

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ « FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOKÜTLENİN TERMAL BOZUNMA SÜREÇLERİNDEKİ GAZ
ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Şinasi GÖLBAŞI**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ « FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOKÜTLENİN TERMAL BOZUNMA SÜREÇLERİNDEKİ GAZ
ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Şinasi GÖLBAŞI
(506051029)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02 Aralık 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Ocak 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar YAMAN (İTÜ)
Doç. Dr. Hanzade AÇMA (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hasancan OKUTAN (İTÜ)
Prof. Dr. Esen BOLAT (YTÜ)
Doç. Dr. Sibel SARGUT (MÜ)**

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Fosil enerji kaynaklarının rezervlerinin sınırlı ve yakın bir gelecekte tükenecek olması, fosil enerji kaynaklarından enerji elde edilirken atmosfere yüksek miktarda kirletici salınması ve bunun hava kalitesini düşürmesi nedeniyle, günümüz koşulları, alternatif enerji kaynaklarının daha verimli, sürdürülebilir ve çevreyi kirletmeden kullanımını gerektirmektedir. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla gaz ürünlerin eldesi termal dönüşüm süreçleri içerisinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada, ülkemizde fazla miktarda bulunan fındık kabuğunun termal bozunması sonucu gaz ürün elde edilmesi ve sıcaklığın elde edilen gaz ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında görüş ve düşünceleriyle beni yönlendiren değerli hocalarım Prof. Dr. Serdar YAMAN ve Doç. Dr. Hanzade AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bilgi ve deneyimleriyle bana destek olan Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK OSKAY'a, Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU'na, Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya, Kimya Yük. Müh. Burcu KÜKÜRTÇÜ ve Testmer Ltd.Şti'ye teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, eğitim hayatım boyunca beni destekleyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2008

Şinasi GÖLBAŞI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ	3
2.1 Biyokütlenin Yapısı.....	3
2.2 Biyokütle Türleri.....	9
2.2.1 Klasik biyokütle türleri.....	9
2.2.2 Modern biyokütle türleri.....	10
2.3 Biyokütleden Enerji Üretiminin Avantajları ve Dezavantajları	11
2.4 Biyokütle Dönüşüm Süreçleri	12
3. BİYOKÜTLENİN GAZLAŞTIRILMASI	15
3.1 Gazlaştırma Aşamaları	16
3.2 Gazlaştırıcı Sistemler	19
3.2.1 Sabit yataklı gazlaştırıcılar	20
3.2.2 Akışkan yataklı gazlaştırıcılar.....	23
3.2.3 Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılar	25
4. GAZLAŞTIRMA PROSESLERİ.....	27
4.1 IISc Prosesi	27
4.2 Battelle/FERCO Prosesi.....	28
4.3 Sirkülasyonlu Akışkan Yatakta (Fast Internal Circulation Fluidised Bed (FICFB)) Gazlaştırma Prosesi	29
4.4 Skive Prosesi.....	30
4.5 IGCC Prosesi.....	31
4.6 Taylor Prosesi.....	32
4.7 Süperkritik Suda Biyokütlenin Gazlaştırılması.....	33
4.8 Yüksek Basıncılı, Hava Üflemleri Gazlaştırma	35
4.9 Bivkin Prosesi.....	36
4.10 Cratech Prosesi.....	37

4.11 Enerkem Bio-sentez Gazlaştırma Prosesi.....	38
4.12 PRM Gazlaştırıcı Kullanılarak Yapılan Gazlaştırma Prosesi	39
4.13 AER Gazlaştırıcı Kullanılarak Yapılan Gazlaştırma Prosesi	39
4.14 Kojenerasyon ile Entegre Biyokütle Gazlaştırma Prosesi	41
4.15 Full Scale Gazlaştırma Prosesi	42
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	43
5.1 Fındık Kabuğu Numunesinin Özellikleri	43
5.2 Fındık Kabuğu Numunesine Uygulanan Analizler	43
5.3 Kısa Analiz ve Isıl Değer Analizi Sonuçları	45
5.4 Termogravimetrik Analiz Sonuçları	46
5.5 Küle Uygulanan Analizlerin Sonuçları.....	46
5.6 Gaz Ürün Analizi Sonuçları.....	49
5.6.1 Derişim değerlerinin toplu olarak değerlendirilmesi	49
5.6.2 Derişim değerlerinin bileşen bazında değerlendirilmesi	54
5.6.2.1 Hidrokarbon grubundan olmayan bileşenler	54
5.6.2.2 Hidrokarbon grubundan olan bileşenler.....	60
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	95

KISALTMALAR

AER	: Absorption Enhanced Reforming
ASTM	: American Society for Testing and Materials
AY	: Akışkan Yataklı
BTX	: Benzen Toluen Ksilen
CAS	: Chemical Abstracts Services
ÇA	: Çalışma Arkadaşları
DDT	: Dichloro Diphenyl Trichloroethane
DTG	: Diferansiyel Termal Analiz
ECN	: Energy Research Centre of the Netherlands
EF	: Entrained Flow
EVA	: Ethylene Vinyl Acetate
FERCO	: Future Energy Resources Corporation
FICFB	: Fast Internal Circulation Fluidised Bed
ICP	: Inductively Coupled Plasma
IGCC	: Integrated Gasification Combined Cycle
IGT	: Institute of Gas Technology
IISC	: Indian Institute of Science
PCDD/F	: Polychlorinated Dibenzodioxine / Furan
PE	: Polyethylene
PET	: Polyethylene Thereftalate
RDF	: Refuse Derived Fuel
SCW	: Super Critical Water
TG	: Termogravimetri
VOC	: Volatile Organic Compaund
WEC	: World Energy Council

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Biyokütle dönüşüm süreçleri ve ürünler.	15
Çizelge 3.2 : Gazlaştırıcıların karşılaştırılması.....	20
Çizelge 4.1 : Skieve prosesinde üretilen gaz ürünün bileşimi.	31
Çizelge 4.2 : Taylor prosesinde elde edilen gazın bileşimi.	33
Çizelge 4.3 : Yüksek basınçlı, hava üfleli gazlaştırma prosesinin işletme koşulları	35
Çizelge 4.4 : Yüksek basınçlı, hava üfleli gazlaştırma prosesi için ürün gazının içeriği	36
Çizelge 5.1 : Kısa analiz sonuçları.	45
Çizelge 5.2 : Fındık kabuğu külüne uygulanan ICP analizi sonuçları	47
Çizelge 5.3 : Fındık kabuğu külüne uygulanan X-Işını analizi sonuçları.	47
Çizelge 5.4 : 250°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.....	49
Çizelge 5.5 : 350°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.....	50
Çizelge 5.6 : 450°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.....	51
Çizelge 5.7 : 500°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.....	52
Çizelge 5.8 : 600°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.....	53
Çizelge 5.9 : 700°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.....	54
Çizelge 5.10 : Gaz ürün bileşenleri derişimlerinin sıcaklıkla değışimi.....	85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Biyokütlenin yapısı.....	4
Şekil 2.2 : Selülozun yapısı.	5
Şekil 2.3 : Hemiselülozun yapısı.....	6
Şekil 2.4 : Ligninin yapısı.....	7
Şekil 2.5 : Lignini oluşturan üç adet aromatik alkolün yapısı	8
Şekil 3.1 : Gazlaştırma işlemi.	18
Şekil 3.2 : Gazlaştırıcıdaki farklı bölgeler.....	21
Şekil 3.3 : Gazlaştırıcıdaki sıcaklık dağılımı.	21
Şekil 3.4 : Yukarı akışlı gazlaştırıcı.	22
Şekil 3.5 : Aşağı akışlı gazlaştırıcı.....	22
Şekil 3.6 : Çapraz akışlı gazlaştırıcı.	23
Şekil 3.7 : Twin-Fire gazlaştırıcı	23
Şekil 3.8 : Akışkan yataklı gazlaştırıcı.....	24
Şekil 3.9 : Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcı.....	24
Şekil 3.10 : Sirkülasyonlu akışkan yataklı gazlaştırıcı.....	24
Şekil 3.11 : Sürüklemeli akış tipi reaktör.	26
Şekil 4.1 : IISc teknolojisine dayanan gazlaştırıcı.	27
Şekil 4.2 : Battelle/FERCO prosesi.....	28
Şekil 4.3 : FICFB gazlaştırma prosesi.....	29
Şekil 4.4 : Skive prosesi.	30
Şekil 4.5 : IGCC prosesi.	31
Şekil 4.6 : Taylor prosesi.	32
Şekil 4.7 : SCW Prosesi akım diyagramı.	34
Şekil 4.8 : Yüksek basınçlı, hava üflemeli gazlaştırıcı	35
Şekil 4.9 : Bivkin prosesi.....	37
Şekil 4.10 : Cratech prosesi.	37
Şekil 4.11 : Bio-sentez gazı gazlaştırma prosesi.....	38
Şekil 4.12 : AER prosesi	40
Şekil 5.1 : Isıl değer analiz cihazı....	44
Şekil 5.2 : Multigaz dedektörü.....	44
Şekil 5.3 : Gaz kromatograf cihazı.....	45
Şekil 5.4 : Fındık kabuğu numunesine ait DTG eğrisi..	46
Şekil 5.5 : Fındık kabuğu numunesinin külüne ait X-Işını grafiği	58
Şekil 5.6 : Karbondioksit derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	55
Şekil 5.7 : Karbon monoksit derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	56
Şekil 5.8 : Oksijen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	56
Şekil 5.9 : Hidrojen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	57
Şekil 5.10 : Hidrojen sülfür derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	58
Şekil 5.11 : Azot monoksit derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	59
Şekil 5.12 : Hidrokarbon grubundan olmayan bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	60

Şekil 5.13 : Metan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	61
Şekil 5.14 : Benzen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi....	62
Şekil 5.15 : Toluen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	63
Şekil 5.16 : Etilbenzen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	64
Şekil 5.17 : o-Ksilen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	65
Şekil 5.18 : p-Ksilen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	66
Şekil 5.19 : Stiren derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	66
Şekil 5.20 : Karbon, Hidrojen içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	67
Şekil 5.21 : Metan hariç Karbon, Hidrojen içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi	67
Şekil 5.22 : Aseton derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	68
Şekil 5.23 : 2-Bütanon derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	69
Şekil 5.24 : 4-Metil-2-Pentanon derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	70
Şekil 5.25 : 2-Hekzanon derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	71
Şekil 5.26 : Karbon, Hidrojen ve Oksijen içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi	72
Şekil 5.27 : Triklormetan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	73
Şekil 5.28 : 1,1,1-Trikloreten derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	73
Şekil 5.29 : 1,1-Dikloretilen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	74
Şekil 5.30 : 1,2-Dikloretilen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	75
Şekil 5.31 : Trikloretillen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	76
Şekil 5.32 : Tetrakloretilen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	77
Şekil 5.33 : 1,2-Diklorpropan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	78
Şekil 5.34 : Klorbenzen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	79
Şekil 5.35 : 1,4-Diklorbenzen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	80
Şekil 5.36 : Karbon, Hidrojen ve Klor içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi (yüksek derişimliler).....	81
Şekil 5.37 : Karbon, Hidrojen ve Klor içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi (düşük derişimliler)..	81
Şekil 5.38 : Tribrommetan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	82
Şekil 5.39 : Dibromklormetan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	83
Şekil 5.40 : Bromdiklormetan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	83
Şekil 5.41 : Karbon, Hidrojen Klor ve Brom içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi	84

BIYOKÜTLENİN TERMAL BOZUNMA SÜREÇLERİNDEKİ GAZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Biyokütle, Dünya'daki artan nüfus ve sanayileşme sonucunda gittikçe artan enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılabilecek temiz, güvenli, ekonomik, çevre ve insan sağlığını koruyan, ulaşılabilir ve sürdürülebilir nitelikte çok önemli bir enerji kaynağıdır. Türkiye'nin petrol, kömür ve doğalgaz rezervlerinin sınırlı olması ve bu fosil yakıtların önemli çevre kirliliği problemlerine yol açmaları nedeniyle, biyokütlenin bir enerji kaynağı olarak kullanılması giderek önem arz etmektedir. Biyokütle kaynaklarının farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak, farklı termal dönüşüm prosesleri geliştirilmiştir. Gazlaştırma prosesi, termal dönüşüm prosesleri içinde, yakma prosesinden sonra en çok uygulama alanına sahip olan bir dönüşüm prosesidir. Biyokütleden gaz ürün elde etme sistemlerinin doğru tasarlanabilmesi ve en uygun koşulların seçilebilmesi için termal bozunma işlemine etki eden en önemli faktörlerden biri olan sıcaklığın gaz ürün bileşimine etkisinin incelenmesine ihtiyaç vardır.

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında, dünyanın fındık üretiminin % 70' ini karşılayan ülkemizin biyokütle potansiyeli içinde büyük bir paya sahip olan fındık kabuğu numunesi kullanılmıştır. Bu amaçla, Giresun'dan kaynaklanan fındık kabuğu numuneleri fiziksel işlemlerden geçirilerek homojen numuneler hazırlanmış ve bu numunelere standartlara uygun olarak analizler uygulanmıştır. Termal bozunma işleminde, numunenin termal analizinden elde edilen TG eğrisinden türetilen DTG eğrisine göre 6 farklı sıcaklık seçilerek bu sıcaklıklarda termal bozunma işlemi uygulanmış 30 dakika süre ile seçilen sıcaklıklarda gaz ürün toplanmış, gaz ürün bileşimi analiz edilmiş ve sıcaklığın gaz ürün bileşimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

ANALYSIS OF THE GASEOUS PRODUCTS FORMING DURING THERMAL DECOMPOSITION OF BIOMASS

SUMMARY

Biomass is the most important renewable energy resource that is clean, sustainable, cheap, environmental friendly and renewable, and it can be used to meet the increasing energy need. Turkey has limited reserves of oil, high quality coal, and natural gas. On the other hand, it is well known that these fossil fuels lead to serious global and environmental problems. From this point of view, biomass is gradually seen as a suitable energy resource. Various thermal conversion processes have been developed considering the physical and chemical characteristics of the biomass species. Of the thermal conversion processes, gasification process is the second widely-applied technique after combustion. In order to properly design of the biomass gasification system, and to operate it under optimum conditions, effects of temperature that is one of the factors affecting the yields and composition of the gaseous products must be investigated.

In this study, woody shells of Turkish hazelnuts, which represent about 70 % of world hazelnut production and consequently offer a great potential of biomass, were used. For this purpose, a representative sample was obtained after physical pretreatments, and then standard test methods were applied. Thermogravimetric analysis under nitrogen atmosphere was applied to determine the total gasification potential and thermal reactivity of hazelnut shells. Based on this thermogravimetric analysis curve, derivative thermogravimetric analysis profile was obtained, and six different working temperatures were selected regarding this profile. The effects of temperature on the distribution of gaseous products were studied at these different temperatures. The results were interpreted considering the major biomass constituents and working conditions.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya’da hızla artan nüfus ve gelişen teknolojiye paralel olarak enerjiye olan talep sürekli artmaktadır. Fosil enerji kaynaklarının rezervlerinin sınırlı ve yakın bir gelecekte (kömür rezervleri yaklaşık 240 yıl, petrol 40 yıl, doğal gaz ise yaklaşık 60 yıl) tükenecek olması, fosil enerji kaynaklarından enerji elde edilirken atmosfere yüksek miktarda kirletici salınması ve bunun hava kalitesini düşürmesi nedeniyle, günümüz koşulları, alternatif enerji kaynaklarının daha verimli, sürdürülebilir ve çevreyi kirletmeden kullanımını gerektirmektedir. Fosil yakıtların birincil yakıt kaynağı olarak gelecekte tükenecek olması, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı konusunda yapılan çalışmaları zorunlu kılmaktadır ve günümüzde birçok ülke, fosil enerji kaynakları yerine yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla yararlanmak amacıyla yeni teknolojileri geliştirmek için çalışmalar yapmaktadır. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları başlıca; biyokütle, güneş, hidrolik, rüzgar, jeotermal, gel-git, dalga enerjisi şeklinde sınıflandırılmakta olup, bu enerji kaynakları içinde en yaygın olarak kullanılanı biyokütledir. Biyokütle insanlığın kullandığı en eski yakıt çeşididir; ancak, günümüzde amaç onu en verimli şekilde kullanabilmektir. Biyokütle; her yerde yetiştirilebilmesi, biyokütleden enerji üretilirken fosil yakıtlara kıyasla çevreye daha az olumsuz etkisinin olması, elektrik, kimyasal madde ve özellikle taşıt araçları için yakıt üretiminde kaynak olabilmesi gibi özellikleri, biyoçeşitliliğin korunması, kırsal kalkınmaya ve ekosisteme katkıları ve toprak kayıplarının azaltılması gibi pek çok avantajları nedeni ile, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde büyük önem taşımaktadır. Dünyanın enerji tüketimi yaklaşık 400 EJ/yıl’dır ve bunun %80’i fosil yakıtlarla karşılanmaktadır [1]. Yenilenebilir enerji kaynakları, Dünya enerji gereksiniminin %14’ünü karşılamakta ve bu oranın %10’u biyokütle, %2’si hidrolik enerji ve %2’si de diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından oluşmaktadır. Dünya enerji konseyi (WEC), 2050 yılında dünyanın enerji ihtiyacının çeşitli senaryolara göre %50–275 oranında artacağını öngörmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının ise, %20 ile %40 arası paya sahip olması beklenirken, 2100 yılında ise bu oranın %30–80 civarına erişmesi

beklenmektedir. Ayrıca, biyokütlenin yeni teknolojiler sayesinde enerji sektörüne katkısının daha da artacağı öngörülmektedir. Enerji ihtiyacının %70'ini ithal eden, petrol, doğal gaz ve kaliteli kömür gibi fosil yakıtlarının rezervi sınırlı olan ülkemiz için biyokütlenin bir enerji kaynağı olarak kullanılması giderek önem arz etmektedir [2]. Dünya fındık üretiminin % 70'ini ülkemiz sağlamaktadır ve mevcut fındık kabuğu potansiyelinin uygun dönüşüm proseslerinde değerlendirilmesi gerekmektedir [3].

Bu çalışmanın amacı, sıcaklığın 250 μm ' nin altında tanecik boyutunda elde edilen fındık kabuğu numunesinin farklı sıcaklıklarda termal bozunması sonucu oluşan gaz ürünlerin bileşimine etkisinin incelenmesidir. Fındık kabuğundan en verimli şekilde gaz ürün elde etmek için uygun termal bozunma sıcaklığının elde edilen bulgular temelinde belirlenmesi ve farklı sıcaklıklarda üretilen gaz ürünün bileşiminin tespiti amaçlanmıştır.

2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ

Yenilenebilir özellikteki organik maddelerin tümü biyokütle olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle genel olarak; karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren herhangi bir hidrokarbon malzemesi olarak tanımlanabilir [4].

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük potansiyele biyokütle sahiptir. Biyokütle dönüşüm teknolojilerinde enerji üretmek amacı ile; odun (enerji ormanları, ağaç atıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçeği, kolza, soya v.b), karbohidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, v.b), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, v.b), bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b), hayvansal atıklar ile şehirsal ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir. Biyokütle yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu, elektrik üretilen, taşıtlar için yakıt elde edilebilen, stratejik bir enerji kaynağıdır. Biyokütle doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerde yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar (kolay taşınabilen, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlardır) elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir. Biyokütleden, fiziksel, biyokimyasal ve termokimyasal süreçler ile yakıt elde edilmektedir [5].

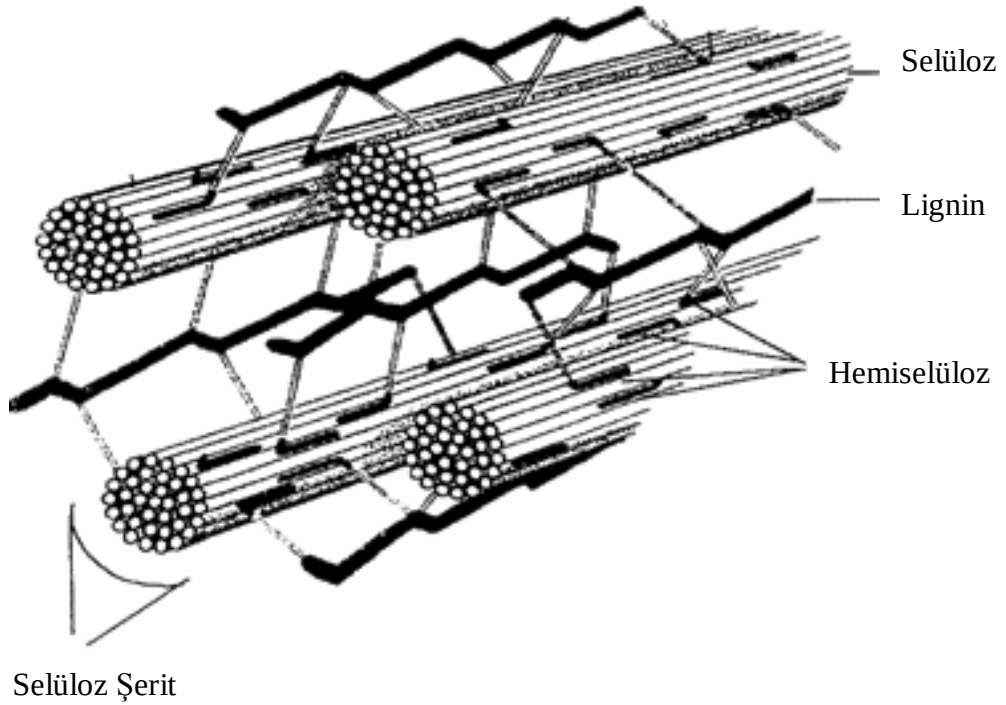
2.1 Biyokütlenin Yapısı

Endüstriyel anlamda biyokütle dönüşüm teknolojileri, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış biyolojik maddelerden yakıt elde edilmesi ya da diğer endüstriyel amaçlarla kullanılması amacı ile uygulanmaktadır. Biyokütlenin kimyasal içeriği ve ana organik yapısı, türetilmiş yakıt ve kimyasal madde üretimi için oldukça önemlidir. Hemiselüloz, selüloz ve lignin ile birlikte ekstraktif maddeler biyokütlenin temel bileşenleridir ve bunlar biyokütlenin ağırlıkça sırasıyla % 20-40, 40-60 ve 10-25' ini oluşturmaktadır. Alfa selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_n genel formüllü bir polisakkarittir ve 300,000–500,000 arasında ortalama bir molekül ağırlığına sahiptir. Ağaç selülozu hemiselüloz ve ligninlerle birlikte kağıt endüstrisinin hammaddesini oluştururken, pamuk hemen hemen saf α -selülozdur. Genel formülü ($C_6H_{10}O_5$)_n olan nişastalar

polisakkaritlerdendir. Bunlar bazı biyokütlelerdeki karbonhidratın kaynağıdır ve bazı D-glikoz birimlerinden oluşurlar.

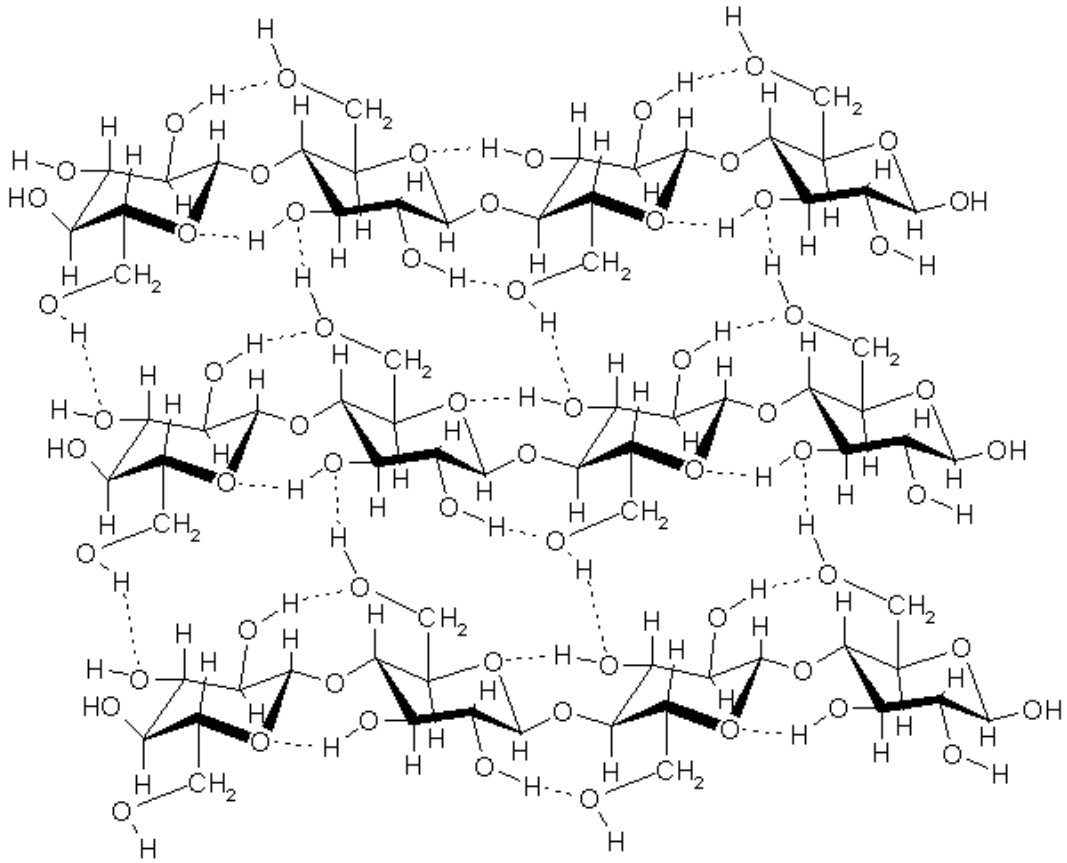
Hücre duvarında selülozla birlikte yer alan hemiselülozlar karmaşık polisakkaritlerdendir, fakat selüloz gibi değildir. Selülozlar seyreltik alkalilerde çözülürler, çok değişken miktarlarda farklı ağaç ve bitki biyokütle türlerinden olan dallı yapıları içerirler. Bunların çoğunun genel formülü $(C_6H_8O_5)_n$ ' dir. Hemiselülozik bileşenlerin en yaygın olanı ksilendir. Ksilenler yumuşak ve sert ağaçlardan türlere göre kuru kütlenin sırasıyla %10-30' unda bulunurlar.

Ligninler fazlaca dallanmış, ağaç türleri gibi biyokütlelerin hücre duvarlarındaki mono nükleer aromatik polimerlerdir ve sıklıkla selüloz fiberlere bağlanıp lignoselülozik yapı halini alırlar. Bu karışım ve tek başına lignin, çoğu kimyasal ajana ve mikrobiyolojik sistemlerde dönüştürmeye karşılık oldukça dayanıklıdır. Bu karmaşık yapı, derişik sülfürik asit içerisinde çözünebilen lignin fraksiyonu ayrılarak bozulabilir. Lignin içeriği yumuşak ve sert ağaçlarda genellikle %20-40'a kadar değişmektedir; küspe, yer fıstığı kabuğu, pirinç, saman gibi çeşitli bitki türlerinde ise %10-40'a kadar değişmektedir. Biyokütlenin yapısı Şekil 2.1' de görülmektedir [6].



Şekil 2.1 : Biyokütlenin yapısı [7]

Selüloz ($C_6H_{10}O_5$), karbonun biyokütlerde bulunan en temel şeklidir. Selülozik polimerler çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kağıt, tekstil elyafları, film, plastik, besin yardımcı malzemeleri, kozmetik ve medikal alanlar örneklerden bazılarıdır [8]. Selüloz en fazla ve saf halde ($< \%95$) pamuk bitkisinde bulunmaktadır. Diğer lignoselülozik bitkilerde de (odun, ziraat bitkileri ve otlar), lignin, hemiselüloz ve ekstraktifler gibi kimyasal bileşiklerle birlikte $\%30-70$ oranında, morfolojik bakımdan daha az gelişme gösteren yosun, algler gibi bitkilerde ise daha az oranda ($\%10-40$) bulunmaktadır [9].

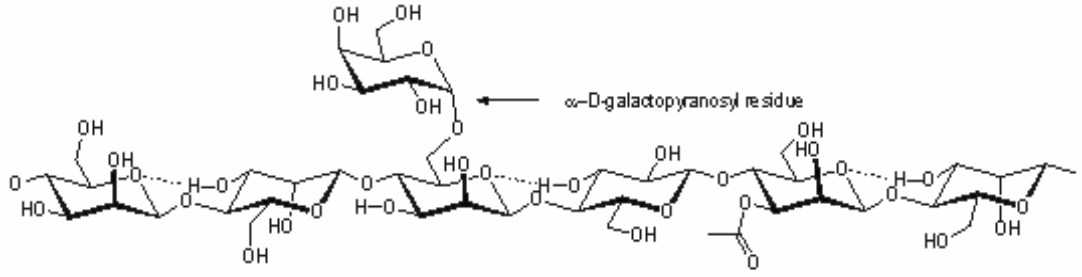


Şekil 2.2 : Selülozun yapısı [10].

Selülozun kimyasal formülasyonu, tüm odunsu ve otsu bitkilerde aynı ve beta-D glikoz şekerlerinin, 1-4 bağlanması ile oluşan düz zincir şeklinde olduğu kabul edilmektedir. Fakat bitkisel kaynağa bağlı olarak selüloz zincirini oluşturan yapıtaşlarının sayısı (polimerleşme derecesi) ile birlikte amorf/kristalin bölgelerin oranlarında farklılıklar bulunmaktadır. Bu heterojen durum, aynı reaksiyon koşulları altında farklı kaynaklardan elde edilen selülozun reaksiyon verme yeteneğini etkilemektedir. Genel olarak, selülozun asitlerle hidrolize edilmesinde en büyük

sorun, yoğun hidrojen bağları ile sıkışık haldeki kristalin bölgelerin asitlerle reaksiyonunun, amorf bölgelere ve hemiselülozlara göre daha zor olması olarak ifade edilebilir. Selülozun yapısı Şekil 2.2' görülmektedir [11].

Bitkinin yapısında selülozdan sonra en çok bulunan madde hemiselülozdur. Hemiselülozlar, hücre duvarlarında selüloz ile birlikte ortaya çıkan kompleks polisakkaritlerdir. Yaygın şekilde bulunmasına rağmen, hemiselülozlar selüloz veya nişasta kadar etkin bir kullanım alanına sahip değildir. Samanda ve kepekte bulunan hemiselülozik bileşenler kuru maddenin yaklaşık %25' i kadardır ve başlıca iki tip pentozdan oluşur: D-ksiloz ve L-arabinoz. Ancak bazı hemiselülozlar heksoz birimini de içerirler. Hemiselüloz, selüloza göre daha amorf bir yapıya sahiptir ve molekül ağırlığı da daha düşüktür. Bu sayede hidroliz işlemine karşı daha duyarlıdır ve yüksek çözünürlüğe sahiptir. Şekil 2.3' de hemiselülozun yapısı gösterilmiştir [12].

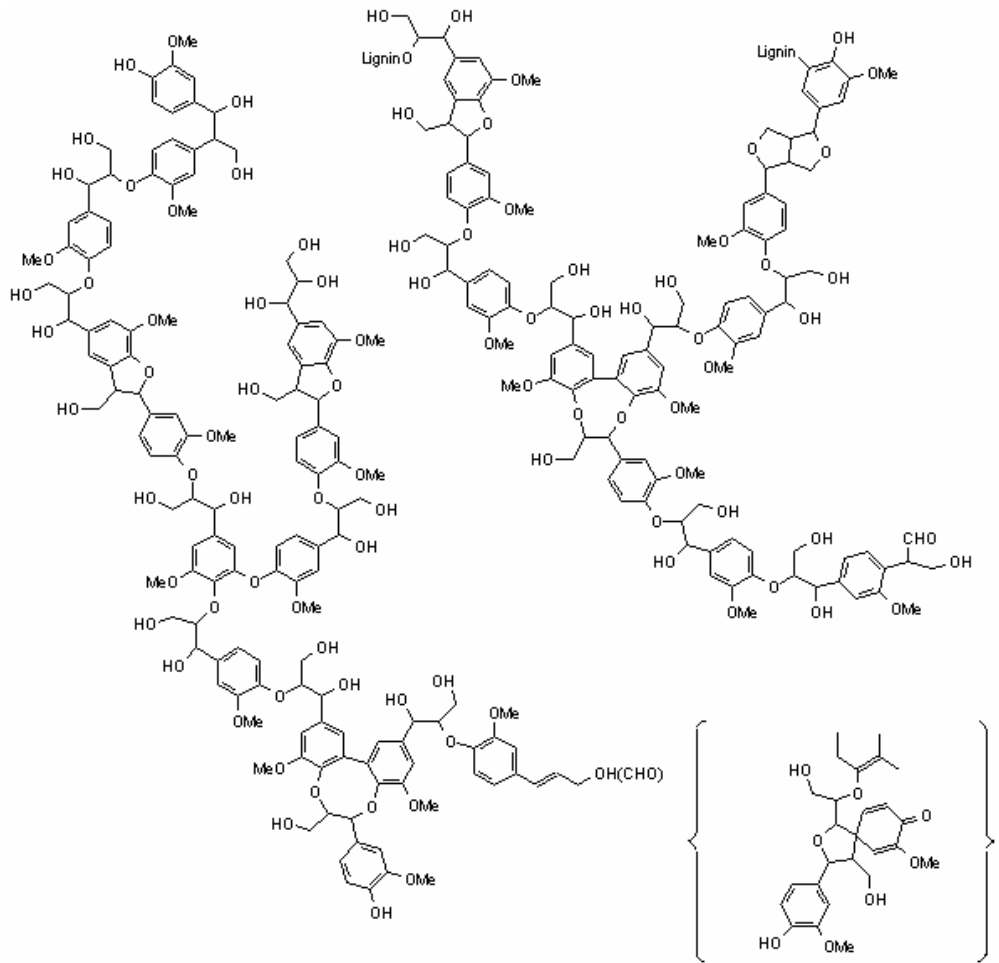


Şekil 2.3 : Hemiselülozun yapısı [13].

