	53
Tablo 3.10	: Katranın çeşitli özellikleri	58
Tablo 3.11	: TÜPRAŞ Kalorifer Yakıtı ve No:6 Fuel Oil özelliklerinin katran özellikleri ile karşılaştırılması	59
Tablo 3.12	: Katranın kolon kromatografisi sonuçları	61
Tablo 3.13	: Charın çeşitli özellikleri	62
Tablo 3.14	: Katran ve charın teorik ve deneysel ısıl değerlerinin karşılaştırılması	63

Tablo 3.15	: Çeşitli biyokütle kaynakları ile aynı reaktörde 7°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz için verim, katran bileşim (kuru-külsüz temel) ve ısı değerlerinin karşılaştırılması.	66
Tablo 3.16	: Çeşitli biyokütle kaynakları ile aynı reaktörde 7°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz için verim, char bileşim (külsüz temel) ve ısı değerlerinin karşılaştırılması.	67
Tablo 3.17	: İki farklı sabit yatak reaktöründe gerçekleştirilen kolza küspesi pirolizi için verim, katran bileşim (kuru-külsüz temel) ve ısı değerlerinin karşılaştırılması.	68
Tablo 3.18	: İki farklı sabit yatak reaktöründe gerçekleştirilen kolza küspesi pirolizi için verim, char bileşim (külsüz temel) ve ısı değerlerinin karşılaştırılması.	68



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	: Biyokütleden biyokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş.....	14
Şekil 2.2	: Biyokütleden termokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş.....	14
Şekil 2.3	: Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen birincil ve ikincil ürünler	15
Şekil 2.4	: Avrupa Birliği sıvı biyoyakıt üretim projelerinin ülkelere göre dağılımı	16
Şekil 2.5	: Avrupa Birliği sıvı biyoyakıt üretimi toplam projelerinin ve çevresel amaçlı projelerinin ülkelere göre dağılımı	16
Şekil 2.6	: Avrupa Birliği'nin sıvı biyoyakıt teknolojileri için ayırdığı fonun süreçlere göre dağılımı	17
Şekil 2.7	: Çeşitli ülkeler için biyoyakıt-hafif fuel oil fiyat karşılaştırılması	18
Şekil 2.8	: Çeşitli ülkeler için biyoyakıt-elektrik fiyat karşılaştırılması	19
Şekil 2.9	: Pirolizde sıcaklık, alıkonma süresi ısıtma hızına bağlı olarak ürünlerin değişimi	27
Şekil 2.10	: Biyokütle pirolizi birincil ve ikincil ürünleri	29
Şekil 2.11	: Kolza bitkisinden biyoyakıtlara geçiş	44
Şekil 3.1	: Kolza bitkisi çiçek aşaması.....	46
Şekil 3.2	: Kolza bitkisi tohum aşaması	46
Şekil 3.3	: Kolza küspesinin diferansiyel elek analizi sonuçları	48
Şekil 3.4	: Piroliz deney düzeneği.	50
Şekil 3.5	: Sürükleyici gaz ortam pirolizinde katran, char ve gaz ürün verimlerinin azot gazı debisi ile değişimi (Sıcaklık : 500°C; Isıtma hızı : 7°C/dakika).....	54
Şekil 3.6	: Katran için FTIR analizi spektrumu.....	60
Şekil 3.7	: Kolza küspesi, katran ve charın bileşimlerinin karşılaştırılması.	64
Şekil 3.8	: Kolza küspesi, katran ve charın ısı değerlerinin karşılaştırılması.	65

KOLZA KÜSPESİNİN SABİT YATAK PİROLİZİ

ÖZET

Dünyada artan nüfus ve gelişen teknolojiye bağlı olarak enerji gereksinimi sürekli artmakta ve mevcut, rezervleri sınırlı enerji kaynakları giderek azalmaktadır. Ülkemiz enerji tüketiminin önemli bir bölümünü dışalım ile karşılayan ve ulusal enerji kaynaklarını en verimli biçimde kullanmak zorunda olan bir ülkedir. Türkiye’de hem artan enerji dışalımının azaltılması, hem de enerji ve çevre sorununa sürdürülebilirlik ilkesi ile yaklaşılması açılarından yeni-yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı gereklidir. Yeni-yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle geniş potansiyeli ve çok sayıda değerlendirme seçeneğiyle ön plana çıkmaktadır. Günümüzde piroliz, biyokütle enerji teknolojileri içinde en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu çalışmada kolza küspesinin sabit yatak pirolizi incelenmiştir. Kolza küspesi pirolizi 500°C sıcaklık ve 7°C/dakika ısıtma hızı koşullarında statik ortamda ve sürükleyici gaz ortamında (50, 100, 150, 200, 250, 300 cm³/dakika azot debisi) gerçekleştirilmiştir. Pirolizden elde edilen katran ve charın tanımlamaları yapılarak, değerlendirme seçenekleri ortaya konmuştur.

FIXED BED PYROLYSIS of RAPESEED CAKE

SUMMARY

The need for energy have been increasing sharply due to the rapid increase in world population and developing technology, and the present energy sources that have limited reserves have been decreasing. A big amount of energy consumption of Turkey is supported by importation and Turkey must use national energy sources efficiently. In order to alleviate the increasing import burden in energy and adapt a sustainable approach towards energy and environmental issues, the mobilization of new and renewable energy resources should be undertaken. Among new-renewable energy sources, the biomass is becoming popular with its wide potential and its abundant usage. Among the processes of energy production from biomass, pyrolysis is one of the most popular. In this study, the fixed bed pyrolysis of the rapeseed cake has been investigated. At $7^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heating rate and 500°C final temperature, under the conditions of static and sweep gas (at nitrogen flow velocity of 50, 100, 150, 200, 250 and $300\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), experiments of the fixed bed pyrolysis were performed. The usage alternatives were presented by making definitions for tar and char obtained from pyrolysis.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Enerji insanoğlunun temel girdilerinin karşılanmasında, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli gereksinimlerden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Tablo 1.1’de dünya fosil yakıt rezervleri sunulmuştur. Herhangi bir yılın sonunda rezerv olarak geride kalan fosil yakıt miktarının o yıl içinde yapılan üretim miktarına bölünmesi ile elde edilen dünya fosil yakıt rezervlerinin bölgelere göre kullanılabilme süreleri ise 1998 yılı verilerine göre Tablo 1.2’de gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Dünya fosil yakıt rezervleri [1].

Bölgeler	Petrol (Milyar Ton)	Doğal Gaz (Trilyon m ³)	Kömür (Milyar Ton)	
			Taşkömürü	Linyit
Kuzey Amerika	11.5	8.4	116.7	139.8
Orta ve Güney Amerika	13.0	6.2	7.8	13.7
Avrupa	2.7	5.2	41.7	80.4
Eski SSCB Ülkeleri	9.1	56.7	97.5	132.7
Ortadoğu	91.2	49.5	0.2	-
Afrika	10.1	10.2	61.2	0.2
Asya ve Okyanusya	5.8	10.2	184.4	107.9
TOPLAM DÜNYA	143.4	146.4	509.5	474.7

Tablo 1.2. Dünya fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri (Yıl) [1].

Bölgeler	Petrol	Doğal Gaz	Kömür
Kuzey Amerika	18	12	235
Orta ve Güney Amerika	37	72	>500
Avrupa	8	18	158
Eski SSCB Ülkeleri	25	83	>500
Ortadoğu	83	>100	186
Afrika	28	>100	266
Asya ve Okyanusya	16	41	146
TOPLAM DÜNYA	41	63	218

Kaynakların rezerv miktarları ve kullanılabilme süreleri incelendiğinde önümüzdeki 40-50 yıl içerisinde kaynakların önemli ölçüde azalacağı görülmektedir. Tablo 1.3'te Dünya fosil yakıt üretim ve tüketim değerleri MTEP (Milyon Ton Eşdeğer Petrol) birimi ile verilmektedir. 1998 yılında, 1997 yılına göre fosil yakıtların tüketim oranlarında çok önemli değişiklikler görülmemektedir. Ancak tüketim bir önceki yıla göre %0.1 oranında düşmüştür. 1998 yılı fosil yakıt tüketimleri içerisinde petrol %44 ile ağırlığını korumuş, bu değeri %29 ile kömür ve %27 ile doğal gaz takip etmiştir [1]. Üretim ve tüketim değerlerinin bölgelere göre ayrıntılı incelemesi, sırasıyla Tablo 1.4'te dünya fosil yakıt üretimleri ve Tablo 1.5'te ise dünya fosil yakıt tüketimleri şeklinde sunulmuştur.

Tablo 1.3. Dünya fosil yakıt üretim ve tüketim değerleri [1].

Bölgeler	Üretim		Tüketim	
	(MTEP)	(%)	(MTEP)	(%)
Kuzey Amerika	1969	25.2	2249	29.4
Orta ve Güney Amerika	450	5.7	314	4.1
Avrupa	832	10.7	1357	17.7
Eski SSCB Ülkeleri	1122	14.4	930	12.2
Ortadoğu	1261	16.2	374	41.9
Afrika	574	7.4	299	3.9
Asya ve Okyanusya	1587	20.4	2132	27.8
TOPLAM DÜNYA	7795	100	7655	100

Tablo 1.4. Dünya fosil yakıt üretimleri [1].

Bölgeler	Petrol (Milyon Ton)	Doğal Gaz (MTEP)	Kömür (MTEP)	TOPLAM (MTEP)
Kuzey Amerika	667.0	665.1	636.5	1968.5
Orta ve Güney Amerika	343.3	78.0	29.2	450.5
Avrupa	325.0	246.9	260.5	834.4
Eski SSCB Ülkeleri	361.3	579.6	181.0	1121.9
Ortadoğu	1096.8	162.9	0.8	1260.5
Afrika	360.1	91.1	123.0	574.2
Asya ve Okyanusya	365.4	221.3	999.8	1586.5
TOPLAM DÜNYA	3518.9	2044.9	2230.8	7794.6

Tablo 1.5. Dünya fosil yakıt tüketimleri [1].

Bölgeler	Petrol		Doğal Gaz		Kömür		TOPLAM	
	(MTEP)	(%)	(MTEP)	(%)	(MTEP)	(%)	(MTEP)	(%)
Kuzey Amerika	1018	45	665	30	566	25	2248	100
Orta ve Güney Amerika	217	69	78	25	19	6	313	100
Avrupa	760	56	247	18	350	26	1357	100
Eski SSCB Ülkeleri	184	20	580	62	166	18	930	100
Ortadoğu	204	54	163	44	7	2	374	100
Afrika	112	37	91	31	96	32	299	100
Asya ve Okyanusya	895	42	221	10	1016	48	2131	100
TOPLAM DÜNYA	3390	44	2045	27	2220	29	7652	100

Fosil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, fiyat artışları ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisine bağlı olarak atmosferin ısınma ve iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları, sağlık problemleri gibi) dünya genelinde bu enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanımını ve yeni enerji teknolojilerinin gerekliliğini açıkça ortaya koymuş ve ülkeler doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı araştırma-uygulama çalışmalarını hızlandırmışlardır.

Üçüncü bin yıla girerken, dünyadaki nüfus artışı ve endüstrileşme sürecine bağlı hızlı enerji talep artışına cevap verebilecek kapsamlı bir enerji planlaması gerekmektedir. Hızla artan talebi karşılarken, çevreyle uyumlu enerji kaynaklarına yönelmek de önemlidir. Bu bağlamda biyokütle enerjisi, önemli bir enerji üretim seçeneğidir. Ayrıca çevreye uyumlu olması biyokütle enerjisine olan ilgiyi geliştirmekte olan ülkelerde artırmaktadır. Dünyadaki enerji talebi ve nüfus artışı hızlarının geçen yüzelli yıllık gelişimi değerlendirildiğinde, enerji tüketiminin nüfusa oranla daha hızlı arttığı sonucu çıkmaktadır. Dünyada kişi başına düşen enerji sürekli bir artış eğilimi içindedir. Enerji talep tahminleri konusunda yapılan incelemelerde 2020

yılındaki enerji talebinin bugünkü enerji talebine göre %65, 2050 yılındaki enerji talebinin ise %250 oranında daha fazla olacağı tahmin edilmektedir. Bu durumda söz konusu enerji talep artışının sürdürülebilir kalkınma amaçları doğrultusunda hangi enerji kaynaklarından sağlanacağını belirlemek gerekmektedir. Hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme beraberinde yüksek elektrik enerjisi talebini de getirmektedir. 1995 ve 2020 yıllarındaki birincil enerji kaynaklarının bölgesel kullanım paylarına baktığımızda endüstrileşmiş OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) ülkelerindeki birincil enerji üretimi payının, nüfusun artmaması ve enerji yoğun sanayileşmenin terk edilmesi nedeniyle; %54'ten (1995 yılı itibari ile) 2020 yılında %42'ye gerilemesi beklenmektedir. Buna karşın, daha fakir ve nüfusu fazla ülkelerin enerji üretimindeki payının, aynı süreçte %46'dan %58'e çıkacağı öngörülmektedir. 1995-2020 yılları arasındaki enerji talebi artışında OECD ülkelerinin payı %23 olarak öngörülürken diğer ülkelerin payının %77 olacağı tahmin edilmektedir. OECD ülkeleri ve gelişmekte olan ülkeler arasındaki nüfus ve enerji tüketimi ilişkisi ise ters orantılıdır. Dünya nüfusunun %20'sine sahip OECD ülkelerindeki enerji tüketimi toplam tüketimin %50'sinden fazla olmasına karşın, dünya nüfusunun yaklaşık %75'ine sahip gelişmekte olan ülkelerdeki talep %30 düzeyinde kalmaktadır. Bu durum, Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerin endüstrileşme yolunda hızla ilerleyebilmesi için daha fazla enerji üretme gereğini ortaya çıkarmaktadır. Burada altı çizilmesi gereken bir başka nokta da dünyada üretilen enerjinin yaklaşık olarak yarısını tüketen OECD ülkelerinin enerji üretim teknolojilerine de sahip ülkeler olduğu gerçeğidir. Bir başka deyişle, gelişmekte olan ülkelerin çoğu, gelecekteki enerji üretimlerini OECD ülkelerinden satın alacakları teknolojiler ile sağlamak zorundadır [2].

Bu durumda Türkiye'de dahil olmak üzere ülkelerin kendi enerji teknolojilerini ve politikalarını geliştirmeleri gerekmektedir. Ülkemiz endüstriyel gelişimini tamamlamak ve sosyo-ekonomik açıdan gelişmiş ülkeler düzeyine ulaşmak için uğraş veren bir ülkedir. Bu uğraşın en önemli darboğazlarından biri de enerji üretim-tüketim açığıdır ve mevcut açığın uzun yıllar süreceği bilinmektedir. 1998 yılı sonu itibariyle Türkiye birincil enerji kaynakları rezervleri Tablo 1.6 da verilmektedir. Rezervlerimizin dünya rezervleri içerisindeki yerinde incelendiğinde, kömür rezervi ile jeotermal ve hidrolik enerji potansiyeli, dünya kaynak varlığının %1'i

civarındadır. Petrol ve doğalgaz rezervleri ise son derece kısıtlıdır. Toryum rezervi ise dünya rezervinin %54'ünü oluşturmaktadır [1].

Tablo 1.6. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervleri (1998) [1].

Kaynaklar	Görünür	Olası	Mümkün	Toplam
Taşkömürü (Milyon Ton)	423	456	245	1124
Linyit (Milyon Ton)	7339	626	110	8075
Asfaltit (Milyon Ton)	45	29	8	82
Bitümler (MilyonTon)	555	1086		1641
Hidrolik				
GWh/Yıl	123040	-	-	123040
MW/Yıl	34729	-	-	34729
Ham Petrol(Milyon Ton)	43.7	-	-	43.7
Doğalgaz (Milyar m ³)	8.8	-	-	8.8
Nükleer Kaynaklar (Ton)				
Uranyum	9129	-	-	9129
Toryum	380000	-	-	380000
Jeotermal (MW/Yıl)				
Elektrik	200	-	4300	4500
Termal	2250	-	28850	31100
Güneş (MTEP)				
Elektrik	-	-	-	8.8
Isı	-	-	-	26.4

1990-1998 yılları birincil enerji kaynakları üretimleri Tablo 1.7'de verilmektedir. Birincil enerji kaynakları üretimleri 1998 yılında, 1997 yılı seviyesine göre %4.3 artışla 27.7 MTEP'ten 28.9 MTEP'e ulaşmıştır. Petrol ve doğalgaz üretim miktarları oldukça küçük olup, ülkenin ana enerji kaynağı başta linyit olmak üzere kömürdür. 1998 yılı linyit üretimi 65 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Üretiminde önemli artış kaydedilen diğer bir enerji kaynağı da hidrolik enerji olup, 1990 yılında 23148 GWh'ten yıllık ortalama %7.8 artışla 1998 yılında üretim 42229 GWh'e ulaşmıştır. 1998 yılında toplam kömür, birincil enerji kaynakları üretiminde %48.3'ünü, petrol ve doğal gaz %13.5'ini, hidrolik ve jeotermal elektrik %12.8'ini, diğer yenilenebilir kaynaklar %0.9'unu, ticari olmayan yakıtlar ise %24.5'ini oluşturmuştur [1].

ve doğal gaz %13.5'ini, hidrolik ve jeotermal elektrik %12.8'ini, diğer yenilenebilir kaynaklar %0.9'unu, ticari olmayan yakıtlar ise %24.5'ini oluşturmuştur [1].

Tablo 1.7. Türkiye birincil enerji kaynakları üretimleri (1990-1998) [1].

Kaynaklar	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
Petrol (Bin Ton)	3717	3516	3500	3457	3224
Doğalgaz (Milyon m ³)	212	182	206	253	565
Hidrolik (GWh)	23148	35541	40475	39816	42229
Jeotermal (Elektrik) (GWh)	80	86	84	83	85
Jeotermal (Isı) (BTEP)	16	64	90	108	153
Güneş (BTEP)	21	52	80	80	100
Odun (Bin Ton)	17870	18374	18374	18374	18374
Hayvan Bitki Artıkları (Bin Ton)	8030	6765	6666	6575	6739
Toplam (BTEP)	25123	26255	26926	27687	28864
Artış (%)	-	0.9	2.6	2.8	4.3

1990-1998 yılları arasındaki Türkiye enerji tüketim değerleri Tablo 1.8'de verilmektedir. 1990 yılında 52.6 MTEP olan tüketim, 1998 yılında 74.2 MTEP değerine ulaşmıştır. 1998 yılında genel enerji tüketiminde petrol %40.9 ile en büyük paya sahip olmuştur. 1998 yılında, hidrolik enerji hariç yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam tüketimi 7.4 MTEP olmuştur. Bunun önemli bir miktarı odun (5.5 MTEP) ile hayvan ve bitki artıklarını (1.6 MTEP) içermekte olup, geri kalan kısmını jeotermal enerji (0.2 MTEP) ile güneş (0.1 MTEP) oluşturmaktadır. 1990 yılında 938 kgpe (kilogram petrol eşdeğeri) olan kişi başına enerji tüketimi 1998 yılında 1170 kgpe değerine yükselmişti. 1998 yılı itibari ile Türkiye'de kişi başına 1386 kWh elektrik enerjisi tüketimi olmuştur. Türkiye'de bina, sanayi ve ulaştırma başlıca enerji tüketim alanlarıdır. 1998 verilerine göre, sanayide 21.51 MTEP, ulaşırmada 10.76 MTEP, binalarda ise 18.784 MTEP değerinde tüketim olmuştur. Genel enerji tüketimi içindeki paylara bakıldığında toplam 74.249 MTEP'lik enerji tüketiminin %38'i sanayi, %34'ü bina ve %19'u ulaşırmada yapılmıştır [1]. Bu enerji talebinin büyük bir bölümü dışalım ile karşılanmaktadır. Türkiye'nin 1990-

1998 yılları arasındaki enerji talep-üretim-dışalım ve dış satım gelişiminin karşılaştırmalı verileri Tablo 1.9’da sunulmaktadır. Tablodan görüldüğü gibi, Türkiye enerji talebinde, üretiminde ve dışalımında yıllara bağlı olarak bir artış, talebin yerli üretimde karşılanma oranında ise azalma görülmektedir. 1990 yılında %47.7 olan enerji talebinin yerli üretimle karşılanma oranı 1998 yılında %38.9 olmuştur.

Tablo 1.8. Türkiye enerji tüketimi (1990-1998) [1].

Kaynaklar	1990	1995	1996	1997	1998
Taşkömürü (Bin Ton)	8191	8548	10892	12537	13146
Linyit (Bin Ton)	45891	52405	54961	59474	64504
Asfaltit (Bin Ton)	287	66	34	29	23
Petrol (Bin Ton)	22700	27918	29604	29176	29022
Doğalgaz (Milyon m ³)	3418	6937	8114	10072	10648
Hidrolik (GWh)	23148	35541	40475	39816	42229
Jeotermal (Elektrik) (GWh)	80	86	84	83	85
Jeotermal (Isı) (BTEP)	16	64	90	108	153
Güneş (BTEP)	21	52	80	80	100
Odun (Bin Ton)	17870	18374	18374	18374	18374
Hayvan Bitki Artıkları (Bin Ton)	8030	6765	6066	6575	6739
Net Elektrik Dışalımı (GWh)	-731	-696	-73	2221	3000
İkincil Kömür Dışalımı (Bin Ton)	453	1024	2281	2519	1833
Toplam (BTEP)	52632	63215	29402	73257	74249
Artış (%)	-	3.2	9.8	5.6	1.4
Kişi Başına Tüketim (kgpe)	938	104.3	1128	1172	1170

Tablo 1.9. Türkiye enerji talep-üretim-dışalım-dışsatım değerlerinin değişimi (BTEP) [1].

Değerler	1990	1995	1996	1997	1998
Talep	52632	63215	69402	73257	74249
Üretim	25123	26255	26926	27687	28864
Dışalım	30936	39779	44332	47519	48032
Dışsatım	2104	1947	1883	1630	2398
İhrakiye	355	464	455	620	627
Net Dışalım	28477	37368	41994	45269	45607
Artış (%)	-	5.6	12.4	7.8	0.7
Talebin Yerli Üretimle Karşılanma Oranı (%)	47.7	41.5	38.8	37.8	38.9

Buraya kadar sunulan veri ve sonuçlar değerlendirildiğinde; Türkiye için ulusal yenilenebilir kaynaklara dayalı yeni enerji teknolojilerinin önemi ortaya çıkmaktadır. Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli çeşitlilik göstermektedir. Tablo 1.10'da Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları üretim-tüketim değerleri ile üretim ve talep projeksiyonları verilmektedir. 1998 yılında yenilenebilir enerji kaynakları üretim ve tüketimi 11058 BTEP ve toplam birincil enerji kaynakları arzının %15'i olarak gerçekleşmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları üretimi toplam kömür üretiminden sonra ikinci en yüksek üretime sahip kaynaklardır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nca yapılan tahminlere göre, yenilenebilir enerji kaynakları üretimlerinin artması ancak toplam enerji arzındaki payının azalması beklenmektedir [1]

Hidrolik enerji 1998 yılında toplam elektrik enerjisi üretiminin %38'ini sağlamıştır. Önümüzdeki yıllarda hidrolik enerji üretim artışının süreceği ve 2020 yılında üretimin 8.4 MTEP değerine ulaşacağı tahmin edilmektedir. 1998 yılında jeotermal enerjinin toplam birincil enerji kaynakları arzına katkısı 226 BTEP olup, 2020 yılında ısınma amaçlı jeotermal enerji üretiminin 6.3 MTEP olacağı beklenmektedir. Jeotermal enerjinin ısı ve elektrik amaçlı kullanımının artacağı tahmin edilmekte ve Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nca taslak "Jeotermal Kanunu" hazırlanmaktadır. Güneş enerjisi yılda 2640 saat elde edilmektedir. 1998 yılında 100 BTEP olarak gerçekleşen güneş enerjisi üretiminin 2020 yılında 828 BTEP olması beklenmektedir. Rüzgar enerjisi kullanımına büyük önem verilmektedir. Bu enerjinin uygulaması için ticari girişimlerde 1999 yılında büyük bir artış olmuştur.