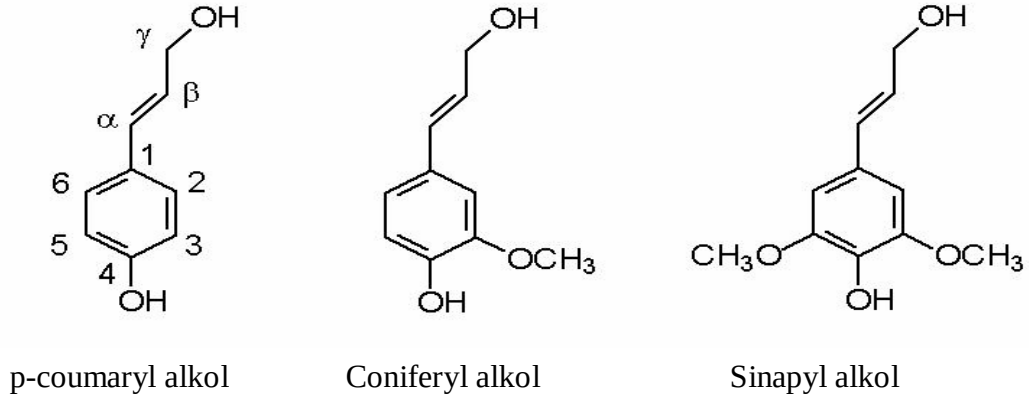
Güneş enerjisi bitkilerdeki diğer herhangi fonksiyonel gruplardan daha fazla ligninde depolanır. Şekil 2.4'de ligninin yapısı verilmiştir. Lignin, Şekil 2.5' de yapısı verilen p-coumaryl alkol, coniferyl alkol ve sinapyl alkolün polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Güneş enerjisinin depolanması için bitki sistemlerindeki ana bir bileşik olmayı tamamlayan lignin, odunda kompozit bir materyal bileşiği olarak önemli bir rol oynar. Ligninin kullanımları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

1. Enerji,
2. Kağıt, levha vs.
3. Parçalanma ve kimyasal dönüşüm ürünleri: Vanilin, dimetilsülfat ve dimetilsülfoksit, fenoller ve kateçoller, benzen türevleri, sentetik gaz vs.

4. Makromolekül halinde kullanımları (çözelti sistemlerinde): dispersantlar, emülsiyon stabilizerleri, kompleks maddeler, pıhtılaştırıcı, çökteltici vs.,
5. Polimerik materyal sistemlerinde makromoleküllerin veya parçacıkları kullanımları: termoset reçineleri, kauçuk katkı maddeleri, poliblentler, stabilizer uygulamaları (örneğin, antioksidantlar) bakalit üretiminde, ambalaj köpüklerinin üretiminde,
6. Ayırma işlemi uygulamaları: adsorpsiyon, desorpsiyon vs., iyon değiştirici,
7. Karbonizasyon ve piroliz uygulamaları: aktif karbon, karbon veya grafit lifleri ve köpükler,
8. Toprak ve gübre uygulamaları [14].



Şekil 2.4 : Ligninin yapısı [15].



Şekil 2.5 : Lignini oluşturan üç adet aromatik alkolün yapısı [16].

Eksraktif maddeler, hücre içinde ve aralarındaki boşluklarda bulunup, hücre duvarı yapısına katkısı olmayan, çok sayıda kimyasal bileşenden oluşan yapılardır. Bazı ekstraktifler, terpenler gibi uçucu hidrokarbonlardır. Ekstraktif maddelerde bulunan diğer bileşenler, polar olmayan alifatik bileşikler ve bazı polar fenolik bileşikler olabilmektedir. Bununla beraber, ekstraktif maddelerin odunun sağlamlığında bir rolleri yoktur; fakat, değerli kimyasalların eldesinde önem taşıyıp, aynı zamanda biyokütle yakıtlarının enerji değerine katkıda bulunurlar.

Odunsu biyokütlelerde başlıca ekstraktif maddeler; alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine) ve terpenoidler, yağ asitleri, tannin, quinin, aldehit, alkol, renk verici pigmentler, steroidler ve fenolik bileşiklerdir. Ekstraktifler çeşitli organik bileşiklerin bir karışımı olup, petrol eteri, eter, diklorometan, benzen, etanol, aseton ve su gibi çözücülerle bitkisel yapıdan ekstrakte edilebilmektedirler. Bu bileşikleri, birincil ve ikincil yapılar olarak sınıflandırmak mümkündür. Birincil yapılar, düşük molekül ağırlıklı şekerler, aminoasitler, basit yağlar ve karboksilik asitlerdir. İkincil yapılar, daha karmaşıktır ve oluşumları muhtemelen tersinirdir. Çoğunlukla bitkileri parazitler ve benzerlerine karşı koruyucu fonksiyonlara sahiptirler. Terpenler ve fenolik bileşikler ikincil yapılara örnektir.

Ekstraktiflerin miktarı odun türleri arasında değiştiği gibi, aynı ağacın değişik kısımları için de farklı olabilmektedir. Lipofilik ekstraktifler genellikle alifatik bileşikler (başlıca yağ ve vakslar), terpenoidler, steroidler ve fenolik bileşikler olarak ayrılırlar. Bazı fenolik benzeri bileşikler olan tanninler ve fenolik glikozidler oldukça hidrofiliktir ve suda çözünebilirler.

Genelde odun içerisinde düşük miktarlarda da olsa başka tip polisakkaritler de mevcuttur. Odunların ve çoğu bitkinin hücre duvarlarında pektinler adı verilen pektik maddeler bulunmaktadır. Bunlar polisakkaritlerin kompleks bir grubu olup, ana polimerin temel bileşeni galakturonik asitlerdir.

Ayrıca, biyokütlelerin yapısında çeşitli mineral tuzları da bulunmaktadır. Mineral tuzlar bitkinin kökleri yardımıyla su ile topraktan emilmektedir. Mineral tuzlarını biyokütlenin ekstraktif maddeleri arasında saymak mümkündür [17].

2.2 Biyokütlenin Türleri

2.2.1 Klasik biyokütle türleri

Enerji eldesi için kullanılacak biyokütle kaynakları klasik ve modern olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir. Klasik biyokütle kaynakları ormanlardan elde edilen yakacak odun ile bitkisel ve hayvansal kaynaklardan oluşur. Modern biyokütle kaynakları ise enerji bitkileri ve enerji ormancılığı ürünleri, enerji tarımı ürünleri, kentsel atıklar ve tarımsal atıklar olarak sıralanır [18].

Ormanlar günümüzde endüstriyel odun gereksinimini karşılarken, aynı zamanda günlük yaşantı için gereken enerji gereksinimine de önemli katkı sağlamaktadırlar. Geçen yüzyıl boyunca, odunun kullanımı büyük ölçüde değişmiş ve yapı malzemesi, kağıt üretimi ve kimyasal hammadde olarak önem kazanmıştır. Buna rağmen, kesilen ağaçların yarısı pişirme ve ısınma amaçlı kullanılmaktadır [19]. Birçok gelişmekte olan ülkede yakacak odun kullanımı toplam enerji ihtiyacının %90'ını karşılayabilmektedir. Dünyanın geri kalan kısmında da petrol fiyatının artması sonucu, ısınma için odunun kullanımında tekrar bir artış gözlenmektedir [20].

Karasal biyokütle dışında, biyokütle kaynağı olarak kullanılan bitkisel kaynakların başında suda yetişen bitkiler gelmektedir. Bu bitkilerin yetiştirme hızlarının ve üretkenlik seviyelerinin yüksek olması, enerji kaynağı olarak kullanılmalarını sağlamaktadır [21]. Suda yaşayan bir bitki çeşidi olan algler de yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu bitkiler yüksek fotosentez etkinliklerinden dolayı tercih edilirler. Alg türlerinin anaerobik dönüşüm verimleri oldukça yüksektir [4].

Bir diğer biyokütle türü de büyükbaş hayvanların dışkı ve derilerinden oluşan hayvansal atıklardır. Hayvansal biyokütle kaynakları bol miktarda olmalarına

rağmen, heterojen yapısı ve yüksek nemi nedeniyle çok fazla kullanım alanı bulamamaktadırlar. Genel olarak sadece elde edildikleri bölgelerde ısınma ve pişirme amacıyla kullanılmaktadırlar [22].

2.2.2 Modern biyokütle türleri

Enerji kaynaklarının sınırlı olmasına karşın, enerji gereksinimi sürekli ve hızlı bir biçimde artış göstermektedir. Mevcut kaynakların, nüfus artışına ve yaşam kalitesinin artmasına bağlı olarak doğacak enerji ihtiyacını karşılayamaması ve hızla tükenmesi beklenmektedir. Yenilenemeyen fosil yakıtların hızla tükenmekte olması ve giderek artan enerji ihtiyacı nedeniyle, enerji bitkileri yetiştirilmeye başlanmıştır. Özel olarak enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bitkilere, enerji bitkileri adı verilir. Bunlara örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler, sorgum, şeker kamışı, enginar ile soya, ayçiçeği, pamuk gibi yağ içeren bitkiler gösterilebilir [4].

Enerji bitkilerinin, yüksek enerji depolama kapasiteleri ile enerji sorununu ortadan kaldırmada önemli katkıları vardır. Enerji bitkilerinin, besin gereksinimini karşılamak için ekilen ürünlere göre daha az ilaçlama ve daha az gübreleme gerektirmeleri, çok az miktarda kükürt bileşiklerini atmosfere yaymaları, yeni doğal yaşam alanlarının gelişmesini sağlamaları ve diğer bitkilerin yetiştirilemediği alanlarda dahi üretilibilmeleri nedenleriyle çevreye olumlu katkıları vardır [23].

Enerji bitkilerinin yanında, enerji ormancılığı da önemli bir yer tutmaktadır. Dünyada bir yıl içerisinde fotosentez ile depolanan kimyasal enerji miktarı, dünyanın yıllık enerji gereksiniminin yaklaşık on katına eşdeğerdir. Enerji ormanlarının oluşturulabilmesi için, kullanılacak ağaç türlerinin, yetişme ortamı koşullarına uyum sağlaması, çeşitli böcek ve mantar oluşumlarına dayanıklı olması, hızlı büyümesi, hasattan sonra kolayca yeniden üretim sağlaması gibi özelliklerin bulunması gerekir. Türkiye gibi ılıman iklim kuşağındaki ülkelerde kullanılan ve araştırılan türler: kavak, söğüt, kızılğaç, okaliptüs, akçaağaç, huş ve akasyadır [20].

Şehirlerdeki nüfusun artması ile kentsel atık oluşumu da artış göstermiştir. Katı atık ve biyokatı olmak üzere iki çeşit kentsel atık mevcuttur. Katı atıklar çöplerden, biyokatılar ise kanalizasyon çamurundan meydana gelmektedir. Dünyada arıtma işlemlerine tabi tutulan biyokatıların %40-45'i şehirselsel katı atıklarla toprağa gömülmekte, %30'u toprakta bırakılmakta veya gübre olarak kullanılmakta, %20'si

yakılmakta ve geri kalanı da toprağa bırakılmaktadır. Biyokatıların enerji potansiyeli düşüktür. Kuru kilogram başına yaklaşık 19 MJ'lük ısı değere sahiptir [21].

Tarlalarda bırakılan veya bitkilerin ayıklanması ve temizlenmesi sırasında meydana gelen tarımsal atıklar, ülkemizde yüksek potansiyele sahip olan biyokütle kaynağıdır. Birçok bitki atığı yakıt olarak kullanılabilir. Dünyada yaygın olarak kullanımı olan bitkisel atıklar; buğday ve arpa samanları, pirinç kabukları, hindistan cevizi, kahve, kakao kabuğu, mısır veya pamuk sapı ve şeker kamışı küspesi şeklinde sıralanabilir. Ayrıca, orman ve kırsal alan koruma çalışmaları sonucunda da pek çok bitki atığı meydana gelmektedir. Bütün bu bitkisel atıklar, biyokütle kaynağı olarak kullanılıp tüketildiklerinden çevre temizliği sağlarken, aynı zamanda da biyokütleden enerji eldesinde hammadde görevini üstlenmiş olmaktadır [22].

Dünyada kuru tarımsal atıkların değerlendirilmesiyle büyük miktarda enerji sağlanmaktadır. Dünyadaki buğday, arpa, mısır, yulaf, çavdar, pirinç kabuğu ve şeker kamışı küspesi ile birlikte 900 Mt'luk maddenin sağladığı enerji yaklaşık olarak 360 Mt'luk petrole eşdeğerdir. Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde ise, şeker kamışı küspesi hariç, kuru atıklardan 45 Mt petrole eşdeğer enerji üretilmektedir [4].

2.3 Biyokütleden Enerji Üretiminin Avantaj ve Dezavantajları

Biyokütle kullanımının, günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil enerji kaynaklarıyla kıyaslandığında birçok avantajı bulunmaktadır.

Fotosentezle üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır. Bu da bitkileri yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu yenilenebilir enerji kaynakları haline getirmektedir [22]. Ayrıca, biyokütle yakma işlemi sonucu ortaya çıkan kül miktarı, kömürün yakılmasıyla oluşan külden daha azdır. Bu oluşan kül, günümüzde yaygınlaşan organik tarım alanında kimyasal ilaç kullanmadan zararlı böceklerle mücadelede kullanılarak yararlı hale getirilebilir. Biyokütlenin bir başka avantajı, düşük kükürt içeriğidir. Bu nedenle, yakılması sonucu kükürt dioksit oluşumu asit yağmurlarına neden olmayacak kadar düşüktür. Biyokütlenin çevreye olumlu bir başka etkisi ise, atıkların değerlendirilmesidir. Bu sayede çöp, arıtma çamurları ve biyokatı gibi

atıklardan enerji üretilmesi mümkün olur. Biyokütle kullanımının çeşitli avantajları vardır. Biyokütle temini diğer enerji kaynaklarından çok daha kolaydır. Her ülke bu enerji kaynağından yararlanabilir; dolayısıyla, diğer enerji kaynaklarındaki gibi fiyat dalgalanmalarından etkilenmez. Bu alanda çeşitli araştırmalar yapıldığından, üretim ve çevrim teknolojileriyle ilgili bilgiler fazlasıyla bilinmektedir. Kullanımı için karmaşık bir ön işlem gerektirmediğinden ekonomiktir [24].

Biyokütle kullanımı tüm bu avantajlarının yanında çeşitli dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Uygulanan işlemler homojen olarak gerçekleşmediğinden proses mekanizmaları tam kontrol edilemez. Yeterli enerji eldesi için büyük hacimler kullanıldığından depolama, taşıma ve yakma sırasında sorunlarla karşılaşılır. Ayrıca, biyokütle kullanımında yüksek enerji kaybı olduğundan çevrim verimi düşüktür [5].

2.4 Biyokütle Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle kullanımıyla; biyodizel, biyoetanol, biyogaz, gübre, hidrojen gibi daha birçok ürün elde edilebilmektedir. Ürünlerdeki bu çeşitlilik, biyokütlelerin temin edildikleri kaynaklarda da görülmektedir. Biyokütlelerin temin edildikleri kaynağa göre içerikleri birbirlerinden farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar biyokütlelere uygulanan yöntemlerin de farklı olmasına neden olmaktadır. Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri dört ana başlık altında toplanabilir [25].

- Fiziksel Dönüşüm Süreçleri
 - Su giderme ve kurutma
 - Boyut küçültme
 - Yoğunluk artırma
 - Ayırma
- Kimyasal Dönüşüm Süreçleri
 - Transesterifikasyon
- Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri
 - Anaerobik çürütme
 - Fermantasyon

- Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri
 - Yakma
 - Piroliz
 - Karbonizasyon
 - Sıvılaştırma
 - Gazlaştırma

3. BİYOKÜTLENİN GAZLAŞTIRILMASI

Gazlaştırma işlemi, organik bileşenlerin, termokimyasal dönüşüm sürecine maruz kalmalarıyla gaz fazına geçmeleri ve gerçekleşen ikincil reaksiyonlar sonucu uçucu, çabuk alevlenir bileşenlerin elde edilmesidir. Gazlaştırma işlemi sonucu, bu uçucu bileşenlerin yanı sıra, hava ile yakılmaları durumunda proses için gerekli olan enerjiyi verecek yarıkok (char) ile katran oluşmaktadır. Biyokütlenin gazlaştırılması, katı yakıtların yanabilen bir gaza dönüştürülmesi işlemidir. Ürün yoğun olarak karbon monoksit, karbon dioksit, hidrojen, metan, su ve azotun yanı sıra, kül ve katran da içermektedir [26].

Çizelge 3.1’de biyokütlelere uygulanan dönüşüm süreçleri ile elde edilen ürünler gösterilmektedir [27].

Çizelge 3.1 : Biyokütle dönüşüm süreçleri ve ürünler [27]

Dönüşüm Süreçleri	Uygulanan Yöntem	Son Ürünler
Termokimyasal Dönüşüm	Yakma	Buhar
		Proses Isısı
		Elektrik Enerjisi
	Piroliz	Odun Kömürü
		Biyokömür
		Gaz Yakıt
	Sıvılaştırma	Sıvı Yakıt
	Gazlaştırma	Buhar
		Proses Isısı
		Elektrik Enerjisi
		Yakıt Gazı
Biyokimyasal Dönüşüm	Fermantasyon	Etanol
		Sulama Suyu
		Kompost
	Anaerobik Çürütme	Biyogaz

Biyokütleden gazlaştırılma ile elde edilen temizlenmiş gaz yakıt, ısı ve buhar üreten kazanlarda doğrudan yakılarak veya Stirling motorlarda %20–30 verimlilikte elektrik

üretimi için kullanılabilir. Basınçlı gazlaştırma türbinlerinde ise %40 veya daha yüksek verimlilikte elektrik üretimi yapılabilir [26].

3.1 Gazlaştırma Aşamaları

Biyokütlenin termal parçalanmasında üç farklı işlem uygulanır. Organik maddelerin gazlaştırılmasında yaklaşık 500°C sıcaklığa kadar olan süreç piroliz safhası olup karbon, gazlar ve katran elde edilir. Isıtmada 1000°C' ye kadar çıkıldığında, karbon ile su buharı tepkimeye girerek CO ve H₂ üretilir. Ham maddedeki değişken oksijen oranına bağlı olarak, gazlaştırma işlemi için ilave oksijen gerekemeyebilir. Gazlaştırmada önemli olan biyokütlenin nem içeriğinin % 30'u geçmemesidir. Nem oranı arttıkça gazın ısı değeri düşmektedir. Ayrıca yanabilir bir gaz olan CO yüzdesi hacimsel olarak düşerken, CO₂ yüzdesi de artmaktadır [26].

Biyokütlenin organik molekülleri karbon ve hidrojen, aşağıdaki reaksiyonlar gereğince okside olarak ısı enerjisi açığa çıkarılırlar. Bu reaksiyonlar sıcaklığın dışarıya verildiği egzotermik reaksiyonlardır. Bunlar sırasıyla karbon dioksit ve su buharına dönüşürler. Bu reaksiyonlardan elde edilen ısı enerjisi, gazlaştırma işleminde gereken ısı olarak kullanılır [26,28].



Biyokütle pirolizi ise, oksijensiz ortamda biyokütledeki organik bileşenlerin doğrudan termal bozunmaya uğrayarak sıvı ve katı türevleri ile gaz yakıtlardan oluşan ürünler meydana getirmesidir. Bununla beraber, piroliz oldukça karmaşık bir süreçtir; genellikle bir dizi reaksiyonla meydana gelir ve birçok faktörden etkilenir.

Piroliz süreci boyunca, karmaşık organik moleküller 400-600°C sıcaklık bölgesinde oksijensiz ortamda parçalanarak yanabilir gazlar, yanıcı olmayan gazlar, katran ve zift açığa çıkarır.



Bunun yanı sıra, yüksek sıcaklıkta indirgenme reaksiyonundan bağımsız olarak üçüncü bir reaksiyon aşaması olarak, yukarıdaki reaksiyonlar oluşur. Bu reaksiyon aşaması için gerekli olan enerji oksidasyon aşamasında açığa çıkan enerjiden sağlanır. Reaksiyon sonucu yüksek moleküllü biyokütle, daha düşük moleküllere ve karbon monoksit ayrışır [26].

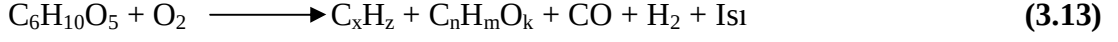
Karbonizasyonda, odun ve turba gibi organik maddeler havasız ortamda kimyasal parçalanmaya uğrarlar. Bu işlem farklı sıcaklık bölgelerinde gerçekleşir. 180°C'dan yüksek sıcaklıklarda odun polimerlerinin parçalanma tepkimeleri açığa çıkmaya başlar. 200-350°C sıcaklıklar arasında egzotermik reaksiyonlar meydana gelerek metanol, asetik asit, katran, CO ve su açığa çıkar. 350°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda ek katran ürünleri oluşur. 500°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda ileri bozunma süreci ve dehidrasyon tepkimeleri oluşur. Biyokütle tipine ve karbonizasyon işleminin son sıcaklığına bağlı olarak elde edilen odun kömürü, kuru odunun yaklaşık %28-38'i arasında değişir. Karbonizasyon işlemi sonucu açığa çıkan gaz bileşenleri ise yaklaşık olarak %50 CO₂, %35 CO, %10 CH₄ ve %5 diğer hidrokarbonlar ve H₂'dir. Biyokütlenin karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler ise sulu kısım ve katrandır [26].

Aşağıda verilen gazlaştırma reaksiyonlarından, ana reaksiyonlar olan (3.6) ve (3.11), ısının indirgenme prosesleri esnasında gerektiğini göstermektedir. Bu aşamada gazların sıcaklıkları düşer. Eğer tam gazlaşma meydana gelirse, reaksiyondaki tüm karbonlar, karbon monoksit dönüşür. Geriye kalan kül ya da varsa yanmamış karbondur.

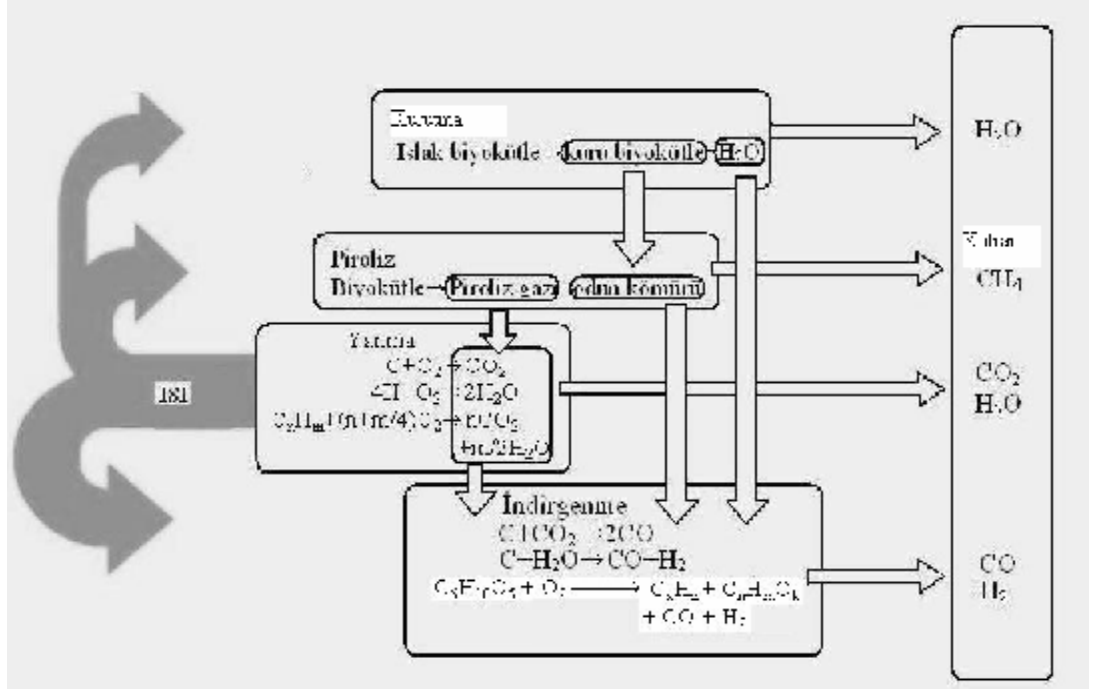


(3.11) numara ile verilen reaksiyon Boudouard reaksiyonu adını alır ve gazlaştırma işlemindeki temel reaksiyonlardan biridir [29].

Oluşan karbon dioksit ve hidrojen reaksiyonları gereğince indirgenme reaksiyonu olan ikinci bir işleme tabi olarak karbon monoksit ve hidrojene dönüşürler. Bunun yanı sıra kömür ve katran da oluşur; teknoloji gereğince katrana dönüşen biyokütle gazlaştırılır. Oluşan gazlar yanıcı gazdır ve ürünlerdeki katı madde konsantrasyonu azalmış olur.



Şekil 3.1’ de gazlaştırma prosesinin akım şeması görülmektedir.



Şekil 3.1 : Gazlaştırma işlemi [26].

Gazlaştırıcı tasarımında kullanılan yakıtlar için temel önemli yakıt parametreleri şunlardır:

- parça boyu ve şekli
- parça boyut dağılımı
- sabit karbon miktarı
- kül ergime sıcaklığı
- kül miktarı, nem miktarı ve ısıtma değeri.

Yüksek oranda küle sahip yakıtların kullanılmasında gazlaştırıcıdaki ızgara tasarımı son derece önemli olmaktadır. Biyokütlenin içindeki nem miktarı da gazlaştırıcının işletim ve üretilen gazın kalitesi üzerine büyük etkileri vardır. Parça boyutu ve şekli, gazlaştırıcı için çok önemli tasarım parametrelerdendir. Yakıt yükleme sisteminin

tipi ve boyutunun seçiminde önemlidir. Gazlaştırıcılar sık sık yakıtın neden olduğu tıkanmalara uğrarlar. Yakıtın parça boyutu ve dağılımı gazlaştırıcıda gazlaştırma bölgesinin boyutunun seçiminde önemlidir. Aynı boyutta parçaya sahip biyokütlelerde bu problem azalır. Yakıtın karbon oranının artması da reaksiyon için önemlidir. Biyokütle içerisindeki kükürt miktarı fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında çok azdır. Kükürt oksitler korozyon olduğundan dolayı motorda yıpranmalara neden olur. Biyokütle içindeki azot miktarı kullanılan ürüne bağlı olarak değişir. Odun, kuru saplar, kabuklar, mısır koçanı çok düşük azot miktarına sahiptir. Yapraklar, tohumlar ve ağaç kabukları ise yüksek azot miktarına sahiptir. Üretilen gazın kalitesi üzerine, yakıtının içerisinde bulunan nem miktarının önemli ölçüde etkisi vardır. Bazı gazlaştırıcılar yüksek oranda neme sahip yakıtlar için de uygundur. Fakat bu durumda gazın kalitesi düşüktür. Nem miktarı arttıkça elde edilen gazın ısı değeri düşmektedir. Bu durum ayrıca katranı da artırmaktadır. Bu nedenle biyoyakıtın gazlaştırıcıda kullanılmadan önce kurutulması gerekmektedir [21].

3.2 Gazlaştırıcı Sistemler

Gazlaştırıcı bir sistem başlıca; bir gazlaştırıcı ünite, temizleme sistemi ve enerji dönüşüm sisteminden (yakma veya içten yanmalı motor) oluşur. Burada en önemli problem gaz üretmek değildir. Üretilen gazın içten yanmalı motorların kullanabileceği şekilde fiziksel ve kimyasal özelliklerini sağlamaktır. Benzinli ve dizel motorlarının ihtiyacı olan petrol kökenli yakıtlar bir depodan sıvı halde emilir. Bu yakıtlar homojen olup bileşenleri zamanla değişmez. Bu nedenle bu motorlarda yakılmasında ve sistemin çalıştırılmasında bir problem oluşturmaz. Gazlaştırıcıda üretilen yanabilir gazlarda homojen bir karışım yoktur ve zamana bağlı olarak da gazın fiziksel ve kimyasal özellikleri (bileşimi, enerji miktarı, kirliliği) değişebilir. Üretilen gaz motorda yakılmadan önce çok iyi temizlenmelidir. Özel bir motor tasarımı yapılmadan motor üzerinde yapılacak küçük değişikliklerle içten yanmalı motorlarda kullanılabilmesi mümkündür [21].

Küçük ölçekli gazlaştırıcılar oldukça basit cihazlardır. Yakıtla dolu silindirik bir gövdeden oluşurlar. Bu gövde üzerinde hava giriş ve gaz çıkışı için bir ağız bulunur. Ayrıca bir de ızgara vardır. Gövde ateş tuğlasıyla örülmüştür. Gazlaştırıcılar, ya taşınabilir olarak yapılırlar ya da sabit bir yerde kururlar. Gazlaştırıcıların tasarımında en önemli kısım yakıt kolonuna verilecek havanın gönderiliş biçimi ve

yeridir. Buna göre de gazlaştırıcılar sınıflandırılırlar [30]. Çizelge 3.2’ de farklı tipteki gazlaştırıcıların karşılaştırılması görülmektedir.

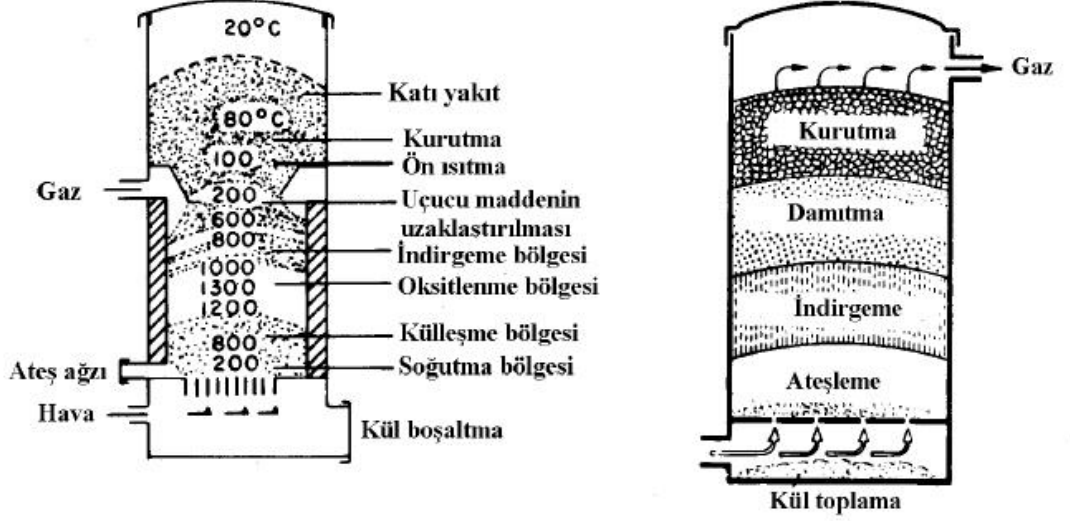
Çizelge 3.2 : Gazlaştırıcıların karşılaştırılması [30].

Gazlaştırıcılar	Avantajları	Dezavantajları
Sabit Yataklı	Yüksek termal verimlilik	Katranın alınması için ayırıcı gereklidir
	Düşük buharlaşma sıcaklığı	Besleme boyutu> 0,25 mm olmalıdır
Sürüklemeli Akışlı	Dizaynı basit	Proses gazının geniş hacmi
	Hammadde besleme kolaylığı	Operasyon için oksijen gereklidir
	Yüksek C dönüşüm verimliliği	Geniş boyutlu ürün kabı ihtiyacı
	Termal esneklik	Soğutma sistemi gereklidir
		Besleme toz halinde olmalıdır
Akışkan Yataklı	Hava ile çalışabilme	Karbonun kalması
	Çeşitli boyutlardaki hammaddeyi işleyebilme	Sınırlı dönüşüm
	Homojen sıcaklık dağılımı	
	Katran ve yarı ürün miktarlarının düşürülebilmesi	
	Yüksek gazlaşma oranı	
	Yatak malzemesi yakıtı göre değiştirilebilir	

3.2.1 Sabit yataklı gazlaştırıcılar

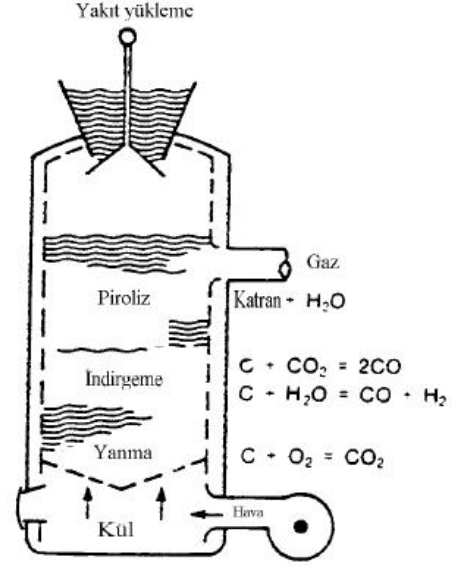
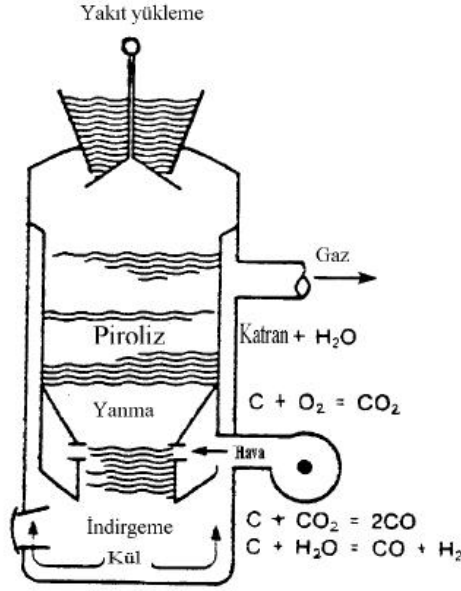
Farklı özelliklerdeki yakıtlar için üç farklı gazlaştırıcı geliştirilmiştir. Bunlar aşağı akışlı, yukarı akışlı ve çapraz akışlı gazlaştırıcılardır. Bunlar arasındaki fark gazın gazlaştırıcı içerisindeki akış şekli ile ilgilidir. Pratikte, yukarı akışlı tipteki gazlaştırıcı, yüksek nem miktarına sahip biyokütleyi kullanır. Elde edilen gazlar bir kazanda yakmaya uygun nitelikte olup, gaz karışımı içerisindeki yüksek orandaki katran (%5-10) nedeniyle motor uygulamaları için uygun değildir. Aşağı akışlı tipteki gazlaştırıcıda oluşan katran oranı % 0.65-0.50 civarındadır. Biyokütlenin gazlaştırılması kapalı ve hava sızdırmaz bir sistem içerisinde, hafif emme veya çevre basıncında meydana gelir. Yakıt kolonu bir noktadan ateşlenir ve gaz başka bir noktadan dışarı alınır. Yakıtın hava ile tam gerçekleşmemiş yanması biyokütlenin gazlaştırılmasının başlangıç kısmıdır. İşlem farklı bölgelerde meydana gelir. Bunlar

Şekil 3.2 ve 3.3' de görüldüğü gibi kurutma, damıtma, indirgeme, ateşleme ve kül bölgeleridir. Ulaşılabilen en yüksek sıcaklık bölgesi oksitlenme bölgesinde gerçekleşir; bu sıcaklık tasarlanan gazlaştırıcı tipine ve kullanılan yakıt tipine bağlı olarak değişir [31].



Şekil 3.2 : Gazlaştırıcıdaki farklı bölgeler **Şekil 3.3 :** Gazlaştırıcıdaki sıcaklık dağılımı [30].

Hava akışı, yakıt akışına ters olarak ve gaz üreticinin mümkün olduğu kadar alt kısmından sağlandığı gazlaştırıcılar yukarı akışlı gazlaştırıcılardır. Üretilen gaz ise gazlaştırıcının üst kısmından alınmaktadır. Şekil 3.4'de bir yukarı akışlı gazlaştırıcı görülmektedir. Yukarı akışlı gazlaştırıcılar, sıcak gazların yakıt kolonundan geçerek oldukça düşük sıcaklıkta gazlaştırıcıyı terk ettiklerinden yüksek verime sahiptirler. Gaz tarafından verilen duyulur ısı; yakıtı kurutmak ve ön ısıtmak için kullanılmaktadır. Damıtma ve kurutma bölgesinde meydana gelen ürünler ise; su, katran ve yağ buharları olup bunlar oksitlenme bölgesine geçmezler. Bu nedenle bu gazlaştırıcılarda yüksek uçucu maddeye sahip yakıtların gazlaştırılması yapıyorsa, üretilen gaz yüksek oranda katran içerecektir. Gaz kalitesini artırmak ve sıcaklığı külün ergime noktasının altında tutmak için birçok üretici nemli hava kullanmaktadır. En önemli tasarım parametreleri ise; hava yüklemesinin yöntemi, gaz çıkışının pozisyonu, ızgaranın tipi ve boyutu, nemli hava girişi için ortalama buharlaşan su miktarı, beklenen özgül gazlaştırma oranı ve yakıt yatağının yüksekliğidir [30].

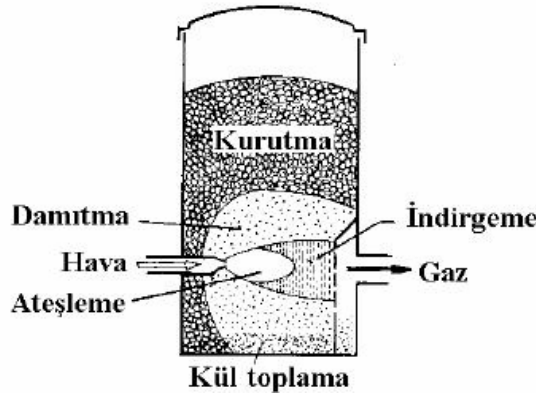


Şekil 3.4 : Yukarı akışlı gazlaştırıcı [30]. **Şekil 3.5 :** Aşağı akışlı gazlaştırıcı [30].

Yukarı akışlı gazlaştırıcıda üretilen gaz yüksek oranda katran içerdiğinden içten yanmalı motorlarda kullanılması zordur. Bu problemi ortadan kaldırmak için Aşağı akışlı gazlaştırıcılar geliştirilmiştir. Bu tipte; gönderilen hava, yakıtla aynı yönde yani aşağıya doğrudur ve gaz da gazlaştırıcının alt kısmından dışarı alınmaktadır. Şekil 3.5' de bu tip bir gazlaştırıcı görülmektedir. Damıtma bölgesinde açığa çıkan katran, yağlar ve buharlar yüksek sıcaklığa sahip değildir. Bunlar, gaz çıkışından geçmek için kısmi yanma bölgesinden de geçmek zorundadırlar. Burada yüksek sıcaklıktan geçerken parçalanarak gaza dönüşürler. Böylece gaz karışımının içerisinde çok düşük oranda katran kalır. En önemli tasarım parametreleri ise; yanma bölgesinin tasarımı, hava gönderilmesi, ızgara tasarımı ve boğaz tasarımıdır. Aşağı akışlı tipteki bir gazlaştırıcının hava giriş kısmının üzerinde daraltılmış dikdörtgen bir kesit vardır. Buna boğaz adı verilir ve bu boğaz sıcak karbona homojen bir kalınlık sağlayarak damıtma gazlarının geçişine izin verir. Bu nedenle tasarımda önemli bir parametre olmaktadır. Aşağı akışlı tipteki gazlaştırıcılar; yüksek kül oranına, yüksek nem oranına veya yüksek cürufa sahip yakıtların gazlaştırılmasına uygun değildir. Nem oranının %20' yi geçmesi durumunda bu sistem için bu yakıtın kullanılması uygun olmayacaktır. Eğer yakıtın kül oranı yüksekse bu durumda ızgaranın döner olması gerekecektir. Bu gazlaştırıcı için önerilen en yüksek kül oranı %5 civarındadır. İlave buhar veya suyun sisteme verilmesi aşağı akışlı gazlaştırıcılarda çok kullanılmaz. Hidrojen üretimi için yakıt ve havadaki nem yeterli olmaktadır [30].

Çapraz akışlı gazlaştırıcılar yukarı akışlı ve aşağı akışlı gazlaştırıcılara karşı belirli avantajlarına rağmen fazla tercih edilmezler. Şekil 3.6’de bir çapraz akışlı gazlaştırıcı görülmektedir. Bu tip gazlaştırıcıların en büyük dezavantajları ise; gaz çıkış sıcaklığının yüksek olması, yüksek gaz hızı ve CO₂ indirgememesinin zayıf olmasıdır. Çapraz akışlı gazlaştırıcılarda gaz çıkışı da diğer tiplerden farklıdır. Birçok durumda diğer gazlaştırıcılardan farklı olarak kül, ateşleme ve indirgeme bölgeleri bir ızgara ile ayrılmamıştır [30].

Twin-Fire tipi gazlaştırıcıda iki tane reaksiyon bölgesi bulunmaktadır. Şekil 3.7’de bir Twin-Fire tipi gazlaştırıcı görülmektedir. Kurutma, düşük-sıcaklık karbonizasyonu üst bölgede gerçekleşirken; yarıkokun gazlaştırılması alt bölgede gerçekleşmektedir. Gazlaştırıcının çalışma sıcaklığı 460-520°C arasındadır. İşletme basıncı 30 bar’ın altındadır. Twin-Fire tipi gazlaştırıcı ile oldukça temiz gaz ürünü elde edilir [32].

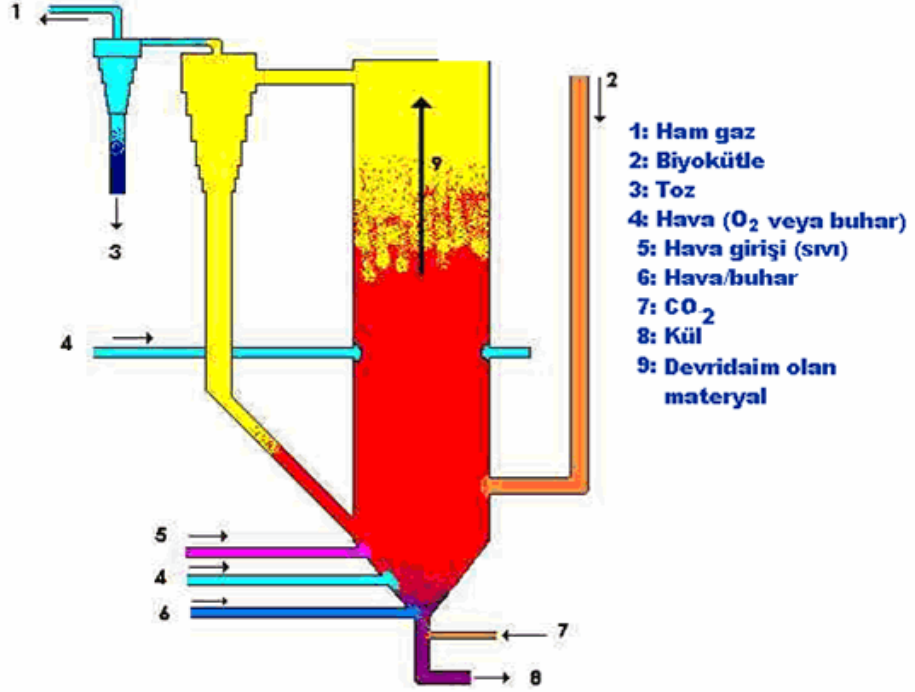


Şekil 3.6 : Çapraz akışlı gazlaştırıcı [30] **Şekil 3.7 :** Twin-Fire gazlaştırıcı [32]

3.2.2 Akışkan yataklı gazlaştırıcılar

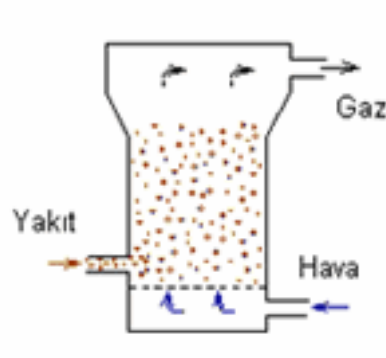
Yatağın iç yüzeyi hareketsiz granül parçacıklarla kaplıdır (silika veya seramik). Küçültülen biyokütle parçalarının gazlaştırma yatağına girişi alttandır. Yüksek bir hızla alttan verilen havayla yakıt ısıtılmış olan yatağa yukarı doğru itilir. Belli bir sıcaklıkta ısıtılan yatak biyokütlenin kısmi yanması ve gazlaştırılması için yeterlidir. Yatağın her tarafında piroliz ve yanarak dönüşüm işlemi gerçekleşir. Biyokütle parçaları akışkan olmasına rağmen biyokütle parçacıklarının boyu 10 cm'den küçük, nem içeriği % 65'den fazla olmamalıdır. Akışkan yataklarda (Şekil 3.8) üretilen gaz düşük miktarda katran içermesine karşın, sabit yataklılara göre partikül içeriği daha fazladır. Eğer gazlaştırıcı basınçlı ise üretilen basınçlı gaz, gaz türbinlerinde elektrik

ve güç üretiminde kullanılmaya uygundur. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar uzun dayanma süresi kadar daha iyi bir karışım sağlanabilmesi, optimum kinetik, partikül/gaz etkileşimi ve ısı transferi bakımından avantajlara sahiptir.



Şekil 3.8 : Akışkan yataklı gazlaştırıcı [26].

Akışkan yataklı gazlaştırıcılar kabarcıklı (Şekil 3.9) ve sirkülasyonlu (Şekil 3.10) gazlaştırıcılar olmak üzere ikiye ayrılabilirler. Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcılar iyi bir sıcaklık kontrolü, yüksek dönüşüm oranı, iyi bir ayrışma potansiyeli, katalitik işlemlerin mümkün olması, hammadde miktarı ve nem içeriğine ve partikül boyutlandırılmasına toleranslı gazlaştırıcılardır.



Şekil 3.9 : Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcı [26].



Şekil 3.10 : Sirkülasyonlu akışkan yataklı gazlaştırıcı [26].

Sirkülasyonlu akışkan yataklı gazlaştırıcılar ısı gücü 10MW'dan yüksek yakıt üretimi için daha uygundur. Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcılar ile karşılaştırıldığında içerdiği ilave avantajlar sayesinde yüksek bir gaz kalitesi sağlamaktadır. Bu sistemlerde kapasitenin üst limiti yoktur. Kapasite tamamen biyokütle veya yerel enerji ihtiyacının kullanımına göre tespit edilebilir. Gazlaştırma ajanı genellikle atmosferik basınçtaki havadır, fakat 100MW'dan daha büyük gaz türbinlerinde basınçlı gazlaştırma avantajlı olabilecektir [26].

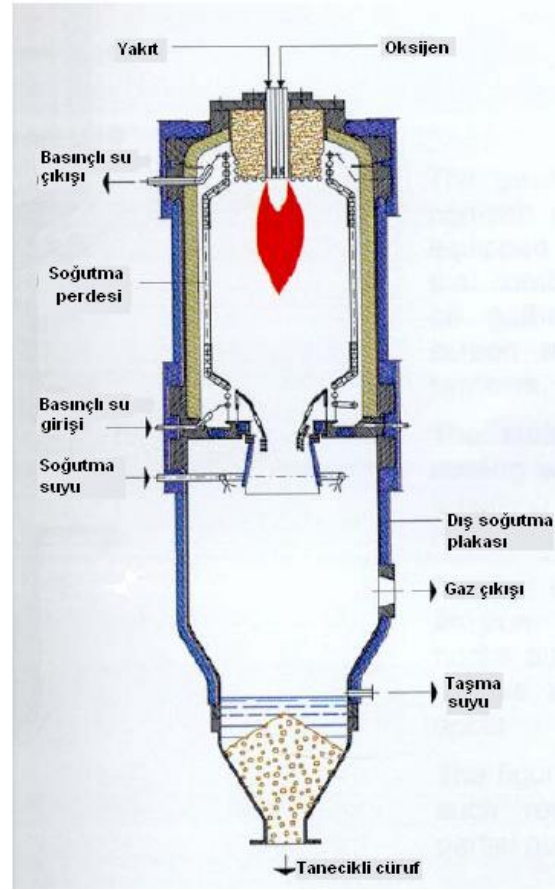
3.2.3 Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılar

Bir çok proses uygulamasında sürüklemeli akış gazlaştırıcıları 20-50 bar'ın altında ve saf oksijen ortamında çalışır. Cürufli entegre akış gazlaştırma prosesinin çeşitli teknik avantajları vardır;

- Büyük boyutlarda, yüksek verimlilikte bio-sentez gazı üretimi: Günümüzde birçok ticari sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılar kullanılmaktadır; (700 MW) gibi büyük boyutlara ulaşabilmektedirler. sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılar biyokütlenin tam dönüşümünü (karbon dönüşümü > %99.5) sağlamak için yüksek sıcaklıkta çalışırlar ve böylelikle biyokütle-bio-sentez gazı dönüşümü verimli bir şekilde gerçekleştirilir.
- Yakıt-esnekliği: Cürufli sürüklemeli akışlı gazlaştırıcıları bütün biyokütle tipleriyle çalışabilir. Odun, saman ve ot gibi alkali içeriği zengin biyokütleler, artık yağ ve gübre gibi kül içeriği yüksek malzemeler, plastik ve atık türevli yakıt (refuse derived fuel, RDF) gibi atıklar entegre akış gazlaştırıcılarında kullanılabilir.
- Basit gaz temizleme: Çalışma sıcaklığının yüksek olması nedeniyle, elde edilen bio-sentez gazı katran gibi organik safsızlıklar içermez; içerdiği az miktardaki inorganik safsızlıklardan geleneksel metodlarla temizlenebilir.
- Minimum atık ve mineral geri kazanımı: Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılarda biyokütlerdeki mineraller cüruf ve uçucu kütle geri kazanılır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen gazlaştırma ile elde edilen, karbon içeren ve kimyasal atık olarak tanımlanan külün aksine; entegre akış tipi gazlaştırıcıyla elde edilen cüruf yapı malzemesi olarak kullanılabilir. Ayrıca, karbon

içermeyen uçucu kül, mineral geri kazanımı ve biyokütle üretim alanlarını verimini artırmak için kullanılabilir.

Büyük ölçekteki sürüklemeli akış tipi gazlaştırıcıya (Şekil 3.11) örnek olarak Hollanda'nın Buggenum kentinde bulunan 600 MW'lık kömürle çalışan Shell gazlaştırıcısı verilebilir. %43 verimle elektrik üreten bu tesiste üretilen enerjinin yaklaşık %10'luk kısmı odun ve tavuk gübresi gibi biyokütle tiplerinden sağlanır [20].

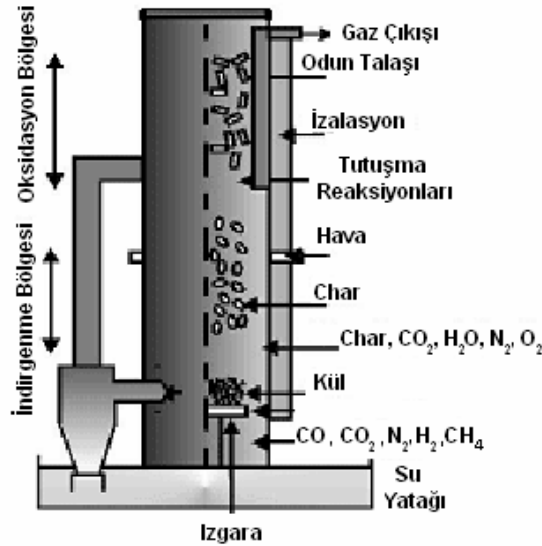


Şekil 3.11 : Entrained akış tipi reaktör [33].

4. GAZLAŞTIRMA PROSESLERİ

4.1 IISc Prosesi

IISc teknolojisine dayanan tipik gazlaştırıcı tesisi; hava yardımı ile katı yakıtı gaza dönüştüren bir reaktörün yanı sıra safsızlıkların uzaklaştırıldığı soğutma ve yıkama donanımlarından meydana gelir. Elde edilen temiz ve neredeyse ortam sıcaklığındaki yanabilir gazlar; ikili yakıt modunun kullanıldığı dizel jeneratörleriyle sadece gazlaştırma prosesiyle elde edilen gazlarla çalışabilen gaz motoru jeneratörlerinde kullanılabilir. Ham gazın soğutulması ve temizlenmesi gibi uygulanan termal işlemler prosesin gereksinimini karşılayacak seviyede sınırlandırılmıştır. Prosesin şematik gösterimi Şekil 4.1’ de verilmiştir.



Şekil 4.1 : IISc teknolojisine dayanan gazlaştırıcı [34].

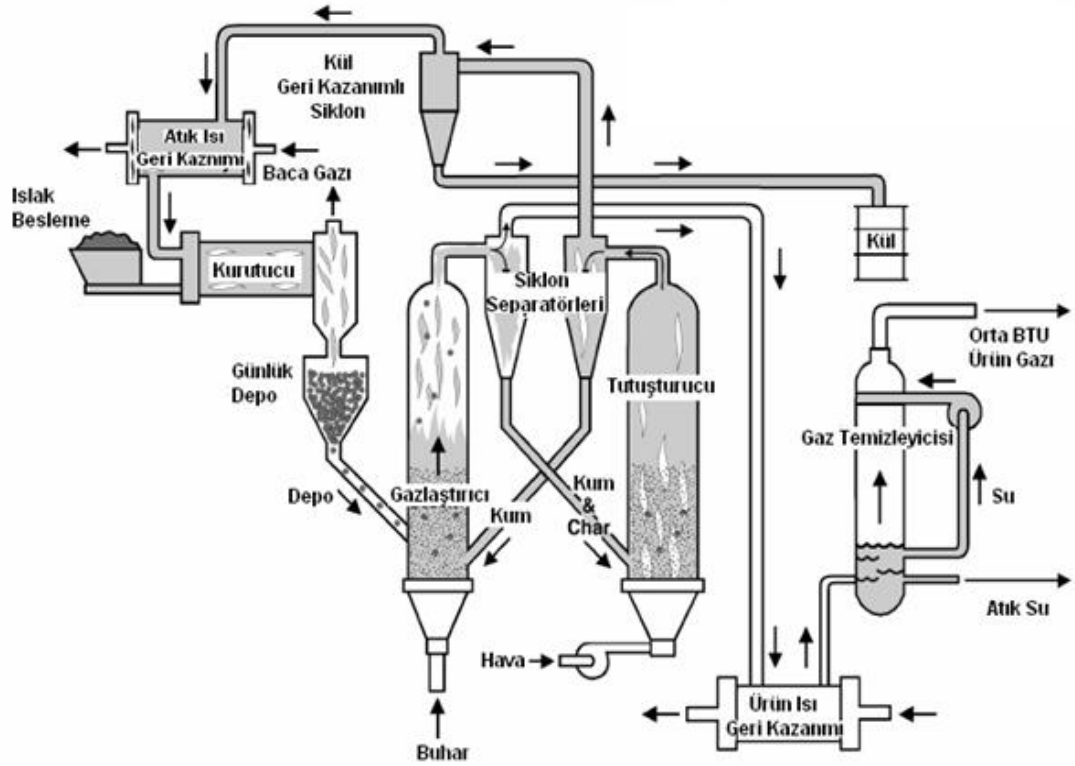
Biyokütle besleme akımı reaktörün alt akımından beslenir ve ilk olarak kurutulduktan sonra reaktörün üst kısımlarında gazlaştırılır ve yarıkok oluşturur. Oluşan yanıcı uçucular, nozullar tarafından reaktörün üst kısmından beslenen havayla tutuşma bölgesinde oksidasyon tepkimeleri verirler. Ardından gaz akımı, prosesin önceki aşamalarında oluşan katranın yandığı sıcak yarıkok yatağından geçer. Iisc

gazlaştırma prosesini diğer uygulamalardan ayıran özellik, elde edilen ham ürün gazlarındaki katran içeriğinin düşük olmasıdır.

Gazlaştırıcıdan elde edilen gaz ürününün içeriği; %20 CO, %3 CH₄, %20 H₂, %12 CO₂ geri kalanı ise N₂'dir. Elde edilen gaz ürününün alt ısı değeri 4.5-5.0 MJ/kg (1000-1200 kcal/m³)'tür. Elde edilen bu gaz ürün, mekanik ve elektrik gücünün üretildiği termal uygulamalarda kullanılabilir. Diğer gaz yakıtlarda olduğu gibi, gazlaştırma ürünü gazları da katı yakıtlara oranla çok daha yüksek düzeyde güç sağlarlar. Ayrıca daha verimli ve temiz çalışma imkanı da sağlarlar [34].

4.2 Battelle/FERCO Prosesi

Amerika'nın Atlanta kentinde bulunan North America by Future Energy Resources Corporation (FERCO)'a ait olan Battelle biyokütle gazlaştırma prosesi oksijen tesisine gerek duyulmadan biyokütleden gaz ürün üretilmektedir. Prosesin şematik gösterimi Şekil 4.2' de görülmektedir.



Şekil 4.2 : Battelle/FERCO prosesi [35].

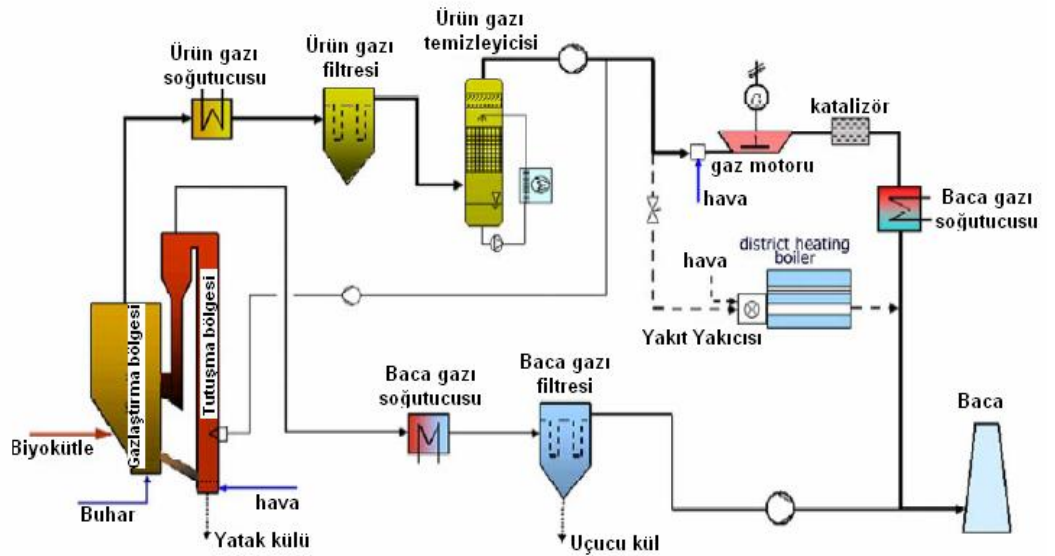
Bu proseste iki reaktör bulunmaktadır. Birinci reaktörde biyokütle gaza dönüşmekte ve yarıkok oluşmaktadır. İkinci reaktörde ise gazlaştırma için gerekli olan ısı

gazlaştırıcıdan gelen yarıkokun tutuşturulmasıyla sağlanmaktadır. Bu iki reaktör arasındaki ısı transferi hareket halindeki kum ile sağlanmaktadır.

Battelle/FERCO prosesinin avantajı beslenen biyokütlenin yüksek oranlarda reaksiyona girmesidir. Bu proseste biyokütlenin işlem hacmi 14600 kg/h/m^2 'ye kadar çıkabilmektedir. Diğer biyokütlenin gazlaştırılması proseslerinde, işlem hacmi genelde 1000 kg/h/m^2 'in de altındadır [35].

4.3 Sirkülasyonlu Akışkan Yatakta (Fast Internal Circulation Fluidised Bed (FICFB)) Gazlaştırma Prosesi

Gazlaştırma işlemiyle ürün gazı eldesi 1000°C 'nin altında gerçekleştirilir. Akış diyagramı Şekil 4.3' de gösterilen gazlaştırma prosesi doğrudan ve dolaylı prosesler olarak ikiye ayrılır. Doğrudan proseslerde biyokütlenin kullanıldığı uygulamalar için gazlaştırma ortamı olarak hava kullanılır. Bu nedenle elde edilen gaz ürünü azot ile seyrelmiş olur. Daha ileri uygulamalar için azot içermeyen ürün gazları kullanımı gerekmektedir. Dolaylı gazlaştırma prosesi ile azot içermeyen gaz ürünü, gazlaştırma için oksijen kullanmadan elde edilebildiğinden çok caziptir.



Şekil 4.3 : FICFB gazlaştırma prosesi [36]

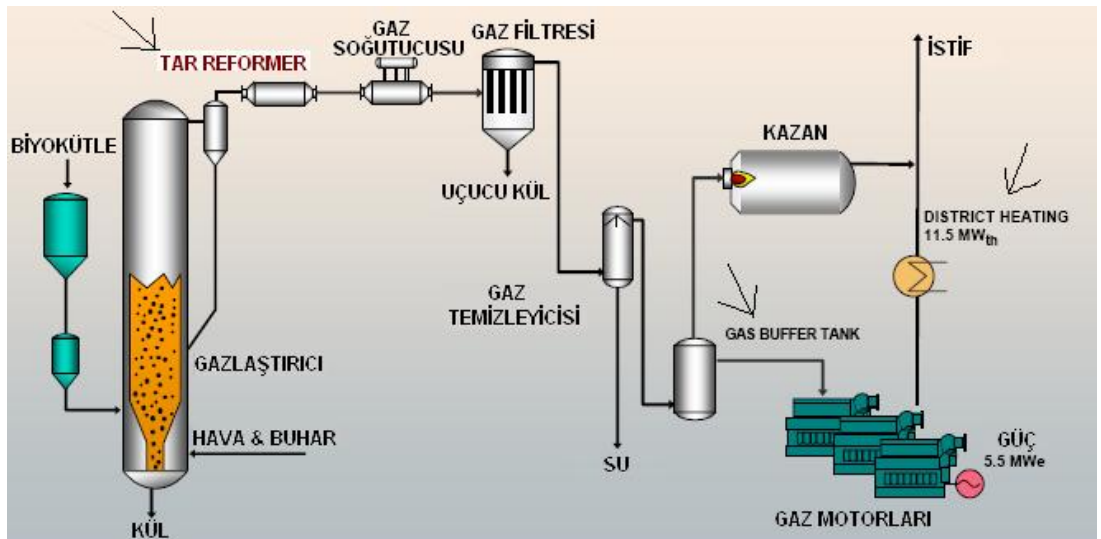
FICFB prosesinde bulunan reaktör, gazlaştırma ve tutuşma bölgesi olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Bu iki bölge arasında bulunan inert malzeme yatağı, ısıyı tutuşma bölgesinden gazlaştırma bölgesine taşır. Aynı zamanda tutuşma bölgesindeki yakıt gazlarıyla, gazlaştırma bölgesinde üretilen gaz ürünlerinin karışmasını da önler.

Biyokütle gazlaştırma bölgesine beslenerek 850-900°C deki buhar ile gazlaştırılır ve bunun için gerekli olan ısı reaktörde dönen inert katılar tarafından sağlanır. Böylelikle bu bölgede üretilen gaz neredeyse hiç azot içermez. Yatak malzemesi bu alanda oluşan yarıkok ile tutuşma bölgesine döner. Bu bölgede yarıkok ve taşınan ürün gazı hava ile tutuşturulur. Bu proses 2001 yılında Avusturya’da (Vienna Üniversitesi) biyokütlenin gazlaştırılması amacıyla uygulanmıştır. 8 MW’lık besleme kapasitesine sahip olup 2 MW elektrik üretilmektedir [36].

4.4 Skive Prosesi

Danimarka’ da çalışmakta olan Skive tesisi günde 110 ton biyokütle (Isıl değeri 20.2 MJ/kg olan %9.5 nem içerikli odun parçacıklar) gazlaştırma kapasitesine sahiptir. Gazlaştırma tesisinde maksimum güç üretimi 5.4 MW olup prosesin elektrik verimliliği %28, genel verimliliğe ise %87’dir.

Gazlaştırıcının şematik gösterimi Şekil 4.4’ te, gazlaştırıcıdan çıkan ürün gazının bileşimi ise Çizelge 4.1’ de görülmektedir. Tesiste kullanılan akışkan yataklı reaktörde gazlaştırma işlemi, buhar ve hava beslenerek 2 bar basınç altında gerçekleştirilmektedir. Uçucu küllerin uzaklaştırılması için gazlaştırıcıya siklon yerleştirilmiştir. Reaktör sıcaklığı 900°C’dir ve reaktör çıkışında bulunan gaz soğutma ünitesi, çıkan gazları 200°C’ye kadar soğutmaktadır. Su kullanılarak sıcaklık 30°C’ye kadar düşürülmektedir [37].



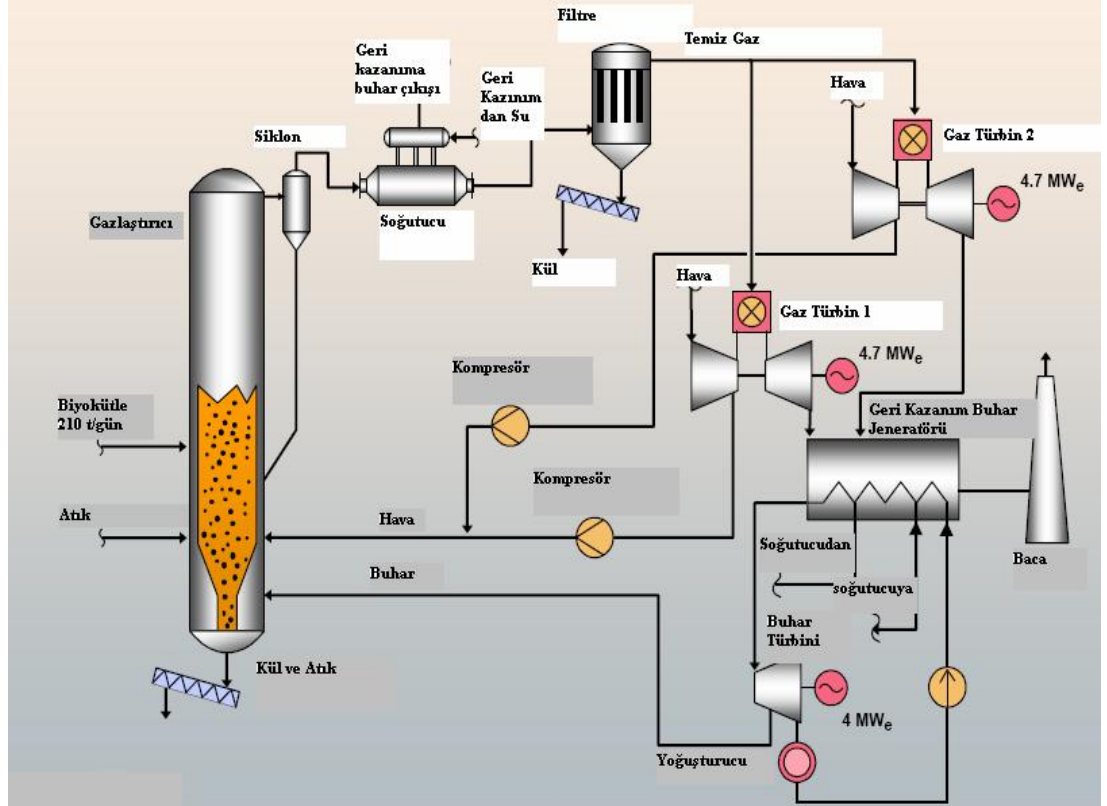
Şekil 4.4 : Skive prosesi [37].

Çizelge 4.1 : Skive prosesinde üretilen gaz ürünün bileşimi [37].

Komponent	Hacimce %
CO	23.41
CO ₂	9.90
H ₂	20.71
H ₂ O	3.32
CH ₄	0.93
C ₂ H ₄	0.001
N ₂	41.72
H ₂ S-COS	0.008
NH ₃ -HCN	0.005
HCl	0.003

4.5 IGCC Prosesi

Hindistan’da kurulu olan tesiste (Şekil 4.5), talaş haline getirilen ağırlıkça %20 nem içeriğine sahip odun biyokütle olarak kullanılmaktadır.