Yenilenebilir enerji kaynakları arzının yaklaşık üçte ikisini (7.1 MTEP) klasik biyokütle kaynakları (odun, bitkisel atıklar ve hayvansal atıklar) oluşturmaktadır [1]. Türkiye'de klasik biyokütleden sağlanan toplam enerji 350 PJ (Peta Joule) seviyesindedir. Ülkemizde yaygın olarak odun ve tezek ısınma ve ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. Ülke koşullarının uygun olması nedeni ile odun ve tezeğe bağlı klasik biyokütle kullanımı yerine başka biyokütle kaynaklarının kullanımına geçilmesi gereklidir. Enerji üretiminde enerji ormanlarına, enerji tarımı ürünlerine ve diğer tarımsal yan ürünlere dayalı modern biyokütle üretim tekniklerinden yararlanılmalıdır. VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı "Genel Enerji Özel İhtisas

Tablo 1.10. Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları üretim – tüketim değerleri ile üretim ve talep projeksiyonları [1].

Kaynaklar	Üretim – Tüketim Değerleri		Üretim ve Talep Projeksiyonları				
	1997	1998	2000	2005	2010	2015	2020
Üretim (BTEP)							
Hidrolik Enerji	3 424	3 632	2 630	4 162	5 623	7 190	8 381
Jeotermal + Güneş + Rüzgar Enerjisi	259	326	830	2 118	4 245	6 131	9 081
Biyokütle Enerjisi	7 024	7 062	6 457	5 325	4 417	4 001	3 925
Toplam	10 707	11 058	9 917	11 605	14 285	17 322	21 387
Yenilenebilir Enerji Üretimi / Toplam Enerji Üretimi (%)	39	38	34	34	30	31	30
Yenilenebilir Enerji Kaynakları / Toplam Birincil Enerji Arzu (%)	15	15	11	9	8	8	7
YENİLENEBİLİR ELEKTRİK ENERJİSİ ÜRETİMİ (GWh)							
Hidrolik Enerji	39 816	42 229	30 576	48 398	65 387	83 605	97 456
Jeotermal + Güneş + Rüzgar Enerjisi	83	91	113	113	113	113	113
Toplam	39 899	42 320	30 689	48 511	65 500	83 718	97 569
Yenilenebilir Elektrik Enerjisi Üretimi / Toplam Elektrik Enerjisi Üretimi (%)	39	38	25	25	22	21	18
YENİLENEBİLİR ENERJİ TÜKETİMİ (BTEP)							
Jeotermal + Güneş + Rüzgar Enerjisi	188	253	751	2 039	4 166	6 052	9 002
Biyokütle Enerjisi	7 024	6 983	6 457	5 325	4 417	4 001	3 925
Toplam	7 212	7 236	7 208	7 364	8 583	10 053	12 927
Yenilenebilir Enerji Tüketimi / Toplam Enerji Tüketimi (%)	13	13	10	8	7	6	6

Komisyonu Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Grubu” raporunda klasik biyokütle kullanımından başka 2010 yılında 30.6 TWh (Tera Watt Saat) modern biyokütle enerjisi üretiminin hedeflenmesine karşın, bu değerlendirme kalkınma planında yer almamıştır. Bu durum ülkemiz için olumlu olmamıştır. ABD’de 2860-5020 TWh, Japonya’da 109-207 TWh, Almanya’da 135-256 TWh, İngiltere’de 81-157 TWh, Avustralya’da 148-254 TWh ve İsveç’te 101-213 TWh 2010 yılı için hedeflenen biyokütle enerjisi minimum ve maksimum sınır değerleridir. Japonya ve İsveç’te en büyük payı orman ve ağaç endüstrisi atıkları alırken diğer ülkelerde en büyük pay enerji bitkilerine aittir. Diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de enerji ormancılığı ve enerji tarımına hızla geçilmesi gerekmektedir [3].

Biyokütle kaynakları enerji amaçlı doğrudan ve dönüşüm süreçleri ile değerlendirilmektedir. Biyokütle dönüşüm ısı süreçleri içinde piroliz önemli bir yere sahiptir. Biyokütle pirolizi ile mevcut yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlara ulaşılabilmektedir. Bitkisel artıkların piroliz ile değerlendirilmesi konusuna yeni enerji teknolojileri araştırma ve uygulamaları içinde önem verilmektedir. Bitkisel artıklar içinde yağlı tohum bitkilerinden elde edilen küspeler dikkate değer bir kaynak oluşturmaktadır. Dünya genelinde gerek yemeklik yağ üretimi gerek diğer endüstriyel kullanım alanları için çeşitli yağlı tohum bitkileri yetiştirilmekte ve yağ üretiminde küspe ele geçmektedir. Küspelerin bir bölümü hayvan yemi olarak kullanılmakta, bir bölümü de atıl olarak kalmaktadır. Bu çalışmada kolza küspesinden piroliz ile alternatif yakıt eldesi amaçlanarak sabit yatakta normal ortam ve azot gazı sürüklemeli gaz atmosferinde piroliz incelenmiş, piroliz sıvı ve katı ürünlerinin tanımlamaları yapılmıştır.

2. TEORİK ÇALIŞMA

Bu bölümde aşağıdaki başlıklar altında teorik çalışma sonuçları sunulmaktadır:

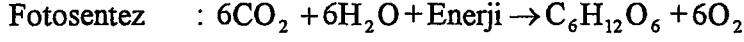
- Biyokütle enerjisi
- Biyokütle pirolizi
 - Piroliz teknolojisi
 - Pirolizi etkileyen değişkenler
 - Piroliz ürünleri
- Biyokütle pirolizine ilişkin örnek çalışmalar
- Kolza bitkisi

2.1 Biyokütle Enerjisi

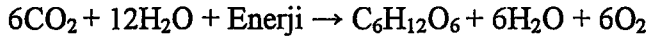
Ana bileşenleri karbo-hidrat bileşikleri olan yüzyıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler “biyokütle”, bu kaynaklardan üretilen enerji ise “biyokütle enerjisi” olarak adlandırılmaktadır. Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşur. Hayvansal biyokütle ise bitkisel biyokütleden türer. Bitkilerin canlı hücrelerini oluşturan yapraklar protein ve önemli bir miktarda su ile az miktarda selülozik hücre duvarını içerirler. Yeşil yapraklar güneş ışığı altında, karbondioksit ve su ile fotosentez sonucu aşağıdaki tepkimeye göre fotokimyasal ürünler verirler:



Fotosentez, su ve karbondioksitin bir miktar enerjinin kullanımıyla oksijene ve organik maddelere dönüştürüldüğü kimyasal tepkimeyi içeren doğal bir olaydır. Hücre solunumunun tam tersidir. Hücre solunumunda, glikoz ve oksijenin birleşmesi sonucu gerçekleşen tepkime sonucunda CO₂, H₂O ve bir miktar enerji açığa çıkmaktadır.



Bu tepkimelerde su hem reaktan hem üründür ve aşağıdaki tepkime fotosentez olayının gerçek tepkimesidir:



Fotosentez iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada güneş enerjisi kullanılır ve ışık tepkimeleri (light reactions) oluşur. Bu aşamada enerji taşıyıcısı ATP (Adenosine Triphosphate) ile hidrojen taşıyıcısı NADPH₂ (Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate-H₂) oluşur. İkinci aşamada ise güneş enerjisi gerekmediğinden karanlık tepkimeler (dark reactions) gerçekleşir ve bu aşamada karbo-hidratlar oluşur [4].

Bitkiler hemen hemen her türlü ortamda, özellikle bulunduğu ortamın iklim koşullarına ve toprağın özelliklerine göre bir yaşam tarzı oluşturarak gelişimlerini sağlarlar. Biyokütlenin büyük bir kısmını oluşturan bitkiler, bir tür otomatik enerji depolama üniteleri olup, güneş enerjisini bitkisel yapıya dönüştürürler. Örneğin deniz yosunları (alga) güneş enerjisinin %10'unu biyokütleyle çevirirken şeker kamışı için bu değer %2'dir. Tüm bitkiler, güneş enerjisini belli bir verimlilik ile biyokütleyle dönüştürürler. Bitkilerin kısa dönem (günlük) ve uzun dönem (yıllık) enerji verimlilik değerleri vardır [4].

Biyokütle enerji kaynakları çok çeşitlidir. Bu kaynakların en önemlileri şunlardır:

- Odun (ormanlar, ağaç artıkları)
- Bitkiler
 - Yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya v.b)
 - Karbo-hidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, v.b)
 - Elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus vb.)
- Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b)
- Hayvansal atıklar
- Şehirsel ve endüstriyel atıklar [5,6].

Çevreyi kirletmeyen yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı geniş enerji kaynaklarından biri olan biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır. Dünyada petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla, biyokütle, enerji probleminin çözümünde giderek önem kazanmaktadır. Ancak biyokütle enerji kaynakları, kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil kökenli enerji kaynaklarından farklı bazı özellikler taşımaktadır. Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısıl değerlidir; bu özellikler yakıt kalitesini olumsuz etkilemektedir. Fiziksel süreçler ve dönüşüm süreçleri ile biyokütlenin olumsuz özellikleri ortadan kaldırılabilir.

Fiziksel süreçler; boyut küçültme (kırama ve öğütme), kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve birikitleme şeklindedir. Fiziksel süreçler dönüşüm süreçleri için biyokütlenin işlenmesi amacı ile kullanılırsa “biyokütlenin ön hazırlık işlemleri” olarak tanımlanmaktadır. Biyokütlenin fiziksel süreçler sonrasında yakıt kalitesi artar ve doğrudan yakılarak kullanılabilir.

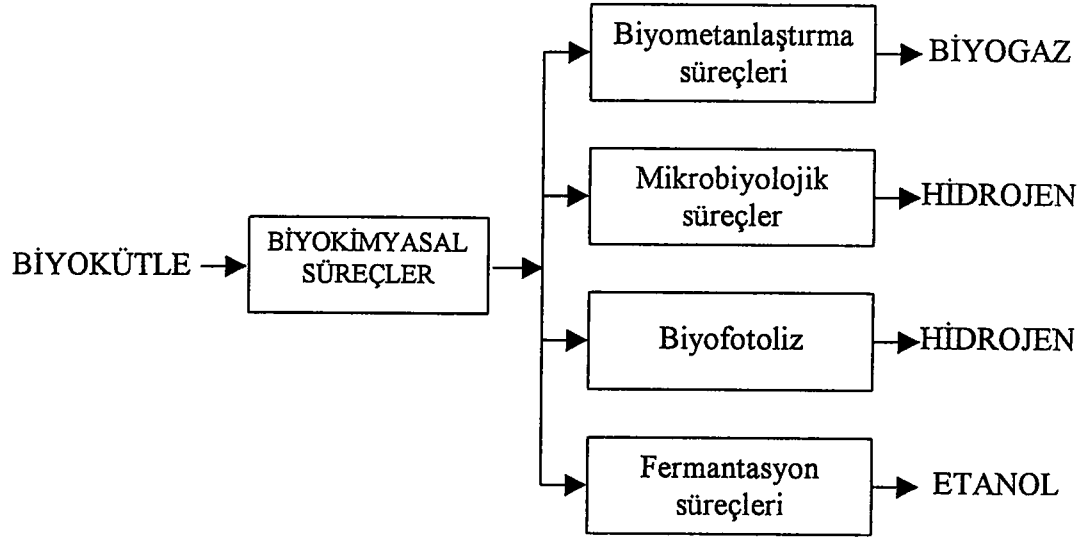
Biyokütleden, biyoyakıt üretiminde kullanılan dönüşüm süreçleri iki ana grupta toplanmaktadır.

- Biyokimyasal dönüşüm süreçleri
- Termokimyasal dönüşüm süreçleri

Dönüşüm süreçleri ile, karbon ve hidrojen zengin, yüksek ısıl değerli, mevcut yakıtlara alternatif özelliklerde pek çok biyoyakıt elde edilmektedir. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri ile elde edilebilecek en önemli biyoyakıtlar Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Bu yakıtlar arasında biyogaz ve etanol uygulaması en yaygın olanlardır.

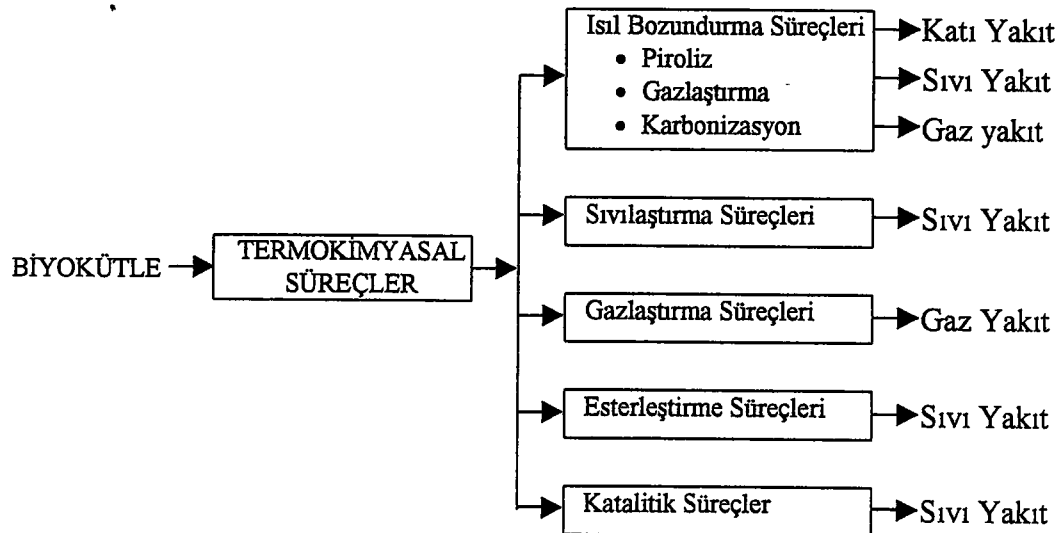
Biyokütleden termokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş Şekil 2.2’de görülmektedir. Termokimyasal dönüşüm süreçlerinin amacı, fosil yakıtlara alternatif, kararlı özelliklere sahip, kolay depolanabilir ve taşınabilir yakıtlara ulaşmaktır. Isıl işlem sonucunda karbon içeren biyokütle molekülü yükseltgenerek, katı, sıvı ve gaz

ürünler oluşur. Yükseltgenme tepkimesinde temel etkenler, sıcaklık, ısıtma hızı, biyokütle ile uygulanan sürecin tipi ve özellikleridir. Biyokütleden biyoyakıt eldesinde en çok ısıl bozundurma süreçleri kullanılmaktadır.

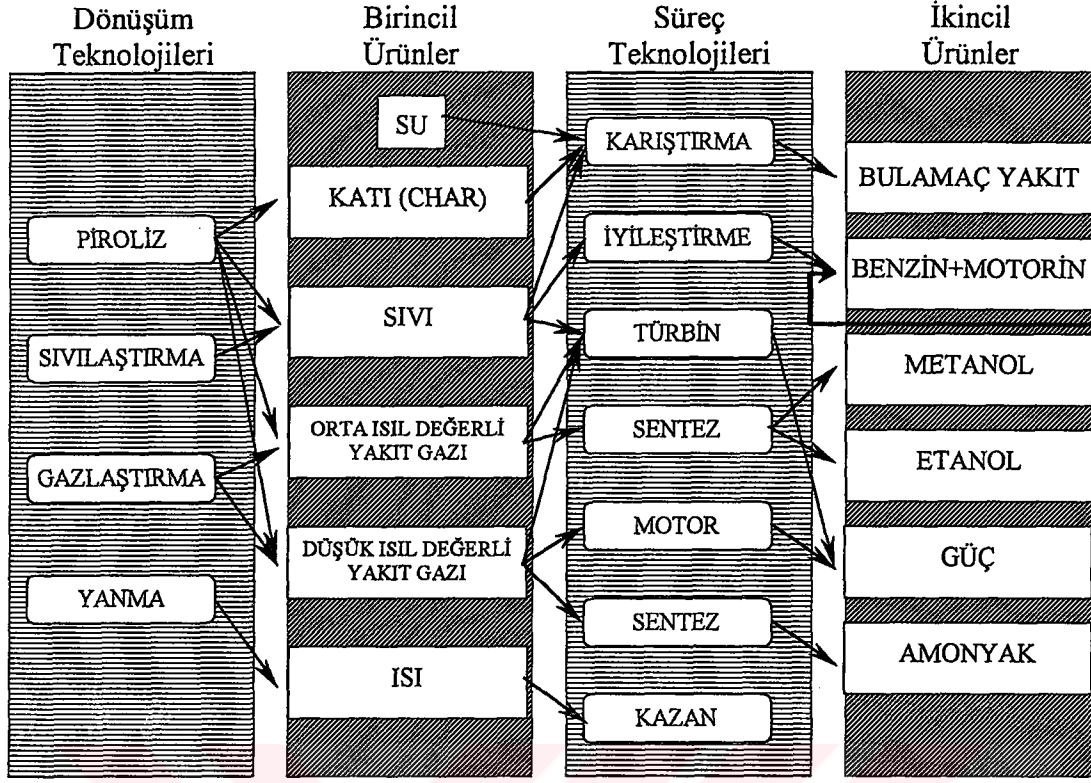


Şekil 2.1. Biyokütleden biyokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş [4].

Termokimyasal süreçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleden daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Birincil ürünler daha kullanışlı ve değerli ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir [4,7]. Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm teknolojileri elde edilen birincil ürünler ve ikincil ürünler Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Biyokütleden termokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş [4].

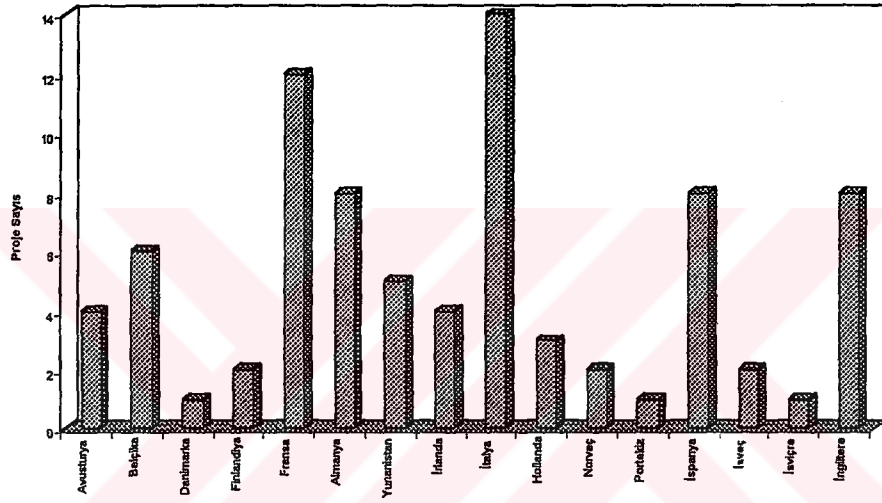


Şekil 2.3. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen birincil ve ikincil ürünler [8].

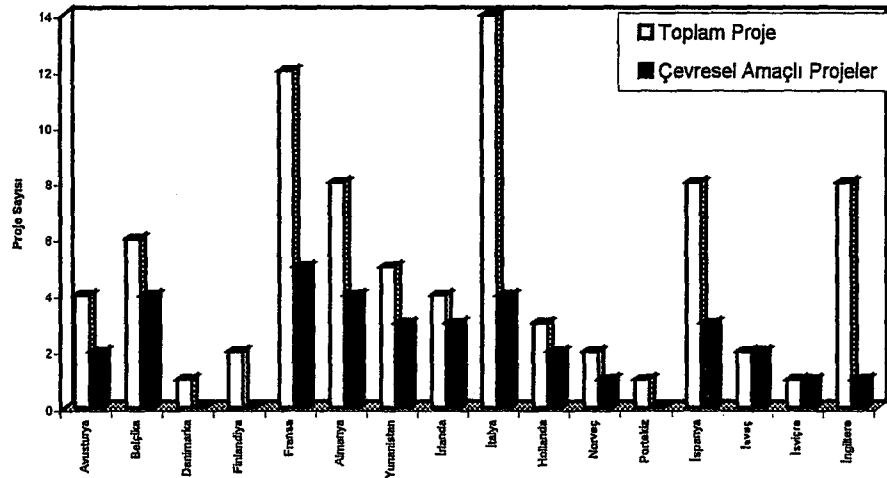
Termokimyasal dönüşüm süreçlerinden elde edilen birincil ürünler, uygulanan dönüşüm sürecine bağlı olarak katı, sıvı ve gaz olabilir. Bu ürünler doğrudan kullanılabileceği gibi daha yüksek kalitede yakıt ve kimyasal ürünler üretmek için kimyasal işlemlere tabi tutulabilirler. İkincil ürünlerin büyük miktarı birincil ürünlerden üretilebilir. İkincil ürünlerden motor yakıtları, oksijene motor yakıtları, hidrojen ve amonyak içeren kimyasallar ve kimyasal açıdan özel maddeler üretilebilir [8].

Görüldüğü gibi biyokütleden bütün bu dönüşüm süreçleri kullanılarak pekçok biyoyakıt elde edilebilmektedir. Kullanılacak dönüşüm süreçlerinin seçimi elde edilmek istenen yakıt türü, kullanılacak hammadde, yapılacak yatırım v.b şartlara bağlıdır. Günümüzde sıvı biyoyakıt üretimi yaygınlaşmıştır ve bu iş için güçlü yatırımlar yapılmaktadır. Yapılan bu yatırımlar ülkeden ülkeye farklılık gösterir, çünkü her ülkede izlenen politikalar, çeşitli koşullar farklılık göstermektedir. Avrupa Birliği'nin 1985-1996 yılları arasında sıvı biyoyakıt üretimi amaçlı pekçok projeye fon ayırmış ve desteklemiştir. Şekil 2.4'de Avrupa Birliği sıvı biyoyakıt üretim projelerinin ülkelere göre dağılımı verilmektedir. İtalya ve Fransa en çok proje

yürüten iki ülke konumundadır. Yürütülen projeler arasında çevresel amaçlarla yürütülen projeler de bulunmaktadır. Şekil 2.5’de proje toplamalarının ve çevresel projelerin ülkelere göre dağılımı gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi İsveç ve İsviçre yaptığı bütün projelerini çevresel amaçlı yürütmektedir. Şekil 2.6’da ise Avrupa Birliği’nin sıvı biyoyakıt teknolojileri için dönüşüm teknolojilerine göre ayırdığı fonun dağılımı verilmektedir. Şekil 2.6’dan görüldüğü gibi, biyokütleden biyoyakıt eldesi için kullanılan dönüşüm süreçleri arasında en çok fon ayrılan dönüşüm teknolojisi pirolizdir. Pirolizi takip eden süreç ise esterleştirmedir. Bu iki dönüşüm süreci Avrupa Birliği tarafından en fazla destek gören süreçlerdir.