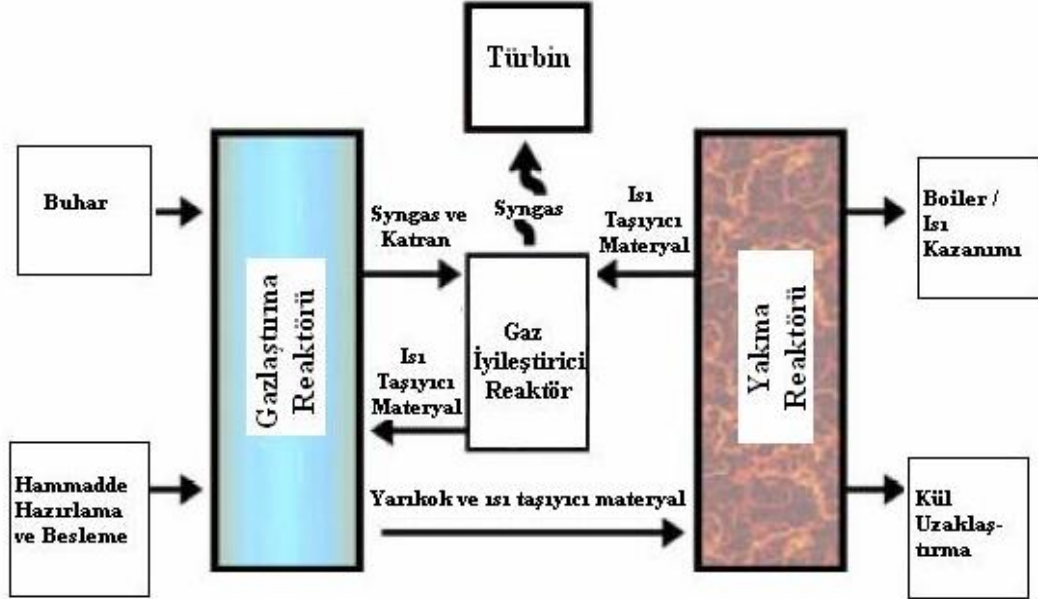


Şekil 4.5 : IGCC prosesi [37].

Günde 210 ton' luk hammadde işlenmektedir. Elde edilen enerjinin alt ısı değeri 17.5 MJ/kg' dır. Net elektrik verimliliği % 37 ile çalışan tesiste günde üretilen enerji; gaz türbinlerinde 9.5 MW, buhar türbininde 4 MW olmak üzere toplam 13.5 MW' tır. Gazlaştırıcıdan üretilen gaz, gaz türbininde elektriğe dönüştürülürken, soğutucudan çıkan buhar da geri dönüşümle değerlendirilerek, buhar türbininde elektriğe dönüştürülmektedir. [37].

4.6 Taylor Prosesi

Taylor prosesi Montgomery, New York'ta uygulanan bir biyokütle gazlaştırma işlemidir. Şekil 4.6' da görülen Taylor gazlaştırıcısında, beslenen biyokütleyi ani bir ısıtma işlemine tabi tutmak ve aynı zamanda dönüşmemiş maddeleri gazlaştırma reaktöründen yakma reaktörüne taşımak için ısı taşıyıcı bir malzeme kullanır.



Şekil 4.6 : Taylor prosesi [38]

Gazlaştırıcıya beslenen biyokütle, ısı taşıyıcı malzeme ve buharla temas ettirilir. Ortamda hava ya da oksijen olmadığı için yanma reaksiyonları gözlenmez. Biyokütle, bir saniyeden daha kısa bir sürede 850°C sıcaklığında orta ısı değere (14–17 MJ/Nm³) sahip bir gaz haline dönüşür. Isısını vermiş taşıyıcı eleman ile dönüşmemiş diğer maddeler gazlaştırıcıdan uzaklaştırılarak ürün gazından ayrılırlar. Ürün gazı, gaz iyileştirme reaktöründe işleme tabi tutulurken; katılar yakma reaktörüne taşınırlar. Gaz iyileştirme reaktörü, gaz bileşiminin kalitesini yükselttiği

ve ısı kazanım potansiyeli sağladığı için Taylor Prosesi'nin anahtar adımını oluşturmaktadır. Yakma reaktöründe beslenen hava, hem yarıkoku yakarken hem de taşıyıcı eleman olarak kullanılan kumun sıcaklığını 1000°C' ye kadar çıkarır. Kalan tüm karbon tüketilir ve böylece karbon içermeyen kül elde edilir. Dönüşmemiş materyalin karbon olması ve yanma koşulları göz önüne alındığında, prosesin ilk adımında emisyonların düşük olduğu görülebilir. Tekrar ısıtılan ve gazlardan ayrılan katılar gazlaştırma reaktörüne tekrar beslenir.

Taylor Prosesi'nde elde edilen gazın bileşimi ve diğer dolaylı proseslerle karşılaştırılması Çizelge 4.2'de gösterildiği gibidir [38].

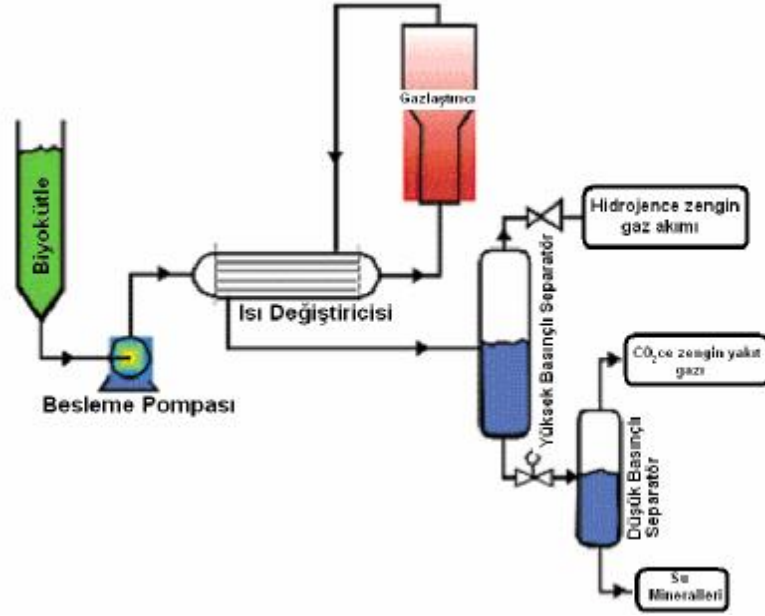
Çizelge 4.2 : Taylor prosesinde elde edilen gazın bileşimi [38].

Bileşen	Taylor(%)	FICFB(%)	Silvagas(%)
Hidrojen	45-48	37.7	20.7
Karbon monoksit	15-20	29.1	46
Metan	10-13	10.4	15.6
Etilen	1-3	2.8	5.3
Karbon dioksit	18-20	19.6	11.1
Etan	0-1	0.3	0.7
Azot	eser miktar	0.1	0.6

4.7 Süperkritik Suda Biyokütlenin Gazlaştırılması

Süperkritik su (SCW), 221 bar basıncın üzerinde ve 374°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elde edilir. Biyokütlenin süperkritik su ile etkileşimi sonucu, karbon bazlı organik maddeler yakıt gazlarına dönüşür ve sıvı fazdan açık hava sıcaklığına soğutularak kolayca ayrılır. Elde edilen yakıt gazı hidrojenle zengindir.

Bu proses, suyun sıcaklığına bağlı olarak aşamalı şekilde gerçekleşmektedir, akış şeması Şekil 4.7' de verilmiştir. Sıcaklığın 600°C'yi geçmesi ile birlikte su kuvvetli oksidan hale gelir ve yine bu sıcaklıkta tamamen parçalanmış halde bulunan biyokütlenin karbon atomları ile etkileşime girer. Bu oksidasyon tepkimesi sonucu öncelikli olarak CO₂ ile birlikte düşük konsantrasyonlarda CO da oluşur. Suyun ve biyokütlenin yapısında bulunan hidrojen atomları serbest hale geçerek H₂ olarak ayrılır.



Şekil 4.7 : SCW Prosesi akım diyagramı [39]

Prosesin genel denklemi aşağıda gösterildiği gibidir;



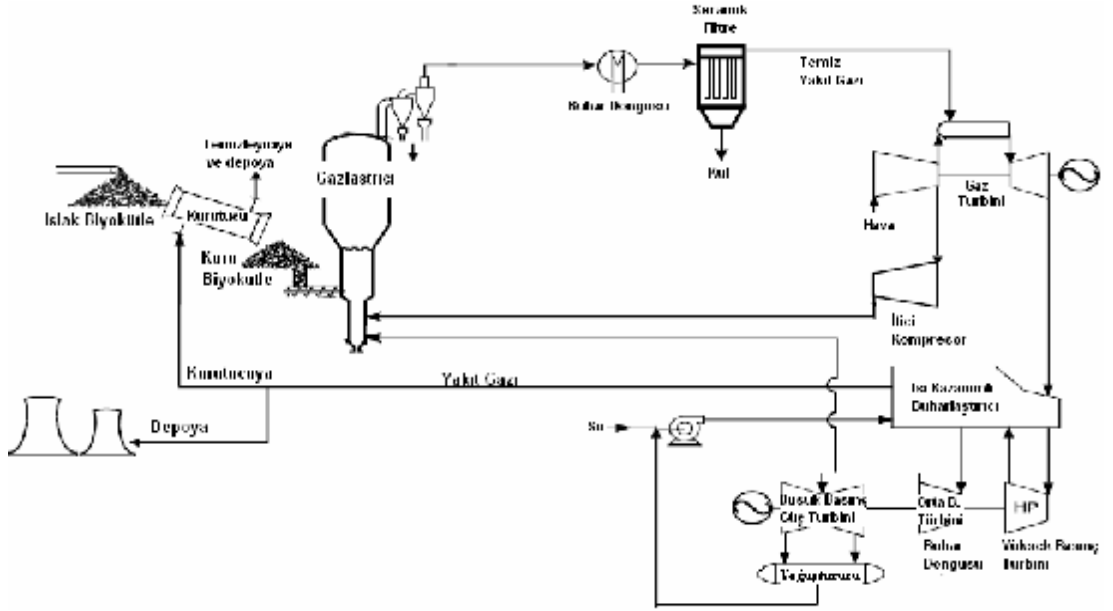
SCW prosesi, besleme pompaları, ısı değiştiriciler, reaktör, gaz-sıvı separatörleri ve tercih edildiği takdirde gaz temizleyicisi ekipmanlarından oluşmaktadır. Proseste kullanılan akışkan yataklı reaktörün işletim sıcaklığı 600 ile 650°C arasındadır. Reaktörün basıncı ise 300 bar'dır. Karbon atomlarının tam olarak dönüşümü için yarım ile iki dakika arında bir süre gerekmektedir. Giriş ve çıkış akımları arasındaki ısı değiştiriciler sayesinde termal verimlilik artırılır. İki fazlı ürün akımı yüksek basınçlı gaz-sıvı separatörüne gönderilir. Bu koşullar altında CO₂'nin önemli miktarı sıvı fazda kalır. Ayrıca, daha yüksek olan çözünürlüklerinden dolayı, H₂S, NH₃ ve HCl gibi istenmeyen gaz bileşenler de sıvı fazda kalır. Böylelikle gaz akımının temizlenmesi de gerçekleştirilmiş olur. Gaz fazı ise ağırlıklı olarak H₂, CO ve CH₄ içerir. Sıvı faz düşük basınç separatörüne gönderilir ve ağırlıklı olarak CO₂ içeren ikinci bir gaz faz elde edilir. Bu fazda aynı zamanda yanıcı maddeler de bulunmaktadır, bu elde edilen gaz dahili ısıtma amaçlı kullanılabilir.

Elde edilen kuru gaz bileşimi hacimce %56 H₂, %4 CO, %33 CO₂ ve %7 CH₄ içerir. SCW prosesinde besleme malzemesi olarak nem oranı %70 ile %95 arasında değişen yenilenebilir veya yenilenemeyen ıslak organik malzemeler kullanılır. SCW prosesini diğer biyokütle gazlaştırma proseslerinden ayıran özellikler, elde edilen

gazın çok yüksek basınçta olması, hidrojen içeriğinin yüksek olması, azot ile seyreltme gerçekleşmemesidir [39].

4.8 Yüksek Basınçlı, Hava Üfleli Gazlaştırma

Yüksek basınçlı gazlaştırıcı sistemi için, Institute of Gas Technology (IGT) tarafından geliştirilen ve Renugas firması tarafından pazarlanan akışkan yataklı reaktör kullanılmıştır. Gazlaştırıcı ile kombine olarak çalıştığı güç üretim sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.8 : Yüksek basınçlı, hava üfleli gazlaştırıcı [40]

Bu prodesteki gazlaştırıcı; yüksek basınçlı, hava üfleli, tek kademeli çalışan akışkan yataklı bir gazlaştırıcıdır ve işletme koşullar Çizelge 4.3’ de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Yüksek basınçlı, hava üfleli gazlaştırma prosesinin işletme koşulları

Gazlaştırıcı Sıcaklığı	830 °C
Gazlaştırıcı Basıncı	3.17/ 2.07 MPa
Kuru Odun Beslemesi	843 Ton/gün
Kuru Odun Nem İçeriği	11%
Gazlaştırıcı İç Çapı	2.86 m
Hava / Odun Oranı (ağırlıkça)	1.07
Buhar / Odun Oranı (ağırlıkça)	0.32

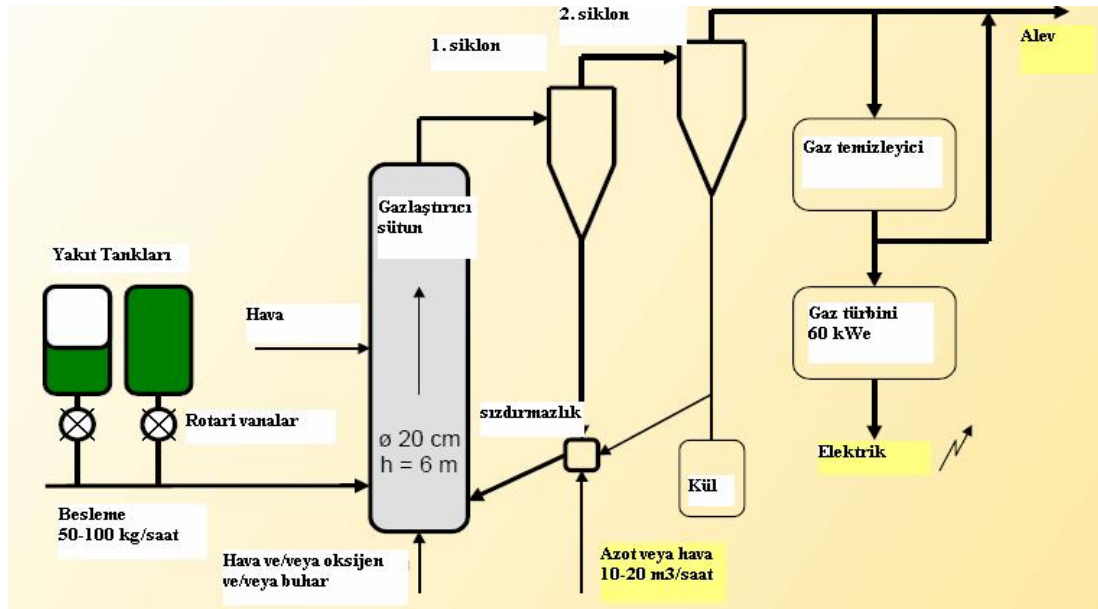
Gazlaştırıcının yatak malzemesi olarak genelde inert bir katı seçilir. Bu uygulamada bu malzeme alüminyum oksittir. Yatak malzemesi akışkanlaştırma işleminin kalitesini, yatak derinliğini, ısı kapasitesini ve karbon dönüşümünü artırır. Bu prosesin ticari boyutlarda yürütülmesi Amerika’da (Hawaii) ve Avrupa’da (Finlandiya) gerçekleştirilmektedir. Bu prosesle elde edilen ürün gazına doğrudan su verilmesi durumunda ısı değeri, düşük ısı değeri olarak kabul edilen 4.3 MJ/m³’lük değere sahiptir. Eğer dolaylı olarak su verilmesi durumunda ise 4.8 MJ/m³’tür. Ürün gazının bileşimi Çizelge 4.4’ de verilmiştir [40].

Çizelge 4.4 : Yüksek basınçlı, hava üflemlili gazlaştırma prosesi için ürün gazının içeriği [40]

Bileşen	Hacimce %
H ₂	8.91
CO	6.71
CO ₂	13.45
H ₂ O	39.91
N ₂	24.18
CH ₄	6.51
C ₂ H ₄	0.01
C ₆ H ₆	0.07
Katran	0.16
H ₂ S	0.005
NH ₃	0.06

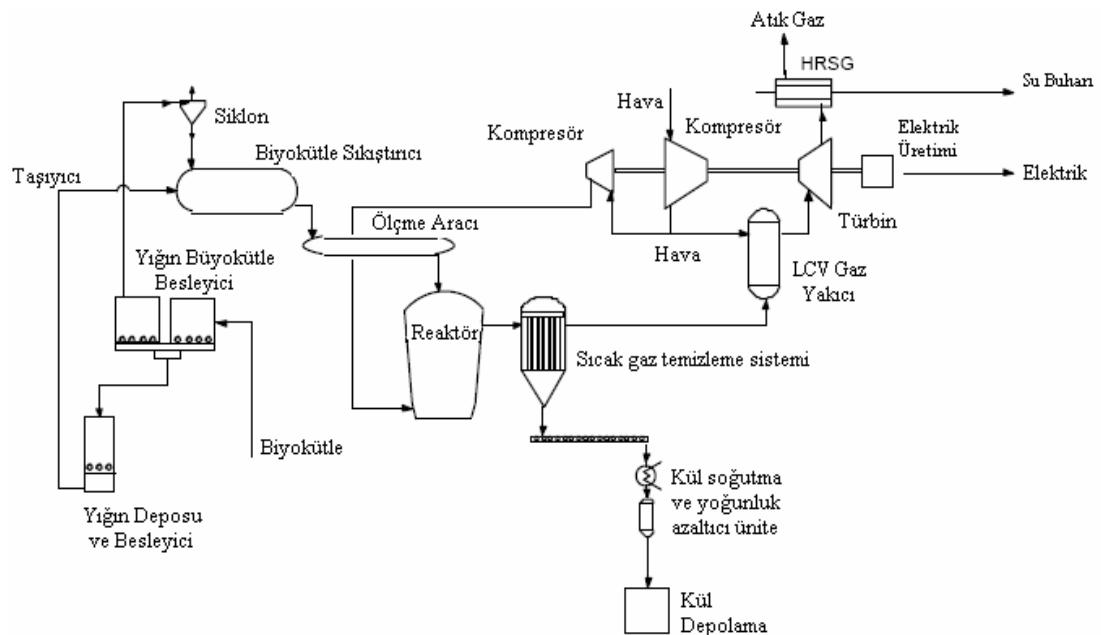
4.9 Bivkin Prosesi

Hollanda Enerji Araştırma Vakfı (ECN), akışkan yataklı bir gazlaştırıcı ile Bivkin prosesini geliştirerek, pilot ölçekte biyokütle gazlaştırma işlemi yapmaktadır. Gazlaştırma işleminde, gaz kalitesini iyileştirmek için odun, ot, gübre gibi birçok biyokütle kaynağı denenmiştir. Akışkan yataklı bir gazlaştırıcı, 500 kW gücündeki bir yakıcı motor ile birleştirilmiştir. Bivkin prosesinin işleyişi Şekil 4.9’ da gösterilmiştir. Pilot tesis ilk olarak 1996 yılında işleme başlayıp, 2000 yılının ağustos ayına kadar farklı biyokütle kaynakları ile yaklaşık 500 saat çalıştırılmıştır ve herhangi bir sorunla karşılaşmamıştır. Tesisin verimi %66 ile %61 arasında değişmektedir [41].



4.10 Cratech Prosesi

1998 yılında Teksas'ta, biyokütle kaynağı olarak saman ve ot kullanarak çalışacak bir gazlaştırma tesisi kurulmuştur. Cratech gazlaştırıcısı adını alan bu tesis, basınç altında çalışan, hava akışlı, akışkan yataklı bir reaktördür. Biyokütle, biyokütle sıkıştırma ve ölçme elemanı ile sisteme beslenir. Ürün gazı sıcak gaz temizleme sisteminden geçerek, yakıcı üniteye beslenir. Cratech prosesinin akış diyagramı Şekil 4.10' da gösterilmiştir.

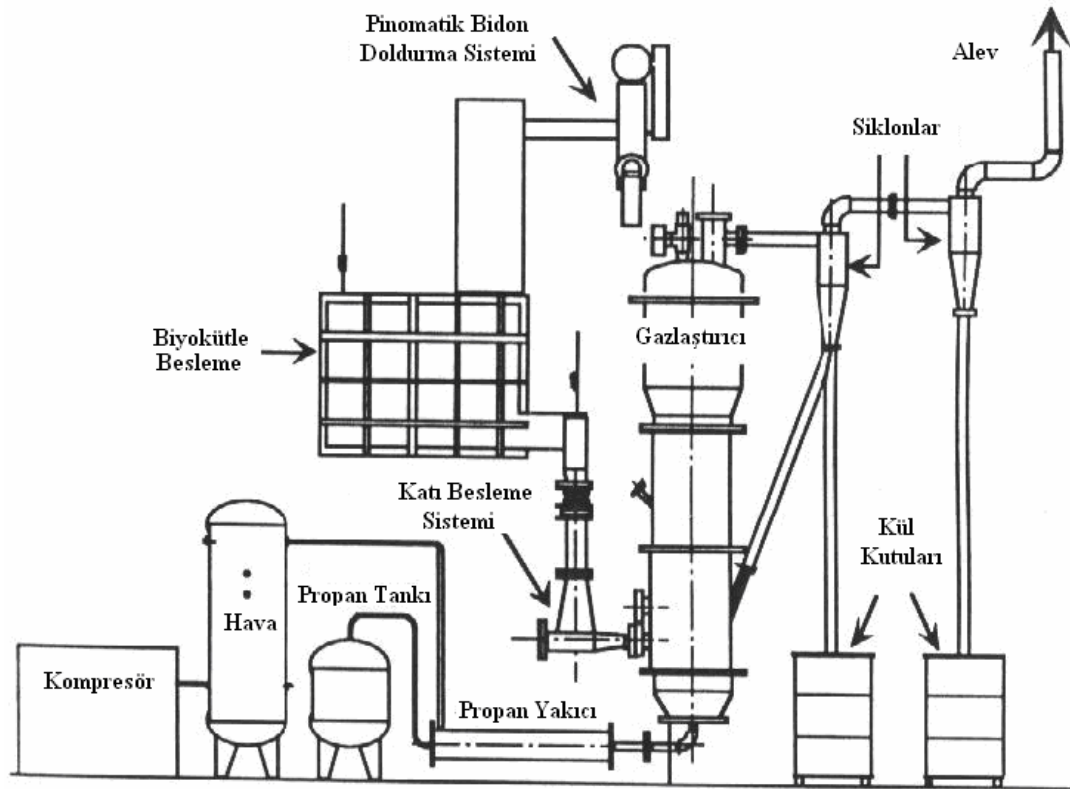


Şekil 4.10 : Cratech prosesi [42]

730°C sıcaklığındaki odun, 2.2 ton/h debi ile beslendiğinde, Cratech sisteminin en yüksek tasarım basıncı 1353 kPa olarak belirlenmiştir. Sentez gazı, sıcak gaz filtresi ile temizlenip, gaz türbinine beslenmektedir. Islak gaz temizleyiciler kullanılmamaktadır. Yanma işleminden önce katran gidermek amacıyla katalizör ya da yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmamaktadır. Sentez gazının bileşimi %10.4 H₂, %3 CH₄, %17 CO, %15.3 CO₂, %41 N₂, %12 H₂O, %1 C₂H₄, %0.3 C₂H₆ şeklinde olup, en düşük ısı değeri 5.18 MJ/m³ tür [42].

4.11 Enerkem-Bio-Sentez Gazlaştırma Prosesi

Enerkem-Bio-Sentez gazı gazlaştırma prosesi, Kanada'da uzun yıllar boyunca geliştirilerek günümüze kadar gelmiş olan bir prosestir, hem enerji hem de kimyasal sentez için kullanılmaktadır. Biyokütle kaynağı olarak ormancılık ve tarım atıkları ile endüstriyel atıklar kullanılmaktadır. Proses Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 : Bio-sentez gaz üretimi prosesi [42].

Bio-sentez gazı teknolojisi, soğuk ya da sıcak sentez gazı saflaştırma sistemine sahip, kabarcıklı akışkan yataklı bir gazlaştırıcıya dayanmaktadır. Kullanılacak olan biyokütlenin nem oranı %25' i aşmamalıdır. Gazlaştırma işlemi 700–900°C arasında

gerçekleşir. Gazın ortalama ısı değeri 6 MJ/Nm^3 tür, ama oksijen beslemesi yapıldığında bu değer 12 MJ/Nm^3 ü bulmaktadır. Gaz içeriğindeki katı partiküllerin %90–95'i siklonlarda tutularak, gazın temizlenmesi sağlanır. Gazın daha ileri derecede temizlenmesi için, yıkama ya da filtreleme sistemlerinden istenilen biri kullanılabilir. Temizlenen gazın hacimsel içeriği; %16 CO_2 , %12–30 CO, %2–10 H_2 , %55 N_2 şeklindedir. Bu gaz aynı zamanda küçük bir yüzde de olsa, hafif hidrokarbonlar, oksijen, katı parçacıklar ve katrandan oluşan partiküller de içermektedir [42].

4.12 PRM Gazlaştırıcı Kullanılarak Yapılan Gazlaştırma Prosesi

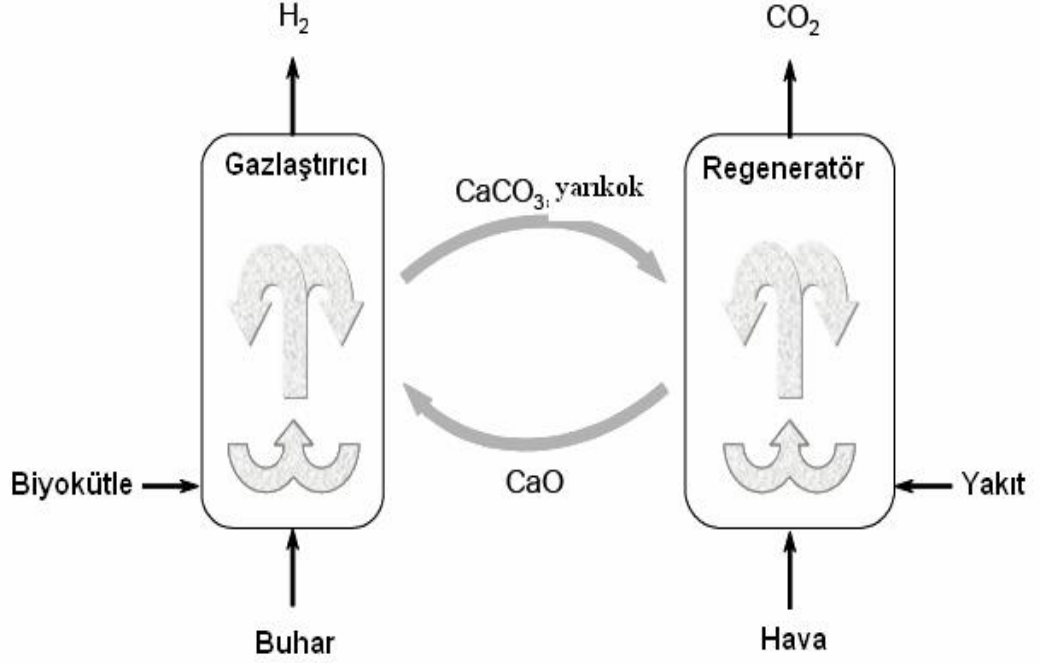
PRM gazlaştırıcı, üst kısma doğru azalan çapa sahip, dikey silindirik çelik kabuk şeklinde bir gazlaştırıcıdır. Gazlaştırıcı ünitenin içi, 1560°C gibi yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi için refraktör madde ile kaplanmıştır. Proseste, biyokütle kaynağı olarak pirinç kabuğu kullanılmaktadır. Gazlaştırma işlemi, stokiyometrik olarak gereken havanın %10–12 fazlası ile gerçekleştirilir. Gazlaştırma bölgesinde, karbonun kısmi yanması meydana gelir ve oluşan yüksek ısı neticesinde katranın ve hidrokarbonların termal olarak parçalanması da gerçekleşmiş olur.

İlk iki gazlaştırıcı sistemi 1982 yılında pirinç kabuğundan ısı ve buhar elde etmek amacı ile kurulmuştur. Daha sonraki yıllarda birçok biyokütle türü ile denemeler yapılmıştır. Bu aşamalardan sonra geliştirilen gazlaştırıcı sistemi, 1995 yılında Mississippi'de, pirinç kabuğundan 6.5 MW elektrik elde edilecek şekilde kullanıma geçirilmiştir. 1996 yılında ise Stuttgart'ta 12 MW elektrik sağlayacak bir tesis kurulmuştur [42].

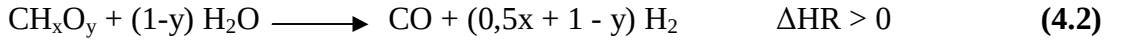
4.13 AER Gazlaştırıcı Kullanılarak Yapılan Gazlaştırma Prosesi

AER tipi gazlaştırıcıda, %70 hidrojen içeren ve elektrik üretiminde kullanılabilecek gaz ürün eldesi amaçlanmıştır. Bu yöntemde, buhar ile gazlaştırma işlemi sırasında oluşan CO_2 , absorban kullanılarak tutulur ve reaktörden uzaklaştırılır. Böylelikle elde edilen ürün gazı CO_2 'ce düşük yoğunlukta olur. CO_2 'nin tutulması, ürün gazını saflaştırmasının yanında, endotermik reaksiyonlar için gerekli olan ısıyı da sağlar. Absorbanın bir rejeneratörde tekrar elde edilmesi sırasında CO_2 'ce zengin gaz akımı oluşur, böylece yüksek CO_2 konsantrasyonu sayesinde CO_2 'nin ayrılması kolaylaşır.

Sistemin akış şeması Şekil 4.12’ de verilmiştir. Reaktör yatak malzemesi olarak CaO’nun kullanıldığı uygulama için gazlaştırıcının sıcaklığı 650°C, regeneratörün ise 850°C’dir. Gazlaştırıcıya saatte 3 kg biyokütle beslemesi yapılmıştır [43].



Şekil 4.12 : AER prosesi [43]



Gazlaştırıcıda yukarıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir. (4.3) ve (4.4) reaksiyonları egzotermik olup, (4.2) numaralı endotermik reaksiyon için gerekli olan ısıyı sağlarlar. Gazlaştırıcı reaktörden çıkan CaCO_3 rejenaratöre gönderilir.



CaCO_3 , rejenaratörde ısı verilerek tekrar CaO 'ya dönüşür ve gazlaştırıcıya geri gönderilir. Böylelikle iki akışkan yataklı reaktör kombine olarak kullanılmış olur. Gazlaştırıcıya hava beslenmediğinden ürün gazı azot içermez ve NO_x gibi istenmeyen bileşikler oluşmaz. Elde edilen gaz ürünün içeriği; % 67.5 hidrojen, % 3.3 CO, % 10.3 CO_2 , % 13.1 CH_4 , % 1.7 C_2H_4 , % 3.0 C_2H_6 [43].

4.14 Kojenerasyon ile Entegre Biyokütle Gazlaştırma Prosesi

Bu sistemde, ilk olarak biyokütle ve kömürün gazlaştırılması işlemi gerçekleştirilir, oluşan yakıt gazının gaz motoruna yollanması yoluyla buhar ve güç üretimi gerçekleştirilir. Bu proseste, biyokütlenin beslendiği buhar/hava üflemleri tip gazlaştırıcı ile yakıt gazı elde edilmektedir. Biyokütlenin yanı sıra kömürün de kullanımı yakıt seçiminde esneklik sağlamaktadır.

Proses, gazlaştırma, gaz temizleme, kükürt giderme, shift dönüştürme, karbon dioksitin uzaklaştırılması, hidrojenin saflaştırılması ve içten yanmalı motor kullanılması aşamalarından oluşmaktadır.

Gazlaştırma ile elde edilen yakıt gazı, ağırlıklı olarak karbon monoksit, hidrojen, karbon dioksit, metan; oksidasyon ajanı olarak havanın kullanılması durumunda azot ile küçük yarıkok parçacıkları, kül ve katran gibi safsızlıklar içerir. Bu yöntem için yukarı akışlı tipi bir gazlaştırıcı tasarlanmış ve kömür ile biyokütle kullanımı için test edilmiştir. Sıcaklık kontrolünü sağlamak için beslenen hava akımına doymuş buhar eklenmiştir. Buhar, hava karışımı reaktörün tabanında biriken külün uzaklaştırılmasını da sağlar. Gaz akımı reaktör boyunca yukarı çıktıkça, yakıtların gazlaştırılması ile elde edilen gazlarca zenginleşir. Proses yüksek termal verimlilik ile 0.2-50 MW aralığında güç eldesi sağlar. Gazlaştırma prosesi için gerekli olan enerji, beslenen yakıtların oksijenle kısmi olarak tutuşmalarıyla sağlanır. Oksidasyon ajanı olarak buharın kullanılması halinde ise proses daha düşük sıcaklıklarda yürütülebilir ve hidrojenle daha zengin ürün gazı elde edilebilir.

Dönüştürme (shift) işleminde, gaz akımında bulunan CO'dan hidrojen eldesi için doymuş buhar veya kızgın buhar kullanılır. Eklenen buhar miktarı gaz akımının içeriğine bağlıdır. Dönüştürme işleminden sonra gaz akımı hidrojen, karbon dioksit, buhar, azot ve az miktarda karbon monoksit içerir. Bu uygulama yeni geliştirilen bir işlem değildir, zira kimya ve petrokimya endüstrisinde geniş çapta kullanılmaktadır. Ama şimdiye kadar sentez gazına yönelik olarak test edilmemiştir.

Karbon dioksitin uzaklaştırılması ve hidrojenin saflaştırılması işleminde dönüştürme işleminin ardından, karbon dioksitin hidrojen akımından uzaklaştırılması için amin esaslı kimyasal absorpsiyon işlemleriyle, metanol esaslı fiziksel absorpsiyon işlemleri yer alır. Elde edilen yakıt gazı temel olarak buhar ve hidrojen içerir. Buhar

yoğuşturularak ürün akımından uzaklaştırılabilir. Elde edilen gazdan elektrik eldesi için içten yanmalı bir motor kullanılır [44].

4.15 Full-Scale Gazlaştırma Prosesi

Buhar üretimi amacı ile kereste fabrikası atıkları kullanarak sentez gazı üretilir. Gazlaştırma sistemi, odun tıraşlama, depolama, mekanik taşıma sistemi, gazlaştırma çemberi ve sentez gazının doygun buhar eldesi için yakılacağı kazandan oluşmaktadır. Gazlaştırıcının hacmi yaklaşık olarak 8m^3 'tür. Gazlaştırma çemberine oksijen beslenmektedir. Oksijen ekzotermik olarak reaksiyon vermekte ve 350°C 'de biyokütleyi sentez gazına dönüştürmektedir. Biyokütlenin içerdiği nem miktarı, gazlaştırma prosesini sınırlayan faktörlerden biridir; çünkü verilen ısının bir kısmı suyu buharlaştırmak için harcanır. Bu uygulamada traşlanan parçacıklar ve talaş %8 nem içermektedir. Elde edilen sentez gazı içerik olarak % 45.1 karbon, % 5.6 hidrojen, % 43.5 oksijen, % 0.01 azot, % 0.1 kükürt ve % 5.6 kül içerir. Isıl değeri ise 20.3 MJ/kg ' dır. Sentez gazı buhar kazanının ateşleme kısmında yakılır ve 1200°C civarındaki sıcaklıklara ulaşılır. Elde edilen yanma gazları kazan borularından geçer ve 220°C 'de boruları terk eder.

Buhar eldesi için biyokütlenin gazlaştırılması yönteminin uygulanması, daha düşük yakıt tüketimi ve daha düşük işletme maliyeti ile diğer uygulamalarla kıyaslandığında daha ekonomik bir yöntem olarak görülmektedir. Ayrıca diğer katı yakıtlar ile kıyaslandığında daha düşük seviyelerde çevreye zararlı emisyon çıkışı olur [45].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 Fındık Kabuğu Numunesinin Özellikleri

Çalışmada, Türkiye' nin en fazla fındık üretimi yapılan bölgesi olan Karadeniz bölgesinden (Giresun yöresi) toplanmış fındık kabuğu numunesi kullanılmıştır. Numune laboratuvar ortamında 2 hafta süreyle havada kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, homojen numune alınmış ve numuneler öğütülerek tanecik boyutu 250 μm altına indirilmiştir. Numuneye uygulanan analizler ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

5.2 Fındık Kabuğu Numunesine Uygulanan Analizler

Tanecik boyutu 250 μm ' nin altına indirilen fındık kabuğu numunesinin kısa analizi Shimadzu marka TG 41 model termogravimetrik analiz [46,47] cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 40 mg numune ortam sıcaklığından 105°C sıcaklığına kadar azot atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı nem miktarına eşittir. Aynı numune 40°C/dakika ısıtma hızı ile 950°C' ye kadar azot atmosferinde ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 7 dakika bekletilmiştir. Bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı ise numunenin uçucu madde miktarına eşittir. Ardından numune 600°C' ye kadar soğutulup bu sıcaklıkta kuru hava beslenerek numunenin sabit karbonunun yanması sağlanmış ağırlık sabit kalıncaya kadar bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Kalan kısım numunenin kül miktarına eşittir.

Numunenin termal davranışını tesbit etmek amacıyla, tanecik boyutu 250 μm ' nin altına indirilen fındık kabuğu numunesinin azot atmosferinde termogravimetrik analizi [48] Shimadzu marka TG 41 model termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 40 mg numune ortam sıcaklığından 900°C sıcaklığına kadar azot atmosferinde 40°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. TG eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen TG eğrisinden DTG eğrisi türetilmiştir.

Fındık kabuğu numunesinin ısı değeri [49] Şekil 5.1’ de gösterilen İka marka C7000 ısı değeri analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 5.1 : Isıl değeri analiz cihazı.

Elde edilen kül numunesine SiO_2 analizi, Perkin Elmer marka Optima 2100 model analiz cihazı ile ICP ve Panalitic-is-pert-pro marka analiz cihazı ile X-Işını analizleri uygulanmıştır.

Termal bozunma işlemi Protherm marka boru fırında, 500 mL/dakika’lık debi ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ’lık ısıtma hızıyla ortam sıcaklığından belirlenen sıcaklıklara kadar artırılmıştır. 30 dakikalık bekleme süresi ile 250°C , 350°C , 450°C , 500°C , 600°C ve 700°C ’de üretilen gaz numuneleri toplanmıştır. Şekil 5.2’de gösterilen Industrial Scientific firmasının BM25 model multigaz dedektörü kullanılarak CO ve H_2S ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 5.2 : Multigaz dedektörü.

Gaz kromatografte analiz edilecek gaz ürün aktif karbon tüplerinde tutulmuştur. Gaz ürün toplanmadan önce buz banyosundan geçirildiğinden içerisinde bulunan sıvılar ve katran yoğunlaştırılarak sistemden uzaklaştırılmıştır. Analiz edilmeden önce çözeltiye alınarak, sıvı fazda gaz kromatografa verilmiştir. Şekil 5.3’ de gösterilen Agilent Technologies firmasının 7890A model gaz kromatograf cihazı kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen gaz numunelerinin içeriği tayin edilmiştir.



Şekil 5.3 : Gaz kromatograf cihazı.

5.3 Kısa Analiz ve Isıl Değer Analizi Sonuçları

Fındık kabuğu numunesinin kısa analizi neticesinde neminin % 8.8, uçucu maddesinin % 74.5, sabit karbonunun % 14.7 ve külünün de % 2 olduğu saptanmıştır. Orijinal bazda kısa analiz sonuçları Çizelge 5.1’ de gösterilmiştir.

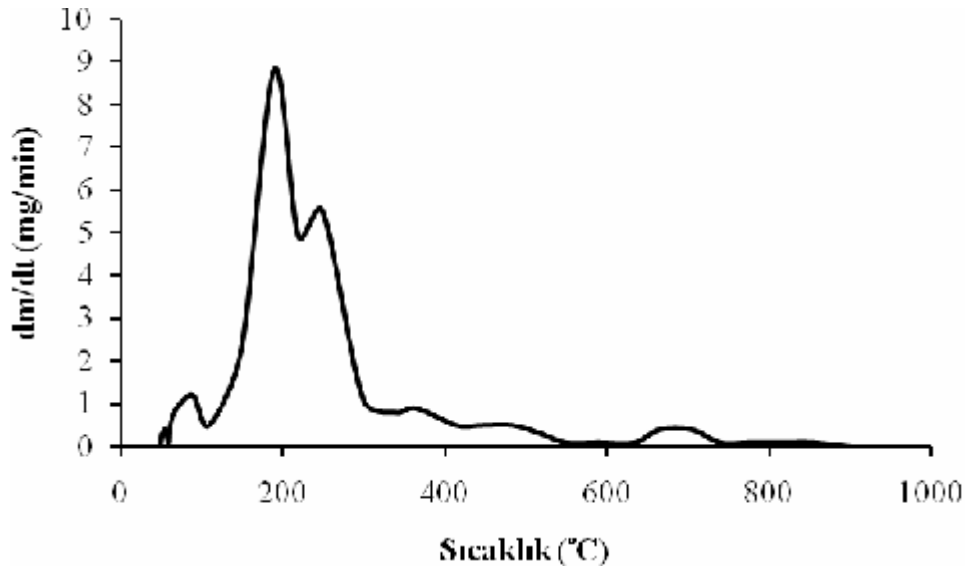
Çizelge 5.1 : Kısa analiz sonuçları.

Bileşen	%
Nem	8.8
Uçucu madde	74.5
Sabit karbon	14.7
Kül	2.0

Fındık kabuğu numunesinin ısı değer analizi neticesinde ısı değerinin 4508 kcal/kg olduğu belirlenmiştir.

5.4 Termogravimetrik Analiz Sonucu

Termal bozunma işleminde çalışılacak sıcaklıkları belirlemek amacıyla fındık kabuğu numunesine azot atmosferi altında uygulanan termal analiz sonucu elde edilen TG eğrilerinden DTG eğrisi türetilmiştir. Yaklaşık 100°C sıcaklıkta nem çıkış olmaktadır. 200°C sıcaklıkta ise uçucu madde çıkışı en üst seviyeye ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta biyokütlenin yapısındaki selüloz ve hemiselüloz yapıları parçalandığından yüksek oksijen içerikli bir uçucu çıkışı olmaktadır. Sıcaklığın artması ile birlikte biyokütlenin yapısındaki lignin parçalanmakta ve yarı kok gazlaşmaya başlamaktadır. Buna göre çalışma sıcaklıkları, oksijence zengin ve karasız yapıların yoğun olduğu ani uçucu çıkışından sonraki kararlı yapıların bulunduğu, 250°C, 350°C, 450°C, 500°C, 600°C ve 700°C olarak seçilmiştir. Şekil 5.4’ de DTG eğrisi görülmektedir.



Şekil 5.4 : Fındık kabuğu numunesine ait DTG eğrisi.

5.5 Küle Uygulanan Analizlerin Sonuçları

Fındık kabuğu numunesinin 600°C’ de külü elde edilmiştir. Elde edilen kül numunesinin ICP analizi gerçekleştirilmiş ve yapısında 11.9 ppm Al, 88.4 ppm Mg, 682.6 ppm Ca, 2.6 ppm Cu, 1.3 ppm Cr, 1.9 ppm Mn, 7.9 ppm Zn, 4,959 ppm Na, 2,654 ppm K, 18.2 ppm Fe ve 23,000 ppm Cl olduğu tayin edilmiştir. Ayrıca, fındık kabuğu külü As, Pb, Hg, Li içermemektedir. Sonuçlar Çizelge 5.2’ de görülmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, külün yapısında Ca ve K gibi katalitik etki yapan bileşenlerin varlığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.2 : Fındık kabuğu külüne uygulanan ICP analizi sonuçları.

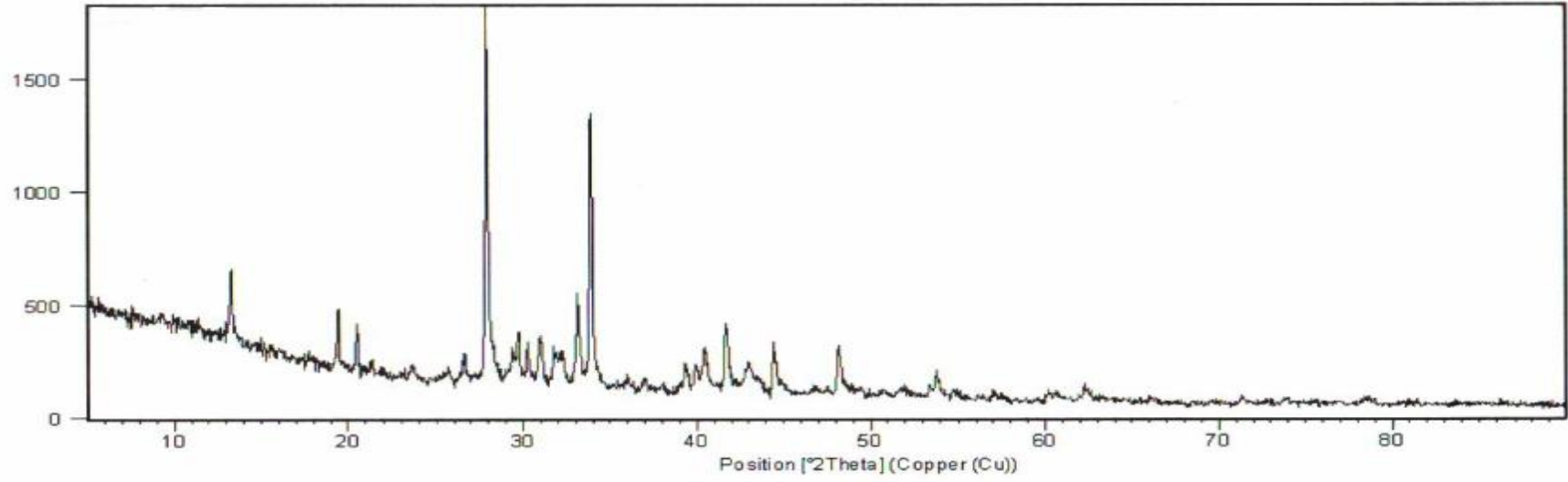
Bileşen	ppm
Al	11.9
Mg	88.4
Ca	682.6
Cu	2.6
Cr	1.3
Mn	1.9
Zn	7.9
Na	4,959
K	2,654
Fe	18.2
Cl	23,000

Fındık kabuğu numunesinin külünde en fazla miktarda bulunan bileşen olan SiO₂ % 39.1 olarak belirlenmiştir.

Fındık kabuğu numunesinin külüne uygulanan X-Işını analizi neticesinde yapısında, Fairchildite (K₂Ca(CO₃)₂), Periclase (MgO), Kalsit (CaCO₃), Potasyum sülfat (K₂SO₄), Kalsiyum silikat (Ca₂(SiO)₄), Stishovite (SiO₂) olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.5 verilen X-ışını analizi diyagramında külün yapısında bulunan bileşenlere ait pikler görülmektedir. Bu piklere karşılık gelen bileşenler Çizelge 5.3’ de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Fındık kabuğu külüne uygulanan X-Işını analizi sonuçları.

Fairchildite	K ₂ Ca(CO ₃) ₂
Periclase	MgO
Kalsit	CaCO ₃
Potasyum sülfat	K ₂ SO ₄
Kalsiyum silikat	Ca ₂ (SiO) ₄
Silisyum Dioksit	SiO ₂



Peak List
00-021-1287; Fairchildite, syn; $K_2Ca(CO_3)_2$
01-077-2179; Periclase, syn; MgO
01-072-1214; Calcite, syn; $CaCO_3$
00-001-0944; Potassium Sulfate Oxide, K_2SO_4
01-067-1259; Calcium Silicate, $Ca_2(SiO_4)$
01-086-2327; Stishovite, syn; SiO_2

Şekil 5.5 : Fındık kabuğu numunesinin külüne ait X-Işını grafiği.

5.6 Gaz Ürün Analizi Sonuçları

5.6.1 Derişim değerlerinin toplu olarak değerlendirilmesi

Termal bozunma sürecinde dinamik azot atmosferini sağlamak amacıyla boru fırından geçirilmiş olan 500 mL/min debisindeki azot gazı tarafından taşınan ürünlerin farklı sıcaklıklarda ölçülmüş olan derişimleri Çizelge 5.4-5.9’da görölmektedir.

Çizelge 5.4 : 250°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.

Gaz Ürün Bileşenleri	Derişimi (mg/m ³)
Karbondioksit	28,000 *
Oksijen	6,000 *
Aseton	708
Karbon Monoksit	215 *
1,2-Dikloretilen	176
Bromdiklormetan	146
2-Butanon	89
1,1-Dikloretilen	75
Dibromklormetan	52
Tribrommetan	50
1,2-Diklorpropan	23
Azot Monoksit	18 *
Benzen	8
Hidrojen Sülfür	8 *
Klorbenzen	5
1,4-Diklorbenzen	4
4-Metil-2-Pentanon	3
2-Hekzanon	3
o-Ksilen	3
Stiren	2
Toluen	2
Triklореtilen	1
1,1,1-Trikloretan	1
Tetrakloretilen	< 1
Etilbenzen	< 1
p-Ksilen	< 1

* ppm

250°C’de yapılan ölçüm sonucunda, azot gazı tarafından taşınan gaz ürün içerisinde en yüksek derişimde bulunan bileşenin karbondioksit olduğu görölmektedir. Biyokütlenin ve diğer odunsu maddelerin makromoleküler yapılarını meydana getiren bileşenlerden

özellikle hemiselüloz ve selüloz polimerleri, relatif olarak zayıf eter bağları ile birbirine bağlıdır (R-O-R bağ enerjisi 380-420 kJ/mol). Bu bağlar düşük sıcaklıklarda bile ısı etkisine karşı fazla direnç gösteremezler [50]. Söz konusu bozunma sonucunda önemli ölçüde karbondioksit ve oksijen açığa çıkmaktadır. 250°C’de belirlenen bileşen sayısı toplam 26’dır. Bu bileşenlerin 14’ünün derişimi 10 mg/m³’ün altındadır. Hidrokarbonlar açısından en yüksek derişime sahip olan bileşenin aseton olduğu görülmüştür. Hidrokarbonlar klor ve brom da içeren çok çeşitli bileşenlerden oluşmaktadır. Karbon-Oksijen bağlarındaki parçalanmaların bir sonucu olarak ciddi bir karbon monoksit oluşumu da gözlenmiştir. 350°C’deki ölçüm sonuçları Çizelge 5.5’de görülmektedir.

Çizelge 5.5 : 350°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.

Gaz Ürün Bileşenleri	Derişimi (mg/m ³)
Karbondioksit	5,000 *
Oksijen	4,000 *
Karbon Monoksit	1,055 *
Dibromklormetan	780
Aseton	748
Bromdiklormetan	319
1,2-Dikloretilen	241
1,1,1-Trikloreten	141
2-Butanon	128
Tribrommetan	104
Azot Monoksit	54 *
1,2-Diklorpropan	53
1,1-Dikloretilen	51
Trikloretilen	39
Benzen	36
Hidrojen Sülfür	36 *
Tetrakloretilen	33
Toluen	22
4-Metil-2-Pentanon	18
Klorbenzen	15
2-Hekzanon	15
1,4-Diklorbenzen	14
o-Ksilen	11
Stiren	9
Etilbenzen	6
Triklorometan	5
p-Ksilen	3

* ppm

Sıcaklığın 250°C'den 350°C'ye yükseltilmesi sonucunda, derişiminde ciddi bir azalma meydana gelse de, karbondioksit yine en önemli bileşendir ve termal açıdan kararsız yapıların geriye kalan kısmında meydana gelen bozunmalardan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde açığa çıkan oksijenin derişiminde de azalma görülmesi, bu sonucu desteklemektedir. Karbon monoksit derişiminde ciddi bir artış meydana gelirken, aseton derişimi yaklaşık olarak seviyesini muhafaza etmiştir. Brom içeren bileşenlerden dibromklormetan ve bromdiklormetan gibi tek karbonlu hidrokarbonların derişimlerinde önemli ölçüde artış olduğu görülmektedir. Hidrokarbonlara ait derişimlerin genel olarak artış gösterdiği ve 10 mg/m³'ün altında derişime sahip olan bileşen sayısının sadece 4 olduğu görülmektedir. Toplam bileşen sayısı ise 27'dir. 450°C'deki ölçüm sonuçları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 : 450°C'de belirlenen bileşenler ve derişimleri

Gaz Ürün Bileşenleri	Derişimi (mg/m ³)
Metan	6,050 *
Karbondioksit	6,000 *
Oksijen	4,000 *
Karbonmonoksit	1,264 *
Hidrojen	477 *
Hidrojen Sülfür	102 *
Bromdiklormetan	28
Dibromklormetan	20
Azot Monoksit	19 *
Tribrommetan	14
Benzen	6
1,2-Dikloretilen	6
Triklloretilen	5
Klorbenzen	4
1,2-Diklorpropan	4
o-Ksilen	2
2-Hekzanon	2
Aseton	2
1,4-Diklorbenzen	2
1,1,1-Trikloretan	2
Toluen	< 1
Stiren	< 1
Tetrakloretilen	< 1
Etilbenzen	< 1

* ppm

Sıcaklığın 450°C'ye yükseltilmesi sonucunda, derişimi en yüksek olan bileşenin metan olduğu ve 250°C ve 350°C sıcaklıklarda göreceli olarak yüksek derişim değerlerine sahip olan diğer hidrokarbonların derişimlerinde bariz azalmaların meydana geldiği belirlenmiştir. Toplam 24 adet bileşen arasında, tamamı hidrokarbonlardan oluşan 14 adet bileşene ait derişim değerinin 10 mg/m³'ün altında kaldığı görülmektedir. Karbondioksit ve oksijen derişimlerinde azalma meydana gelmeyişinin nedeni ise, derişimleri azaldığı görülen hidrokarbonların parçalanması ile açıklanabilir. Ayrıca, ortamda hidrojen gazı varlığı bu sıcaklıkta tespit edilmeye başlanmıştır.

Literatürde, odunsu biyokütlelerin yavaş pirolizi esnasında, 380-500°C arasındaki sıcaklıklarda toplam hidrokarbon oluşumunun bariz şekilde artması nedeniyle, bu sıcaklık aralığına "Hidrokarbon Çıkış Aralığı" adı verilmektedir ve aşağıdaki reaksiyonlara göre metan oluşmaktadır [21]:



Bu reaksiyonlarda anahtar girdi konumunda olan hidrojenin ortamdaki derişiminin artmasıyla metan oluşumu hızlanmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda ortamda hidrojen bulunmayışı nedeniyle metan derişimine rastlanılamamıştır. 500°C'deki ölçüm sonuçları Çizelge 5.7'de görülmektedir.

Çizelge 5.7 : 500°C'de belirlenen bileşenler ve derişimleri.

Gaz Ürün Bileşenleri	Derişimi (mg/m ³)
Karbondioksit	3,000 *
Oksijen	3,000 *
Metan	2,750 *
Karbon Monoksit	> 2,400 *
Hidrojen	233 *
Hidrojen Sülfür	52 *
Azot Monoksit	12 *
Bromdiklormetan	6
1,2-Dikloretilen	2
Benzen	< 1
Toluen	< 1

* ppm

500°C’de ortamdaki karbon monoksit derişimi, ölçüm cihazının üst limit değeri olan 2400 ppm’i aşmış durumdadır. Bu nedenle gaz üründe çok daha yüksek derişimde karbon monoksit gazı bulunması olasıdır. Bunun dışında, oksijen, karbondioksit, hidrojen ve metan gibi ana bileşenlerin derişimlerinde azalma gözlenmesi, gaz çıkışının yavaşladığının bir göstergesidir. Ayrıca, bu sıcaklıkta saptanmış olan bileşen sayısının da diğer sıcaklıklardaki bileşen sayılarına göre bir hayli düşük kaldığı ve sadece 11 olduğu görülmektedir.

600°C’de ve 700°C’de açığa çıkan gaz ürünlerin içerdığı bileşenler Çizel 5.8 ve Çizelge 5.9’da görülmektedir. Sıcaklık 600°C’ye çıkarıldığında, metan derişimi 10450 ppm gibi oldukça yüksek bir değere ulaşmıştır. Biyokütle pirolizi sırasında hidrokarbon çıkışının ardından “Dissociation” adı verilen bir aşamaya gelinmektedir. Gaz ürünlerin çıkışı ile gözenekli hale gelmiş olan yarıkok, ısı etkisi ile parçalanmaya başlamaktadır. Bunun sonucu olarak gaz ürün çıkışında bir hızlanma ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, metan derişimindeki artışın yanı sıra, karbondioksit ve hidrojen derişimlerinde de artışlar meydana gelmiştir. Ayrıca, gaz üründeki bileşen sayısı da artarak 18’e yükselmiştir.

Çizelge 5.8 : 600°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.

Gaz Ürün Bileşenleri	Derişimi (mg/m ³)
Metan	10,450 *
Karbondioksit	4,000 *
Oksijen	3,000 *
Karbon Monoksit	> 2,400 *
Hidrojen	843 *
Bromdiklormetan	48
Hidrojen Sülfür	47 *
Azot Monoksit	18 *
Tribrommetan	16
1,2-Diklorpropan	7
1,2-Dikloretilen	6
Klorbenzen	6
Benzen	4
Triklloretilen	3
p-Ksilen	2
1,1,1-Trikloretan	2
Dibromklormetan	1
Tetrakloretilen	1

* ppm

700°C’de, metan, oksijen ve hidrojen derişimlerinde 600°C’ye göre farklılık meydana gelmemiştir. Karbondioksit derişimi yarıya düşmüştür. Bu durum, yarıkokun parçalanmaya devam ettiğini göstermektedir. Belirlenen bileşen sayısı 20’ye yükselmesine rağmen bu bileşenlerin 9 tanesinin derişiminin 5 mg/m³’den az olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.9 : 700°C’de belirlenen bileşenler ve derişimleri.

Gaz Ürün Bileşenleri	Derişimi (mg/m ³)
Metan	10,450 *
Oksijen	3,000 *
Karbon Monoksit	> 2,400 *
Karbon Dioksit	2,000 *
Hidrojen	843 *
Hidrojen Sülfür	65 *
Azot Monksit	32 *
Tribrommetan	25
o-Ksilen	14
Bromdiklormetan	12
Aseton	11
1,2-Dikloretilen	4
Tetrakloretilen	2
Dibromklormetan	2
Triklloretilen	2
Klorbenzen	1
1,2-Diklorpropan	1
Stiren	< 1
Benzen	< 1
1,1,1-Trikloreten	< 1

* ppm

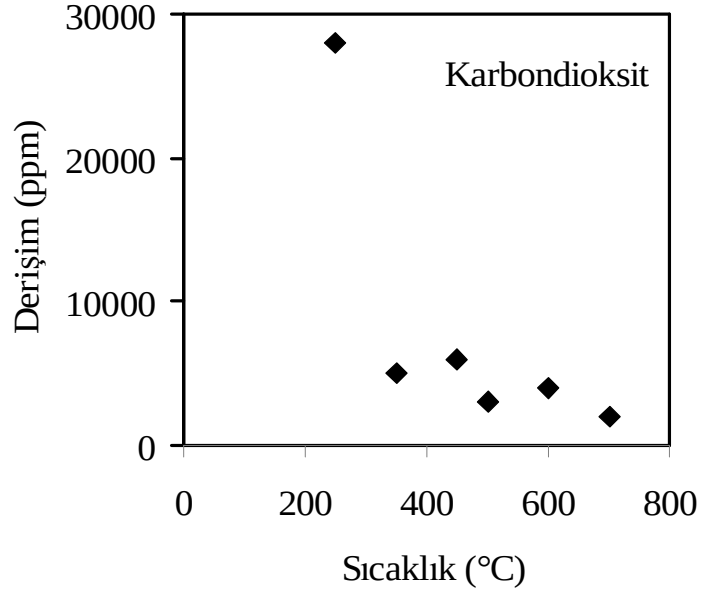
5.6.2 Derişim değerlerinin bileşen bazında değerlendirilmesi

5.6.2.1 Hidrokarbon grubundan olmayan bileşenler

Karbondioksit (CO₂): Karbondioksit derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.6’da görülmektedir. Biyokütlenin temel yapı taşlarını oluşturan selüloz ve hemiselüloz, oksijen içeren hidrokarbonik maddelerden meydana geldiğinden ve bu maddelerin yüksek termal reaktivite göstermelerinden ötürü, termal bozunma sürecinde özellikle düşük sıcaklıklarda önemli bir karbondioksit salınımı meydana gelmiştir. Bunun sonucu olarak 250°C sıcaklıkta ölçülen karbondioksit derişimi 28000 ppm

değerine ulaşmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda, bu kadar yüksek derişime ulaşmasa da bir miktar karbondioksitin oluştuğu görülmüştür. 700°C’de ölçülen karbondioksit derişimi 2000 ppm seviyesindedir. Yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan karbondioksitin, fındık kabuğuna ait lignin yapısında meydana gelen bozunmalardan ve yarıkokun gazlaşmasından kaynaklanması olasıdır.

Çalışma koşulları dikkate alındığında, yüksek debide azot gazı geçirilmek suretiyle oluşturulan dinamik azot atmosferi altında, açığa çıkan gazın çok büyük bölümünü azot gazının meydana getirmesi kaçınılmazdır. Kullanılan biyokütle miktarının göreceli olarak az olması nedeniyle, ölçülmüş olan karbondioksit derişimlerine ait seviyenin göz ardı edilemeyecek kadar yüksek olduğu sonucu çıkarılabilir.

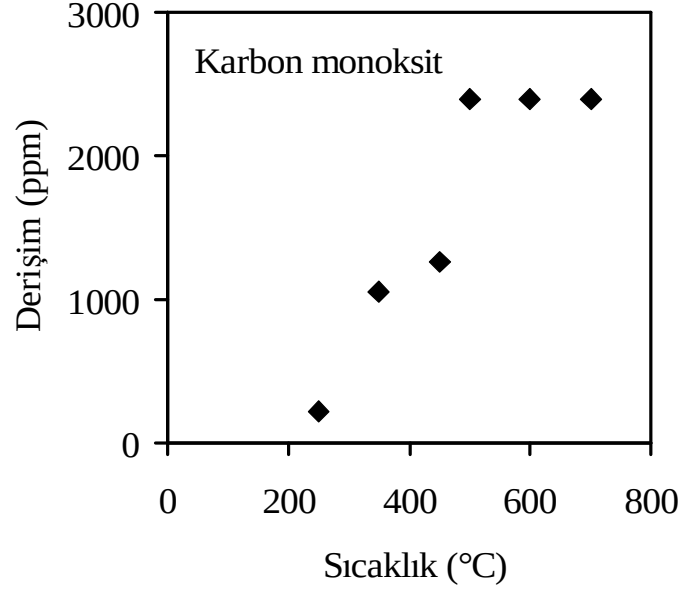


Şekil 5.6 : Karbondioksit derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Karbon monoksit (CO): Karbon monoksit derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.7’de görülmektedir. 250-450°C aralığında, sıcaklık artışı ile karbon monoksit derişiminde hızlı bir artış meydana gelmiştir. Sıcaklığın daha fazla yükseltilmesi durumunda ise, karbon monoksit derişimi ölçüm cihazının üst sınır değerine ulaştığından gerçek değerleri tespit edilememiştir.

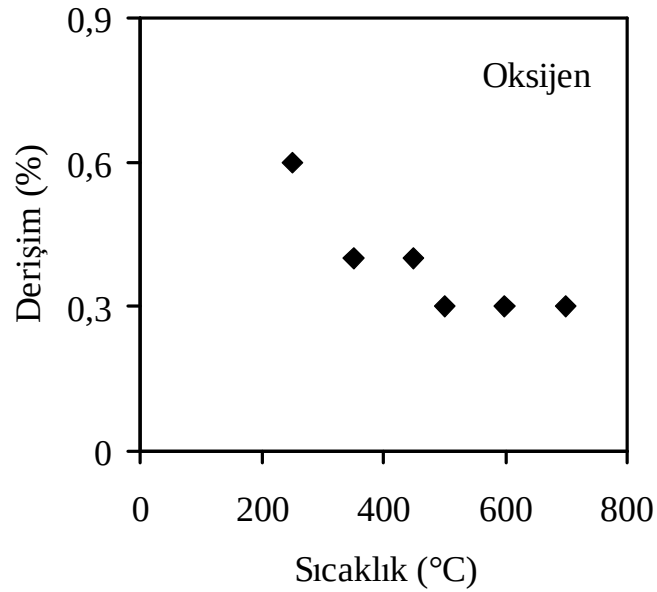
Karbon monoksit derişiminin sıcaklık artışına bağlı olarak yükselmesi ile ilgili olarak Encinar ve Ç.A da benzer sonuçlar bulmuşlardır. Sıcaklığın 400°C’nin üzerine

yükselmesi sonucunda karbon monoksitin derişiminde belirgin artış meydana geldiği ve bazı sıcaklıklarda gaz ürün içerisindeki en zengin bileşenin karbon monoksit olduğunu belirlemişlerdir [51].



Şekil 5.7 : Karbon monoksit derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi.

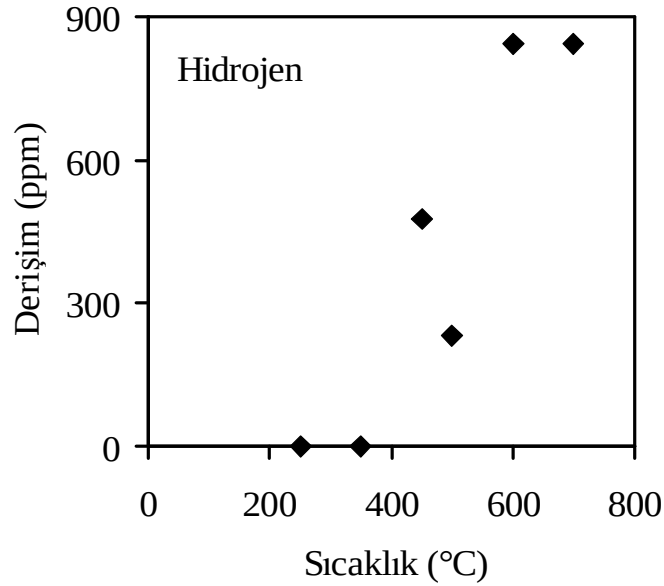
Oksijen (O_2): Oksijen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi Şekil 5.8’de görölmektedir.



Şekil 5.8 : Oksijen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi.

Gaz ürünün içerdği oksijenin derişimi 250-450°C aralığında sıcaklığın artmasına bağı olarak azalma göstermekte; daha yüksek sıcaklıklarda ise sabit kalmaktadır. Biyokütlenin oksijen içeriğı, kömür ve diğr hidrokarbon yakıtların oksijen içeriğı ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Termal bozunma işleminin başlangıcında, hızlı bir gaz çıkışı ve kararsız yapıların hızlı bozunması sözkonusu olduğundan, bu sıcaklıklarda açığa çıkan gaz ürün oksijence zengindir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise, yapısal olarak parçalanma sürecine girmiş olan biyokütlenin içerdği oksijenin azalmasına bağı olarak oksijen çıkışı azalmaktadır.