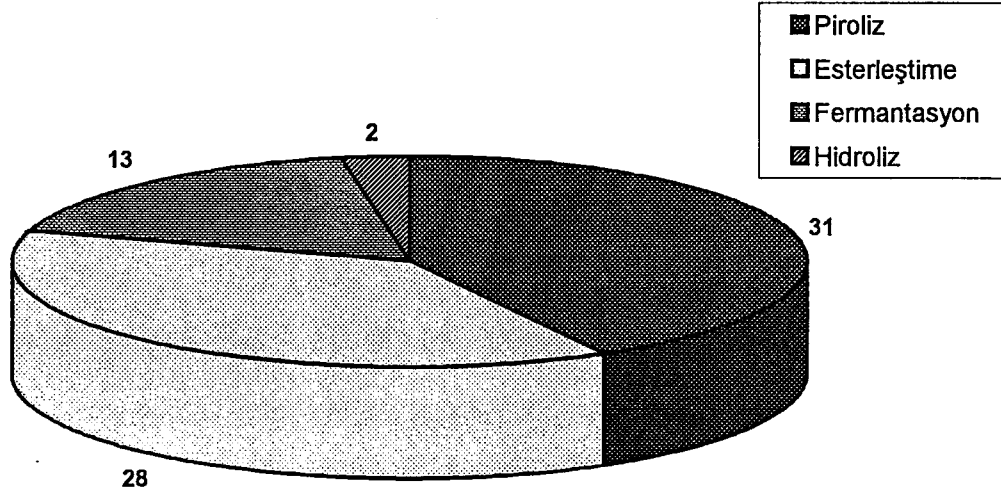


Şekil 2.4. Avrupa Birliği sıvı biyoyakıt üretim projelerinin ülkelere göre dağılımı [9].



Şekil 2.5. Avrupa Birliği sıvı biyoyakıt üretimi toplam projelerinin ve çevresel amaçlı projelerinin ülkelere göre dağılımı [9].

Tablo 2.1’de Avrupa Birliği ülkelerince yürütülen piroliz projelerin sayısı gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi İngiltere, İtalya, Yunanistan, Belçika, Almanya en çok piroliz projesi yürüten ülkelerdendir.

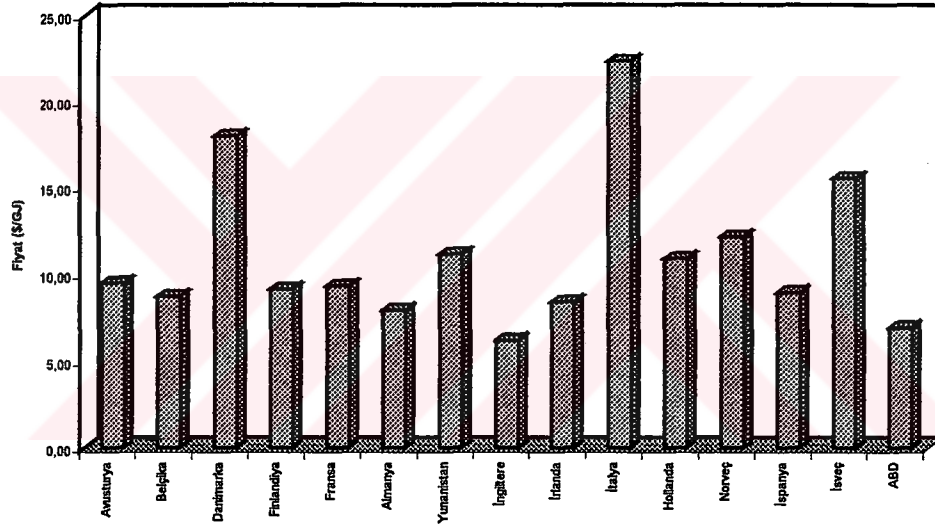


Şekil 2.6. Avrupa Birliği'nin sıvı biyoyakıt teknolojileri için ayırdığı fonun süreçlere göre dağılımı [9].

Tablo 2.1. Avrupa Birliği ülkelerince yürütülen piroliz projelerinin sayısı [9].

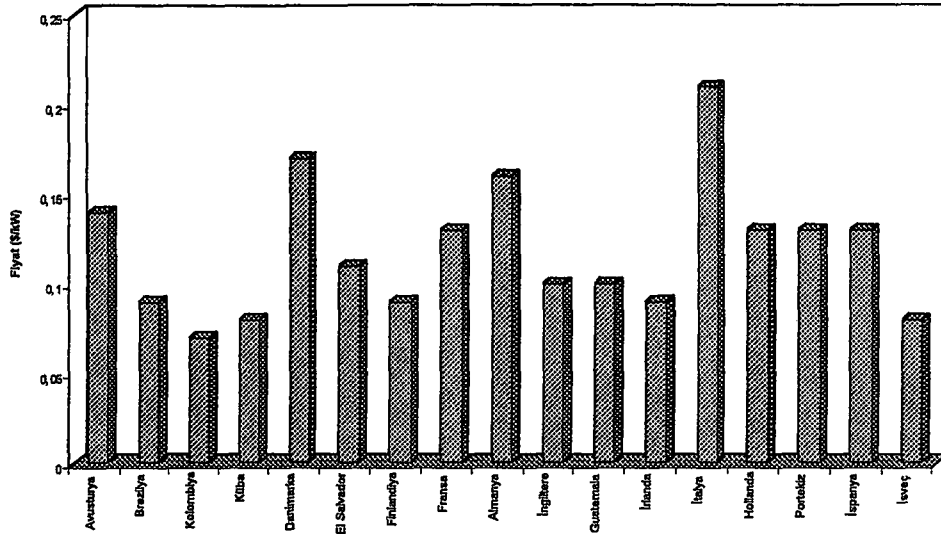
Ülkeler	Proje Sayısı
Avusturya	-
Belçika	10
Danimarka	2
Finlandiya	3
Fransa	5
Almanya	11
Yunanistan	10
İrlanda	-
İtalya	11
Hollanda	6
Norveç	1
Portekiz	2
İspanya	9
İsveç	1
İsviçre	1
İngiltere	14
Toplam	86

Biyoyakıtların maliyeti; kullanılan üretim teknolojisine, üretim süreci koşullarına, ilkel maddeye, elde edilmek istenen yakıtın özelliklerine ve ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir. Dyna Motive Technologies Corporation adlı Kanada firması piroliz ile sıvı biyoyakıt üretmektedir. Biyoyakıt Diesel motorları, buharlaştırıcılar ve gaz türbinleri için yakıt olarak önerilmektedir. Bu firma tarafından biyoyakıt fiyatı çeşitli ülkelerdeki hafif fuel oil fiyatları ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 2.7’de sunulmaktadır. Biyoyakıt için 5-10 \$/GJ fiyat aralığı alınmıştır. Şekilden görüldüğü gibi Danimarka, Yunanistan, İtalya, Hollanda, Norveç ve İsveç’te biyoyakıt fiyatı, hafif fuel oil fiyatından daha uygundur. Diğer ülkelerde ise biyoyakıt ve hafif fuel oil fiyatları arasında pek fark bulunmamaktadır.



Şekil 2.7. Çeşitli ülkeler için biyoyakıt-hafif fuel oil fiyat karşılaştırılması [10].

Şekil 2.8’de ise biyoyakıtın fiyatı, küçük ölçekteki fabrikalarda kullanılan elektrik fiyatı ile çeşitli ülkeler için karşılaştırılmıştır. Biyoyakıt için 0.05-0.10 \$/kW fiyat aralığı alınmıştır. Biyoyakıtın fiyatı Avusturya, Danimarka, El Salvador, Fransa, Almanya, İtalya, Hollanda, Portekiz ve İspanya’da elektrikten daha ucuzdur [10].



Şekil 2.8. Çeşitli ülkeler için biyoyakıt-elektrik fiyat karşılaştırılması [10].

2.2 Biyokütle Pirolizi

Isıl bozundurma (thermal degradation) biyokütlenin havasız veya sınırlı miktarda havanın bulunduğu ortamda ısıtılmasında gerçekleşir ve katı, sıvı, gaz ürünler ele geçer. Isıl bozundurma, katı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “karbonizasyon”, sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “piroliz”, gaz ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “gazlaştırma” olarak adlandırılır [4]. Isıl bozundurma süreçleri içinde biyokütleden alternatif yakıtlara geçişte en çok tercih edilen yöntem pirolizdir. Biyokütle pirolizi havasız ortamda ana ürün olarak sıvının yan ürün olarak katı ve gaz ürünlerin elde edildiği “tamamlanmamış ısıl parçalanma” olarak da tanımlanmaktadır [11].

2.2.1 Piroliz teknolojisi

Piroliz süreçleri günümüzde çok gelişmiştir. Önceleri iri biyokütle taneleri için sabit yataklı ve gaz geri dönüşümlü süreçler; pulvarize taneli biyokütle için akışkan yatak ve döner fırın gibi sistemler kullanılıyordu. Daha sonra gündeme gelen süreçlerde, kinetik kanunlar önemli rol oynamaya başlamış ve ısı iletimi teknolojileri geliştirilerek, piroliz ürünlerinde farklılıklar oluşturma hedeflenmiştir. Piroliz teknolojilerini iki bölümde inceleyebiliriz:

- Geleneksel piroliz teknolojileri
- İleri piroliz teknolojileri
 - Vakum pirolizi
 - Hidropiroliz
 - Hızlı ısıtma pirolizi
 - Hızlı piroliz
 - Flash piroliz
 - Ultra hızlı piroliz

Piroliz süreçlerini birbirinden ayıran en önemli noktalardan biri de reaktör tipidir. Reaktör tipinin değişmesi, çalışma koşulları, ilkel madde tane büyüklüğü gibi değişkenleri de etkiler ve farklı ürün bileşimlerine ulaşılır. Pirolizde sabit yataklı, hareketli yataklı, akışkan yataklı ve taşınımlı yataklı reaktörler kullanılabilir. En iyi sıvı ürün verimine, düşük sıcaklık, yüksek ısıtma oranı, kısa alıkonma süresi koşullarında, taşınımlı yataklı reaktörlerde erişildiği belirtilmektedir.

Pirolizde, reaktörde gerekli ısının iletimi de önemlidir. Isı pirolizde doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yolla aktarılabilir. Doğrudan ısıtmada, ilkel madde reaktör dışında ısıtılmış gaz ya da yüksek sıcaklıktaki yanma gazları ile temas ettirilerek ısıtılır. Dolaylı ısıtmada ise, ilkel maddeye katı yüzeyden kondüksiyon ile ısı aktarılır. Günümüzde ticari olarak kullanılan ve geliştirilme çalışmaları sürdürülen, reaktör tipleri ısıtma şekilleri ile birlikte aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Kısmi gazlaştırma ile doğrudan ısıtılan kesikli reaktörler,
2. Yanma gazları ile dolaylı ısıtılan siklonik reaktörler,
3. İnert gaz veya yanma ürünleri ile doğrudan ısıtılan taşınımlı yataklar,
4. İnert gazı, yanma ürünleri veya kısmi gazlaştırma ile doğrudan ısıtılan akışkan yatak reaktörleri,
5. Yanma ürünleri ile doğrudan ve dolaylı ısıtılan yatay hareketli yataklı reaktörler,
6. Yanma ürünleri ile doğrudan ısıtılan çoklu fırınlar,
7. Yanma ürünleri ile dolaylı ısıtılan döner fırınlar ve
8. Yanma ürünleri ile doğrudan veya dolaylı ısıtılan dikey retortlar [4,12,13].

Tablo 2.2’de piroliz teknolojileri özellikleri, Tablo 2.3’te ise günümüzde uygulamada olan piroliz teknolojilerine örnekler verilmektedir. Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvıdır. Süreç şartlarına bağlı olarak ürünler farklı miktarlarda elde edilirler. Gaz ürün için 650°C’nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir. Geleneksel piroliz süreçlerine örnek olarak Amerika Birleşik Devletleri’nde ticari olarak uygulanan ve hareketli tip reaktör kullanılan süreç (Georgia Tech Vertical Bed Pyrolysis Process) verilebilir [7-13]. Vakum pirolizinde biyokütle bir çoklu fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir. Fırından çıkan buharların yoğunlaştırılmasına ve birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin verilir. Vakumda pirolize örnek olarak Kanada’da geliştirilen bir süreç verilebilir. Bu süreçte çeşitli atıkların, 450°C’de vakumda, 25 kg ilkel madde/saat besleme hızı ile pirolizi yapılmaktadır. Pirolitik sıvı ısıtma amacı ile yakıt veya özel tip kimyasallar olarak değerlendirilmektedir. Süreçte çoklu fırınlı bir reaktör kullanılmaktadır. Sürecin ısı verimi %82, kuru ilkel madde temeline göre pirolitik yağ verimi %50, odun kömürü verimi ise %25’tir. Az uçucu bileşikler birinci soğutma ünitesinde, yüksek uçuculuğa sahip bileşikler ise, ikinci soğutma ünitesinde yoğunlaştırılmaktadır. Soğutma ünitelerinde su fazı ve yağ fazı ayrıştırılmaktadır. Sıvı ürünler gaz-sıvı kromatografisi ile tanımlanmaktadır [14].

Tablo 2.2. Piroliz teknolojileri özellikleri [7].

Teknolojiler	Alınma Süresi	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ana ürün
Geleneksel	5-30 dakika	Düşük	600	Sıvı, Katı, Gaz Yakıt
Hızlı	0.5-5 saniye	Yüksek	650	Sıvı Yakıt
Flash				
Sıvı	<1 saniye	Yüksek	<650	Sıvı Yakıt
Gaz	+1 saniye	Yüksek	+650	Kimyasallar ve Gaz Yakıt
Ultra	<0.5 saniye	Çok yüksek	1000	Kimyasallar ve Gaz Yakıt
Vakum	2-30 saniye	Orta	400	Sıvı Yakıt
Hidropiroliz	+10 saniye	Yüksek	+500	Sıvı Yakıt ve Kimyasallar

Tablo 2.3. Piroliz teknolojilerine örnekler [7].

Piroliz Teknolojisi ve Ana Ürünler	Reaktör Tipi	Kurum- Ülke
Sıvılar		
Sıvılar için geleneksel	Karıştırmalı yatak	Alten (KT+Italenergie)-İtalya
Sıvılar ve gazlar için siklonik	Siklonik	Ensyn Engineering-Kanada
Sıvılar için hızlı sürüklemeli akış	Sürüklemeli yukarı akış	Georgia Inst.Tech.-ABD
Sıvı yakıt ve kimyasallar için vakum	Çok ocaklı	Laval University-Kanada
Sıvılar-aktif karbon için düşük sıcaklık	Auger	Tübingen Univ.-Batı Almanya
Sıvılar için hızlı akışkan yatak	Akışkan yatak	Waterloo Univ.-Kanada
Katılar		
Aktif karbon-sıvılar için geleneksel	Downdraft	Bio-Alternative SA-İsviçre
Gazlar		
Erimiş tuz	Kesikli	Aston Univ.-İngiltere
Gazlar-kimyasallar için metanopiroliz	Sürüklemeli akış	Brookhaven National Lab.-ABD
Gazlar-hidrokarbonlar için hidropiroliz	Otoklav	Toronto Univ.-Kanada
Çift akışkan yataklı hızlı piroliz	Çift akışkan yatak	TNEE-Fransa
Akışkan yatak	Akışkan yatak	Univ. of Zaragoza-İspanya
Kimyasallar		
Sıvı yakıtlar-kimyasallar için vakum	Çok ocaklı	Laval Univ.-Kanada
Gazlar-kimyasallar için erimiş tuz	Kesikli	Aston Univ.-İngiltere
Gazlar-kimyasallar için metanopiroliz	Sürüklemeli akış	Brookhaven National Lab.-ABD
Gazlar-hidrokarbonlar için hidropiroliz	Otoklav	Toronto Univ.-Kanada

Hidropiroliz teknolojisi henüz endüstriyel aşamada değildir; konuya ilişkin laboratuvar ölçeğindeki çalışmalar sürdürülmektedir.

Hızlı piroliz çeşitli ısıtma oranlarında uygulanmakta ve değişik adlarla (fast pyrolysis, rapid pyrolysis, ultra pyrolysis, flash pyrolysis) anılmaktadır. Ancak ısıtma hızı değerleri için kesin bir sınıflama bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada yüksek ısıtma hızlı piroliz ve flash piroliz sınıflaması yapılarak örnekleri verilmektedir. Örnek olarak, Kanada ENSYM Technologies Inc. firması tarafından geliştirilen ve ticari uygulamadaki başarısını kanıtlamış süreç “Hızlı Isıl Süreç (HIS)” verilebilir. HIS 30 milisaniye ile 1.5 saniye sürede, 400-950°C sıcaklık aralığında, ortam basıncında, oksijensiz ortamdaki reaktörde katalitik olarak veya katalizörsüz uygulanmakta; hızla ve ani olarak ürüne soğutma yapılmaktadır. Süreçte en önemli nokta, sürenin doğru bir şekilde kontrol edilerek, ısının hızlı iletiminin sağlanabilmesidir. HIS sıvı ürünü (biyoyakıt) alışılagelmiş piroliz süreçleri ile elde edilen katran ile kesinlikle karıştırılmamalıdır. Bu ürünün gerek görünüşü gerek kimyasal davranımı çok farklıdır (Bkz. Bölüm 2.2.3) [15].

Biyokütlenin alternatif değerlendirme yöntemlerinden biri olan flash piroliz, biyokütleden hidrokarbonların eldesi açısından etkin bir yöntemdir. Flash pirolizin en belirgin ve yavaş pirolizden ayıran özelliği ısıtma hızı ve biyokütlenin piroliz ortamında kalma süresidir. Flash pirolizde ısıtma hızı 10^2 °C/saniye'nin üzerinde ve kalma süresi milisaniye-saniye mertebesinde. Böylece yoğun ısıtma sağlamak mümkündür. Flash pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi de, elde edilen uçucu ürün veriminin daha yüksek olmasıdır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan uçucu ürün verimini azaltan bir faktördür. Flash pirolizin bir diğer avantajı ise, bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolünün sağlanabilmesidir. Yavaş ısıtma koşullarında bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü güç olup ikincil reaksiyon ürünleri oluşmaktadır. Biyokütlenin flash pirolizi

Tablo 2.4. Hızlı, flash ve vakumda piroliz için veriler [13].

Özellikleri	Hızlı piroliz		Flash piroliz	Vakumda piroliz
	I	II		
Sıcaklık, °C	480	625	510	450
Basınç, bar	1	1	1	0.04
Ürün verimi, %				
Gaz	-	10	10	10
Sıvı	51	65	66	47
Su	29	15	10	17
Odun kömürü	30	10	14	26
Sıvı özellikleri				
Ham sıvı oksijen içeriği, ağır.%'si	53	—	—	24
Kuru sıvı oksijen içeriği, ağır.%'si	42	40	39	—
Su, ağır.%'si	17	16	18	38
Viskozite, 40°C, cP	220	1300	40	5
Akma noktası, °C	-23	-12	—	-12
Yoğunluk, kg/m ³	1260	1240	1190	—
pH	—	—	2.4	—
Ham sıvı ürün ısı değeri, MJ/kg	18.3	18.8	16.3	—
Kuru sıvı ürün ısı değeri, MJ/kg	22.1	22.3	11	—
Kuru sıvı elemental analizi, ağır.%'si				
Karbon	52.2	53.6	54.7	—
Hidrojen	6.3	6.5	6.4	—
Oksijen	41.5	39.9	38.9	—
H/C mol oranı	1.45	1.46	1.40	—
O/C mol oranı	0.60	0.56	0.53	—

ile laboratuvar ölçekli proseslerde %70'e kadar varan çok yüksek verimlerde sıvı yakıt elde edilmektedir. Flash piroliz ile sıvı üretimi yüksek ısıtma hızlarında elde edilir. Flash piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün iyileştirme işlemleri sonucunda benzin ve motorin gibi ürünlere dönüştürülmektedir. Ayrıca char-su ve char-oil bulamaçları oluşabilmektedir. Pirolitik reaksiyonlar çok kompleks, hem paralel hem de birbirini takip eden reaksiyonlar şeklinde gerçekleşmekte, bunun sonucunda da çeşitli ürünler oluşmaktadır. Flash pirolizde oluşan tüm mekanizmalarda dehidratasyon (suyun ayrılması), erime ve buharlaşmayla devam eden depolimerizasyon sonucunda buhar ve gaz ürünler oluşurken, minimum katı ürün oluşumu gerçekleşmektedir [7]. Tablo 2.4'te hızlı, flash ve vakumda piroliz teknolojilerine ve süreç ürünleri özelliklerine ilişkin bilgiler verilmektedir.

2.2.2 Pirolizi etkileyen değişkenler

Biyokütle pirolizinde temel etkenler; biyokütle özellikleri ve süreç değişkenleridir. Biyokütlenin sahip olduğu:

- Organik yapı
- İnorganik yapı
- Su içeriği
- Tanecik boyutu
- Gözeneklilik gibi özellikleri pirolizi doğrudan etkiler [16].

Selülozik biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana organik bileşeni içerir. Ayrıca yapıda ekstraktif maddeler (fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterler, v.b), su ve külü oluşturan inorganik bileşikler bulunur. Bileşenlerin ısıl bozunum davranımları birbirinden oldukça farklı olup, bileşenler birbirlerine bozunumda etki ederler Bugüne değin biyokütle pirolizi üzerine pek çok çalışma yapılmasına karşın, piroliz bütünüyle anlaşılamamıştır. Biyokütle pirolizi sonucu ele geçen ürünler biyokütleyi oluşturan üç temel bileşenin tek tek pirolizi ile oluşan ürünlerin lineer kombinasyonu olarak düşünülebilir [16].

Doğada en çok rastlanan ve odunun ana organik bileşiklerinden biri olan selüloz, β -1, 4-D glukopiranoz düz zincirlerini içeren, ortalama molekül ağırlığı 100 000 olan bir polimerdir. Büyük bitki dokularının önemli bölümü selülozdur. Saf selülozun

kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup, formülde “n” polimerizasyon derecesini belirtmektedir. Selüloz, lineer bir yapıda, anhidrit glukozlardan meydana gelmiş olup, bir anhidrit glukoz 180° dönmüş ve diğer bir anhidrit glukoz ile bağlanarak, selüloz zincirini oluşturmuştur. Zincirlerin hepsinde birincil ve ikincil hidroksil grupları vardır. Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile, diğer selüloz zincirlerine bağlanır ve sıkı bir kristal yapı oluşur. Selüloz daha çok kristal yapıdadır, ayrıca amorf bölgeler de içermektedir. Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için, yapıya su girememektedir [16].

Odun hücre çeperindeki polisakkaritlerin %35-50’si hemiselülozdur. Hemiselüloz, ksilonlar ve galaktoglukomannanlardan oluşmuş, iki değişik yapıda olup; galakturonik asit kalıntısı, glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabiroz, 4-0-metil glukoronik asitten oluşan polisakkarit karışımıdır. Hemiselüloz genellikle selülozdan daha az molekül ağırlığına (<30 000) sahip, selülozun aksine amorf yapıda ve seyreltik asit ve alkalide çözünebilen higroskopik bir polisakkarittir [16].

Lignin karmaşık bağlı, amorf, yüksek molekül ağırlığına sahip bir bileşik olup, deneysel olarak $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9-1.7}$ kapalı formülüyle ifade edilir. Lignin sert odunlara nazaran yumuşak odunlarda daha az bulunur ve daha yüksek polimerleşme derecesine sahiptir; molekül ağırlığı 900-10 000 arasında değişen, amorf yapıda, metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içeren, üç boyutlu fenil propan ünitelerinden oluşmuş bir polimerdir. Yapısındaki %6-24 oranında bulunan metoksil (OCH_3) grubu ile karakterize edilir [16].