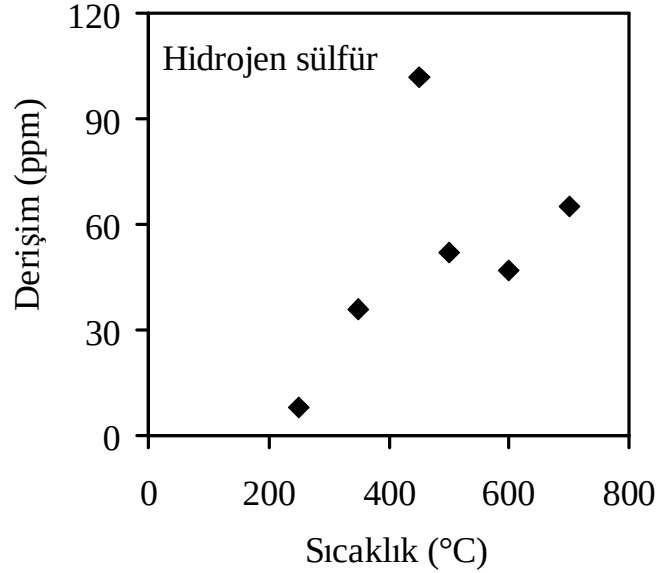
Hidrojen (H_2): Hidrojen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi Şekil 5.9’da görölmektedir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen gaz ürün hidrojen içermemektedir. Gaz ürünün hidrojen içerdği ancak 450°C’de yapılan ölçümde belirlenebilmiştir. 500°C’deki ölçümün sonucunda ise, 450°C’ye göre bir miktar hidrojen derişiminde azalma meydana geldiğı görölmüştür. Bu durumun, hidrojenin metan sentezinde tüketilmiş olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise hidrojen derişiminin arttığı görölmektedir. Piroliz ve gazlaştırma süreçlerinde, 700-900°C sıcaklık aralığı bu yüzden “Hidrojen Oluşum Aralığı” olarak adlandırılmaktadır [21].



Şekil 5.9 : Hidrojen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi.

Hidrojen Sülfür (H_2S) : Hidrojen sülfür, çürük yumurta kokusuna sahip, havadan ağır, yanıcı ve zehirleyici bir gazdır (CAS no: 7783-06-4). Keskin kokusuna rağmen, belirli bir süre teneffüs edildiğinde koku alma duyusunu yok etmesinden ötürü oldukça tehlikeli bir gazdır. İnsan vücudundaki en büyük etkisi sinir sistemi üzerindedir. Bunun yanısıra, kandaki demirli bileşenler ile kompleks oluşturarak hücrelere oksijen taşınımını olumsuz yönde etkiler. Hidrojen sülfür derişiminin yüksek olabildiği çalışma koşullarında, işçi sağlığı açısından gaz dedektörlerinin alarm verdiği değer genellikle 15 ppm olarak ayarlanmaktadır.

Şekil 5.10'da hidrojen sülfür derişiminin $250^{\circ}C$ 'de 8 ppm gibi düşük bir değerde olduğu fakat, sıcaklığın yükselmesi ile artmaya başladığı ve $450^{\circ}C$ 'de 102 ppm değerine ulaştığı görülmektedir. Sıcaklığın daha fazla yükselmesi sonucunda ise hidrojen sülfür derişiminin azaldığı, ancak 52-65 ppm aralığında kaldığı görülmektedir.

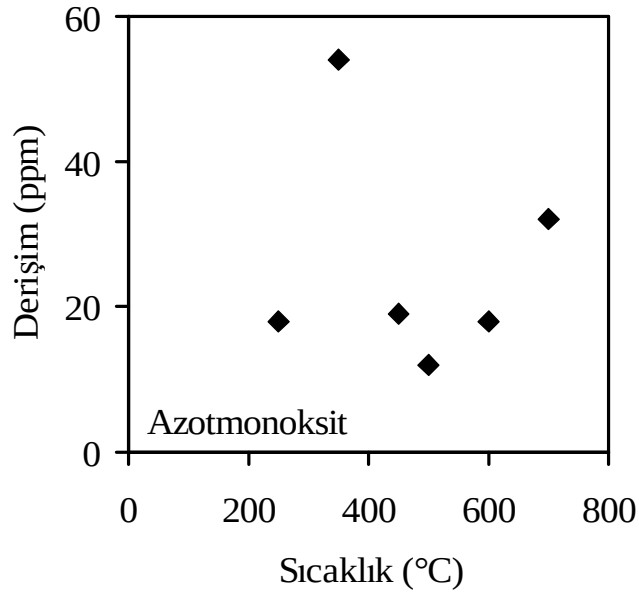


Şekil 5.10 : Hidrojen sülfür derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Bu çalışmada kullanılmış olan biyokütle numunesinin kükürt içeriği, termal bozunma proseslerinde yaygın olarak kullanılan kömür numunelerine göre oldukça düşüktür. Bu nedenle, bu çalışmada ölçülen hidrojen sülfür derişimleri oldukça düşük kabul edilebilir. Hidrojen sülfür, termal bozunma ürünlerindeki ve sentez gazındaki en önemli kükürtlü bileşendir. Texaco gazlaştırıcısından elde edilen sentez gazındaki hidrojen sülfür

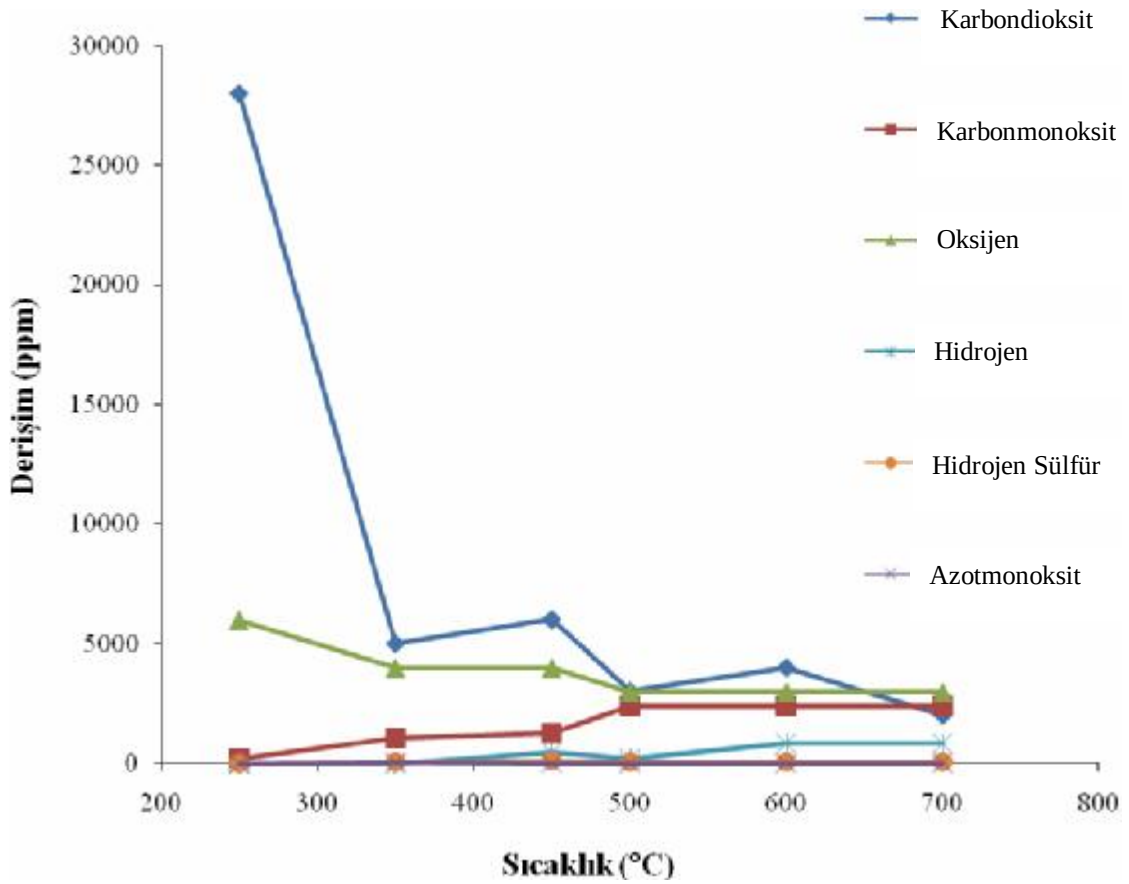
derişimi hacimce % 0.1-0.4 arasında değişmektedir. Gaz ürünün istenen kalitede olması ve emisyon sınırlamalarından ötürü, diğer kükürt içeren bileşenler olan OCS, CS₂ ve tiyofenler gibi, hidrojen sülfürün de sentez gazından uzaklaştırılması gerekmektedir [52].

Azotmonoksit (NO): Azotmonoksit derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.11’de görülmektedir. Genel olarak, azot monoksit derişiminin sıcaklık ile değişimi, incelenen koşullar altında belirgin bir ilişki sunmamaktadır. En yüksek azot monoksit derişimi 350°C’de 54 ppm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.11 : Azot monoksit derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Hidrokarbon grubundan olmayan bileşenlerin derişiminin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.12’de verilmiştir. Bu bileşenler arasında karbonmonoksit ve hidrojenin gaz ürün içerisindeki derişimleri sıcaklıkla birlikte artış göstermektedir ve gaz ürün içerisinde daha yüksek miktarda karbonmonoksit bulunması olasıdır. Hidrojen sülfür ve azotmonoksit derişimleri oldukça düşüktür. Karbondioksit ve oksijen derişimleri ise sıcaklığın artışı ile düşüş göstermektedir.



Şekil 5.12 : Hidrokarbon grubundan olmayan bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi.

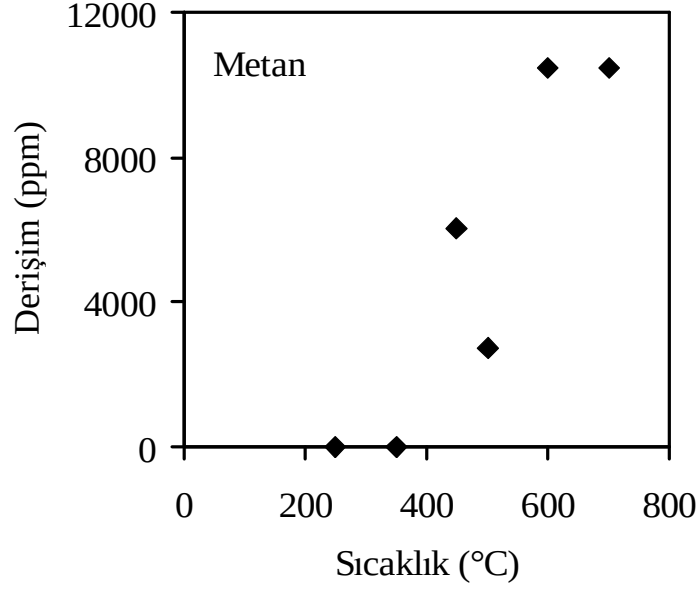
5.6.2.2 Hidrokarbon grubundan olan bileşenler

Karbon ve Hidrojen içeren bileşenler

Metan (CH_4): Metan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.13’de görölmektedir. Sıcaklığın yükselmesi, metan derişiminin artmasına yol açmıştır. Termal bozunma işleminin “Hidrokarbon Çıkışı” aşamasında metan sentezi söz konusu olduğundan, metan üretimi hızlanmış ve 600°C’de en yüksek derişim değeri olan 10450 ppm’e ulaşmıştır. 700°C’de de bu derişim sabit kalmıştır.

Termal bozunma sürecinde oluşan yarıkok, yüksek sıcaklık etkisi ile yeniden gazlaşmaya başlamaktadır. Yarıkokun bu süreçte ne kadar şiddetli bir pirolitik etkiye maruz kaldığı, o yarıkokun hidrojen içeriğinde meydana gelen kayıp miktarı ile izlenebilmektedir [53]. Bu nedenle, yarıkokun gazlaşması sırasında, bünyesindeki

hidrojenin çok büyük bir bölümü ve bir miktar karbon gaz ürüne geçmekte ve metan oluşumuna katkıda bulunmaktadır.

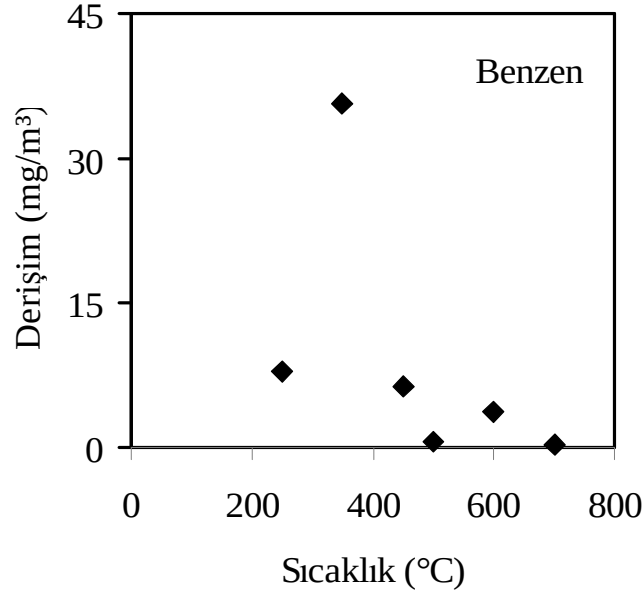


Şekil 5.13 : Metan derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

Benzen (C_6H_6): 80.1°C’lik kaynama noktasına sahip, renksiz, yanıcı ve kanserojen özellikte aromatik bir kimyasaldır (CAS No: 71-43-2).

Benzen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.14’de görölmektedir. En yüksek benzen derişimi 350°C’de 35.7 mg/m³ olarak ölçölmüştür. Diğér sıcaklıklardaki benzen derişimlerinin 8 mg/m³ değérinin altında olduğı belirlenmiştir.

Katran (tar), biyokütle termal bozunma sistemlerinde ortaya çıkan çok önemli bir sorundur ve benzenin kaynama noktasından daha yüksek kaynama noktasına sahip olan yoğuşabilen organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bu açıdan, termal bozundurma süreçlerinden açığa çıkan bileşiklerin katran olarak kabul edilip edilmeyeceğine benzen ile mukayese edilerek karar verilmektedir [54]. Benzenden daha büyük molekül ağırlığına sahip olan bileşiklerin katran olarak kabul edildiğı “Tar Protocol” üzerinde görüş birliğı mevcuttur [55].



Şekil 5.14 : Benzen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değişimi.

Alzate ve Ç.A., odun peletlerinin pirolizinden elde edilen gazın benzene zengin olduğunu belirtmektedir [56].

Van der Drift ve Ç.A., 10 farklı odunsu biyokütle türünün akışkan yataklı bir gazlaştırıcıda gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz ürünündeki benzen derişimlerinin hacimce % 0.12-0.28 aralığında değiştiğini belirlemiştir [41].

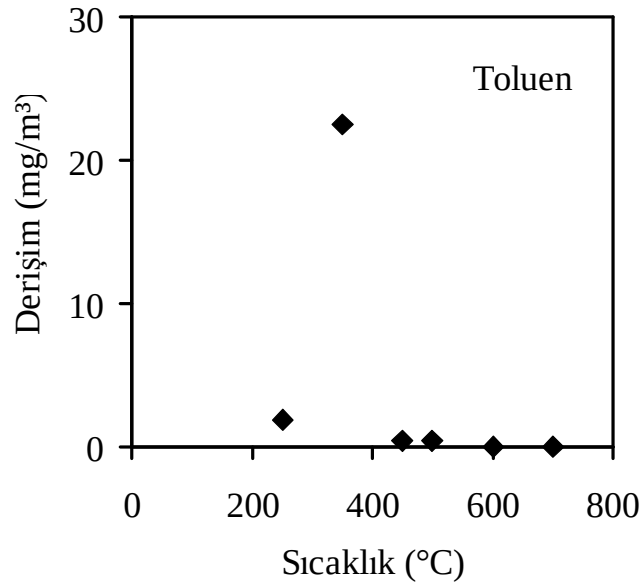
El-Rub ve Ç.A., benzenin, yüksek sıcaklık etkisiyle ortaya çıkan kararlı bir aromatik bileşen olduğunu ve ciddi problemlere yol açmayan bir katran bileşeni olarak kabul edilebileceğini bildirmektedir [57].

Ponzio ve Ç.A., termal bozundurma süreçlerinde uygulanan sıcaklığın yükseltilmesinin ve bekleme süresinin uzatılmasının benzen de dahil olmak üzere aromatik ürünlerin ve katran bileşenlerinin oluşumunu arttırdığını belirtmektedir [58]. Ancak, Rabou, yüksek sıcaklıklarda toplam katran miktarının azaldığını ve bununla birlikte -OH ve metil gruplarını içeren bileşiklerin bu grupları kaybetme eğilimine girerek daha ağır aromatik gruplara dönüştüklerini saptamıştır [59]. Bunun sonucunda yüksek sıcaklıklarda, benzen derişimi artarken fenol, toluen ve metil naftalen gibi bileşiklerin derişimlerinde azalma meydana gelmektedir. Benzer şekilde, Devi ve Ç.A., fenol, kresol ve benzofuran gibi oksijen içeren bileşiklerin 800°C'nin altında mevcut olabileceğini ve daha yüksek

sıcaklıklarda, aralarında benzenin de olduğu daha az sayıda katran bileşeninin varlığını devam ettirebileceğini belirtmektedir [60].

Toluen (C_7H_8): Kömür ve biyokütle gibi karbon içeren yakıtların termal yolla bozundurulması sonucunda benzen, toluen ve ksilen (BTX) gibi aromatik kimyasalların elde edilmesi, uzun yıllardır uygulanan bir yöntemdir. Bu aromatik hidrokarbonların verimini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; hammaddenin türü, reaktif gazın türü ve basıncı, bozundurma sıcaklığı, bekleme süresi ve katalizör kullanımıdır.

Bu çalışmada ölçülen toluen derişimleri Şekil 5.15’de görölmektedir. 350°C’de açığa çıkan gaz üründeki toluen derişiminin en yüksek değerde olduğu (22 mg/m³) belirlenmiştir. Diğer sıcaklıklarda ölçülen toluen derişimlerinin ise oldukça düşük değerlerde oldukları görölmüştür.



Şekil 5.15 : Toluen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

Bitümlü kömürün Mo/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak hidrojen atmosferinde gazlaştırıldığı bir çalışmada, üretilen gazın % 5.8 oranında BTX içerdiği belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada ise, sıcaklığın belli bir değerden sonra yükseltilmesinin BTX veriminde herhangi bir artışa yol açmadığı saptanmıştır [61].

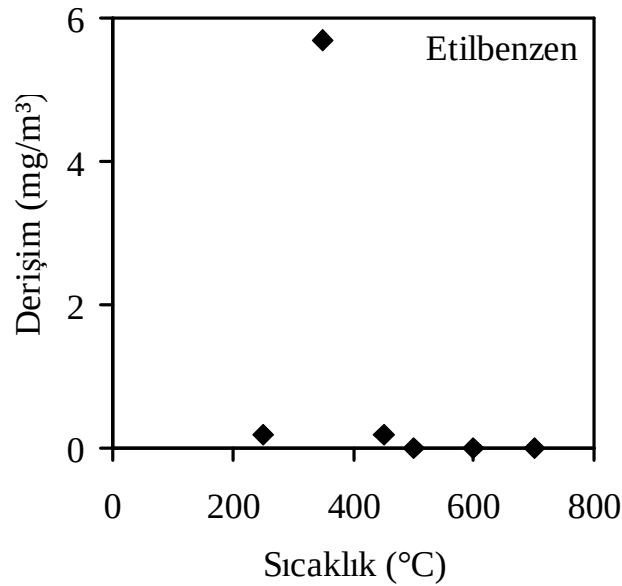
Cuncliffe ve Williams, atık otomobil lastiğinin 450-600°C sıcaklık aralığında ve kendi statik atmosferi altında gerçekleştirilen piroliz işleminden ele geçen sıvı ürünleri

incelemişler ve toluen derişiminin 525°C'ye kadar sürekli artarak bu sıcaklıkta 17740 ppm'e (ağırlıkça % 1.77) ulaştığını ve sıcaklığın daha fazla artması sonucunda ise hızla azalarak 600°C'de 5070 ppm'e düştüğünü belirlemişlerdir [62].

Garcia ve Ç.A., çeşitli plastik türlerinin (PE, PET, EVA) ve lignoselülozik maddelerin (selüloz, Kraft lignin, badem kabuğu ve kentsel katı atık) hava ortamındaki ve azot ortamındaki termal bozunma ürünlerini incelemişler ve azot ortamında daha yüksek toluen derişimleri ölçmüşlerdir [63]. Azot ortamındaki toluen derişimleri PE, PET, EVA, selüloz, Kraft lignin, badem kabuğu ve kentsel katı atık için sırasıyla 31100, 19200, 25700, 560, 6100, 4700 ve 4300 µg/g olarak bulunmuştur.

Etilbenzen ($C_6H_5CH_2CH_3$): Petrokimya endüstrisi için önemli bir kimyasaldır; plastik malzeme üretimi için gerekli olan polistiren üretiminde kullanılan aromatik bir hidrokarbondur (CAS No: 100-41-4).

Etilbenzen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.16'da görülmektedir. 350°C'de ölçülen derişim yaklaşık 6 mg/m³ seviyesindedir. Diğer sıcaklıklarda ise çok daha az derişim seviyeleri belirlenmiştir.

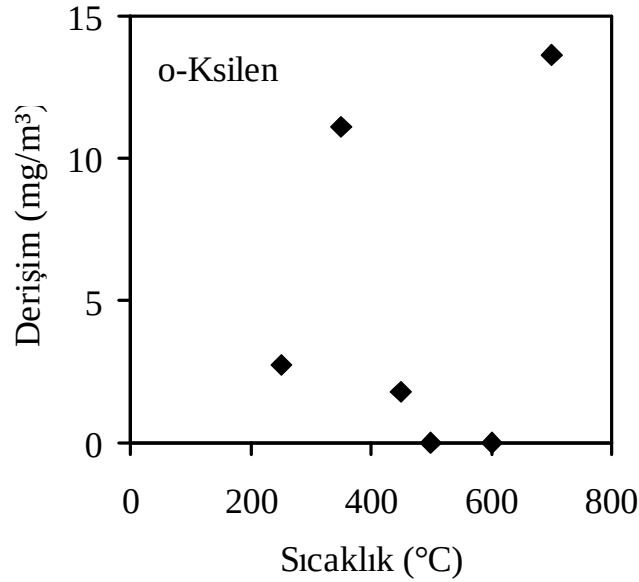


Şekil 5.16 : Etilbenzen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Atık organik malzemelerin pirolize uğratılması sonucunda ele geçen ürünün % 7-16'sının etilbenzen'den oluşabildiği, de Marco ve Ç.A. tarafından belirlenmiştir [64].

o-Ksilen (C_8H_{10}): Ftalik anhidrit üretiminde kullanılan, kaynama noktası $144^{\circ}C$ olan, renksiz ve yanıcı sıvı bir aromatik hidrokarbondur (CAS No: 95-47-6). Patlama derişimi aralığı % 1.1-7'dir.

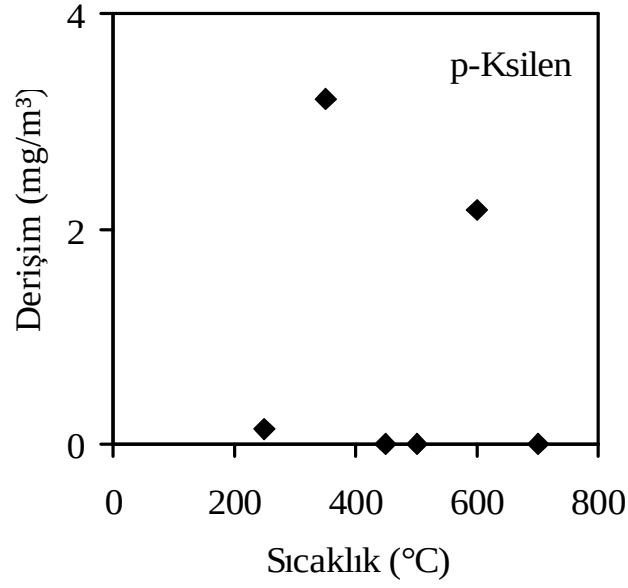
o-Ksilen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.17'de görölmektedir. Gaz ürünün içerdğı o-ksilen ile çalışma sıcaklığı arasında belirgin bir ilişki görölmemektedir. En yüksek derişim $700^{\circ}C$ 'de 13.6 mg/m^3 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.17 : o-Ksilen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

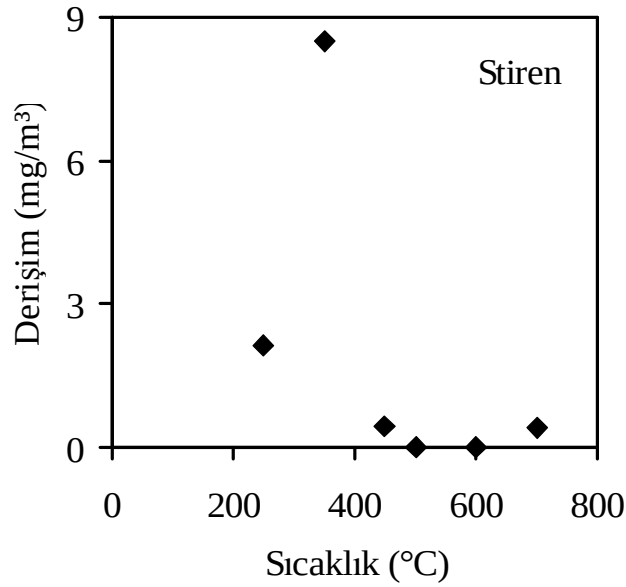
p-Ksilen (C_8H_{10}) : Kaynama noktası $138^{\circ}C$ olan renksiz ve yanıcı bir sıvıdır (CAS No: 106-42-3). % 1.1-7.0 aralığındaki derişimleri için patlayıcılık özelliğine sahiptir. Çözücü olarak ve polyester elyafı üretiminde kullanılmaktadır. Sağlığa zararlı ve uyuşturucu etkiye sahiptir.

p-Ksilen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.18'de görölmektedir. Çalışma şartları altında p-ksilen derişiminin $350^{\circ}C$ ve $600^{\circ}C$ sıcaklıkları haricinde oldukça düşük olduğu, bu sıcaklıklarda ise, 3 ve 2 mg/m^3 olduğu bulunmuştur.

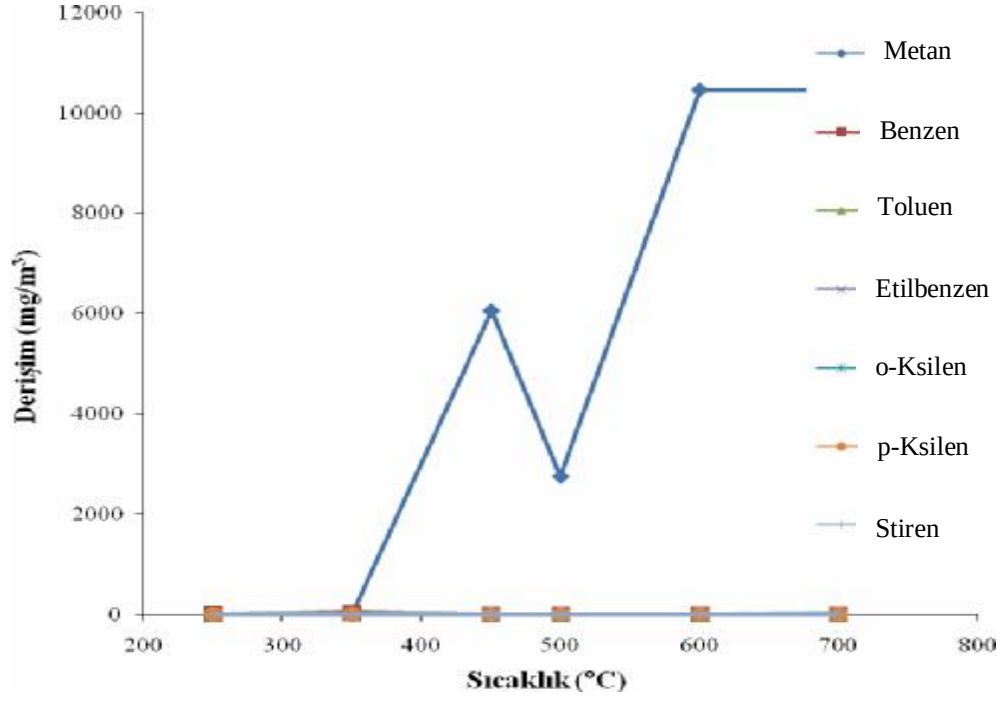


Şekil 5.18 : p-Ksilen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

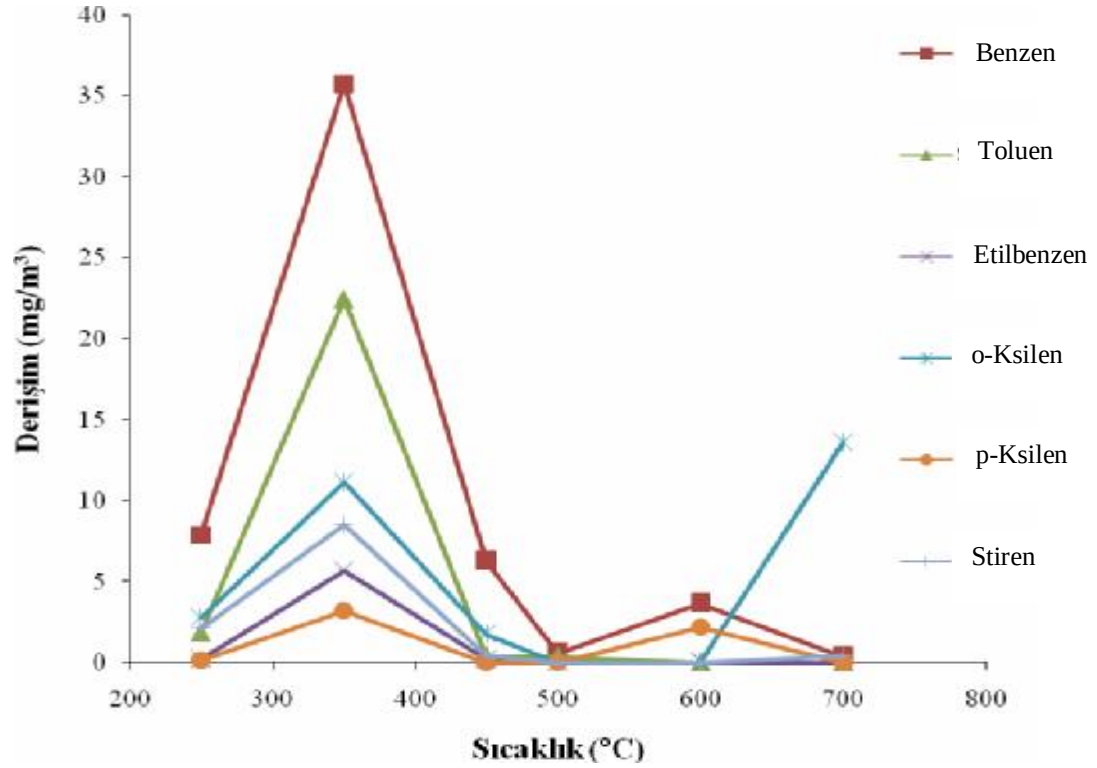
Stiren (C_8H_8) : Plastik, kauçuk ve reçine üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan bir kimyasaldır. Potansiyel bir kanserojendir. Stiren derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.19’da görölmektedir. Stiren derişiminin en yüksek olduğı sıcaklık 350°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıktaki derişim 9 mg/m³ olarak ölçölmüştür.



Şekil 5.19 : Stiren derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.



Şekil 5.20 : Karbon, Hidrojen içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değışimi.



Şekil 5.21 : Metan hariç Karbon, Hidrojen içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değışimi.

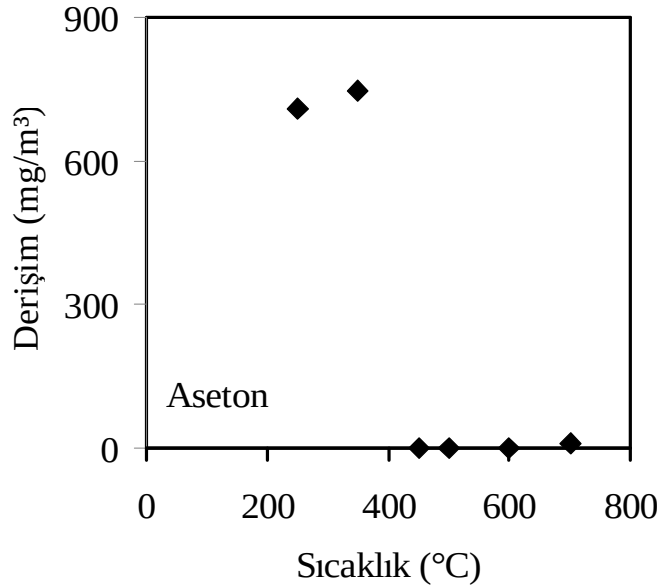
Şekil 5.20 ve 5.21’de karbon ve hidrojen içeren bileşenlerin derişiminin sıcaklıkla değişimleri görölmektedir. Bu bileşenler arasında en yüksek derişime sahip olan metan, diğer bileşenlerin derişimine göre çok yüksek olduğundan, diğer bileşenler Şekil 5.21’de ayrıyeten değerlendirilmiştir. Gaz ürün içerisinde bulunması istenen metan bileşeni oldukça yüksektir ve sıcaklıkla artış göstermektedir. Diğer bileşenlerin derişimleri ise ihmal edilebilecek kadar azdır.

Karbon, Hidrojen ve Oksijen içeren bileşenler

Aseton (CH_3COCH_3): Çözücü olarak yaygın olarak kullanılan, kaynama noktası 56.5°C olan, renksiz ve yanıcı bir kimyasaldır ve en basit keton yapısına sahiptir (CAS No: 67-64-1).

Aseton derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.22’de görölmektedir. 250 ve 350°C sıcaklıklarda ölçülen aseton derişimleri 708 ve 747 mg/m^3 seviyelerinde olmalarına rağmen, daha yüksek sıcaklıklarda aseton varlığı tespit edilememiştir.

Encinar ve Ç.A., üzüm çekirdeğine piroliz işlemi uygulandığında elde edilen sıvı üründe en fazla miktarda bulunan iki bileşenden birinin metanol diğerinin ise aseton olduğunu belirlemişlerdir [51].