Biyokütle pirolizinde ilk önce $200-260^\circ C$ aralığında hemiselüloz, ardından $240-350^\circ C$ aralığında selüloz ve son olarak $248-500^\circ C$ aralığında ise lignin bozunur [16].

T. Milne hemiselülozun selülozdan daha düşük katran verimi ile bozunduğunu, lignin ısıl bozunum ürünlerini, selüloz ve hemiselüloz ürünlerine göre aromatiklerce daha zengin olduğunu, hemiselüloz bozunum ürünlerinden formik ve asetik asitlerin lignin ve selüloz pirolizini etkilediğini belirtmektedir [17].

Biyokütlenin düşük ısıtma hızında pirolizde aşağıdaki olayların gerçekleştiği konusunda fikir birliğine varılmıştır:

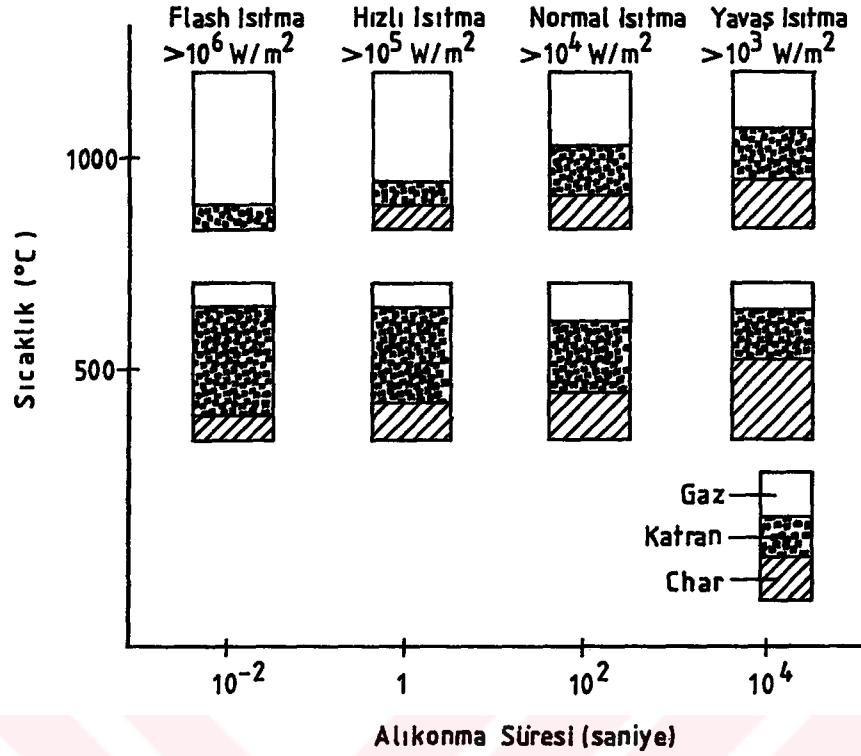
- 160°C civarında biyokütlenin nemi giderilmiş olur.
- 200-280°C aralığında, hemiselülozun tümü bozunarak uçucu ürün (CO, CO₂ ve yoğunlaşabilir gazlar) veriminde belirgin bir artış gözlenir.
- 280-500°C aralığında, ligninin önce sadece fonksiyonel gruplarında bazı değişiklikler gerçekleşir ve 320°C üstündeki sıcaklıklarda bozunum ürünleri oluşur.

Yukarıda belirtilen ilk iki adımda endotermik reaksiyonlar, üçüncü adımda ise, ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşir. Piroliz süreci, ekzotermik faza ulaştığında artık dışarıdan ısıtma yapmak gerekmemektedir. Sıcaklık, 400-450°C aralığına kadar yavaşça yükselir. Daha yüksek bir sıcaklık elde etmek için, sürece dışarıdan fazlaca ısı verilmelidir.

Piroliz bir dizi karmaşık ve aynı anda gerçekleşen pekçok olayı kapsar; süreç değişkenleri ürün verim ve bileşimlerini etkiler. Pirolizde etkili süreç değişkenleri:

- Reaktör özellikleri
 - Tip
 - Geometri
- Isıtma hızı (ısı akı)
- Sıcaklık
- Gaz ortam özellikleri
 - Sürükleyici gaz kullanımı
 - Basınç
- Ürünlerin reaksiyon koşullarında alıkonma süresi (reaksiyonda kalma zamanı) ve
- Katalizör kullanımı şeklinde sıralanabilir.

Pirolizde sıcaklık, ısıtma hızı ve alıkonma süresi değişimine bağlı olarak katı, sıvı ve gaz ürünlerin dağılımı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Isıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda katran bozunarak gaz ürün miktarını da artırır. Artan basınçla uçucu maddelerin tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile katran miktarı artmaktadır. Düşük ısıtma hızında, düşük sıcaklıkta ve uzun alıkonma süresi koşullarında char verimi maksimum olmaktadır. Katran verimi ise yüksek ısıtma hızı ve orta piroliz sıcaklıklarında yüksek değere ulaşmaktadır.



Şekil 2.9. Pirolizde sıcaklık, alıkonma süresi ısıtma hızına bağlı olarak ürünlerin değişimi [12].

Pratikte yüksek sıcaklığı, basıncı, reaksiyon koşullarında alıkonma süresini izlemek kolaydır; ancak ısıtma hızını kontrol etmek oldukça zordur. Isıtma hızı, reaktör tipi ve biyokütle tanecik boyutundan etkilenir. Parçacık boyutunun artışıyla birlikte, biyokütlenin ısı iletkenliği düşer, parçacık içindeki ısıtma hızı azalır ve üç ana ürün verimi değişir. Belli bir parçacık büyüklüğü, reaktör tipi ısı taşınım davranımını belirler.

Piroliz işleminde, parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Uçucular yüzeyde daha uzun süre etkileşmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir. Polimerleşme tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp, gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir [18].

Isıl bozunmada asidik ve bazik katalizörler kullanımı da süreci etkiler. Az miktarda asidik katalizör kullanımında selülozun levoglukozona dönüştüğü transglükosilasyon tepkimesi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bozunma sıcaklığı düştüğü için, char

verimide artar. Daha fazla asit katalizör kullanımında ise dehidratasyon tepkimeleri oluşur ve levoglukozenon, 5-hidroksimetil 2-furaldehit, levulinik asit gibi ürünler oluşur. Alkali katalizörler de hidroliz, dealkolizasyon, sakarinik asit oluşumu tepkimeleri ile char miktarını etkiler. İnorganik maddeler katkı maddesi olarak veya doğal kül olarak ısı bozunumu etkiler. Bu inorganik maddeler katalizörle birlikte kullanılmaktadır. Genel olarak ısı bozunumunda, biyokütlede bulunan inorganik maddeler karbonlaşma tepkimeleri ve dehidratasyonu hızlandırır. Sonuçta char miktarının artışı ile daha düşük miktarda katran ele geçmektedir [16].

J.Villermoux süreç değişkenlerini dikkate alarak, ısı bozunum süreçleri için uygun reaktör tiplerini ve ana ürün verimlerini aşağıdaki gibi belirtmektedir:

- Düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa kalma zamanında, taşınımı yataklı reaktör kullanılarak yüksek verimle sıvı ürün elde edilebilir.
- Char, düşük sıcaklık ve ısıtma hızında uzun kalma zamanında istiflemeli fırın çoklu beslemeli fırın ve döner fırınlarda üretilebilir.
- Yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızında akışkan yatak, sirküle yatak ve siklon reaktörlerde yüksek verimle gaz ürün elde edilebilir [19].

2.2.3 Piroliz ürünleri

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinde elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabileceği gibi kimyasal işlemler uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir [19]. Şekil 2.10'da piroliz birincil ve ikincil ürünleri şematik olarak gösterilmiştir.

Piroliz katı ürünü char yakıt olarak kullanıldığı gibi metalurjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde kullanılabilir. Katı ürün aktive edilerek “aktif kömür” olarak da değerlendirilebilir. İstim veya çeşitli kimyasallar ile charın oksidasyonu sonucu char yüzey alanı yükseltilebilmektedir. Piroliz gazı orta ısı değerli bir gaz olup CO, CO₂,

H₂, CH₄ ve çeşitli hidrokarbonların buharlarını içerir; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve sentezler için ilkel madde olarak kullanılabilir.

Biyokütle yavaş ve hızlı pirolizinin sıvı ürünleri birbirlerinden farklı karakterdedir. Bölüm 2.2.1’de daha öncede belirtildiği gibi geleneksel ve ileri piroliz teknolojileri ile iki ayrı tipte sıvı ürüne ulaşılabilir.

Lignoselülozik yapıların geleneksel pirolizi sonucunda ele geçen en önemli ürün katrandır; katran yakıt olarak veya endüstriyel ilkel madde olarak değerlendirilebilir. Katran çok karmaşık bir yapıya sahiptir; yapıda çok sayıda bileşik az oranlarda bulunmaktadır. Katran bileşiminde; pirolitik lignin (fenolik bileşikler), karboksilli asitler, aldehitler, karbonhidratlar, ketonlar ve alkoller bulunur. Katranın tanımlanmasına ilişkin çalışmalardan çıkan genel sonuç şu şekildedir: Katranın yaklaşık %13’ü çözücü ile ekstrakte edilebilir fenolik bileşiklerden(kresol, quairol, dimetil fenoller, alkali qualikoller ve eugenoller) oluşturmaktadır. Fenolik bileşikler reçine üretimi için ilkel madde ve benzinin oktan sayısını yükseltici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ekstrakte edilemeyen katran fraksiyonu ise katranın yaklaşık %20’si kadar yüksek molekül ağırlıklı fenoller içermektedir. Katran yüksek oksijen içerikle (ortalama %30) viskoz yapıda ve petrol ürünleri ile kolay karışamayan bir yapıya sahiptir. Ayrıca yapıdaki katran asitleri (formik asit, asetik asit, propiyonik asit, butirik asit ve diğerleri) nedeni ile korozyiftir. Katran benzin ve motorine alternatif özelliklerde değildir. Ancak dönüşüm süreçleri (kraking, hidrojenasyon vb.) ile, benzin ve motorin hidrokarbonları bileşimlerine ulaşılabilir. Dönüşüm ürünleri doğrudan veya benzin ya da motorine katılarak kullanılabilir [4].

Tablo 2.5 ve 2.6’da kolza sap-samanı sabit yatak düşük hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı (katran) ve katı ürünün (char) özellikleri verilmektedir.

Lignoselülozik yapılardan hızlı piroliz teknolojileri ile sıvı biyoyakıtı ulaşılabilir. Biyoyakıt oda sıcaklığında pompalanabilir ve püskürtülebilir (-30°C’a kadar) özellikte ve katranda daha düşük viskozitelidir; görünüş ve viskozitesi otomotiv motor yağlama yağına benzemektedir. Biyoyakıtın içindeki su (~%20) yakıt ile karışır, yakıt sürekli tek faz halindedir. Faz ayırımı ancak %50-60 su miktarından sonra oluşur. Polar yapıda olan biyoyakıt, alkol, aseton, keton gibi polar çözücülerde çözünür. %23-26 arasında olan pirolitik lignin biyoyakıtın ana

Tablo 2.5. Katranın özellikleri [22].

Özellikler	Katran
Yoğunluk, 30°C, kg/m ³	909
Su İçeriği, ağır.%'si	Eser
Isıl Değer, MJ/kg	27.15
Bileşim, ağır.%'si	
Karbon	57.29
Hidrojen	6.63
Oksijen	34.84
Kükürt	0.20
Azot	1.03
Kül	0.01
H/C Mol Oranı	1.39
O/C Mol Oranı	0.46
Ampirik Formül	CH _{1.39} O _{0.46} N _{0.02}

Tablo 2.6. Char özellikleri [23].

Özellikler	Char
Sabit Karbon İçeriği, ağır.%'si	67.41
Uçucu Madde İçeriği, ağır.%'si	24.46
Isıl Değer, MJ/kg	31.77
Bileşim, ağır.%'si	
Karbon	80.95
Hidrojen	1.50
Oksijen	8.22
Kükürt	0.12
Azot	1.08
Kül	8.13
H/C Mol Oranı	0.22
O/C Mol Oranı	0.08
Ampirik Formül	CH _{0.22} O _{0.08} N _{0.01}

bileşenidir. Yakıt içinde 40'a yakın ana bileşik tipi, 200'e yakın ise, eser bileşik tipi saptanmıştır. Ana bileşik tiplerine; su, depolimerize lignin, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, karbonhidratlar, alkoller verilebilir. Biyokütle yapısındaki selülozik ve hemiselülozik yapılar ısı ile daha küçük parçalara ayrılırlar, bunlara depolimerize lignin denilmektedir. Tablo 2.7'de ENSYN Firması-Kanada laboratuvarında saptanan biyoyakıt özellikleri görülmektedir. Bir oksiyakıt olan biyoyakıtın ısı değeri hafif fuel oil ile etanol arasındadır. Yakıtın yüksek alevlenme noktası depolama ve taşınım da kontrol kolaylığı sağlamaktadır. Hafif fuel oil ile yakın alevlenme noktasına sahip biyoyakıt kolay alev almamaktadır. Ancak yanmayı sürdürmede sorun yoktur. Bazı yakma sistemlerinde yanmayı sürdürmek için gerekli ısıyı sağlama amacı ile yakıcı çevresinde refrakter malzeme kullanılmaktadır. Biyoyakıt 1989'dan beri ticari yakma sistemlerinde kullanılmaktadır; örneğin boyler (60 BG), yanma odası (2.6 GJ/h) ve ev tipi sobalarda başarılı olmuştur [4].

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ve ikincil ürünler arasında belirgin bazı farklılıklar vardır. Faz ayrımı birincil piroliz ürünleri ile ikincil piroliz ürünleri arasında en önemli farklardan birisidir. Birincil sıvı ürünler faz ayrımı oluşmadan önce, ağırlıkça %50 veya daha fazla su absorplayabilmektedirler. İkincil sıvı ürünler ise kullanılan yöntemle bağlı olarak ağırlıkça yaklaşık olarak %20 su absorplayabilirler. Geleneksel pirolizde suyun ayrılması mümkün iken hızlı pirolizde suyun ayrılması çok zor olmaktadır. Bir diğer fark ise birincil sıvı ürünlerin viskozitesinin ikincil ürünlerinkinden daha fazla olmasıdır [7].

Tablo 2.7. Biyoyakıt özellikleri [4].

Özellikler	Değişim Aralığı	Tipik Değerler
Spesifik Gravite	1.15-1.25	1.20
Elementel Analiz, ağır.%'si		
Karbon	55.3-63.5	54.5
Hidrojen	5.2-7.0	6.4
Azot	0.07-0.39	0.2
Kükürt	0.00-0.05	0.0005
Oksijen	29-40	34.5
Su İçeriği, ağır.%'si	15-31	22-24
Kül, ağır.%'si		
Araştırma Aşaması	0.00-0.08	0.03
Uygulama	0.03-0.30	0.15
Asitlik, pH	2.8-3.8	3.2
Kinematik Viskozite, 40°C, cSt	35-53	40
Üst Isıl Değer, Kuru Temel, MJ/kg	22.1-24.3	23.0

2.3 Biyokütle Pirolizine İlişkin Örnek Çalışmalar

Biyokütle pirolizine ilişkin literatürde pekçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan kaynak tarama çalışması sonunda derlenen bilgilerden seçilen araştırma sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

1986 yılında C.V. Calahorro ve arkadaşları, meşe ağacı talaşlarını, küp (20x20x20 mm) ve sekizgen prizma (20x20x80 mm) halinde hazırlanmış örnekleri azot ortamında, dinamik ve izotermal şartlar altında, farklı son sıcaklıklarda pirolizlerini yaparak, tanecik boyutunun, ısıtma hızının, piroliz sıcaklığının oluşan char miktarına, bileşimine, yoğunluğuna, yüzey alanına ve gözenekliliğine etkisini incelemişlerdir. Piroliz sonucu ele geçen farklı sıcaklık charlarının, karbon, hidrojen, kül, sabit karbon, uçucuları miktarları bulunarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Gravimetrik adsorbsiyon cihazı yardımıyla charların azot adsorpsiyon izotermi ve Quantachrome Stereopcnometer cihazı ile helyum yoğunlukları bulunmuştur. Ayrıca charların spesifik yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri hesaplanmıştır [24].

T.L. Lowary ve G.N. Richard, Amerika Birleşik Devletleri Montona Üniversitesi "Lubrecht Deneysel Çalışma Ormanı'nda" yetiştirilen çam ağacının (Pondepasa Pine, 49 yaşında yaşlı ağaç) iç ve dış kabuklarının pirolizini incelemişlerdir. Kabuklar 1 mm'den daha küçük tane boyutu olacak şekilde öğütülmüş ve çalışmada doğrudan ve kimyasal ön işlem görerek (kuvvetli asit ile yıkama, orta derişimdeki asit ile yıkama, EDTA ile yıkama ve su ile yıkama) vakumda piroliz (azot atmosferinde 1.5 mmHg basıncında, 350°C'de) yapılmıştır. Çalışmada ayrıntılı olarak kromotografik analizlerle belirtilen sıvı ürün bileşimleri verilerek, gördükleri kimyasal ön işlemlere göre karşılaştırılmaları yapılmaktadır [25]. Amerika Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nda (NREL) yapılan bir çalışmada Herbaceous bitkisinin depolamadaki ve pirolizdeki davranışı incelenmiştir. Açıkta 6-9 ay bekletilen bitkinin karbohidrat içeriğinin taze biyokütleyle göre ağırlıkça %30 oranında azaldığı saptanmıştır. Bu kütle kaybının yapıdaki şekerden ve ekstraktiflerden olduğu, sebebi ise mikrobial yapıların, polisakkaritleri bozundurması olarak belirtilmiştir. Bu saptama, çok hızlı bir analiz tekniği uygulanabilen, MBMS (Molecular-Beam Mass Spectrometer) cihazında yapılmıştır. Bu analiz ayrıca piroliz uçucu ürünlerinin tanımlanmasında da kullanılmıştır. Piroliz 600°C'de 15 ml/dakika helyum akış debili bir ortamda 90 saniye sürede hızlı piroliz şeklinde uygulanmıştır.

Kullanılan MBMS cihazıyla iyi bir verim alınmış ve Klason yöntemiyle protein yapıdan ayrılamayan lignin MBMS yöntemiyle ayrılabilmiştir [26].

R. Bilbao ve çalışma arkadaşları toz selüloz ve çam ağacı talaşının pirolizini değişen ısıtma hızlarında (2-125°C/dakika) yaparak, piroliz sırasında reaktör içindeki biyokütle için sıcaklık profillerini çıkarmışlar ve katı dönüşüm yüzdeleri bulmuşlardır. Sıcaklık profillerine ve katı dönüşüm yüzdelere, ısıtma hızının etkisi incelenmiş ve elde edilen deneysel sonuçların hazırlanan bir matematiksel model yardımıyla hesaplanan (teorik) sıcaklık profilleriyle dönüşüm yüzdelere uyumluluğu karşılaştırılmıştır [27].

A.R. Fraga, A.F. Gaines ve R. Kandiyoti şeker kamışı küspesi ve kayın ağacı hızlı pirolizini, farklı ısıtma hızlarında, 300-900°C arasında incelemişlerdir [28]. Piroliz katranı tanımlaması gaz-sıvı kromatografisi, kütle spektroskopisi yöntemi ile yapılmıştır. 500°C üstünde, süre ve ısıtma hızı artırıldığında, katran veriminin arttığı belirtilmektedir. İngiltere’de yapılan bir diğer çalışmada ise, R. S. Beşler, P. Horne ve P. Williams grubu, 1-5 mm boyutlarındaki pirinç kabuklarını ve çam ağacı odunu pirolizini sabit yatakta ve akışkan yatakta ZSM-5 katalizörlü ve katalizörsüz şekilde, farklı piroliz sıcaklıklarında incelemişlerdir. Piroliz sıvı ürünlerinin birbirleriyle ve motorin, benzin ve gazyağı ile elementel analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Pirolitik sıvıların ısı değerleri de saptanmıştır. Çalışma sonunda, biyokütle sıvı hidrokarbon yakıt üretimi için önemli bir potansiyel olarak vurgulanmaktadır [29].

K. Raveendran ve arkadaşları odun ve 12 farklı biyokütlenin pirolizinde biyokütle kül içeriğinin etkisini incelemişlerdir. Biyokütle kül içeriğinin düşmesinin, uçucu ürün verimini, başlangıç bozunma sıcaklığını, bozunum hızını ve odun kömürü verimini arttırdığını saptamışlardır. Çalışmada ayrıca, külsüz biyokütlelerin ısı bozunumlarında sıvı ürün veriminin yükseldiği, elde edilen odun kömürlerinin aktif yüzey alanlarının arttığı ancak odun kömürü ısı değerlerinde önemli bir artış görülmediği de belirtilmektedir [30]. Raveendran bir başka çalışmasında, biyokütle bileşimine bağlı olarak, ısı bozunum süreç ürünlerinin ısı değerlerinin hesaplanmasında kullanılacak eşitlikleri önermekte, külün ısı bozunum ürünleri ısı değerleri üzerindeki etkisini eşitliklerle açıklamaktadır [31].

J.B. Kandpal ve R.C. Maheshwari okaliptüs, akasya ve kolza türü biyokütlelerden 0.6 m uzunluğunda ve 5-7 cm çapında örnekler hazırlayarak 1 m³ hacmindeki kil fırında termokimyasal dönüşümünü incelemişlerdir. Artan ısı bozunum sıcaklığıyla birlikte odun kömürü verimi düşerken, odun kömürünün ısı değeri arttığını saptamışlardır. Çalışmada, biyokütleleri ve odun kömürlerinin fizikokimyasal özellikleri, baca gazının bileşimi ve maliyet analizi sonuçları da verilmektedir [32].

N. Shah ve arkadaşları Hindistan'da gerçekleştirdikleri araştırmada, çeşitli ağaç ve artıklarının (meşe, kestane, meranti, ladin) ticari kısmi yanma fırınında (Magnien fırını) pilot ölçeğe gerçekleştirdikleri pirolizde; ağırlık kaybı, fırın sıcaklığı, baca gazı karakteristiklerini (akış hızı, sıcaklık değişimi, bileşim) incelemişlerdir. Odun gazından yakılarak elde edilen ısı enerjisinin ilkel madde ön ısıtmasında kullanıldığı ve ortalama %30 char verimi elde edildiği belirtilmektedir [33].

J. Simitzis ve J. Sfyrakis çalışmalarında, zeytinyağı eldesinde ele geçen küspeden Klason lignini ve α -selülozu ayırmışlar ve bu maddeler ile novalak reçinesi karışımlarının (hekzametilen tetra amin ile muamele edilmiş) 1000°C'de karbonizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonuçlarında, %20 oranında novalak reçinesi yanında %80 oranında α -selüloz ya da Klason lignini içeren karışımla, optimum koşullara ulaşılarak aktif karbon olarak kullanılabilecek odun kömürü elde edildiği ve aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği belirtilmektedir [34].

T. A. Gemtos ve T.H. Tsiricoglou Yunanistan'da pamuk saplarının hasatı için enerji bilançosu yöntemi geliştirdiklerini ve uyguladıklarını belirtirler; pamuk tarlalarından yılda 35 498 MJ/ha'lık net enerji elde edilebileceğini ve bu atığın piroliz için ilkel madde olabileceğini öne sürmektedirler [35].

M.S. Muylaert ve arkadaşları çalışmalarında Brezilya'daki odun kömürü eldesi fizibilite sonuçlarını, Rezende ve arkadaşları ise, İsrail'deki odun kömürü uygulama sonuçlarını sunmaktadırlar [36, 37]. Japonya'da odun kömürü eldesi ve özelliklerine ilişkin çok sayıda patent bulunmaktadır [38-43].

R. Maggi ve B. Delman çalışmalarında, beş farklı biyokütleden (okaliptüs, meşe, çam, akasya ve ardıç) yavaş piroliz (500°C, 15-20 dakika bekleme süresi) ile elde edilen pirolitik sıvılar ile, ENSYN adlı Kanada firması tarafından akçağaç-meşe

talaşından hızlı piroliz süreci (525°C, 0.35 saniye) ile üretilen pirolitik sıvının ayrıntılı incelemesini gerçekleştirmiştir. Çalışmada pirolitik sıvıların asidik, bazik, polar ve hidrokarbon fraksiyonlarının ayrıştırılarak; yoğunluk, viskozite, elementel bileşim, kok içeriği, su içeriği, çözünürlük, ısı değeri gibi özelliklerinin belirlendiği belirtilmektedir. Fraksiyonların kromatografik incelemeleri ile yapıları aydınlatılmıştır [44].

1982 yılında E. J. Soltes 8 farklı lignoselülozik kaynaktan (şeker kamışı küspesi, yerfıstığı kabukları, çığır kabukları, pirinç kepeği, mısır koçanları, fındık kabukları, çam odunu parçaları, çam kozalakları) katran elde etmiştir. Katran bileşimlerinin birbirine yakın olduğu saptanmış ve tümünü karıştırarak hidrojenasyon (kesikli reaktörde, 6900 kPa basınç altında, 500°C sıcaklıkta) gerçekleştirilmiştir. Hidrojene katran fraksiyonlanmış ve 120-130°C kaynama aralığına sahip fraksiyon motorin ile değişen oranlarda karıştırılarak test edilmiş ve motorine eşdeğer motor karakteristikleri elde edilmiştir. Benzin alternatifi olarak ise, hidrojene katranın 130°C'den düşük kaynayan hafif fraksiyonu incelenmiştir. Motor testleri katran fraksiyonunun benzinin yerine sorunsuz kullanılabileceğini göstermektedir. Çalışmada katran fraksiyon özelliklerinin daha da iyileştirilmesinin olumlu olacağı belirtilmektedir [45].

C. Guonyi ve çalışma arkadaşları pirinç kabuğu, saman ve tozunun sabit yataktaki pirolizini incelemişlerdir. Çalışmada 1200-1500 kJ/Nm³ ısı değeri sahip gaz elde edildiği, bu gazın evsel kullanım için uygun olduğu, katranın modifikasyon sonrası kullanılabileceği belirtilmektedir [46].

A. A. Zabaniotou ve A. J. Karabelas çalışmalarında yapraklarını dökmeyen bir ağaç türü olan *Arbutus unedo*'nun pilot ölçekte pirolizini incelemişlerdir. Odun kömürü ve sıvı yakıt elde edilen Evritania Pilot Ünitesi'nde saatte 1450 kg ıslak biyokütle ~400°C'de piroliz edilmiş ve ürünlerin karakteristikleri belirlenmiştir [47].

Çin'de yapılan bir çalışmada ağaç artıklarının ve katı şehirsel atıkların pirolizi yapılmıştır. Dıştan ısıtmalı döner bir fırında yapılan pirolizde ilkel madde nem içeriğinin ve parçacık boyutunun pirolize etkisi incelenmiştir [48].

J. P. Diebold tarafından yapılan çalışmada düşük sıcaklık piroliz ürünlerinin toksiklikleri incelenmiş ve sıvı ürünlerdeki aldehit, benzen ve polisiklik aromatiklerin sağlığa etkileri belirtilmiştir [49].

Kaynak tarama çalışmasında son beş yılda özellikle hızlı piroliz üzerine çalışmaların yoğunlaştığı saptanmıştır. Bu konuda önemli sayıda araştırma ve uygulama bulunmaktadır. Burada hızlı piroliz çalışmaları ayrıntılarına girilmemiştir [50-59].

Ülkemizde piroliz üzerine yapılan çalışmalardan örnekler aşağıda sunulmaktadır:

A. Demirbaş ve arkadaşları zeytin dış kabuğu pirolizini incelemişlerdir. Piroliz 10°C/saniye ısıtma hızında 325-580 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve katı ve sıvının özellikleri saptanmıştır [60]. A. Demirbaş bir başka çalışmasında lignoselülozik biyokütleden elde edilen yakıtların ısı değerlerinin hesaplanması için yöntem önermektedir [61].

Türkiye’de Euphorbia türleri çalışmaları, Anadolu Üniversitesi’nde E. Pütün ve İstanbul Teknik Üniversitesi’nde E. Ekinci önderliğinde gerçekleştirilmiştir. E. Rigida ve E. Macroclada bitki türlerine iki dönüşüm yöntemi uygulanmıştır [62]. İlk yöntem bitki örneklerinin çeşitli çözücülerle ekstrakte edildiği çözücü ekstraksiyonu yöntemi olup, elde edilen sıvı yakıtın özellikleri de incelenmiştir. Uygulanan ikinci yöntemde ise, Heinze retortunda 4°C/dakika ısıtma hızı ile 520°C’ye çıkılarak piroliz yapıldığı ve sıvı ürünün tanımlandığı belirtilmektedir. Grubun yaptığı diğer bir çalışmada ise, E. Rigida pirolizinin 7°C/dakika ısıtma hızında, 425, 475, 520, 900°C son sıcaklıklara çıkılarak, aynı retortta 30 dakika piroliz yapılarak geniş olarak incelendiği, katran ve fraksiyonları da tanımlanarak, 140-240°C ve 240-320°C kaynama aralığına sahip fraksiyon özellikleri motorin ve gaz yağı özellikleri ile karşılaştırılarak, alternatif yakıtlar ortaya konulmuştur. Çalışmada 425°C’de en iyi sıvı ürün verimi (%19.5) elde edildiği ve pirolitik sıvı için $CH_{1.63}N_{0.81}O_{0.45}$ yapısının saptandığı belirtilmektedir [63]. E. Rigida ile yapılan başka bir çalışmada ise, piroliz ve hidropiroliz yapılmıştır. Hidrojen atmosferinde 150 bar basınç ve 550°C’de verim ve ürün bileşimi statik pirolize göre artmış ve %41 verim belirlenmiştir. Ayrıca karbon dönüşümünün de, statik pirolize göre %25 arttığı belirtilen bulgular arasındadır [64].

Ayçiçek pres küspesi pirolizi, S.Tülbentçi danışmanlığında S.Yorgun tarafından yürütülen doktora tezinde ayrıntılı olarak incelenmiştir [65]. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, statik piroliz ortamında, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve tanecik boyutu değişimlerinin piroliz verimine etkisi incelenmiştir. Deneylerin ikinci aşamasında ise, azot sürükleyici gaz ortamında, tanecik boyutu ve azot akım hızının piroliz verimine etkisi incelenmiştir. En uygun statik piroliz koşuluna, 0.850 mm tanecik boyutu altındaki küspe ile, 7°C/dakika düşük ısıtma hızında, 450°C sıcaklıkta ulaşıldığı belirtilmektedir. Sürükleyici gaz akımı kullanımının, özellikle 100 cm³/dakika akım hızında pirolitik sıvı ürün oluşumunda belirgin artışa neden olduğu ve bunun yanında 0.425-1.800 mm tanecik boyut aralığının, 7°C/dakika ısıtma hızı ve 450°C piroliz sıcaklığının uygun koşullar olduğu saptanmıştır.

A. E. Pütün ve Ö. M. Koçkar, S. Yorgun, H. F. Gerçel ve E. Pütün'ün Strathclyde Üniversitesi bilimadamları ile yaptıkları çalışmada, ayçiçeği pres küspesi piroliz ve hidropiroliz ürünü verimlerine; parçacık boyutu, sürükleyici gaz hızı ve hidrojen basıncının etkisini araştırmak üzere çeşitli ısıtma hızı ve hidrojen basınçları ile piroliz uygulanmıştır. Heinze retortunda yapılan piroliz deneyleri 7°C/dakika ve 40°C/dakika ısıtma hızlarında ve 300, 400, 450, 500, 700, 900°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, piroliz veriminin parçacık boyutu ve sürükleyici gaz hızının etkisinden büyük ölçüde bağımsız olduğu bulunmuştur. Hidrojen kullanımının (<50) bar katran verimini arttırdığı saptanmıştır [66]. Ayçiçek pres küspesi ile yapılan bir diğer çalışmada ise, kütle taşınımı ve hidrojen basıncının sabit yataktaki pirolize etkisi incelenmiştir [67].

O. Ç. Onay ve çalışma arkadaşları fındık kabuğu pirolizi ile sıvı yakıt üretimini araştırmışlardır [68]. Statik ve sürükleyici gaz ortamında; piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akım hızının, piroliz dönüşüm verimine, katı, sıvı ve gaz ürün verimi ile oluşan su verimine etkisi ve sıvı ürünün bileşimi incelenmiştir. Deneylerde ortalama 1.4 mm parçacık boyutundaki örnek ile, 7°C/dakika ısıtma hızıyla, 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarında piroliz yapılmıştır. Daha sonra, piroliz sıcaklığı 500°C, ısıtma hızı 7°C/dakika ve 40°C/dakika seçilerek dört farklı parçacık boyutu için piroliz gerçekleştirilmiştir. Son olarak ısıtma hızı 7°C/dakika, piroliz sıcaklığı 500°C ve parçacık boyutu 0.85<Dp<1.8 mm alınarak, dört farklı azot akış hızlarında piroliz gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünün elementel analizleri yapılmış ve ısı değerleri hesaplanmıştır.

Düşük ısıtma hızında, en yüksek sıvı verimi 500°C'de gerçekleşmiştir. Yüksek piroliz sıcaklığında oluşan yüksek dönüşüm ile gaz ürün verimi artmış ve en yüksek sıvı verimine 500°C'de ulaşılmıştır. Dört farklı parçacık boyutuyla yapılan deneyler sonucunda en yüksek sıvı verimine 500°C piroliz sıcaklığı, 7°C/dakika ısıtma hızında ve $0.85 < D_p < 1.8$ mm parçacık boyutundaki örnekte ulaşılmıştır. Sürükleyici gazın 100 cm³/dakika akım hızında, fındık kabuklarının pirolizinde sıvı ürün miktarı artışına neden olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında $0.85 < D_p < 1.8$ mm parçacık boyutu aralığının, 7°C/dakika ısıtma hızı ve 500°C piroliz sıcaklığının uygun piroliz koşulları olduğu saptanmıştır.

A. E. Pütün ve grubu ise çiğit küspesi pirolizini incelemiştir. Çalışma sonunda çiğit küspesi ile elde edilen sonuçların araştırma gruplarında daha önce piroliz ile değerlendirilen biyokütle kaynakları (ayçiçek küspesi ve Euphorbia çeşitleri) sonuçları ile uyum gösterdiği ve sıvı ürünün petrol ürünlerine alternatif yakıt olarak kullanılabileceği belirtilmektedir [69].

E. Tetik ve arkadaşları kolza sap-samanına 10°C/dakika ve 30°C/dakika ısıtma hızlarında, 350°C, 450°C, 550°C ve 650°C son deney sıcaklıklarında, statik ortamda piroliz uygulamıştır. Bekleme süresi 30 dakikadır. Çalışmada, elde edilen katranın ayrıntılı tanımlaması yapılmış ve katran biyoyakıt adayı olarak sunulmuştur. Katranın su, kül ve kükürt içeriği, yoğunluğu, ısı değeri saptanmış, elementel analizi ve FTIR spektroskopik analizi gerçekleştirilmiştir. Katı ürünün uçucu madde, kül, sabit karbon, kükürt içerikleri ve ısı değeri saptanarak elementel analizi yapılmıştır. Katran çok az miktarda kül, kükürt ve azot içeren karbonca zengin, önemli oranda da oksijen içeren bir hidrokarbon karışımıdır. Isıl değeri 27.15 MJ/kg ve ampirik formülü $CH_{1.39}O_{0.46}N_{0.02}$ şeklinde hesaplanmıştır [22-23]. Kolza sap-samanı pirolizi 5°C/dakika ısıtma hızında, değişen piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 600, 700, 800 ve 900°C) A. Sever ve arkadaşları tarafından da incelenmiştir. Bu çalışmada sadece piroliz katı ürünü (char) için tanımlama yapılmış, sıvı ürün özellikleri incelenmemiştir [70].

S. Şensöz ve arkadaşları, kolza tohumunun sabit yatakta pirolizini statik ortamda ve sürükleyici gaz ortamında incelemiştir. Statik ortamdaki deneylerde; 0.425 mm parçacık boyutundaki tohumların 7°C/dakika ve 40°C/dakika ısıtma hızlarında, 450, 500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında bozunumu incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün

(katran) verimi 7°C/dakika ısıtma hızında 500°C'de yürütülen pirolizde elde edilmiştir. Sıvı ürünün ısı değeri belirlenmiş IR ve kolon kromatografisi ile incelemesi yapılmıştır. Katranın yaklaşık %8-14'ü asfaltlar, %31-40'ı parafinler, %36-41'i aromatik hidrokarbonlar, %20-29'si ise polar bileşiklerden oluşmaktadır. Kolza tohumunun sürükleyici gaz (azot) ortamında yürütülen piroliz deneylerinde, değişen azot gazı akış hızlarında (50, 100, 150, 200, 250, 300 cm³/dakika) 7°C/dakika ısıtma hızında 500°C'de piroliz yapılmış ve statik ortam pirolizine göre daha yüksek sıvı ürün verimlerine ulaşılmıştır [71].

Kolza soğukta pres küspesi sabit yatakta pirolizi iki farklı ısıtma hızında (15°C/dakika ve 25°C/dakika) 450, 550, 650, 750 ve 850°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Piroliz katı ürünü ve sıvı ürünü tanımlaması ayrıntılı olarak yapılmıştır [11, 16].

2.4 Kolza Bitkisi

2.4.1 Botanik bilgiler [72]

Kolza bitkisi, çiçekli bitkiler (Phanerogamae) sınıflamasında, çift çeneklilere (Dicotyledonae) dahil hardal, turp, su teresi gibi türleri de içeren Cruciferae (Brassicaceae) familyasından Brassica napus L. adlı bir ferttir. Brassica napus L.'nin çok çeşitli varyete ve formları vardır. Bu varyete ve formlar birbirlerinden kromozom sayılarının farklı olması ile ayrılmaktadırlar. Yetiştirilen birçok Brassica türünde geniş bir genetik çeşitlilik gözlenmektedir. B.oleracea Avrupa, Akdeniz ve Atlantik kıyılarında yetiştirilen, B.campestris Asya'da yetismekte ve her iki varyetenin alt türleri meyve olarak farklı şekillerde kullanılmaktadır. 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. Fertler dış görünüş olarak birbirine çok benzemekte ancak botanik özellikleri ile birbirlerinden ayırt edilebilmektedirler.

Kolza ismi Türkçe'ye Fransızca'dan geçmiştir. Bu bitki ayrıca Slav dilinden alınan "Rapitsa" ve İngilizce'den gelen "Kanola" isimleri ile de bilinmektedir.

Kolza tropikal ve ılıman iklime sahip bölgelerde yetişmektedir. En iyi uyum sağladıkları bölgeler gelişim evrelerinde soğuk nemli iklimler, toplanacakları zaman ise, kuru iklime sahip yerlerdir. Bitki geniş bir pH aralığına sahip topraklarda yetişebilmektedir. Brassica türlerinin boyları 0.45-1.75 m arasında değişmektedir. Brassica napus L. bitkisi çiçekleri genel olarak sarı veya beyaz renkli, az oranda sert tüylüdür. Bitki ender olarak ise, çıplak yani çiçeksizdir. Kolza bitkisi yağlı tohuma sahiptir. Kolza tohumları, küremsi yapıda, siyah-kızıla çalan kahverengidir. Tohum çapları 1.5-2.0 mm ağırlıkları 2.5-6.5 g arasındadır. Tohum kabuk kısmı tabakalı bir yapıya sahiptir ve tohum ağırlığının %12-16'sını oluşturmaktadır. Tohum %15-18 oranında ise protein içermektedir. Yağ ve protein dışında kalan kısım, ham lif olarak adlandırılmaktadır ve kuru tohumun %31-34'lük bir kısmını oluşturmaktadır. Ham lifin büyük bölümü kalın hücre duvarlarında yer almaktadır. Lifin temel yapıtaşı, %35'ini oluşturan lignindir. Koyu renkli tohum kabuğunun çevrelediği çekirdek kısmı açık sarı renklidir. Bu kısım, birbiri üzerinde bulunan iki tabaka ve bunların altında yer alan bitkinin tomurcuk ve köklerini oluşturan bir iç tabakadan oluşmaktadır. Dıştaki tabakalar yağ damlacıkları ile dolu daha büyük yapılı hücrelerdir. Bu nedenle, tohumun yağ içeriğinin %50'den fazlası çekirdekte bulunmaktadır. Kolza tohumları %33-44 oranında yağ içermektedir. Kolza yağı yumuşatıcı ve müshil etkilere sahip, sarı renkli bir yağdır. Kolza küspesi ise hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Kolza yağının önceleri yüksek erusik asit içeriği (%45-50) nedeniyle beslenme alanında kullanımı birçok ülkede yasaklanmıştır. Kolza tohumunda, cruciferae familyasının diğer üyelerinde de bulunan tiyoglukozitler, bu familya üyelerinde bulunan mirosinaz adlı enzimle aktif duruma geçerek insan ve hayvan sağlığına zararlı maddeleri oluşturmaktadır. Yapılan ıslah çalışmaları sonunda, kolza bitkisinin genetik yapısı değiştirilerek, erusik asit içermeyen türler ile hem erusik hem de tiyoglukozit içermeyen türler geliştirilmiştir.

Islah türleri, O-cinsi (erusik asit içeriği az olan kolza tohumu) ve OO-cinsi (erusik asit ve tiyoglukozit içeriği az olan kolza tohumu) kolza şeklinde adlandırılmaktadır. Bu türlerde, erusik asit içeriği %2'den az, tiyoglukozit içeriği ise, 1 g yağı giderilmiş küspe başına 30 µmol'den azdır. Kolzanın büyük çaplı ekiminin yapıldığı ülkelerin başında gelen, tohum ıslah çalışmalarında da önder ülkeler arasında yer alan Kanada'da, kolza tohumunun yağı %5 veya daha az erusik asit ile küspesi 3 µg veya daha az tiyoglukozit içeren varyeteleri ekilmektedir. Bu düşük erusik asitli yağ

Kuzey Amerika’da yemeklik yağ olarak büyük miktarda tüketilmektedir. Kolza günümüzde üzerinde en çok biyoteknolojik araştırma yapılan bitkilerden biridir.

2.4.2 Dünyada ve Türkiye’de kolza bitkisi

Kolza Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika’da yaygın olarak yetiştirilmektedir. Hindistan, Çin, Danimarka, Almanya, Belçika ve Kanada önemli üretici ülkelerdir. Kolza bitkisi Türkiye’ye II. Dünya savaşı sırasında Bulgaristan ve Romanya’dan gelen göçmenlerle gelmiştir. 1980 yılı öncesinde, başta Trakya Bölgesi’nde olmak üzere birçok yöremizde kolza yetiştirilmekteydi. Elde edilen yağ sanayide kullanılmaktaydı. Ancak, ekimi yapılan çeşidin yağındaki erüsik asit ve küspesindeki glukosinalat oranının yüksek olması ve yağının ve küspesinin ayçiçek yağı ve küspesine karıştırılması ile sağlık tehlikesi oluşması sonucu, 1980 yılında Sağlık Bakanlığı kolza üretimini yasaklamıştır. O tarihlerde, Ankara ve Ege Üniversitesi, Ünilever firması ile bazı ıslah çeşitlerinin Trakya ve Anadolu’da yetişmesi konusunda çalışmalar yaparak, kışlık bir çeşit olan Quinta ekimini önermiş ve 1980 yılında 400 ton tohumluk dışalım ile ekim yapılmıştır. Ancak çiftçinin elindeki kolza ile Quinta’nın karışması sonucu, düzgün ürün elde edilememiş ve yağın gıda amaçlı kullanımı yasaklanmıştır. Kolza yağının gıda sektöründe kullanımına, 15 Nisan 1987 tarihinde resmen izin verilmiştir. Kolza yağı Ekim 1998’den beri PAKSOY A.Ş marka yemeklik yağı olarak ülkemizde pazarlanmaktadır [11].

Tablo 2.8’te Türkiye ve dünyada kolza üretim değerleri önemli yağlı tohum değerleri ile birlikte verilmektedir.

Tablo 2.8. Kolza ve önemli bazı tohumlar için üretim değerleri [73, 74].

Yağlı Tohumlar	Türkiye Üretimi (ton)		Dünya Üretimi (ton)	
	1998	1999	1998	1999
Kolza	300	330	35 930 919	43 479 114
Ayçiçek	860 000	950 000	25 227 012	28 878 917
Soya	60 000	66 000	160 017 941	156 190 958
Çiğit	1 282 127	1 314 660	51 850 048	53 203 242

2.4.3 Enerji bitkisi olarak kolza

Kolza günümüzde önemli enerji bitkilerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bitkinin tümü, samanı, tohumu, yağı ve küspesi yeni enerji teknolojisi kapsamında değerlendirilmektedir. Tablo 2.9’da kolza bitkisi enerji verileri görülmektedir. Kolza bitkisinden elde edilebilecek biyoyakıt seçenekleri ise Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Kolza yağından biyomotorin üretimi ve kolza bitkisinden piroliz ile sıvı ve katı biyoyakıtların eldesi üzerinde araştırma ve uygulamaların yoğunlaştığı seçeneklerdir.

Tablo 2.9. Kolza bitkisi enerji verileri [75].

Kolza	Ürün (t/ha, kuru temel)	Isıl Değer (MJ/kg)	Enerji İçeriği (GJ/ha)
Tüm Bitki	9.0	21.3	192
Saman	6.0	18.0	108
Tohum	3.0	27.5	83
Kolza Yağı	1.2	39.0	47
Küspe	1.8	20.0	36

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmada kolza küspesinin sabit yatakta statik ve sürükleyici gaz ortamında pirolizi ile piroliz sıvı ve katı ürününün incelenmesi amaçlanarak çalışma üç bölümde gerçekleştirilmiştir:

- Kolza küspesinin pirolizi
- Kolza küspesi piroliz sıvı ürününün tanımlanması
- Kolza küspesi piroliz katı ürününün tanımlanması

3.1 Kolza Küspesi Özellikleri

Deneysel çalışmada Çorlu-Tekirdağ yöresinde ekimi yapılmış, OO-cinsi kolza tohumundan (*Brassica napus* L. Oleifare, winter rape) hazırlanan küspe kullanılmıştır. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de kolza bitkisinin fotoğrafları görülmektedir. Tablo 3.1’de kolza tohumunun bazı özellikleri verilmiştir. Deneylerde kullanılacak kolza küspesi, ince öğütülmüş tohumlardan “soğukta pres” yöntemiyle elde edilmiştir. Tohum öğütme işlemi Braun marka öğütücüde yapılmıştır. Presleme işlemi ise, laboratuvar tipi Carver Hidrolik Presi’nde (Fred S. Carver Inc. Wabash, IN) oda sıcaklığında $6.9 \cdot 10^{-5}$ Nm⁻² basınç altında gerçekleştirilmiştir. Kolza küspesi deneyler süresince cam kavanozda saklanmıştır. Kolza küspesi özellikleri Tablo 3.2’de verilmektedir.