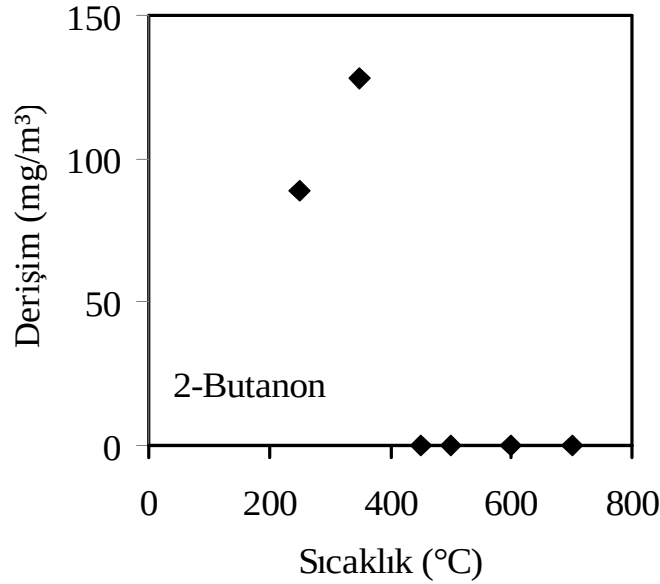


Şekil 5.22 : Aseton derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Piroliz işleminin gerçekleştirildiği sıcaklığın 300-900°C arasında değiştirilmesi sonucunda, elde edilen sıvı ürünlerdeki asetonun derişiminin 700°C'ye kadar yükseldikten sonra azalma eğilimine girdiğini ve ayrıca, çeşitli katalitik malzemelerin varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek aseton derişimine $AlCl_3$ kullanıldığında ulaşılabilirdiği belirlenmiştir. Fındık kabuğunun mineral madde içeriğinin düşük olması ve katalitik etkiye sahip olan butür minerallerin düşük derişimde olmaları nedeniyle, benzer katalitik etkilerin ortaya çıkması bu çalışmada pek mümkün görülmemektedir.

2-Bütanon (C_4H_8O): Metiletilketon olarak da bilinen keskin kokulu ve renksiz bir sıvıdır (CAS No: 78-93-3). Kaynama noktası 80°C'dir ve yüksek uçuculuk özelliğinden ötürü boya, yapıştırıcı ve cila üretiminde kullanılmaktadır. Katı atık depolama alanlarının çevresinde ve taşıtların egzoz dumanları içinde 2-bütanon'a rastlanmaktadır. Patlama derişimi aralığı % 1.8-10.1'dir.

2-Bütanon derişiminin sıcaklığa bağlı olarak derişimi Şekil 5.23'de görölmektedir. Sadece 250°C'de ve 350°C'de 2-Bütanon varlığı tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise 2-Bütanon'a rastlanmamıştır.



Şekil 5.23 : 2-Bütanon derişiminin sıcaklığa bağlı olarak derişimi.

Demirbaş, çeşitli biyokütle türlerinin pirolizi sonucunda elde edilen biyo-yagın içerdiği bileşikler arasında 2-Bütanon'un da bulunduğunu ve 350-600°C sıcaklık aralığında, 2-

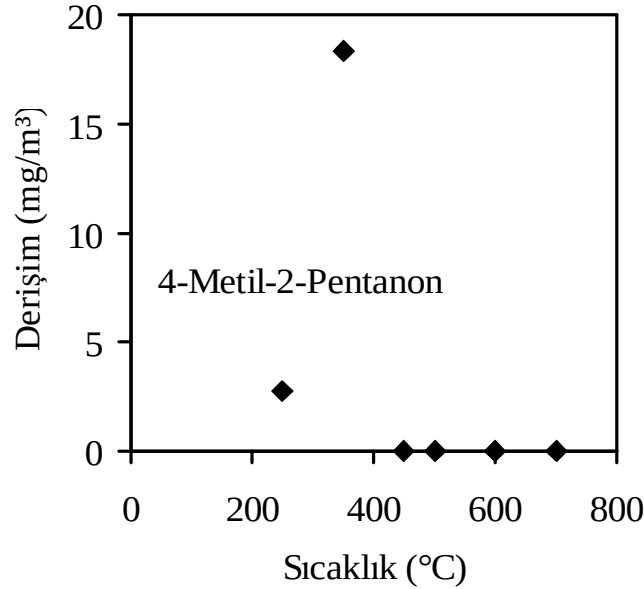
Bütanon derişiminin sıcaklığın artmasıyla arttığını belirlemiştir. 600°C’de ölçülen 2-Bütanon derişiminin fınık kabuğu için % 0.68 ve zeytin çekirdeği için % 0.64 değerine ulaştığını belirlemiştir [65].

Nowakowski ve Jones, potasyumun, biyokütlerdeki levoglukozan yapısının bozunarak aralarında 2-bütanon’un da olduğu çeşitli bileşiklerin oluşmasını kolaylaştırdığını belirlemiştir [66]. Bu nedenle, 2-bütanon’un biyokütlerin yapısındaki hemiselülozun bozunması sonucunda açığa çıktığı düşünülmektedir.

Seneca ve Ç.A., sigara dumanının içerdığı maddeler arasında bütanon’un da olduğunu bildirmektedir. Tütünün oksitleyici ortam yerine inert ortamda bozundurulması halinde butür organik maddelerin daha yüksek derişimde ortaya çıktığı da belirlenmiştir [67].

4-Metil-2-Pentanon ($C_6H_{12}O$): 115°C’lik kaynama noktasına sahip, yanıcı ve renksiz bir hidrokarbondur (CAS No: 108-10-1).

4-Metil-2-Pentanon derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değişimi Şekil 5.24’de görülmektedir. Sıcaklığın 250°C’den 350°C’ye yükselmesi sonucunda ölçülen 4-Metil-2-Pentanon derişimi 2.7 mg/m³’den 18.3 mg/m³’e yükselmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda bu kimyasala rastlanılmamıştır.

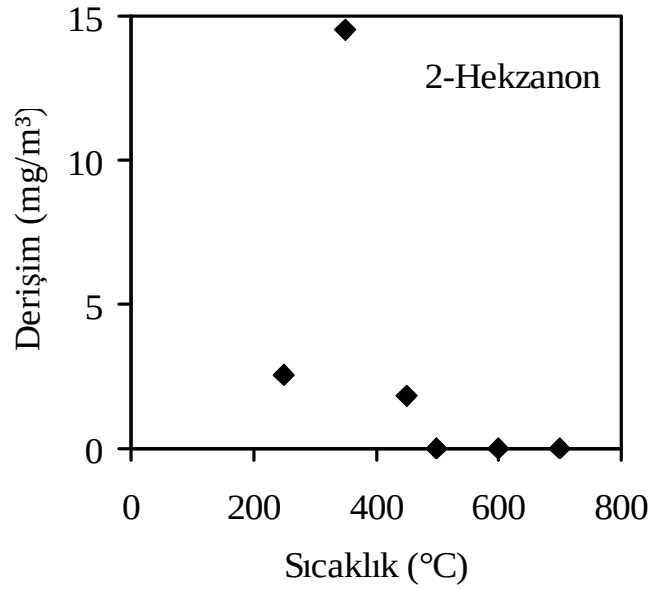


Şekil 5.24 : 4-Metil-2-Pentanon derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değişimi.

2-Hekzanon ($C_6H_{12}O$) : Bütilmetilketon olarak da bilinen ve solvent şeklinde kullanımı yaygın olan, renksiz ve yanıcı özellikte bir sıvıdır (CAS No: 591-78-6). Kaynama noktası $127^{\circ}C$ 'dir.

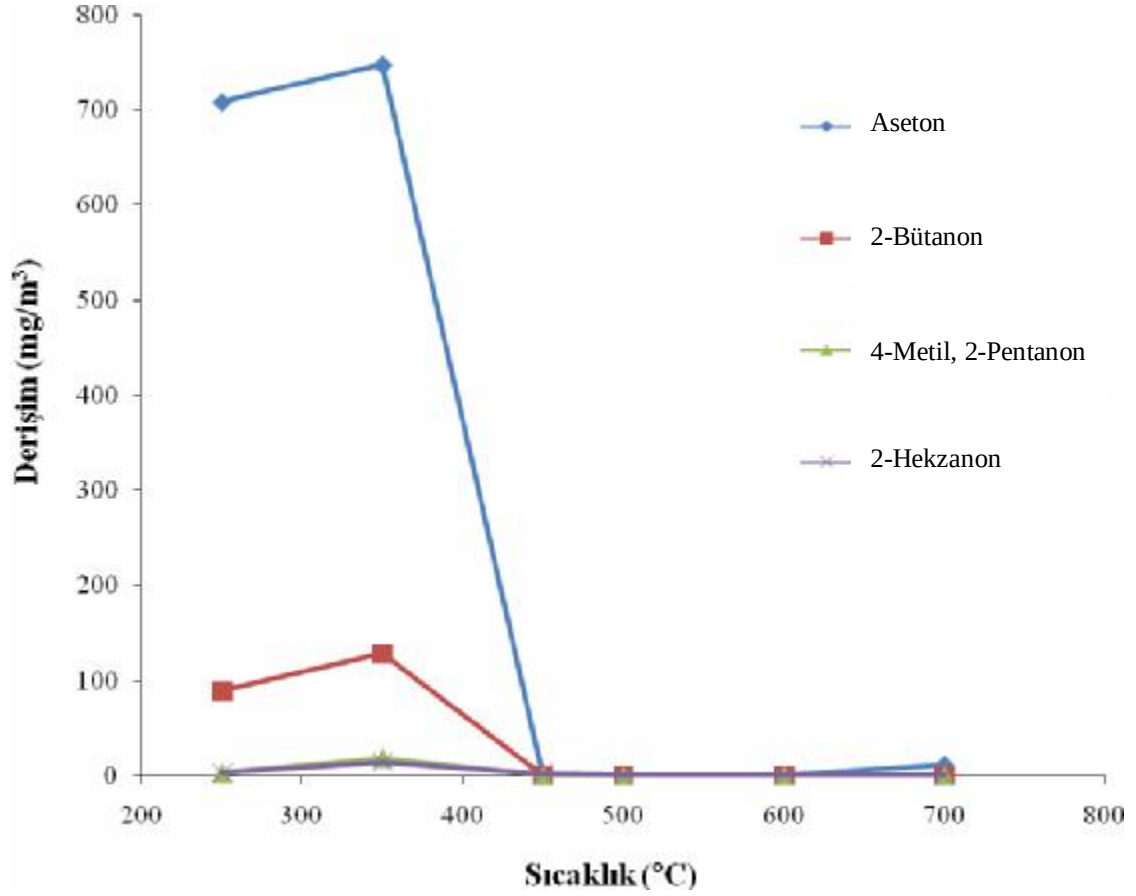
2-hekzanon derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.25'de görölmektedir. 2-hekanon derişimi $350^{\circ}C$ 'de 14.6 mg/m^3 değıerine ulaşmaktadır. $250^{\circ}C$ ve $450^{\circ}C$ sıcaklıklarda bir miktar 2-hekzanon belirlenmiş olmasına rağmen, $500^{\circ}C$ ve üzerindeki sıcaklıklarda gaz ürünün 2-hekzanon içermediğı görölmüşür.

Goyal ve Ç.A., biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün içerdığı organik bileşenler arasında 2-Hekzanon'un da bulunduğunu bildirmektedir [68]. Wang ve Ç.A. baklagil kabuklarının pirolizinden elde edilen sıvının % 0.59 oranında 2-hekzanon'dan oluştuğunu belirlemişlerdir [69].



Şekil 5.25 : 2-Hekzanon derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

Karbon, hidrojen ve oksijen içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değışimi Şekil 5.26' da görölmektedir. Bu bileşenlerden en yüksek derişime sahip olan bileşen asetonur ve en yüksek derişimine $350^{\circ}C$ 'de üretilen gazda ulaşmıştır. Diğer bileşenler de en yüksek derişimlerine $350^{\circ}C$ 'de üretilen gazda ulaşmışlardır. Fakar aseton dışındaki bileşenlerin derişimleri ihmal edilebilecek kadar azdır.

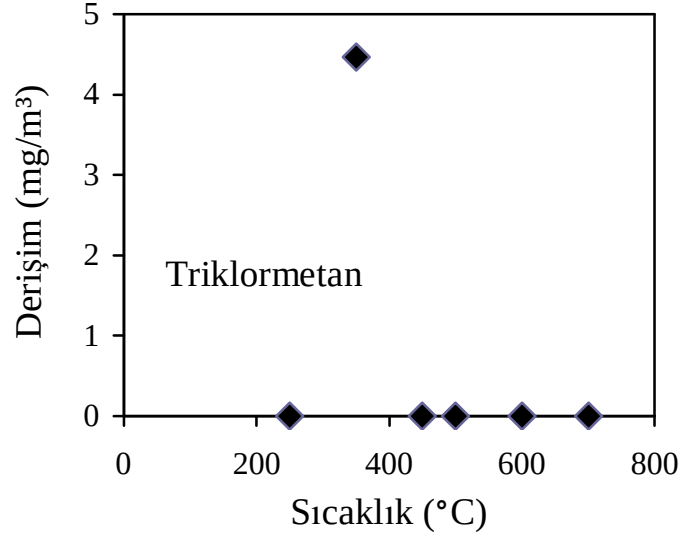


Şekil 5.26 : Karbon, Hidrojen ve Oksijen içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi.

Karbon, Hidrojen ve Klor içeren bileşenler

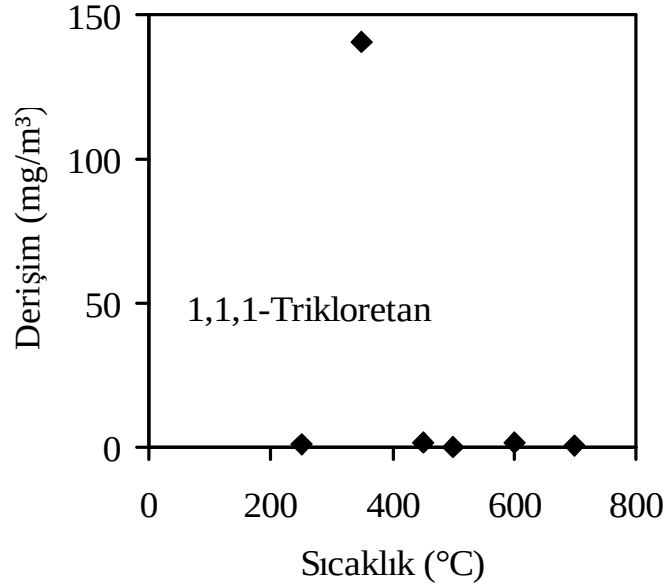
Triklormetan (CHCl_3): Kloroform olarak da bilinen, 61.2°C 'lik kaynama noktasına sahip, yanıcı olmayan, özellikle çözücü olmak üzere çok çeşitli amaçlarla kullanılan renksiz bir sıvıdır (CAS No: 67-66-3).

Triklormetan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.27'de görülmektedir. Bu hidrokarbona sadece 350°C 'de rastlanmıştır.



Şekil 5.27 : Triklormetan derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi.

1,1,1-Trikloreten ($C_2H_3Cl_3$) : Ozon tabakasına yaptığı olumsuz etki nedeniyle, Montreal Protokolü ile kullanımı yasaklanmış olan, 74°C’lik kaynama noktasına sahip, renksiz bir hidrokarbondur (CAS No: 71-55-6).



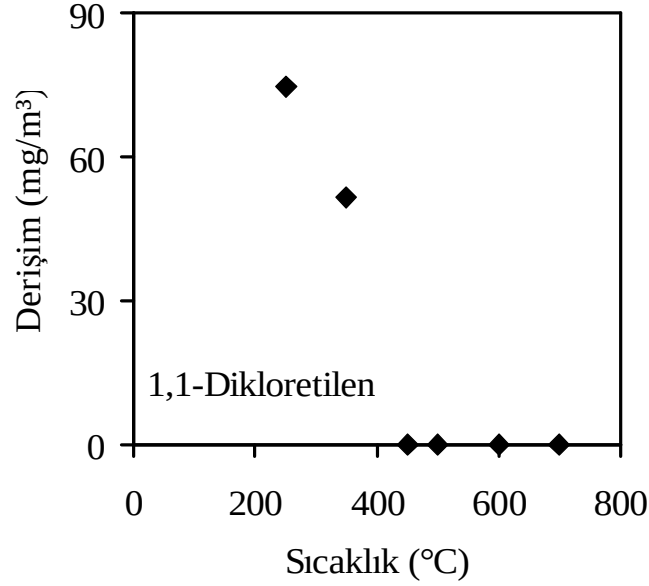
Şekil 5.28 : 1,1,1-Trikloreten derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi.

1,1,1-Trikloreten derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi Şekil 5.28’de görölmektedir. 350°C haricindeki sıcaklıklarda, gaz üründe bu kimyasalın derişiminin

ihmal edilebilecek kadar az olduğu, 350°C’de ise ölçülen 1,1,1-trikloreten derişiminin 140 mg/m³ seviyesinde olduğu belirlenmiştir.

1,1-Dikloretilen (C₂H₂Cl₂): Kaynama noktası 31.7°C olan yanıcı ve zehirleyici özellikteki renksiz sıvıdır (CAS No: 75-35-4). Patlayıcılık aralığı % 6.5-15.5 arasındadır. Kontrolsüz yakma işlemi sonucunda açığa çıkabilen zararlı kimyasallardan biridir [70].

1,1-Dikloretilen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.29’da görölmektedir. 250°C’de 1,1-Dikloretilen derişiminin 75 mg/m³ ile en yüksek değerde olduğu, sıcaklığın 350°C’ye yükselmesi sonucunda derişimin 51 mg/m³ e düştüğü, daha yüksek sıcaklıklarda ise tamamen sıfırlandığı belirlenmiştir.

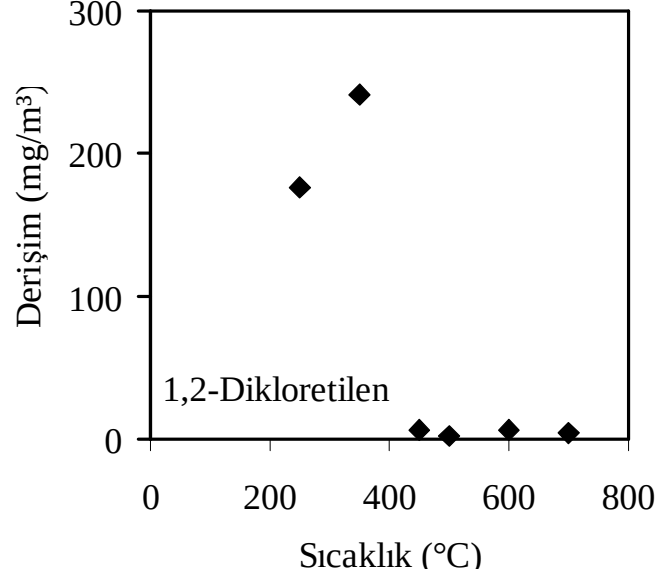


Şekil 5.29 : 1,1-Dikloretilen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

1,2-Dikloretilen (C₂H₂Cl₂): Solvent üretiminde kullanılan, 60.3°C’lik kaynama noktasına sahip, kolay uçucu hale gelen, keskin kokulu ve renksiz bir sıvıdır (CAS No.: 156-59-2). Buharının solunması narkoz etkisi yaptığından, dietil eter ile birlikte anestezide kullanılmaktadır. Yüksek derişimde, merkezi sinir sistemi üzerinde tahrip edici etki gösterir.

Bu çalışmada, 250°C ve 350°C’de 1,2- Dikloretilen derişimi sırasıyla 176 ve 240 mg/m³ olarak ölçölmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda ise derişimin 7 mg/m³’den daha düşük

değerlerde olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.30 1,2- Dikloretilen derişiminin sıcaklıkla değişimini göstermektedir.



Şekil 5.30 : 1,2-Dikloretilen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

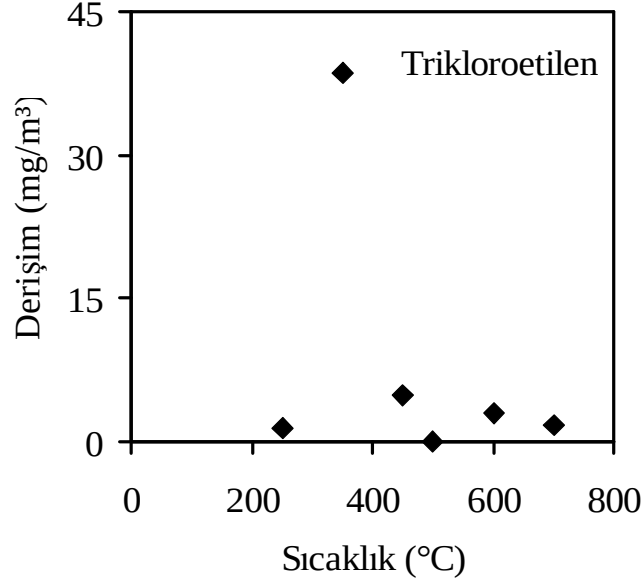
1,2-Dikloretilen, kontrolsüz yakma sistemlerinde açığa çıktığı bildirilen zararlı kimyasallar arasında gösterilmektedir [70]. Kentsel katı atık yakma tesislerinden açığa çıkan ergimiş cürufun 0.02 mg/L derişiminde 1,2- Dikloretilen içerdığı bildirilmektedir [71].

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki birçok geleneksel kömür gazlaştırma tesisinden kaynaklanan ve su kirliliğine yol açtığı belirtilen kimyasallar arasında 1,2-Dikloretilen'in de bulunduğu tespit edilmiştir [72].

Trikloretilen (C_2HCl_3): Trikloretilen, endüstriyel çözücü olarak kullanılan ve yanıcı olmayan hoş kokulu bir sıvıdır (CAS No: 79-01-6). Anestezik amaçlı olarak da kullanılmaktadır.

Trikloretilen derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.31'de görölmektedir. Buna göre, 350°C'de trikloretilen derişiminin 39 mg/m³ değerine ulaşmış olmasına rağmen, diğer sıcaklıklarda bu değerden oldukça düşük trikloretilen derişimleri bulunmuştur.

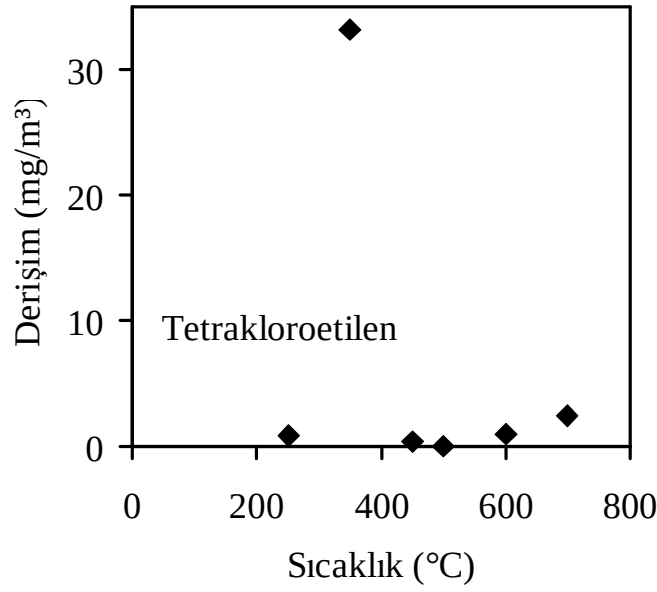
Fernandez-Martinez ve Ç.A., bir yakıtın içerdiği klorun yanma sırasında hidrojen klorür gazı halinde ortamı terk ederken organik maddelerle birleşerek trikloretilen oluşturabildiğini ileri sürmüştür [73].



Şekil 5.31 : Trikloroetilen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi.

Tetrakloretilen (C_2Cl_4): Kuru temizlemede yaygın olarak kullanılan ve endüstriyel çözücü ve elektrik transformatörlerinde soğutucu sıvı olarak da kullanılan, kanserojen özellik taşıyan, kaynama noktası $121.1^{\circ}C$ olan renksiz bir hidrokarbondur (CAS No: 127-18-4). Havadaki derişimi 1 ppm olduğunda bile kokusu hissedilmektedir.

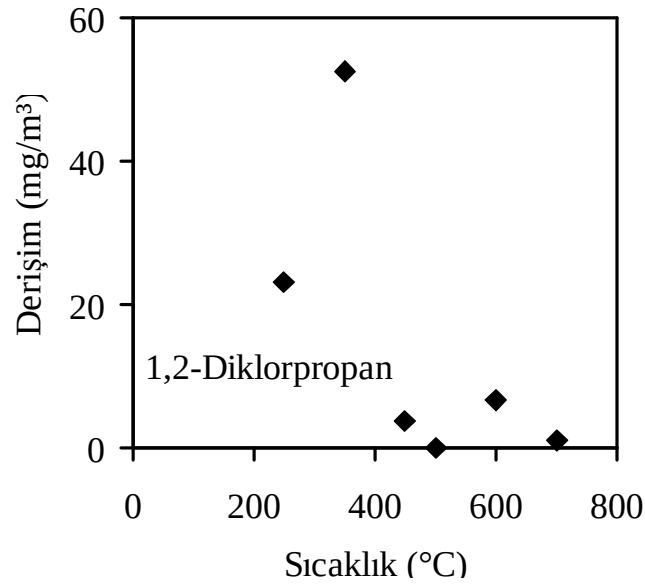
Tetrakloretilen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi Şekil 5.32’de görölmektedir. $350^{\circ}C$ ’de ölçölen tetrakloretilen derişimi 33 mg/m^3 ’dür; diğör sıcaklıklarda ölçölen tetrakloretilen derişimleri $350^{\circ}C$ ’deki derişime göre oldukça düşüktür.



Şekil 5.32 : Tetrakloretilen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

1,2-Diklorpropan ($C_3H_6Cl_2$): 1,2-Diklorpropan, böcek ilaçları grubuna giren bir kimyasaldır (CAS No : 78-87-5). Kontrolsüz yakma sonucunda açığa çıkan zararlı kimyasal kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir ve propilendiklorür olarak da adlandırılmaktadır. Fiberglas'ın yakılması sonucunda açığa çıkan yanma gazlarının 1 mg/kg derişiminde 1,2-Diklorpropan içerdığı literatürde yer almaktadır [70].

Fındık kabuğunun gazlaştırılması sürecinde açığa çıkan 1,2-Diklorpropan'ın derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.33'de görölmektedir. Buna göre, 1,2-Diklorpropan derişimi 350°C'de en yüksek değeri olan 52.5 mg/m³'e ulaşmıştır. Yüksek sıcaklıklarda ise, derişim azalmakta ve 700°C'de 1 mg/m³ değerine düşmektedir.



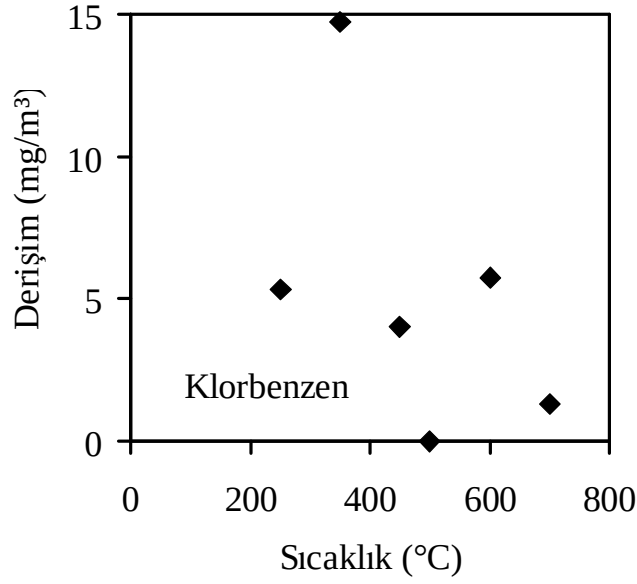
Şekil 5.33 : 1,2-Dikloropropan derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi.

Klorbenzen (C_6H_5Cl) : Klorbenzen kimya endüstrisinde çözücü ve reaktan olarak kullanılan, renksiz ve yanıcı özellikte sıvı bir aromatik kimyasal maddedir. Özellikle DDT olmak üzere bazı böcek ilaçlarının üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır. Orta derecede zehirli bir kimyasaldır. Yüksek derişimde klorbenzene maruz kalma sonucunda karaciğer, böbrekler ve beyinde hasar meydana gelmektedir.

Yakma sistemlerinde, tam yanmanın gerçekleşmemesi halinde klorbenzen açığa çıkabilmektedir. Temiz Hava Sözleşmesi'nde (Clean Air Act) kontrolü zorunlu tutulan 189 zehirli organik hava kirleticisinden biridir [74].

Klorbenzen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi Şekil 5.34'de görölmektedir. 350°C'de klorbenzen derişiminin 14.7 mg/m³ ile en yüksek değerinde olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca bu madde, önemli kirleticilerden olan PCDD/F (Polichlorinated dibenzodioxine/Furan) oluşturmak üzere bazı reaksiyonlara girebilmektedir. Büyük ölçekte katı atık yakan sistemlerden açığa çıkan klorbenzen derişiminin 3 µg/m³ seviyesinde olduğu belirtilmektedir [75].



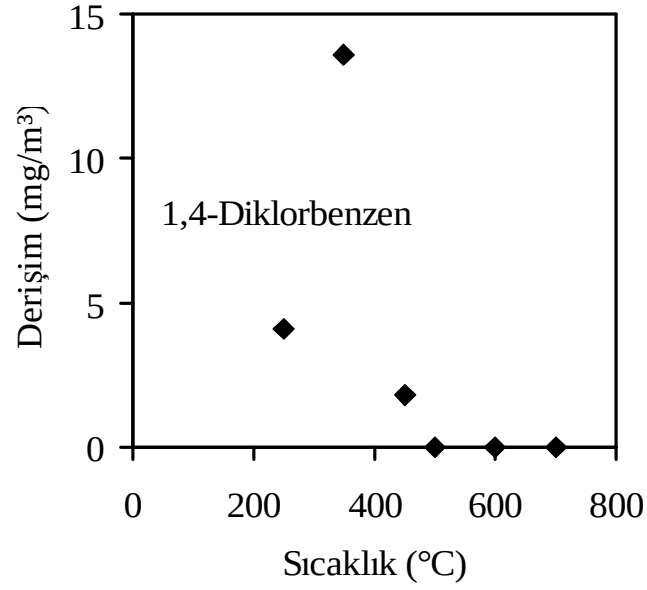
Şekil 5.34 : Klorbenzen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi.

Ayrıca bu madde, önemli kirleticilerden olan PCDD/F (Polichlorinated dibenzodioxine/Furan) oluşturmak üzere bazı reaksiyonlara girebilmektedir. Büyük ölçekte katı atık yakan sistemlerden açığa çıkan klorbenzen derişiminin $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ seviyesinde olduğu belirtilmektedir [75].

Yakılan atığın klor içeriğinin yükselmesi ile oluşan klorbenzen'in derişimi yükselmektedir. Kentsel katı atıkların ortalama klor içeriğinin % 1 civarında olması nedeniyle, yüksek derişimde klorbenzen oluşumu söz konusu olabilmektedir. Ancak, ortamda CaO bulunması halinde klorbenzen oluşumu beklenenden daha az olmaktadır [76].

1,4-Diklorbenzen ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$): Renksiz ve zehirli aromatik bir katıdır (CAS No: 106-46-7). Ergime sıcaklığı 53.5°C , kaynama noktası 174°C 'dir. Böcek ilacı üretiminde kullanılan bir kimyasaldır. Derişimi % 6.2-16 arasında olduğunda patlayıcıdır.

1,4-Diklorbenzen derişiminin sıcaklığa bağı olarak değışimi Şekil 5.35'de görülmektedir. 250-450°C aralığında termal bozunma ürününün 1,4 Diklorbenzen içerdiği, ancak daha yüksek sıcaklıklarda içermediği görülmektedir.

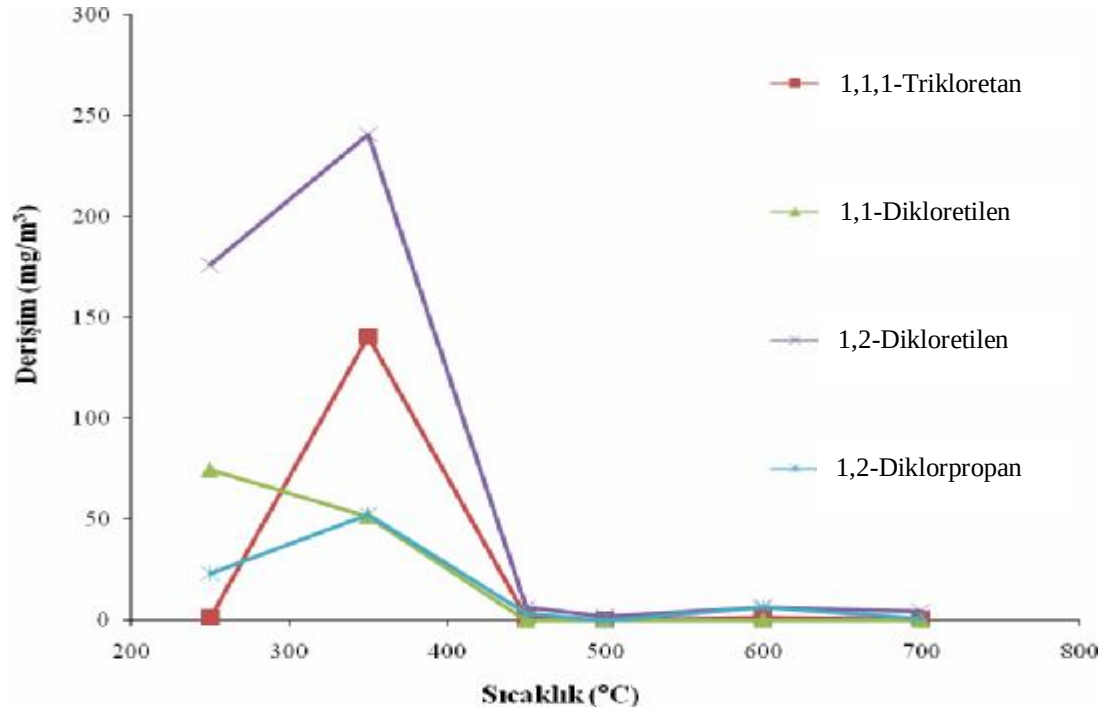


Şekil 5.35 : 1,4-Diklorbenzen derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değişimi.