Tablo 3.1. Kolza tohumunun bazı özellikleri [11].

Özellikler	Kolza Tohumu
Renk	Siyah
Şekil	Küresel
1 adet tohumun ortalama çapı, m	$2.2 \cdot 10^{-3}$
100 adet tohumun ağırlığı, kg	$3.82 \cdot 10^{-4}$
Nem içeriği, ağır. %’si	6.61
Yağ içeriği, kuru temel, ağır.%’si	41.08



Şekil 3.1. Kolza bitkisi çiçek aşaması.

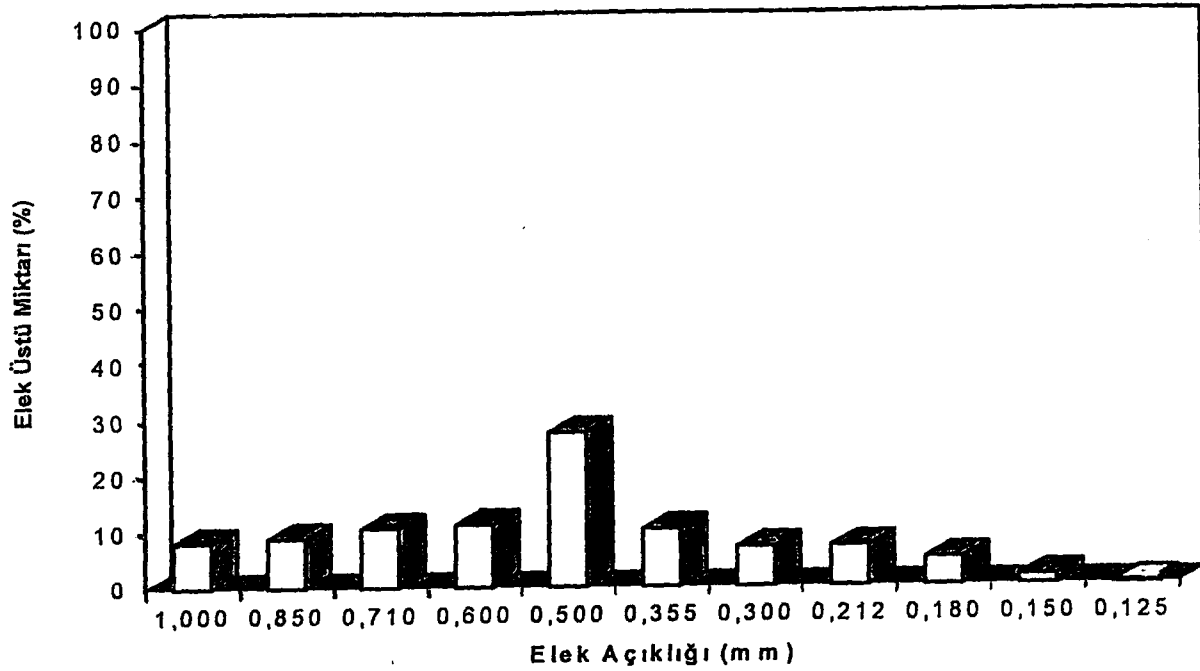


Şekil 3.2. Kolza bitkisi tohum aşaması.

Tablo 3.2. Kolza küspesi özellikleri [11].

Özellikler	Küspe
Döküm yoğunluğu, 20°C, kg/m ³	557
Yağ içeriği, kuru temel, ağır.%'si	7.12
Kısa analiz, ağır.%'si	
Uçucu madde	79.44
Sabit karbon	8.34
Nem	7.66
Kül	4.56
Elementel bileşim, ağır.%'si	
Karbon	48.62
Hidrojen	7.47
Oksijen	35.42
Kükürt	0.15
Azot	3.78
Kül	4.56
Ampirik formül (külsüz temel)	C _{15.18} H _{27.96} NO _{8.29}
H/C mol oranı (külsüz temel)	1.84
O/C mol oranı (külsüz temel)	0.55
Üst ısı değeri, MJ/kg	24.5
Alt ısı değeri, MJ/kg	23.4

Tablo 3.2'den görüldüğü gibi, küspe; karbon ve oksijence zengin, az oranda hidrojen, eser miktarda azot ve kükürt içeren bir ilkel madde olup, küспенin uçucu madde miktarı oldukça fazladır. Küспенin diferansiyel elek analizi sonuçları Şekil 3.3'te görülmektedir; genel yığın içinde 0.5 mm boyutundaki taneciklerin miktarı daha fazladır.



Şekil 3.3. Kolza küspesinin diferansiyel elek analizi sonuçları [11].

Kolza küspesinin iki farklı ısıtma hızında termogravimetrik analizi E.Ünay tarafından incelenmiştir. 10°C/dakika ısıtma hızında 128-455°C aktif bozunma sıcaklık aralığında toplam ısıl bozunma %35.4 olup, 600°C'da %39 oranında katı verimi, 25°C/dakika ısıtma hızında ise, 128-455°C aktif bozunma sıcaklık aralığında %35.9 toplam ısıl bozunma ve %39.9 katı verimi (600°C için) saptanmıştır. Bu iki ısıtma hızı için küspe ısıl bozunumunun ısıtma hızı değişiminden ihmal edilebilir bir düzeyde etkilendiği belirlenmiştir [11].

3.2 Kolza Küspesinin Pirolizi

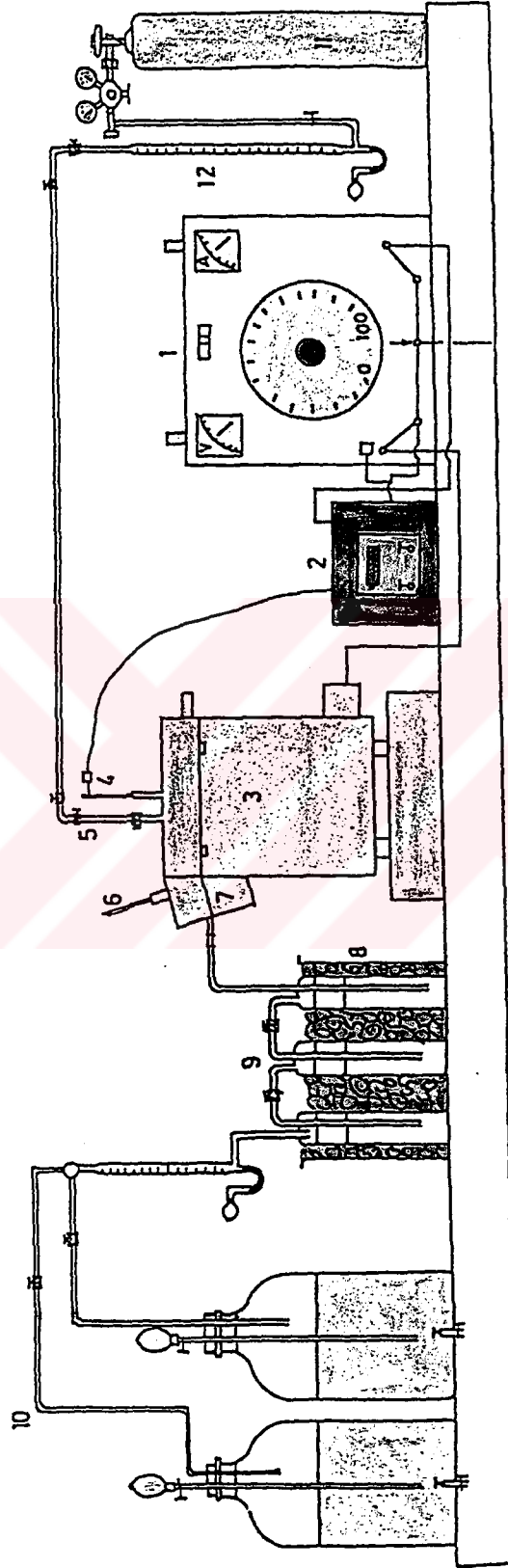
3.2.1 Deney düzeneği

Kolza küspesi piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ (İç Çap:7 cm; Yükseklik:10.4 cm hacmindeki sabit yatak reaktörü (Heinze-MERLIN GERIN Marka-RETA Elektrik) ve bu reaktörü çevreleyen 2000 Watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Konik ağızlı reaktör çıkış borusu sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 Watt'lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiştir. Konik ağıza teflon bant sarılarak katranın toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır. Piroliz deney düzeneği

Şekil 3.4'te gösterilmiştir. 30 gram küspe reaktöre konarak, reaktör fırın içine yerleştirilmiştir. Reaktörün piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile bağlantıları yapıldıktan sonra kontrol panelinden çalışma piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra 30 dakika bu sıcaklıkta beklenmiş, gaz çıkışı kontrol edildikten sonra deneye son verilmiştir. Deney süresince gaz ürün akış debisi ve reaktör sıcaklığı sürekli olarak ölçülmüştür. Gaz ürün bacadan atmosfere bırakılmıştır.

Piroliz sonrası reaktör bekletilerek ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Reaktör açılarak katı ürün (char) miktarı tartılarak belirlenmiştir. Sıvı toplama şişelerinde biriken sıvı ürün (katran+sulu faz) bir kaba toplanarak şişe ve bağlantılarda kalan sıvı ürün de diklorometan çözücüsü (Carlo Erba Marka) ile çözülerek aynı kaba eklenmiştir. Diklorometan çözücüsü katranı çok iyi çözme ve oldukça düşük kaynama noktası (39.8°C) ile kolay uzaklaştırılabilme özelliklerine göre seçilmiştir. Sıvı ürün bir ayırma hunisine alınarak sulu faz ve katran fazı birbirinden ayrılmıştır. Sulu faz miktarı tartılarak belirlenmiştir. Katran fazı kızgın sodyum sülfat (130°C) üzerinden geçirilerek su giderme tamamlanmıştır. Katran fazı döner buharlaştırıcıya alınarak çözücüsü diklorometan uzaklaştırılmış ve katran miktarı tartılarak saptanmıştır. Gaz ürün miktarı kütle denkliği hesaplamalarından bulunmuş ve bu çalışmada gaz ürün ve sulu fazın miktarlarının belirlenmesi dışında başka incelemeleri yapılmamıştır. Piroliz ürün verimleri (%) ve piroliz dönüşümü (%; 100-char) kuru-külsüz küspe miktarı temel alınarak hesaplanmıştır. Piroliz sonuçları iki deneyin ortalamasından bulunmuştur. Kolza küspesi piroliz deneyleri sabit yatak reaktöründe statik ortam ve sürükleyici gaz ortamında gerçekleştirilmiştir. Piroliz koşulları; küspenin termogravimetrik analiz sonuçları, E. Ünay, E. Çulcuoğlu ve D. Angın'ın çalışmaları, mevcut ekipman özellikleri ve kaynak tarama verileri birlikte değerlendirilerek aşağıdaki gibi seçilmiştir [11,16,75]:

Piroliz sıcaklığı	: 500°C
Isıtma hızı	: 7°C/dakika
Süre	: 500°C'ye ısıtma : 70 dakika
	500°C'de bekleme : 30 dakika
Toplam	: 100 dakika



Şekil 3.4. Piroliz deney düzenegi.

1. Varyak
2. Kontaktör
3. Fırın ve reaktör
4. Isıl çift (Ni-Cr-Ni)

9. Sıvı ürün toplama kapları
10. Gazometre
11. Azot tüpü
12. Gaz akış ölçer

Bu kořullarda kolza kűsyesinin statik ortam ve sűrűkleyici gaz ortam pirolizi gerćekleřtirilmiřtir. Sűrűkleyici gaz ortam pirolizi deęiřen azot gazı debilerinde (50, 100, 150, 200, 250, 300 cm³/dakika) yűrűtűlműřtir.

3.2.2 Piroliz deney sonućlarının deęerlendirilmesi

Kolza kűsyesini sabit yatakta statik ortam piroliz sonućları Tablo 3.3'te gűsterilmektedir. Piroliz ile %59.73 oranında sıvı, %27.43 oranında katı (char), %12.84 oranında gaz űrűn verimi elde edilerek %72.57 piroliz dűnűřűmű saptanmıřtır. Katran verimi ise %39.23'tűr. Piroliz sonucu en yűksek verim deęeri katrana aittir.

Tablo 3.3. Statik ortam piroliz sonućları (Sıcaklık: 500°C; Isıtma hızı: 7°C/dakika).

űrűnler	Verim (%)		
	Deney I	Deney II	Ortalama
Sıvı űrűn			
Katran	39.30	39.16	39.23
Sulu faz	20.50	20.50	20.50
Toplam	59.80	59.66	59.73
Char	27.46	27.40	27.43
Gaz űrűn	12.74	12.94	12.84
Piroliz Dűnűřűmű	72.54	72.60	72.57

Kolza kűsyesini sabit yatakta sűrűkleyici gaz ortamı piroliz sonućları Tablo 3.4-3.9'da sunulmuřtur. Bu sonućlardan gidilerek katran, char ve gaz űrűn verimlerinin azot akıř hızına baęlı olarak deęiřimini gűzlemek amacı ile řekil 3.5 oluřturulmuřtur. Bu tablolar ve řekil incelendięinde ve Tablo 3.3 ile karřılařtırıldıęında kolza kűsyesini pirolizi űzerinde sűrűkleyici gaz debisi deęiřiminin çok belirgin bir etkisi olmadıęı saptanmıřtır.

Tablo 3.4. Sürükleyici gaz ortam pirolizi.

Deney No	Sıcaklık : 500°C Isıtma Hızı : 7°C/dakika Azot Gazı Debisi : 50 cm ³ /dakika					
	Sıvı Ürün (%)			Char (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
	Katran	Sulu Faz	Toplam			
Deney I	38.05	22.78	60.83	27.57	11.60	72.43
Deney II	37.90	22.78	60.68	27.80	11.52	72.20
Ortalama	37.98	22.78	60.76	27.69	11.56	72.31

Tablo 3.5. Sürükleyici gaz ortam pirolizi.

Deney No	Sıcaklık : 500°C Isıtma Hızı : 7°C/dakika Azot Gazı Debisi : 100 cm ³ /dakika					
	Sıvı Ürün (%)			Char (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
	Katran	Sulu Faz	Toplam			
Deney I	37.06	22.78	59.84	27.11	12.97	72.89
Deney II	38.96	22.78	61.74	27.20	11.06	72.80
Ortalama	38.01	22.78	60.79	27.16	12.02	72.84

Tablo 3.6. Sürükleyici gaz ortam pirolizi.

Deney No	Sıcaklık : 500°C Isıtma Hızı : 7°C/dakika Azot Gazı Debisi : 150 cm ³ /dakika					
	Sıvı Ürün (%)			Char (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
	Katran	Sulu Faz	Toplam			
Deney I	38.96	22.78	61.74	27.34	10.92	72.66
Deney II	39.87	22.78	62.65	27.34	10.01	72.66
Ortalama	39.42	22.78	62.20	27.34	10.47	72.66

Tablo 3.7. Sürükleyici gaz ortam pirolizi.

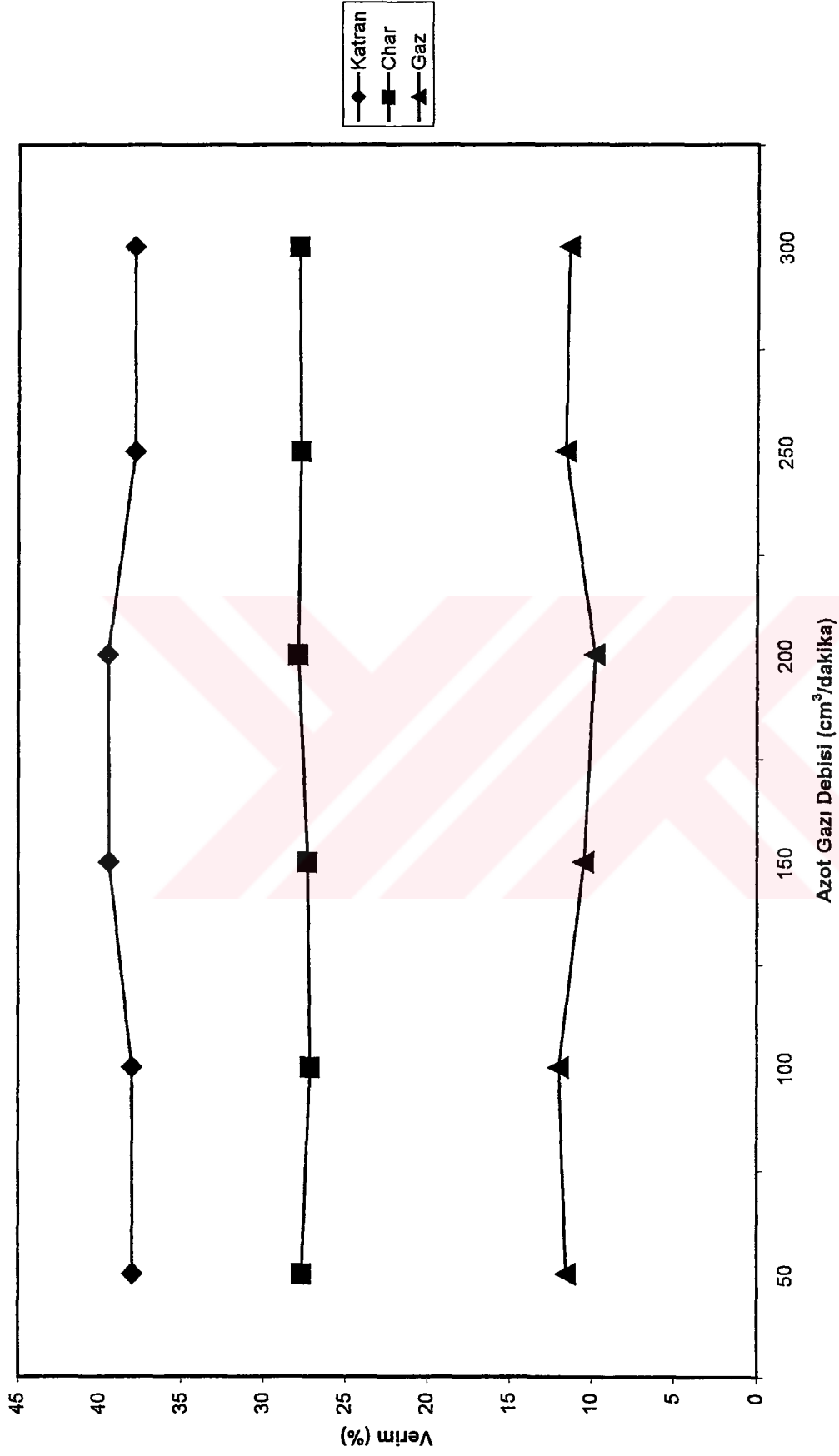
Deney No	Sıcaklık : 500°C Isıtma Hızı : 7°C/dakika Azot Gazı Debisi : 200 cm ³ /dakika					
	Sıvı Ürün (%)			Char (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
	Katran	Sulu Faz	Toplam			
Deney I	39.49	22.78	62.27	27.87	9.86	72.13
Deney II	39.49	22.78	62.27	27.95	9.78	72.05
Ortalama	39.49	22.78	62.27	27.91	9.82	72.09

Tablo 3.8. Sürükleyici gaz ortam pirolizi.

Deney No	Sıcaklık : 500°C Isıtma Hızı : 7°C/dakika Azot Gazı Debisi : 250 cm ³ /dakika					
	Sıvı Ürün (%)			Char (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
	Katran	Sulu Faz	Toplam			
Deney I	37.74	22.78	60.52	27.95	11.53	72.05
Deney II	37.90	22.78	60.68	27.57	11.75	72.43
Ortalama	37.82	22.78	60.60	27.76	11.64	72.24

Tablo 3.9. Sürükleyici gaz ortam pirolizi.

Deney No	Sıcaklık : 500°C Isıtma Hızı : 7°C/dakika Azot Gazı Debisi : 300 cm ³ /dakika					
	Sıvı Ürün (%)			Char (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
	Katran	Sulu Faz	Toplam			
Deney I	37.97	22.78	60.75	27.72	11.53	72.28
Deney II	37.82	22.78	60.60	28.10	11.30	71.90
Ortalama	37.90	22.78	60.68	27.91	11.42	72.09



Şekil 3.5. Sürükleyici gaz ortam pirolizinde katran, char ve gaz ürün verimlerinin azot gazı debisi ile değişimi (Sıcaklık : 500°C; Isıtma hızı : 7°C/dakika).

3.3 Piroliz Ürünü Katran ve Charın Tanımlanması

Bu bölümde aşağıdaki statik ortam piroliz koşullarında elde edilen katran ve charın çeşitli özellikleri saptanmıştır:

Piroliz sıcaklığı : 500°C
Isıtma hızı : 7°C/dakika
Süre : 100 dakika

Katranın yoğunluğu, su, kül, kükürt, karbon bakiyesi miktarları, alevlenme noktası, akma noktası, viskozitesi, ısı değeri, toplam asit değeri saptanmış, elementel analizi, FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopik analizi ve kolon kromatografisi yöntemi ile incelenmesi gerçekleştirilmiş, ampirik formülü, H/C ve O/C mol oranları hesaplanmıştır. Bu analizlerde kullanılan yöntem ve hesaplamalar aşağıda sıralanmıştır.

Yoğunluk : ASTM D 1298'e göre bulunmuştur.

Su İçeriği : Karl Fischer yöntemi ile ASTM D 1744'e göre saptanmıştır.

Kül İçeriği : ASTM D 482 yöntemine göre bulunmuştur

Kükürt İçeriği : IP 336 yöntemine göre saptanmıştır.

Karbon Bakiyesi İçeriği : ASTM D 189'a göre Conradson kok bakiyesi miktarı belirlenmiştir.

Alevlenme Noktası : ASTM D 93'e göre bulunmuştur.

Akma Noktası : ASTM D 97'ye göre saptanmıştır.

Viskozite : ASTM D 88'e göre Saybold viskozitesi saptanarak kinematik viskozite değerlerine geçilmiştir.

Isıl Değer : LECO AC 350 cihazı ile ASTM D 3286-91a standartına göre yapılmıştır.

Toplam Asit Değeri : ASTM D 974'e göre saptanmıştır.

Elementel Analiz : CARLO ERBA 1106 cihazı ile ASTM D 5373 yöntemi ile saptanarak bileşim ASTM D 3176'ya göre belirlenmiştir.

FTIR Analizi : PERKIN ELMER 1600 series model cihazda (okuma sayısı:4) yapılmıştır.