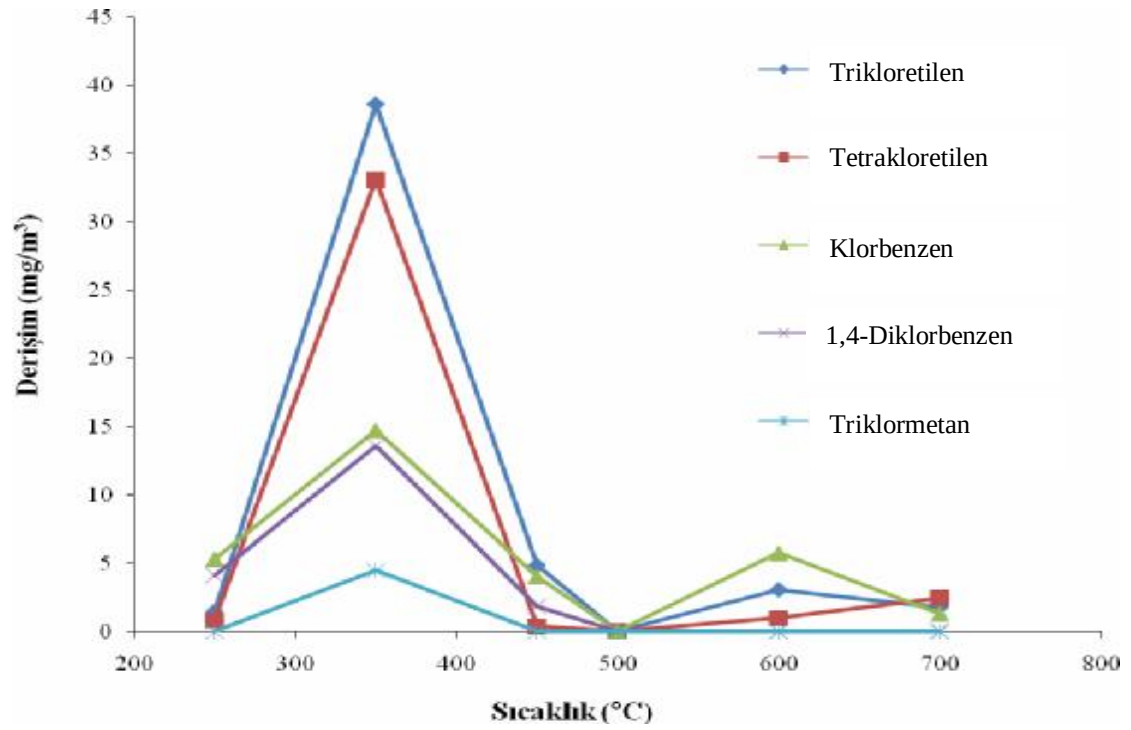
Lemieux ve Ç.A., 1,4-Diklorbenzen emisyonunun evsel atıkların yakılması durumunda 0.03 mg/kg, fiberglasın yakılmasından durumunda ise 1.8 mg/kg derişiminde olduğunu belirlemişlerdir [70].

Wey ve Ç.A.’nın, akışkan yatakta atık yaktıkları bir çalışmada, klor içeriğinin yüksek olması halinde diklorbenzen bileşiklerinin triklorbenzen bileşiklerine dönüştüklerini; fakat, atıkların klor içeriğinin % 1’den az olması nedeniyle diklorbenzenin de ortamda bulunduğunu belirlemişlerdir [76].

Karbon, hidrojen ve klor içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.36 (daha yüksek derişimli olanlar) ve 5.37 (daha düşük derişimli olanlar)’de görölmektedir. 250°C’de 8 adet, 350°C’de 9 adet, 450°C’de 6 adet, 500°C’de 1 adet, 600°C’de 5 adet ve 700°C’de 6 adet klorlu bileşik belirlenmiştir. Demirbaş A. tarafından orijinal fındık kabuğunun 2000 ppm klor içerdiği belirtilmiştir [77]. Bu çalışmada kullanılan fındık kabuğu külünün ICP analizi neticesinde Çizelge 5.2’ de görüldüğü gibi 23,000 ppm klor içerdiği saptanmıştır. Fındık kabuğu numunesinin termal bozunması sonucu elde edilen gaz üründe belirlenen klorlu bileşikler fındık kabuğunun bünyesinde bulunan klordan kaynaklanmaktadır. En yüksek derişime sahip olan klorlu bileşen triklorometandır ve tüm klorlu bileşenler en yüksek derişimlerine 350°C’de üretilen gazda ulaşmışlardır.



Şekil 5.36 : Karbon, Hidrojen ve Klor içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi (yüksek derişimliler).

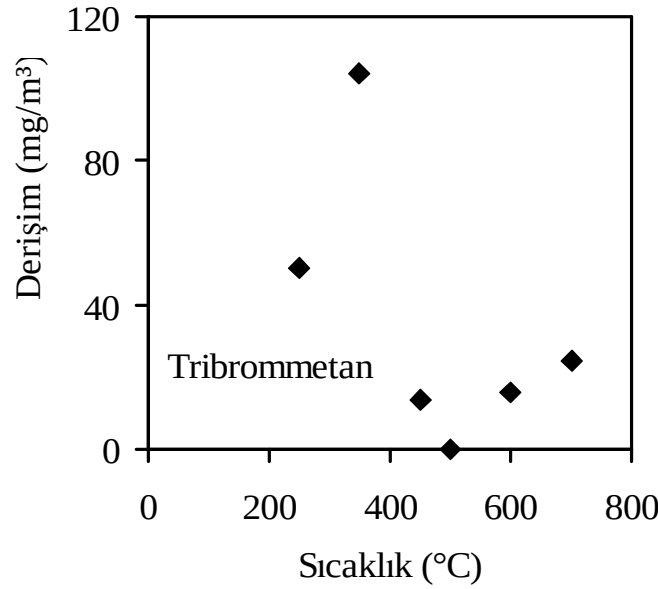


Şekil 5.37 : Karbon, Hidrojen ve Klor içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi (düşük derişimliler).

Karbon, Hidrojen ve Brom içeren bileşenler

Tribrommetan (CHBr_3): Tribrommetan, kaynama noktası 149.1°C olan, kokusu kloroforma benzeyen, sarı renkte ve yoğun (2.89 g/cm^3) bir sıvıdır (CAS No : 75-25-2). İçme sularının klorlanması sırasında oluşabilen bir yan üründür.

Tribrommetan derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.38’de görölmektedir. Tribrommetan derişimi 350°C ’de en yüksek değeri olan 104 mg/m^3 seviyesine sahipken, sıcaklığın yükselmesi sonucunda giderek azalmakta ve 500°C ’de tamamen sıfırlanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise, yeniden artış eğilimine girmektedir.

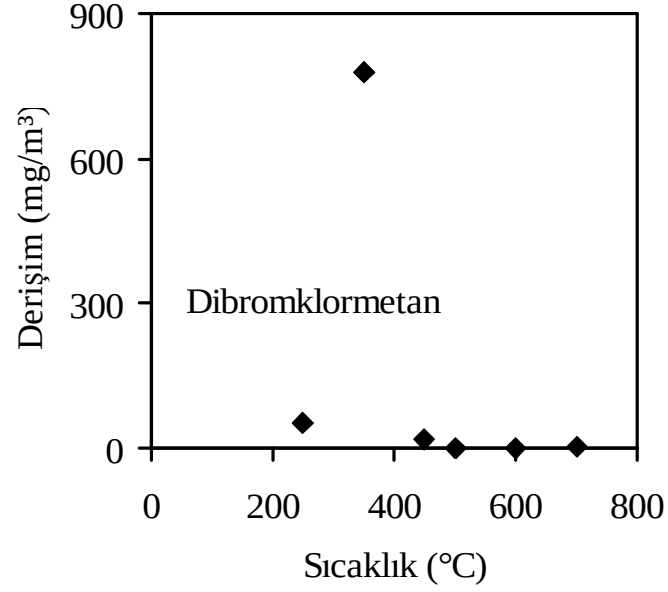


Şekil 5.38 : Tribrommetan derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

Karbon, Hidrojen Klor ve Brom içeren bileşenler

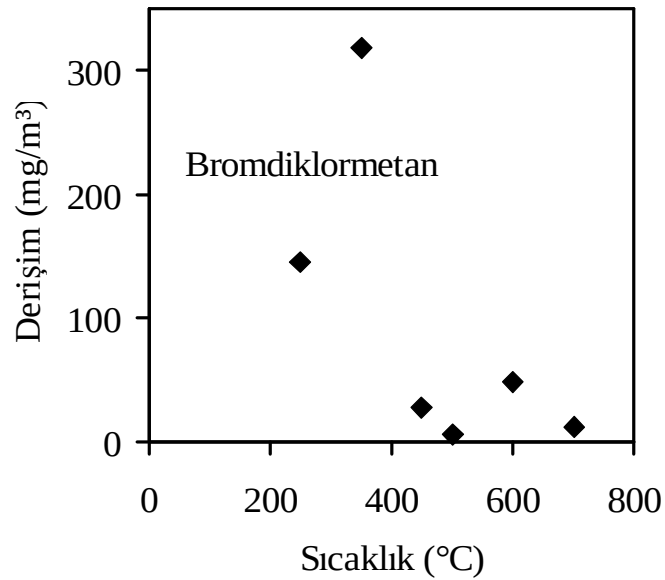
Dibromklormetan (CHBr_2Cl) : Yakın zamana kadar alev geciktirici olarak kullanılmış olan, 119°C ’lik kaynama noktasına sahip, renksizden açık sarıya doğru değışen renkte bir kimyasaldır (CAS No: 124-48-1).

Dibromklormetan derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi Şekil 5.39’da görölmektedir. 350°C ’de ölçölen dibromklormetan derişimi 780 mg/m^3 ’dür. Diğere sıcaklıklardaki derişim değereeri 52 mg/m^3 ’den daha düşüktür.



Şekil 5.39 : Dibromklormetan derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

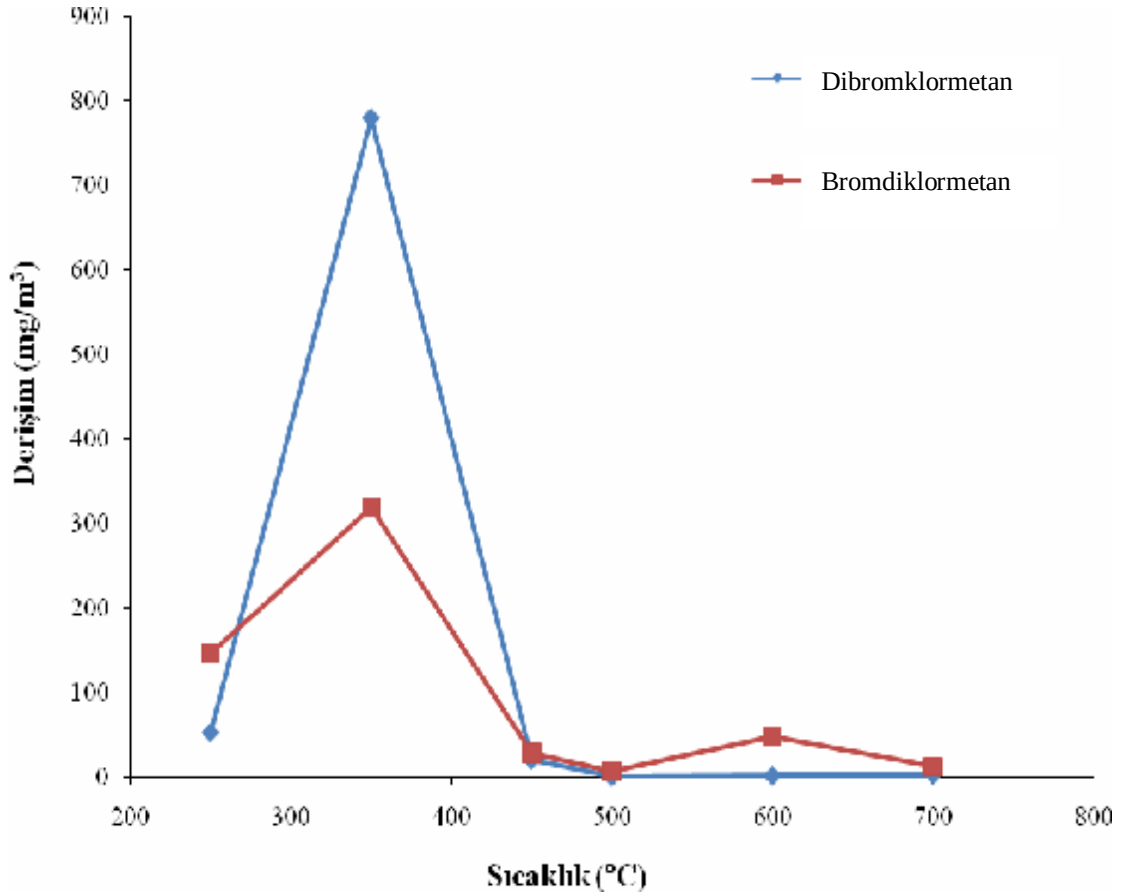
Bromdiklormetan (CHBrCl_2): Trihalometan olarak adlandırılan gruba ait, endüstriyel çözücü ve soğutucu akışkan olarak kullanılmış olan, 90°C 'lik kaynama noktasına sahip, renksiz bir kimyasaldır (CAS No: 75-27-4).



Şekil 5.40 : Bromdiklormetan derişiminin sıcaklığa bağılı olarak değışimi.

Bromdiklormetan derişiminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi şekil 5.40’da g r lmektedir. Bromdiklormetan derişimi 250 C’de 145 mg/m³, 350 C’de 318 mg/m³ olarak en yüksek değerlerde tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise derişim aralığı 6-48 mg/m³ arasında değişmiştir.

Karbon, hidrojen klor ve brom içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi şekil 5.41’de g r lmektedir. Her iki bileşen de en yüksek derişimlerine 350 C’de üretilen gazda ulaşmışlardır. Daha yüksek sıcaklıklardaki derişimleri ise ihmal edilebilecek kadar az seviyede gerçekleşmiştir.



şekil 5.41 : Karbon, Hidrojen Klor ve Brom içeren bileşenlerin derişimlerinin sıcaklıkla değişimi.

Farklı sıcaklıklarda üretilen gaz ürün için belirlenen bileşenlerin derişimleri  izelge 5.10’ da özetlenmiştir.

Çizelge 5.10 : Gaz ürün bileşenleri derişimlerinin sıcaklıkla değişimi.

		Gaz Ürün Bileşenleri	250°C	350°C	450°C	500°C	600°C	700°C
Hidrokarbon grubundan olmayan bileşenler (ppm)		Karbondioksit	28,000	5,000	6,000	3,000	4,000	2,000
		Karbonmonoksit	215	1,055	1,264	>2,400	>2,400	>2,400
		Oksijen	6,000	4,000	4,000	3,000	3,000	3,000
		Hidrojen	-	-	477	233	843	843
		Hidrojen Sülfür	8	36	102	52	47	65
		Azotmonoksit	18	54	19	12	18	32
Hidrokarbon grubundan olan bileşenler (mg/m³)	C-H içeren bileşenler	Metan	-	-	6,050	2,750	10,450	10,450
		Benzen	8	36	6	< 1	4	< 1
		Toluen	2	22	< 1	< 1	-	-
		Etilbenzen	< 1	6	< 1	-	-	-
		o-Ksilen	3	11	2	-	-	14
		p-Ksilen	< 1	3	-	-	2	< 1
		Stiren	2	9	< 1	-	-	< 1
	C-H-O içeren bileşenler	Aseton	708	748	2	-	-	11
		2-Bütanon	89	128	-	-	-	-
		4-Metil,2-Pentanon	3	18	-	-	-	-
		2-Hekzanon	3	15	2	-	-	-
	C-H-Cl içeren bileşenler	Triklormetan	-	5	-	-	-	-
		1,1,1-Trikloreten	1	141	2	-	2	< 1
		1,1-Dikloretilen	75	51	-	-	-	-
		1,2-Dikloretilen	176	241	6	2	6	4
		1,2-Diklorpropan	24	53	4	-	7	1
		Trikloretillen	1	39	5	-	3	2
		Tetrakloretilen	< 1	33	< 1	-	1	2
		Klorbenzen	5	15	4	-	6	1
		1,4-Diklorbenzen	4	14	2	-	-	-
	*	Tribrommetan	50	104	14	-	16	25
	**	Dibromklormetan	52	780	20	-	1	2
		Bromdiklormetan	146	319	28	6	48	12

* C-H-Br içeren bileşenler.

** C-H-Cl-Br içeren bileşenler.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ülkemizin önemli biyokütle kaynaklarından biri olan fındık kabuğunun, dinamik azot atmosferi altında gerçekleştirilen termal bozunma sürecindeki sıcaklığın açığa çıkan gaz ürünlerin cinsi ve derişimine etkileri belirlenmiştir. Fındık kabuğu yüksek oranda uçucu madde içeren, ısı değeri yüksek bir biyokütledir ve külünün yapısında en fazla bulunan bileşen SiO_2 ' dir.

Deneyler sırasında ortamdan geçirilen azot gazının yapmış olduğı seyreltici etki nedeniyle, gaz ürünler için belirlenen derişimlerin, literatürde yer alan ve kendi atmosferi altında gerçekleştirilen deneylere göre önemli ölçüde düşük seviyelerde olmasına rağmen, gaz ürünün çok sayıda bileşen içerdiği tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin bir bölümü, molekül ağırlığı benzenden daha büyük olan ve gaz ürün içerisinde bulunması arzu edilmeyen katran oluşturuıcı bileşenlerdir. Bunun yanı sıra, gaz ürünün organik bileşenlerce zengin olması ve belli sıcaklıklarda hidrojen zenginleşmesi nedeniyle yakıt amaçlı veya kimyasal hammadde üretim amaçlı kullanımlar için potansiyele sahip olduğı kabul edilebilir.

Biyokütlenin temel yapı taşlarını oluşturan selüloz ve hemiselüloz, termal bozunma sürecinde düşük sıcaklıklarda parçalanmaya başlamıştır. Düşük sıcaklıklarda önemli bir karbondioksit salınımı meydana gelmiştir. Ayrıca termal bozunma işleminin “Hidrokarbon Çıkışı” aşamasında metan sentezi söz konusu olduğundan, metan üretimi hızlanmış ve yüksek sıcaklıklarda en yüksek derişime sahip bileşen olmuştur. Hidrojen derişimi de metan derişimi ile benzerlik göstererek yüksek sıcaklıklarda artış göstermiştir. Ölçüm cihazının üst sınır değerini aşan karbonmonoksit derişiminin ise yüksek sıcaklıklarda çok daha yüksek miktarda olması olasıdır.

250 °C' de 10 adet, 350°C' de 11 adet, 450°C' de 8 adet, 500°C' de 2 adet, 600°C' de 7 adet ve 700°C' de 8 adet klorlu bileşik varlığı belirlenmiştir. Fındık kabuğu numunesinin termal bozunması sonucu elde edilen gaz üründe belirlenen klorlu

bileşikler fındık kabuğunun bünyesinde bulunan klordan kaynaklanmaktadır. Termal bozundurma sürecinden ya fındık kabuğu numunesine uygulanacak ön işlemlerle bünyesinde bulunan klor uzaklaştırılabilir ya da gaz ürüne farklı ayırma yöntemleri uygulanarak klorlu yapılar ayrılabilir. Fındık kabuğunun yüksek sıcaklıkta termal bozundurulması ile hidrojen ve karbon monoksit gazları zengin olan gaz elde edilebilir.

Düşük derişimli bileşenlerin en yüksek derişim değerine ulaştıkları sıcaklığın 350°C olduğu görülmüştür. 600°C’ de üretilen gaz ürün içeriği bu sıcaklığın fındık kabuğunun termal bozunmasında çalışılacak en uygun sıcaklık olduğunu göstermiştir. 600°C’ de belirlenen gaz ürün bileşiminin azot gazının seyreltici etkisi de dikkate alındığında metan, karbonmonoksit ve hidrojençe yoğun olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Babu, B.V.**, 2008. Pyrolysis: A State of The Art Review, *Biofuels, Bioproducts and biorefining*, **2**, 393-414.
- [2] **Nieminen, M.**, 2005. Exploitation of Agricultural Residues in Turkey, *European Commission under the LIFE Programm*, Ankara, Turkey.
- [3] **T.M.O.**,
<http://www.tmo.gov.tr/tr/images/stories/dokuman/findikbultenmayis2008.pdf>, 25.11.2008
- [4] **Öztop, E.**, 2003. Biyokütlenin Pirolyzi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [5] **Youth for Habitat International Network**, <http://www.youthforhab.org.tr>, 05.01.2008.
- [6] **Yaman, S.**, 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, **45**, 651–671.
- [7] **Life.ku.dk**,
http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.life.ku.dk/upload/biokemi_info/artikelbilleder/hemicellulose.gif&imgrefurl=http://www.life.ku.dk/forskning/online_artikler/artikler/marken_en_stor_solfanger.aspx&h=226&w=480&sz=11&hl=tr&start=1&tbnid=jIkHPFYz25cHEM:&tbnh=61&tbnw=129&prev=/images%3Fq%3Dhemicellulose%26gbv%3D2%26svnum%3D10%26hl%3Dtr, 10.01.2008.
- [8] **Yokota, S., Ueno, T, Kitaoka, T. and Warrishi, H.**, 2007. Molecular imaging of single cellulose chains aligned on a highly oriented pyrolytic graphite surface, *Carbohydrate Research*, **342**, 2593-2598.
- [9] **Şahin, H.T.**, 2006. Kağıt ve kompozit ürünleri için hammadde kaynakları *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü*, **43**, 4-6, 21-25.
- [10] **Google**,
<http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/3e/Cellulose-2D-skeletal.png/240px-Cellulose-2D-skeletal.png&imgrefurl=http://tr.wikipedia.org/wiki/Sel%25C3%25BCloz&h=106&w=240&sz=13&hl=tr&start=6&tbnid=g7TBMsaRhnsDbM:&tbnh=49&tbnw=110&prev=/images%3Fq%3Dsel%25C3%25BCloz%26gbv%3D2%26svnum%3D10%26hl%3Dtr>, 10.01.2008.

- [11] **Sjostrom, E.**, 1993. Wood Chemistry, Academic press, New York.
- [12] **Becrier, A., Rayon, R.P. and Portella, C.**, 2007. Convenient conversion of wheat hemicelluloses pentoses (d-xylose and l-arabinose) into a common intermediate, *carbohydrate research*, **342**, 2450-2455.
- [13] **Pruittfamily**,
<http://www.pruittfamily.com/paul/images/Graminaceous%20hemicellulose.gif>, 10.01.2008.
- [14] **Alma, M.H.**, 1999, Lignin materyallerde değerdendirilmesi, *K. S. Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstrisi Mühendisliği Bölümü*, Kahramanmaraş, **32**, 28-29.
- [15] **Chemistry.umeche.maine.edu**,
<http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://chemistry.umeche.maine.edu/Fort/Gosta-Lignin.gif&imgrefurl=http://chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/Wood1.html&h=632&w=595&sz=21&hl=tr&start=3&tbnid=S4ts9KCI8mZ0kM:&tbnh=137&tbnw=129&prev=/images%3Fq%3Dlignin%26gbv%3D2%26svnum%3D10%26hl%3Dtr>, 12.01.2008.
- [16] **Monolignol Structure**,
<http://en.wikipedia.org/wiki/Image:MonolignolStructure.jpg>, 10.01.2008.
- [17] **Meteoğlu, M.**, 2006. Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fenbilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Başçetinçelik, A., Karaca, C. and Öztürk, H.H.**, 2004. Bildiri Kitabı Cilt 1, V. *Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, pp. 439-440, Eds. Şen, Z., Karaosmanoğlu F. et al., Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- [19] **White, L.P. and Plaskett, L.G.**, 1981. Biomass As Fuel, Academic Pres, Londra.
- [20] **Saraçoğlu, N.**, 1996. Enerji Ormancılığı Projelerinin Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Katkı Olanakları, *TMMOB 1. Enerji Sempozyumu*, Ankara, 49-53.
- [21] **Klass, D.L.**, 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, London.
- [22] **Quaak, P., Knoef H. and Stassen, H.**, 1999. Energy From Biomass, *World Bank Technical Paper*, 422, Washington D.C., U.S.A.
- [23] **Ültanır, M.Ö.**, 1996. Türkiye'nin Biyokütle Enerji Stratejisi Ne Olmalıdır, *Bilim ve Teknik*, 342.
- [24] **Demirbaş, A.**, 2001. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals, *Energy Conversion and Managment*, **42**, 1357-1378.
- [25] **McKendry, P.**, 2002. Energy Production From Biomass (Part 2): Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, **84**, 47-54.

- [26] **Elektrik İşleri Etüt Dairesi Genel Müdürlüğü,**
http://www.eie.gov.tr/gazlastirma/biyokutlenin_gazlastirilmasi.html,
 12.10.2008.
- [27] **Caputo, A. C., Palumbo, M., Pelagagge, P. M. and Scacchia, F.,** 2005. Economics of Biomass Energy Utilization in Combustion and Gasification Plants: Effects of Logistic Variables, *Biomass and Bioenergy*, **28**, 5-51.
- [28] **Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I.,** 2002. The Study of Reactions Influencing The Biomass Steam Gasification Process, *Elsevier Science*, Lizbon, Portekiz.
- [29] **Balat, M.,** 2008. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 2: Reactions of Gasification, Energy Sources, Part A: *Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **30**:7,636–648.
- [30] **Kaupp, A. and Goss, R.,** 1984. Small scale gas producer engine systems, Friedr. Vieweng and Sohn, Braunschweig/Wiesbaden.
- [31] **Reed, B.T. and Das, A.,** 1996. Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems, The Biomass Energy Foundation Press, Colorado.
- [32] **Gas Producer,** <http://members.tripod.com/cturare/gas.htm>, 12.09.2008.
- [33] **Van Der Drift, A., Van Ree, R., Boerrigter, H. and Hemmes, K.,** 2004. Bio-Syngas: Key intermediate for large scale production of green fuels and chemicals, The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Italy, Mayis 2004, 4-48.
- [34] **Biomass Gasification,**
<http://www.desipower.com/technology/biomass.htm>, 12.09.2008.
- [35] **Farris, M., Paisley, M.A., Irving, J. and Overend, R.P.,** 1998. The Biomass Gasification Process by Battelle/FERCO, Future Energy Resources Company, Atlanta, U.S.A.
- [36] **Boerrigter, H. and Rauch, R.,** 2005. Handbook Biomass Gasification, Biomass Technology Group, Hollanda.
- [37] **Patel, J.,** 2004. Biomass gasification gas engine demonstration project, Carbon Corporation, California, USA.
- [38] **Paisley, M.A.,** 2003. Biomass Energy, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Willey and Sons.
- [39] **Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Sağlam, M. and Yüksel, M.,** 2008. Biomass gasification in supercritical water, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 4520-4526.
- [40] **Babu, S.P.,** 2003. Biomass gasification of hydrogen production process description and research needs, Gas Technology Insitute, USA.

- [41] **Van Der Drift, A. and Vermeulen, J.W.**, 2001. The residual biomass fuels for circulating fluidized bed gasification, *Biomass and Bioenergy*, **20**, 45-46.
- [42] **Fischer-Tropsch Archive**,
http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/fc26-00nt40937-03/fc26-00nt40937-03-3.pdf, 04.09.2008.
- [43] **Möllenstedt, T.M., Sichler, P., Specht, M., Michel, M., Berger, R., Hein, K.R.G., Höftberger, E., Rauch, R. and Haufbauer, R.**, 2004. New approach for biomass gasification to hydrogen, 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Italy, 10-14 May 2004, 758-762.
- [44] **Pratola, F., Pellizza, M.L., Repetto, F., Maggio, E. and Amorino, C.**, 2002. Integration of biomass gasification in a gas-engine cogeneration system, International conference on clean coal technologies for our future, Italy, 21-23 Ekim 2002, 1-6.
- [45] **Tong, A.S.F., Lai, K.C.K., Kelvin, T.W.N., Tsang, D.C.W., Liu, T., Liu, J., Hu, J., Zhang, W. and Lo, I.M.C.**, Renewable Energy Generation by Full Scale Biomass Gasification System Using Agricultural and Forestal Residues, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, **11**, 177-183.
- [46] **ASTM-D 4442**, 1992. Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [47] **ASTM-E 1755**, 1995. Ash in Biomass, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [48] **ASTM-E 872**, 1982. Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [49] **ASTM-E 711**, 1987. Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [50] **Vuthaluru, H.B.**, 2004. Investigations into the pyrolytic behaviour of coal/biomass blends using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, **92**, 187-195.
- [51] **Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A. and Gonzalez, J.F.**, 1998. Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: Influence of variables, *Fuel Processing Technology*, **55(3)**, 219-233.
- [52] **Jazbec, M., Sendt, K. and Haynes, B.S.**, 2004. Kinetic and thermodynamic analysis of the fate of sulphur compounds in gasification products, *Fuel*, **83**, 2133-2138.
- [53] **Zhu, Q., Jones, J.M., Williams, A. and Thomas, K.M.**, 1999. The predictions of coal/char combustion rate using an artificial neural network approach, *Fuel*, **78**, 1755-1762.

- [54] **Qin, Y., Huang, H., Wu, Z., Feng, J., Li, W. and Xie, K.,** 2007. Characterization of tar from sawdust gasified in the pressurized fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, **31**, 243–249.
- [55] **Corella, J., Toledo, J.M. and Molina, G.,** 2006. Calculation of the conditions to get less than 2 g tar/m_n³ in a fluidized bed biomass gasifier, *Fuel Processing Technology*, **87**, 841–846.
- [56] **Alzate, C.A., Chejne, F., Valdes, C.F., Berrio, A., De La Cruz, J. and Londono, C.A.,** 2008. CO-gasification of pelletized wood residues, *Fuel*, Articles in Pres, Corrected Proof, Available online, 2008.
- [57] **Abu El-Rub, Z., Bramer, E.A. and Brem, G.,** 2008. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction, *Fuel*, **87**, 2243–225.
- [58] **Ponzio, A., Kalisz, S. and Blasiak, W.,** 2006. Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste, *Fuel Processing Technology*, **87**, 223–233.
- [59] **Rabou, L.P.L.M.,** 2005. Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier, *Fuel*, **84**, 577–581.
- [60] **Devi, L., Ptasinski, K.J. and Janssen, F.J.J.G.,** 2003. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy*, **24**, 125–140.
- [61] **Chareonpanich, M., Boonfueng, T. and Limtrakul, J.,** 2002. Production of aromatic hydrocarbons from Mae-Moh lignite, *Fuel Processing Technology*, **79**, 171–179.
- [762] **Cunliffe, A.M. and Williams, P.T.,** 1998. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of Tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **44**, 131–152.
- [63] **Garcia, A.N., Esperanza, M.M. and Font, R.,** 2003. Comparison between product yields in the pyrolysis and combustion of different refuse, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68**, 577- 598.
- [64] **De Marco, I., Caballero, B.M., Lo´pez, A., Laresgoiti, M.F., Torres, A. and Chomo´n, M.J.,** 2008. Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Articles in Pres, Corrected Proof, Online Available, 2008.
- [65] **Demirbaş A.,** 2007. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, **88**, 591–597.
- [66] **Nowakowski, D.J. and Jones, J.M.,** 2008. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **83**, 12–25.
- [67] **Senneca, O., Ciaravolo, S. and Nunziata, A.,** 2007. Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 234–243.

- [68] **Goyal, H.B., Seal, D. and Saxena, R.C.,** 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**, 504–517.
- [69] **Wang, C., Pan, J., Li, J. and Yang, Z.,** 2008. Comparative studies of products produced from four different biomass samples via deoxy-liquefaction, *Bioresource Technology*, **99**, 2778–2786.
- [70] **Lemieux, P.M., Lutes, C.C. and Santoianni, D.A.,** 2004. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review, *Progress in Energy and Combustion Science*, **30**, 1–32.
- [71] **Sakai, S. and Hiraoka, M.,** 2000. Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes, *Waste Management*, **20**, 249-258.
- [72] **Shackley, S., Mander, S. and Reiche, A.,** 2006. Public perceptions of underground coal gasification in the United Kingdom, *Energy Policy*, **34**, 3423–3433.
- [73] **Fernandez-Martinez, G., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D. and Fernandez-Fernandez, E.,** 2001. Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations, *Atmospheric Environment*, **35**, 5823–5831.
- [74] **Lee, C.W., Lemieux, P.M., Gullett, B.K., Ryan, J.V. and Kilgroe, J.D.,** 1998. Research on Emissions and Mitigation of POP's from Combustion Sources, *Studies in Environmental Science*, **72**, 361-378.
- [75] **Stanmore, B.R.,** 2004 The formation of dioxins in combustion systems, *Combustion and Flame*, **136**, 398–427.
- [76] **Wey, M.Y., Liu, K.Y., Yu, W.J., Lin, C.L. and Chang, F.Y.,** 2008. Influences of chlorine content on emission of HCl and organic compounds in waste incineration using fluidized beds, *Waste Management*, **28**, 406–415.
- [77] **Demirbaş, A.,** 2005. Influence of gas and detrimental metal emissions from biomass firing and co-firing on enviromental impact, *Energy Sources Part A*, **27**, 1419-1428.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Şinasi Gölbaşı
Doğum Yeri ve Tarihi: Sivas / 03.09.1981
Adres: Dereboyu cd. N0: 84/12 Mecidiyeköy / İstanbul
Lisans Üniversitesi: Kocaeli Üniversitesi

Yayın Listesi:

Ş Gölbaşı, Ş., Özdemir, E., Akın, A.N., 2004: Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Katalizör Hazırlanmasında Olgunlaştırma Zamanı ve Sıcaklığının Katalizör Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. 6. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, öp-27, 7-10 Eylül 2004, Ege Üniversitesi İzmir, Türkiye.