Kolon Kromatografisi : Kromatografi çalışmasında 50 cm uzunluğunda, 1 cm iç çapında bir cam kolon kullanılmıştır. Kolonun en altına cam yünü konduktan sonra kolon yüksekliğinin $\frac{3}{4}$ 'ü kadar yükseklikte aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur. 70-230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel etüvde 600°C'de 8 saat aktive edildikten sonra deneylerde kullanılmıştır. Kolon kromatografisi ile katranın fraksiyonlarına ayırma işleminde Pütün, Ekinci ve Bartle tarafından önerilen yöntem uygulanmıştır [77]. Katrandan 1 g tartılmış ve 50 ml n-pentanda bir gece bekletilmiştir. Katranın pentanda çözünen fraksiyonları ile çözünmeyen fraksiyonu filtre edilerek ayrılmış ve çözünmeyen asfaltın miktarı belirlenmiştir. n-pentanda çözünen katran fraksiyonundan n-pentan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve n-pentanda çözünen katran fraksiyonu miktarı saptanmıştır. Bu fraksiyon, bir miktar silikajel ile karıştırılarak kolonun üst kısmına yerleştirilmiştir. Sırasıyla 150 cm³ n-pentan, 100 cm³ toluen ve 100 cm³ metanol eklenmiş ve kolondan art arda alifatik hidrokarbon, aromatik hidrokarbon ve polar bileşik fraksiyonları alınmıştır. Her bir fraksiyonun çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak fraksiyon miktarı hesaplanmıştır.

Ampirik Formül : Elementel bileşim değerlerinden hesaplanmıştır.

H/C ve O/C Mol oranı : Elementel bileşim değerlerinden hesaplanmıştır.

Charı tanımlamak amacı ile döküm yoğunluğu, kükürt içeriği ve ısı değeri belirlenmiş, kısa analiz, elementel analiz testleri yapılmış, ampirik formülü, H/C ve O/C mol oranı hesaplanmıştır. Kullanılan yöntem ve hesaplamalar aşağıda sıralanmıştır.

Döküm Yoğunluğu : 15°C'de charın 10 cm³ hacmindeki boşluğu bütünü ile doldurduğu ağırlıktan bulunmuştur [70].

Kükürt İçeriği : LECO SC 32 cihazı ile ASTM D 4239-93 yöntemine göre belirlenmiştir.

Isıl Değer	: LECO AC 350 cihazı ile ASTM D 3286-91a'ya göre bulunmuştur.
Kısa Analiz	: FISCHER Cool Analyzer Model 490 cihazı ile ASTM D 3174-89 ve ASTM D 3175-89a yöntemlerine göre yapılmıştır.
Elementel Analiz	: CARLO ERBA 1106 cihazı ile ASTM D 5373 yöntemi ile saptanarak bileşim ASTM D 3176'ya göre belirlenmiştir.
Ampirik Formül	: Elementel bileşim değerlerinden hesaplanmıştır.
H/C ve O/C Mol oranı	: Elementel bileşim değerlerinden hesaplanmıştır.

3.3.1 Katran özelliklerinin değerlendirilmesi

Katranın belirlenen özellikleri Tablo 3.10'da verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi katran çok az oranda kül, kükürt ve su, az oranda azot içeren karbonca zengin bir oksit-yakıttır. Isıl değeri 36.4 MJ/kg olan katranın ampirik formülü $C_{18.67}H_{32.48}NO_2$ olarak bulunmuştur. Katran %5.2 oranında Conradson kok bakiyesi içermektedir. Katranın H/C mol oranı 1.74, O/C mol oranı 0.11 dir. Katranın 15°C'deki yoğunluğu 993 kg/m³, 37.8°C'deki viskozitesi 62 cSt, 50°C'deki viskozitesi 38 cSt'tur. Katranın toplam asit sayısı ise 75 mg KOH/g katran şeklindedir. Tablo 3.11'de TÜPRAŞ kalorifer yakıtı ve No:6 Fuel Oil ürün garanti özellikleri katran özellikleri ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Tablo 3.11'i incelediğimizde katranın yaz tipi kalorifer yakıtına alternatif olabileceği görülmektedir. Katranın çok düşük kükürt miktarı bir avantajdır. Ancak katranın kül miktarı, toplam asit sayısı ve Conradson kok bakiyesi miktarı korozyon sorunu ve ısıtma işlemlerinde birikim olabileceğini işaret etmektedir. Katran iyileştirme işlemi sonrası kaliteli bir alternatif fuel oil olarak veya Fischer-Tropsch sentezi ile değerlendirilerek motorin ve/veya benzin elde edilerek kullanılabilir. Katran ayrıca çeşitli kimyasalların eldesi için ilkel madde olarak da değerlendirilebilir.

Tablo 3.10. Katranın çeşitli özellikleri.

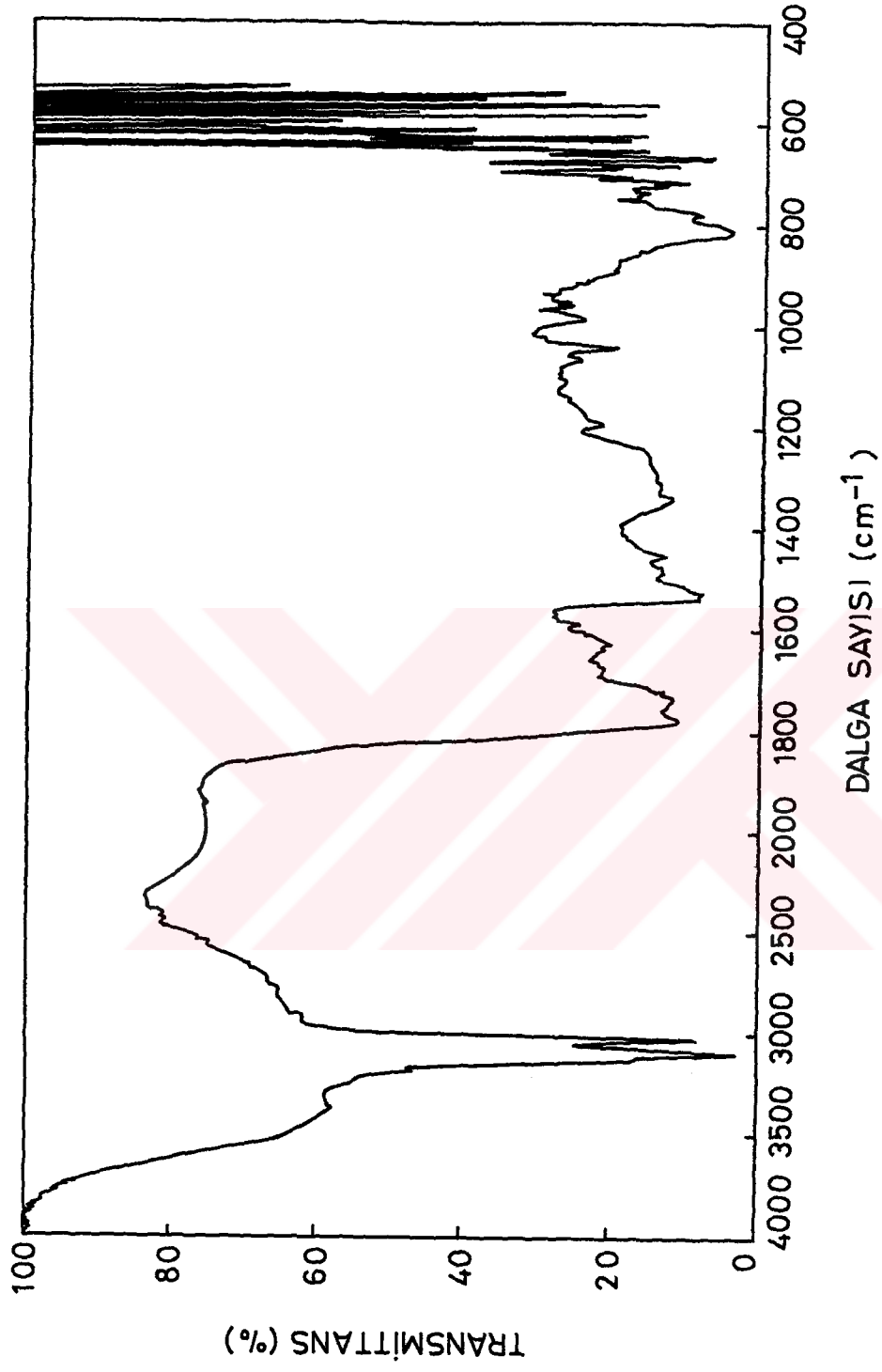
Özellikler	Katran
Yoğunluk, 15°C, kg/m ³	993
Su içeriği, hac. %'si	0.001
Bileşim, ağır.%'si	
Karbon	73.74
Hidrojen	10.69
Oksijen	10.51
Kükürt	0.11
Azot	4.65
Kül	0.30
Amprik formül (külsüz temel)	C _{18.67} H _{32.48} NO ₂
H/C mol oranı (külsüz temel)	1.74
O/C mol oranı (külsüz temel)	0.11
Viskozite	
37.8°C, cSt	62
50.0°C, cSt	38
Conradson kok bakiyesi, ağır.%'si	5.2
Toplam asit sayısı, mg KOH/g	75
Alevlenme noktası, °C	62
Akma Noktası, °C	6
Isıl değer, MJ/kg	36.4

Tablo 3.11. TÜPRAŞ Kalorifer Yakıtı ve No:6 Fuel Oil özelliklerinin katran özellikleri ile karşılaştırılması.

Özellikler	Kalorifer Yakıtı (Kod:615)	No : 6 Fuel Oil (Kod : 670)	Katran
Yoğunluk, 15°C, kg/m ³ , en çok	950	998	993
Kül içeriği, ağır., %'si, en çok	0.10	0.20	0.30
Kükürt içeriği, ağır., %'si, en çok	1.50	4.00	0.11
Sediment ve su içeriği, hac., %'si, en çok	0.50	1.00	0.001
Viskozite, 50 °C, sct, en çok	54	65	38
Alevlenme noktası, °C, en az	55	66	62
Akma noktası, °C, en çok			
Kış	-1.1	38	6
Yaz	10.0		

3.3.2 Katran FTIR analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Katran için elde edilen FTIR spektrumu Şekil 3.6'da spektrumun incelenmesi sonucunda tanımlanabilen fonksiyonel gruplar verilmektedir. 3 000 cm⁻¹'in biraz üstünde (C-H) gerilme titreşim bandı gözlenmektedir. 1450-1600 cm⁻¹ arasında ise 4 tane (C=C) gerilme titreşim bandı bulunmakta olup, bu pikler yapının aromatikliğini gösterir. Ancak 3300-3400 cm⁻¹'de görülen (O-H) hidroksil grubu polar yapıda olan fenol, alkol ve asidik yapıyı belirtir. 1600-1800 cm⁻¹'deki bantlar ise (C=O) grubunun varlığını açıklar. 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki (C-O) gerilme titreşimlerine ait olan pikler yapıdaki OH gruplarının başlıca alkol yapılarından ileri geldiğini gösterir. Yine 700-850 cm⁻¹ arasında aromatik halkaların varlığını belli eden eğilme titreşimlerine ait bantlar bulunmaktadır.



Şekil 3.6. Katran için FTIR analizi spektrumu.

3.3.3 Katranın kolon kromatografi yöntemi ile incelenmesinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

Katranın kolon kromatografisi sonuçları Tablo 3.12’de görülmektedir. Katran %23.08 oranında asfaltenleri, %76.92 oranında ise n-pentanda çözünen bileşenleri içermektedir. Katranın n-pentanda çözünen fraksiyonunun yapısında eluat verimlerine bağlı olarak %12.50 oranında parafinik, %42.50 oranında aromatik, %45 oranında ise polar bileşikler içerdiği saptanmıştır.

Tablo 3.12. Katranın kolon kromatografisi sonuçları.

Fraksiyonlar	Verim (%)
Asfaltenler	23.08
n-pentanda çözünenler	76.92
n-pentanda çözünenler :	
• n-pentan eluatı	12.50
• Toluen eluatı	42.50
• Metanol eluatı	45.00

3.3.4 Char özelliklerinin değerlendirilmesi

Charın belirlenen özellikleri Tablo 3.13’te verilmektedir. Char 467 kg/m³ döküm yoğunluğuna, C_{12.91}H_{6.05}NO_{3.53} ampirik formülüne, 0.47 H/C mol oranı ile 0.27 O/C mol oranına sahip, karbonca zengin, %17.60 oranında kül ve %20.04 oranında oksijen içeren bir katıdır. Yapıda çok az oranda kükürt, az oranda da azot bulunmaktadır. Char kömürü uçucu madde içeriği %18.70, sabit karbon içeriği ise %63.70’dir. Char ısı değeri ise 25.3 MJ/kg şeklindedir.

Tablo 3.13. Charın çeşitli özellikleri.

Özellikler	Char
Döküm yoğunluğu, 15°C, kg/m ³	467
Kısa analiz, ağır. %'si	
Uçucu madde	18.70
Sabit karbon	63.70
Kül	17.60
Elementel bileşim, ağır. %'si	
Karbon	54.90
Hidrojen	2.14
Oksijen	20.04
Kükürt	0.35
Azot	4.97
Kül	17.60
Amprik formül (külsüz temel)	C _{12.91} H _{6.05} NO _{3.53}
H/C mol oranı (külsüz temel)	0.47
O/C mol oranı (külsüz temel)	0.27
Isıl değer, MJ/kg	25.3

3.3.5 Katran ve char ısı değerlerinin hesaplanması

Bu bölümde, A. Demirbaş ve arkadaşlarınca biyokütle piroliz ürünleri ısı değerlerinin elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanması için önerilen eşitlik yardımıyla katran ve charın üst ısı değerleri (ÜİD) hesaplanmıştır. Hesaplama aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır [61].

$$\text{ÜİD} = 33.5 (\%C) + 142.3 (\%H) - 15.4 (\%O) - 14.5 (\%N)$$

Tablo 3.14'de hesaplanan ısı değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Önerilen bu formül ile deneysel sonuçlar arasında fark bulunmuştur.

Tablo 3.14. Katran ve charın teorik ve deneysel ısı değerlerinin karşılaştırılması.

Ürün	Isıl Değer (MJ/kg)		Fark (± %)
	Deneysel	Teorik	
Katran	36.4	37.3	+2.5
Char	25.3	21.4	-15.4

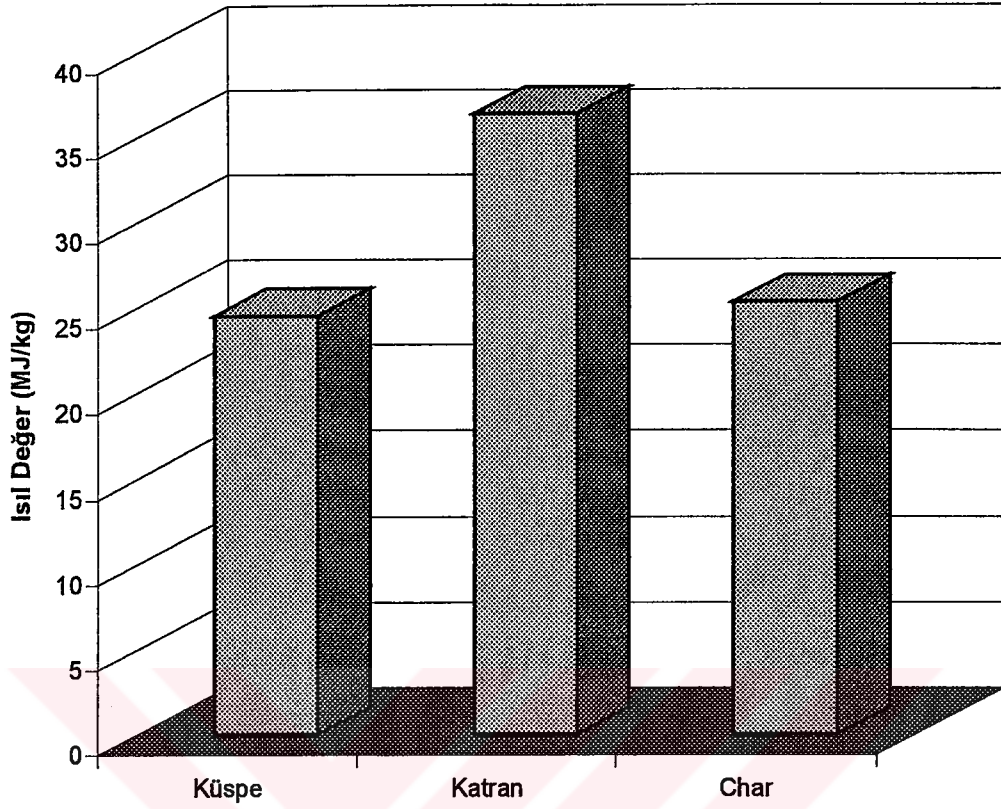
3.3.6 Kolza küspesi, katran ve charın bazı özelliklerinin karşılaştırılması

Şekil 3.7’de kolza küspesi ile katran ve charın bileşimleri, Şekil 3.8’de ise ısı değerleri karşılaştırılmıştır. Kolza küspesinin pirolizi ile karbonca zengin, hidrojen ve azot oranı daha yüksek, oksijen ve kükürt oranı düşük katrana; karbonca zengin, azot ve kükürt oranı daha yüksek, oksijen ve hidrojen oranı ise daha düşük olan chara ulaşılmıştır. Katran ve char küspeden daha yüksek ısı değere sahiptir.

3.3.7 Deney sonuçlarının literatürden seçilen çalışmalar ile karşılaştırılması

Bu bölümde yapılan ilk karşılaştırmada deneysel çalışmanın gerçekleştirildiği sabit yatak reaktöründe çeşitli biyokütle kaynaklarının pirolizi ile elde edilen katran ve char bileşimleri, ısı değerleri ile ürün verimleri incelenmiştir. Tablo 3.15’de katran, Tablo.3.16’de ise char verilerinin karşılaştırılması verilmektedir. En yüksek katran verimine ve yüksek ısı değerli katrana kolza tohumu pirolizi ile ulaşılmıştır. Yapıdaki bitkisel yağ verim üzerinde olumlu etki yapmıştır. Kolza küspesi ile ayçiçek küspesinden daha yüksek verimle katran elde edilirken, fındık kabuğu, Kızılçam odun talaşı ve Euphorbia Rigida pirolizi katran verimleri oldukça düşüktür. Bu kaynakların char sonuçları incelendiğinde; en yüksek char verimine Kızılçam odun talaşı ve ayçiçek küspesi ile ulaşıldığı, kolza küspesi ile kolza tohumu pirolizinden daha yüksek verimle char elde edildiği görülmüştür. En yüksek karbon içerikli char Euphorbia Rigida pirolizi ile ele geçmiştir. Küspelerin sonuçları biyokütle pirolizi için önemli bir kaynak olduklarını işaret etmektedir

Deneysel sonuçların ikinci karşılaştırması aynı kolza küspesi ile iki farklı sabit yatak reaktöründe gerçekleştirilen piroliz sonuçları için yapılmıştır. Çulcuoğlu ve Ünay çalışmalarında 970 cm³ (İç Çap: 7.5 cm; Yükseklik: 22 cm) hacminde paslanmaz



Şekil 3.8. Kolza k şpesi, katran ve charın ısıl değerlerinin karşılaştırılması.

 elikten bir reaktörde kolza k şpesi pirolizi ile katran ve char elde etmişlerdir. Tablo 3.17’de katran, Tablo 3.18’da ise char sonuçları karşılaştırması görülmektedir. Deneysel çalışmada kullanılan reaktör ile, daha düşük sıcaklık ve ısıtma hızında, karbonca daha zengin ve yüksek ısıl değerli katran ; karbon içeriği ve ısıl değeri oldukça yakın char elde edilmiştir.

Tablo 3.15. Çeşitli biyokütle kaynakları ile aynı reaktörde 7°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz için verim, katran bileşim (kuru-külsüz temel) ve ısıl değerlerin karşılaştırılması.

Özellikler	Kolza Küspesi*	Kolza Tohumu* [71]	Çiğit** [69]	Ayçiçek Küspesi* [66]	Fındık Kabuğu* [68]	Kızılçam Odun Talaşı*** [78]	Euphorbia Rigida* [64]
Katran verimi,%	39.23	45.11	26.40	37.60	20.48	23.00	21.60
Bileşim, ağır. %'si							
Karbon	73.96	74.68	65.90	69.40	52.53	55.17	74.10
Hidrojen	10.72	11.01	8.50	9.50	5.25	6.19	9.30
Oksijen	10.54	10.04	19.90	16.00	41.99	38.22	14.40
Kükürt	0.11	-	-	-	-	-	-
Azot	4.67	4.27	5.70	5.10	0.24	0.32	2.20
H/C mol oranı	1.74	1.77	1.55	1.64	1.20	1.35	1.50
O/C mol oranı	0.11	0.10	0.23	0.17	0.60	0.52	0.15
Isıl değer, MJ/kg	36.40	41.24	30.93	37.62	20.06	25.36	37.70

* : Piroliz Sıcaklığı : 500°C

** : Piroliz Sıcaklığı : 550°C

*** : Piroliz Sıcaklığı : 450°C

Tablo 3.16. Çeşitli biyokütle kaynakları ile aynı reaktörde 7°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz için verim, char bileşim (külsüz temel) ve ısı değerlerinin karşılaştırılması.

Özellikler	Kolza Küspesi*	Kolza Tohumu* [71]	Çiğit** [69]	Ayçiçek Küspesi* [66]	Kızılçam Odun Talaşı*** [78]	Euphorbia Rígida* [64]
Char verimi, %	27.43	24.26	26.90	28.75	28.96	20.00
Bileşim, ağırlık %'si						
Karbon	66.63	49.02	75.80	77.90	78.07	82.70
Hidrojen	2.59	0.62	1.70	2.60	3.29	2.00
Oksijen	24.32	48.26	17.20	14.40	18.32	13.20
Kükürt	0.43	-	-	-	-	-
Azot	6.03	2.10	5.30	5.10	0.33	2.10
H/C mol oranı	0.47	0.15	0.27	0.40	0.51	0.29
O/C mol oranı	0.27	0.74	0.17	0.14	0.18	0.12
Isıl değer, MJ/kg	25.30	23.66	-	-	22.52	-

* : Piroliz Sıcaklığı : 500°C

** : Piroliz Sıcaklığı : 550°C

*** : Piroliz Sıcaklığı : 450°C

Tablo 3.17. İki farklı sabit yatak reaktöründe gerçekleştirilen kolza küspesi pirolizi için verim, katran bileşim (kuru-külsüz temel) ve ısı değerlerinin karşılaştırılması.

Özellikler	Reaktör Hacmi : 400 cm ³ Piroliz Sıcaklığı : 500°C Isıtma Hızı : 7°C/dakika	Reaktör Hacmi : 970 cm ³ Piroliz Sıcaklığı : 650°C Isıtma Hızı : 15°C/dakika [11]
Katran verimi, %	39.23	43.00
Bileşim, ağır. %'si		
Karbon	73.96	63.62
Hidrojen	10.72	8.90
Oksijen	10.54	23.77
Kükürt	0.11	0.11
Azot	4.67	3.61
H/C mol oranı	1.74	1.68
O/C mol oranı	0.11	0.28
Isıl değer, MJ/kg	36.40	26.70

Tablo 3.18. İki farklı sabit yatak reaktöründe gerçekleştirilen kolza küspesi pirolizi için verim, char bileşim (külsüz temel) ve ısı değerlerinin karşılaştırılması.

Özellikler	Reaktör Hacmi : 400cm ³ Piroliz Sıcaklığı : 500°C Isıtma Hızı : 7°C/dakika	Reaktör Hacmi : 970cm ³ Piroliz Sıcaklığı : 450°C Isıtma Hızı : 15°C/dakika [16]
Char verimi, %	27.43	35.50
Bileşim, ağır. %'si		
Karbon	66.63	66.69
Hidrojen	2.59	4.60
Oksijen	24.32	10.71
Kükürt	0.43	0.12
Azot	6.03	5.67
H/C mol oranı	0.47	0.83
O/C mol oranı	0.27	0.12
Isıl değer, MJ/kg	25.30	28.40

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada kolza soğukta pres küspesinin statik ortam ve sürükleyici gaz ortamında sabit yatak pirolizi incelenerek, pirolizde elde edilen katran ve charın çeşitli özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada varılan sonuçlar ile öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Kolza küspesi pirolizi sabit yatak reaktöründe 500°C piroliz sıcaklığında ve 7°C/dakika ısıtma hızında 100 dakikada (70 dakika 500°C'ye ısıtma ve 30 dakika 500°C'de bekleme) statik ve sürükleyici gaz ortamında yürütülmüştür.
- Kolza küspesi sürükleyici gaz ortam pirolizi 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 cm³/dakika azot gazı debisi koşullarında gerçekleştirilmiş ve denenen koşullar için azot gazı debisi değişiminin piroliz ürün verimlerinde çok belirgin bir etkisi olmadığı saptanmıştır. Bu sonuç kolza tohumu için benzer koşullarda gerçekleştirilen piroliz çalışması ile uyum göstermektedir [71].
- Bu çalışmada ele geçen sonuçlar kolza tohumu ve kolza küspesi ile daha önce yapılan çalışmaları tamamlayıcı ve geliştirici niteliktedir ve daha sonraki sistematik çalışmalara veri oluşturmaktadır.
- Çalışmada kullanılan reaktör tipi ve uygulanan piroliz koşulları dışındaki seçeneklerle, küspe pirolizinin daha geniş anlamda ortaya konması yararlı olacaktır. Örneğin hidropiroliz, vakumda piroliz ve hızlı piroliz gibi. Ayrıca katalizör varlığında pirolizin de incelenmesi tamamlayıcı olacaktır.
- Denenen piroliz koşulları sonunda %39.23 oranında katran, %27.43 oranında char veriminin elde edildiği 7°C/dakika ısıtma hızı, 500°C piroliz sıcaklığı ve statik ortam koşullarında yürütülen piroliz ürünlerinden katran ve charın çeşitli özellikleri belirlenerek tanımlamaları yapılmıştır.

- Katran 993 kg/m³ yoğunluğa, C_{18.67}H_{32.48}NO₂ ampirik formülüne, 1.74 H/C mol oranı ile 0.11 O/C mol oranına sahip; karbon ve hidrojen zengin az oranda azot, çok az oranda kül, kükürt ve su içeren bir sıvıdır. Katranın ısı değeri 36.4 MJ/kg olup, katran 50°C'de 38 cSt viskoziteye, %5.2 Conradson kok bakiyesine 75 mg KOH/g asit sayısına ve 62°C alevlenme noktasına sahiptir.
- Kolza soğukta pres küspesinin pirolizi ile karbonca daha zengin, su ve kül içeriği daha düşük, ısı değeri daha yüksek katrana ulaşılmıştır.
- Katranın yapısı kolon kromatografisi ve FTIR analizi ile incelenmiş yapının oldukça karmaşık olduğu görülerek mevcut, çeşitli fonksiyonel gruplar tanımlanabilmiştir.
- Bu çalışmada, sadece iki yöntem ile (FTIR ve kolon kromatografisi) katran yapısı aydınlatılmaya çalışılmış ve yapı için bazı temel bilgiler elde edilmiştir. Katran %23.08 oranında asfaltenleri, %76.92 oranında ise n-pentanda çözünen bileşikler içermektedir. Katranın n-pentanda çözünen fraksiyonları içinde %12.50 oranında n-pentan eluatı, %42.50 oranında toluen eluatı , %45 oranında ise metanol eluatı içermektedir. Katran aromatik karakteri ve polar yapısı yüksek parafinik yapıları da içeren bir sıvı üründür. Gaz-sıvı kromatografisi, kütle spektroskopisi gibi analiz yöntemleri ile bileşiminin daha ayrıntılı verilmesi gerekli olup, bu yararlı olacaktır.
- Katranın tanımlanabilen özellikleri fuel oil alternatifi olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak katranın asit sayısı, kül miktarı ve Conradson kok bakiyesi miktarı korozyon ve ısı etkisiyle sorun olabileceğini belirtmektedir. Bu nedenle katran iyileştirme işlemi sonrasında kalorifer yakıtı alternatifi olarak kullanılabilir. Katranın düşük kükürt içeriği çevre kirliliği açısından uygundur. Ancak yakma deneyleriyle katranın yanması incelenip konu irdelendikten sonra karar verilmesi daha uygun olacaktır.
- Katran iyileştirme sonrasında fuel oil ile, alternatif sıvı yakıtlarla (bitkisel yağ esaslı yakıtlar) karıştırılarak mevcut yakma sistemlerinde alternatif fuel oil olarak değerlendirilebilir.

- Katran fraksiyonlanarak yakıt eldesinde ilkel madde olarak kullanılabilir. Katranın distilasyonu ile benzin, motorin ve fuel oile alternatif fraksiyonlara geçilebilir. Bu fraksiyonlar doğrudan veya mevcut yakıtlarla karşılaştırılarak kullanılabilir.
- Katrana çeşitli süreçler uygulanarak (Fischer-Tropsch sentezi, kraking, hidrojenasyon, vb.) yakıt özellikleri iyileştirilebilir. Katran bu durumda doğrudan veya fraksiyonları ile benzin, motorin ve fuel oile alternatif olarak değerlendirilebilir.
- Katran biyoyakıt adayı olması yanı sıra, endüstriyel ilkel madde olarak da değerlendirilebilir; yapısındaki önemli kimyasalların ve/veya fraksiyonların ayrılarak tanımlanması ve değerlendirilebilme seçeneklerinin belirlenmesi olumlu olacaktır.
- Char 467 kg/m^3 döküm yoğunluğuna, $\text{C}_{12.91}\text{H}_{6.05}\text{NO}_{3.53}$ ampirik formülüne, 0.47 H/C mol oranı ile 0.27 O/C mol oranına sahip, karbonca zengin (%54.90), %17.60 oranında kül, % 20.04 oranında oksijen, çok az oranda kükürt, az oranda azot içeren bir katıdır.
- Char uçucu madde içeriği %18.70, sabit karbon içeriği ise %63.70'dir. Charın ısı değeri 25.3 MJ/kg 'dır.
- Kolza soğukta pres küspesinden, piroliz ile karbonca daha zengin, uçucu madde içeriği daha düşük, kül içeriği daha fazla, ısı değeri daha yüksek bir katı yakıtı ulaşılmıştır.
- Char özelliklerine uygun endüstriyel amaçlarla da kimyasal olarak kullanılabilir. Uygun kullanım alanını doğru saptayabilmek için charın bu çalışmada belirlenmeyen diğer bazı özelliklerinin (yüzey alanı, gözeneklilik, sertlik, öğütülebilirlik vb.) belirlenmesi yararlı olacaktır.
- Bu çalışmada piroliz sıvı ürünü sulu fazı ve gaz ürün bileşimleri incelenmemiştir. Bu iki ürün de endüstriyel olarak değerlidir. Piroliz sıvı ürünü sulu fazının içerdiği kimyasal maddeler (asetik asit, metanol, aseton, suda çözünen fenoller ve furanlar vb.) çeşitli endüstriyel amaçlarla değerlendirilebilir.

Piroliz gaz ürünü sistem içinde veya ısıl değerine bağlı olarak uygun alanlarda ısıtma amaçlı kullanılabilir. Sulu faz ve gaz ürünün tanımlanması yararlı olacaktır.

- Yağlı tohum küspeleri, bitkisel yağ sektöründe önemli miktarda ele geçen bir artıktır. Küspeler için hayvan yemi olarak kullanım dışında bir değerlendirme alanı bulunmamaktadır. Bu çalışma ile kolza soğukta pres küspesi için yeni bir değerlendirme alanı önerilmektedir.
- Kolza soğukta pres küspesi yanı sıra diğer önemli küspelerin de (ayçiçek, soya, çığıt, mısır vb.) piroliz yöntemi ile alternatif yakıt üretiminde kullanımı yararlı olacaktır. Pres küspeleri yanında ekstraksiyon sonucu elde edilen küspeler de değerlendirilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] 1998 Enerji Raporu, 1999. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Ankara.
- [2] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Mayıs 2000. Sürdürülebilir Kalkınma ve Nükleer Enerji, Ankara.
- [3] Yorgun, S., Şensöz, S. and Şölener, M., 1998. Biyokütle Enerji Potansiyeli ve Değerlendirme Çalışmaları, *Enerji*, 8, 44-48.
- [4] Tetik, E., 1997. Kolza Sap Samanının Pirolizi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] White, L.P. and Plaskett, L.G., 1981. Biomass as Fuel, Academic Press, London
- [6] <http://www.nf-2000.org/the-cal.html>
- [7] Bridgwater, A.V. and Grassi, G., 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Applied Science, London-England.
- [8] Beenackers, A.A.C. and Bridgwater, A.V., 1989. Gasification and Pyrolysis of Biomass in Europe, *Proceeding of an International Conference of Pyrolysis and Gasification*, 125-155, Luxemburg.
- [9] Moore, A., October, 1997. Environmentally Sound Production of Liquid Biofuels: The View of the European Commission, *Proceedings of the International Workshop on Environmental Aspects of Energy Crap Production*, 43-67, Brasimone- Italy.

- [10] DynaMotive Technologies Corporation Bioil Business Unit Overview, 2000. DynaMotive Technologies Corporation-Angus Corporate Centre, Vancouver- Canada.
- [11] Ünay, E., 1999. Kolza Küspesi Pirolyzi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] Deglise, X. and Magne, P., 1987. Pyrolysis and Industrial Charcoal, *Biomass*, 221-228, (Ed: D.O. Hall and R.P. Overend), John Wiley & Sons, London.
- [13] Matucci, E., Grassi, G. And Palz, W., 1989. Pyrolysis as a Basic Technology for Agro-Energy Projects, Commision of the European Communities, CD-NA-11382-EN-C, Brussels.
- [14] Lemieux, R., Roy, C., Caumiq, B.D. and Blanchette, D., 1987. Preliminary Engineering Data for Scale-up of a Biomass Vacuum Pyrolysis Reactor, Production Analysis Upgrading of Oil Biomass, K.S. Vorres (Ed), *American Chemical Society, Division. of Fuel Chemistry.*, 32, 12-20, Washington.
- [15] Karaosmanoğlu, F., Tüter, M., Cıgzoğlu, K.B. and Çift, B.D., 1997. Hızlı Isı Piroliz Süreci ile Biyokütleden Biyoyakıt Üretimi, *Türkiye 7. Enerji Kongresi*, İstanbul.
- [16] Çulcuoğlu, E., 1999. Kolza Küspesinden Odun Kömürü Eldesi ve Tanımlanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Milne, T., 1979. Pyrolysis- The Thermal Behaviour of Biomass Below 600 C. A Survey of Biomass Gasification, SERI/TR-33-239, 11-95.
- [18] Ekinci, E. ve Okutan, H., 1991, Piroliz-Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür, O. Kural (Ed.), 632-652, İstanbul.
- [19] Villermaux, J., 1982. Conception et Fonctionnement des Reacteurs, Editions Lavosier, Paris.

- [20] **Bridgwater, A.V. and Cottam, L.M.**, 1992. Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading, Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, by G.Grassi, A. Collina and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, 679-692, London and New York.
- [21] **Goldstein, S.**, 1983. Organic Chemicals From Biomass, CRC Press, Inc. Second Printing, Boca Raton-Florida.
- [22] **Karaosmanoğlu, F., Tetik, E. and Göllü, E.**, 1999. Biofuel Production Using Slow of the Straw and Stalk of Rapeseed Plant. *Fuel Processing Technology*, 59, 1, 1-12.
- [23] **Karaosmanoğlu, F. and Tetik, E.**, 1999. Charcoal from Pyrolysis of the Rapeseed Straw Stalk, *Energy Sources*, 21, 6, 503-510.
- [24] **Calahorra, C.V., Garcia, A.B., Serrano, V.G. and Garcia, M.J.**, 1987. Influence of Particle Size and Pyrolysis Condition on Yield, Density and Some Textural Parameters of Chars Prepared from Hölm-Oak Wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 12, 61-70.
- [25] **Lowary, T.L. and Richards, G.N.**, 1988. Vacuum Pyrolysis of Bark from Pinus Panderosa, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 8, 393-412.
- [26] **Agblevor, F.A., Evans, R.J. and Johnson, K.D.**, 1994. Molecular Beam Mass-Spectrometric Analysis of Lignocellulosic Materials I.Herbaceous Biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 30, 125-144.
- [27] **Bilboa, R., Salvador, M.L. and Arauzo, J.**, 1994. Influence of the Heating Rate on the Temperature Profiles and on the Conversion Rate of Powdery Cellulose and Pine Sawdust, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 30, 145-149.

- [28] **Fraga, A.R., Gaines, A.F. and Kandiyoti, R.**, 1991. Characterization of Biomass Pyrolysis Tars Produced in the Relative Absence of Extraparticle Secondary Reactions, *Fuel*, 70, 803-809.
- [29] **Beşler, S., Horne, P.A. and Williams, P.T.**, 1992. The Fuel Properties of Biomass Derived Pyrolytic Oils and Catalytically Upgraded Products, *Renewable Energy*, 3, 1341-1346.
- [30] **Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilart, K.C.**, 1995. Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Charecteristics, *Fuel*, 74, 12, 1812-1822.
- [31] **Raveendran, K. and Ganesh, A.**, 1996. Heating Value of Biomass and Biomass Pyrolysis Products, *Fuel*, 75, 15, 1715-1720.
- [32] **Kandpal, J.B. and Maheshwa, R.C.**, 1993. A Decentralized Approach for Biocoal Production in a Mud Kiln, *Bioresource Technology*, 43, 99-102.
- [33] **Shah, N., Girard, P., Mezerette, C. And Vergnet, A.M.**, 1992. Wood to Charcoal Conversion Kiln: An Experimental Study to Understand and Upgrade the Process, *Fuel*, 71, 955-962.
- [34] **Simitzis, J. and Sfyraakis, J.**, 1994. Activated Carbon from Lignocellulosic Biomass-Phenolic Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 2091-2099.
- [35] **Gemtos, T.A. and Tsiricoglou, T.H.**, 1999. Energy Budget of a Method to Harvest Cotton Stalks, *Renewable Energy*, 16, 1015-1018.
- [36] **Muyllaert, M.S., Sala, J. and Freitas, M.A.V.**, 1999. The Charcoal's Production in Brazil Process Efficiency and Environmental Effects, *Renewable Energy*, 16, 1037-1040.
- [37] **Rezende, M.E.A., Pasa, V.M.D. and Lessa, A.**, 1994. Continuous Charcoal Production –a Brazillian Experience, *Advance Thermochemical Biomass Conversion*, 2, 1289-1298.

- [38] **Suzuki, G.**, 1996. Process and Apparatus for Continuous Manufacture of Charcoal by Carbonisation of Wood or Other Raw Materials, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08, 218.076 [96.218.076].
- [39] **Toba, A.**, 1996. Manufacture of Bamboo Charcoal Without Bad Spouts for Art Crafts, Jpn. Koki Tokkyo Koho JP 08, 209.149 [96.209.149].
- [40] **Yamane, K., Kataoka, H., Toyoshima, M., Yamazaki, J. and Narisada, T.**, 1996. Apparatus for Carbonisation of Waste Wood to Produce Charcoal, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08, 218.076 [96.218.076].
- [41] **Arai, T.**, 1996. Apparatus for Manufacture of Charcoal from Sawdust, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08.218.077 [96.218.077].
- [42] **Yamane, K., Matsushashi, K., Hirooka, A., Kato, N. and Narisada, T.**, 1994. Air-Pollution-Free Carbonization of Waste Wood for Charcoal, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07, 258.652 [95.258.652].
- [43] **Shimuzu, Y., Kauchi, M. And Yamane, K.**, 1995. Apparatus for Carbonization of Waste Wood for Charcoal, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07, 258.652 [95.258.652]
- [44] **Maggi, R. And Delman, B.**, 1993. Comparison Between Slow and Flash Pyrolysis Oil from Biomass, *Fuel*, 73, 5, 671-677.
- [45] **Soltes, E.D.J. and Wiley, A.T.**, 1981. Biomass Pyrolysis Towards on Understanding of Its Versatitily and Potentials, *Third Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conservation*, 125-136.
- [46] **Chen, G., Fang, M., Luo, Z., Yu, C., Shen, L., Guo, X., Ni, M. and Cen, K.**, 1999. Experimental Study and Theoretical Analysis of Fixed-bed Biomass Pyroysis, *American Chemical Society*, 131, 146808.
- [47] **Zabaniotou, A.A. and Karabelas, A.J.**, 1999. The Evritania (Greece) Demonstration Plant of Biomass Pyrolysis, *American Chemical Society*, 131, 159657.

- [48] **Aimin, L., Yuan, R., Shuiqing, L., Na, S., Yang, C., Jianhua, Y., Xiaodang, L., Xuguang, J. and Kefa, C., 1999.** Experimental Study on Gas Yield for Wood Chips Pyrolysis in Rotary Kiln, *American Chemical Society*, 131, 324928.
- [49] **Diebold, J.P., 1999.** A Review of the Toxicity of Biomass Pyrolysis Liquids Formed at Low Temperatures, *American Chemical Society*, 131, 275803.
- [50] **Morris, K., September 1999.** BioThermTM: A System for Continuous Quality, Fast Pyrolysis BioOil, *4th Biomass Conference of the Americas*, Oakland, CA.
- [51] **Boukis, I., Gyftopoulou, M.E. and Papamichael, I.,** Fast Pyrolysis of Biomass in a Circulating Fluidized Bed Reactor, Centre for Renewable Energy Sources (CRES), Greece.
- [52] **Zanzi, R., Sjöström, K. and Björnbom, E., June 2000.** Rapid Pyrolysis of Biomass at High Temperature as the Initial Stage in Gasification, Biomass for Energy and Industry, *1st World Conference and Technology Exhibition*, Seville-Spain.
- [53] **Zanzi, R., Sjöström, K. and Björnbom, E., 1996.** Rapid High Temperature Pyrolysis of Biomass in a Free-fall Reactor, *Fuel*, 75, 545-550.
- [54] **Zanzi, R., Sjöström, K. and Björnbom, E., June 1998.** Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperatures, Biomass for Energy and Industry, *Proceedings of the 10th European Conference*, Würzburg-Germany.
- [55] **Wagenaar, B.M., Venderbosch, R.H., Carrasco, J., Strenziok, R. And Van der Aa, B.J.,** Scaling-up of the Rotating Cone Technology for Biomass Fast Pyrolysis, BTG Biomass Technology Group, The Netherlands.

- [56] **Graham, R.G., Freel, B.A., Huffman, D.R. and Bergougnou, M.A., 1994.** Commercial-Scale Rapid Thermal Progressing of Biomass, Biomass and Bioenergy, 7, 1-6, 261-258.
- [57] **Islam, M.N., Jamil, M.K., Ani, F.N. and Zailani, R., 1999.** Pyrolysis Oil from Carbanaceous Solid Wastes in Malaysia, *Proceeding of the World Renewable Energy Congress*, Malaysia.
- [58] **Islam, M.N. and Ani, F.N., 1998.** Characterisation of Bio-oil Palm Shell Pyrolysis with Catalytic Upgrading, *WREC 1998*.
- [59] **Bridgwater, A.V., 1999.** An Introduction to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals, *American Chemical Society*, 131, 312363.
- [60] **Demirbaş, A., Çağlar, A., Akdeniz, F. and Güllü, D., 2000.** Conversion of Olive Husk to Liquid Fuel by Pyrolysis and Catalytic Liquefaction, *Energy Sources*, 22, 631-639.
- [61] **Demirbaş, A., Güllü, D., Çağlar, A. and Akdeniz, F., 1997.** Estimation of Calorific Values of Fuels from Lignocellulosics, *Energy Sources*, 19, 765-770.
- [62] **Pütün, E., Beşler, S., Pütün, A.E. and Ekinci, e., 1989.** Hydrocarbon Production in Arid Land, *Chimica Acta Turcica*, 17.
- [63] **Beşler, S., Koçkar, Ö.M., Pütün, A.E., Ekinci, E. and Pütün, E., 1994.** Pyrolysis of Euphorbia Rigida from Central Anotolia, in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, 2, 1103-1109, Blackie Academic and Professional, London.
- [64] **Pütün, A.E., Gerçel, H.F., Koçkar, Ö.M, Ege, Ö., Snape, C.E and Pütün, E., 1996.** Oil Production from an Arid Plant: Fixed-bed Pyrolysis and Hydropyrolysis of Euphorbia Rigida, *Fuel*, 75, 1307-1312.
- [65] **Yorgun, S., 1993.** Ayçiçek Yağ Endüstrisi Yan Ürününden Piroliz Yöntemi ile Sentetik Yakıt Üretiminin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [66] Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M., Yorgun, S., Gerçel, H.F., Andresen, J., Snape, C.E. and Pütün, E., 1996. Fixed-bed Pyrolysis and Hydrolysis of Sunflower Bagasse: Product Yields and Compositions, *Fuel Processing Technology*, 46, 49-62.
- [67] Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M., Gerçel, F., Ekinci, E., Andresen, J., MarotoValer, M. and Snape, C.E., 1994. Effect of Mass Transfer and Hydrogen Pressure on the Fixed-bed Pyrolysis of Sunflower Bagasse, *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry Meeting*.
- [68] Onay, Ö.Ç., Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M. ve Pütün, E., 1996. Fındık Kabuğundan Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi, *İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İstanbul.
- [69] Pütün, A.E., Özbay, N., Koçkar, Ö.M. and Pütün, E., 1997. Fixed-bed Pyrolysis of Cottonseed Cake: Product Yields and Compositions, *Energy Sources*, 19, 905-915.
- [70] Karaosmanoğlu, F., Işığür-Ergüdenler, A. and Sever, A., 2000. Biochar from the Straw-Stalk of Rapeseed Plant, *Energy and Fuels*, 14, 2, 336-339.
- [71] Şensöz, S., Angın, D., Yorgun, S. And Koçkar, Ö.M., 2000. BioOil Production from an Oilseed Crop: Fixed-bed Pyrolysis of Rapeseed (Brassica Napus L.) *Energy Sources*, 22, 831-899.
- [72] Cıgızoğlu, K.B., 1994. Kolza Bitkisi, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [73] <http://www.fao.org>
- [74] <http://www.tarim.gov.tr/istatistikler/istatistikler.htm>
- [75] Karaosmanoğlu, F. and Kurt, G., 1998. Direct Use of Sunflower Oil as a Heating Oil, *Energy Sources*, 20, 867-874.

- [76] **Angın, D.**, 1999. Kolza Tohumundan Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [77] **Pütün, E., Akar, A., Ekinci, E. and Bartle, V.D.**, 1988. Chemistry and Geochemistry of Turkish Oil Shale Kerogens, *Fuel*, 67, 1106-1110.
- [78] **Angın, D., Can, M. ve Şensöz, S.**, 2000. Kızılçam(Pinus Brutia Ten.) Odun Talaşının Sabit Yatak Reaktöründe Pirolizi, *III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul.



ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul'da doğan Didem BALKANLI, 1998 yılında İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl, İTÜ İngilizce Hazırlık Programı'nın ardından, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. İngilizce ve İtalyanca bilen Didem BALKANLI halen tez aşamasında olup, yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarından ısı süreçleri ile biyoyakıt eldesi konusunda çalışmalarını sürdürmektedir.

