İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83129

KOLZA KÜSPESİNİN PİROLİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Elif ÜNAY

83129

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Ocak 1999

Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Şubat 1999

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ümit TUNCA

Doç. Dr. Ferhat YARDIM

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON

ŞUBAT 1999

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ iii
ŞEKİL LİSTESİ iv
ÖZET v
SUMMARY vi

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. TEORİK ÇALIŞMA 3
2.1 Biyokütle Enerji Teknolojisi 3
2.2 Biyokütle Pirolizi 6
2.2.1 Biyokütle özelliklerinin pirolize etkisi 6
2.2.2 Süreç değişkenlerinin pirolize etkisi 12
2.3 Piroliz Teknolojisi 14
2.4 Biyokütle Pirolizine İlişkin Örnek Çalışmalar 17
2.5 Kolza Bitkisi 24

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 30
3.1 Kolza Soğukta Pres Küspesinin Karakterizasyonu 30
3.1.1 Yöntemler ve hesaplamalar 30
3.1.2 Kolza soğukta pres küspesi özelliklerinin değerlendirilmesi 32
3.1.3 Kolza soğukta pres küspesinin FTIR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi 35
3.1.4 Kolza soğukta pres küspesinin termogravimetrik analizi 37
3.2 Kolza Soğukta Pres Küspesinin Pirolizi 41
3.2.1 Deney düzeneği 41
3.2.2 Piroliz deney sonuçlarının değerlendirilmesi 44
3.3 Kolza Soğukta Pres Küspesi Pirolizi Ürünü Katranın Tanımlanması 48
3.3.1 Yöntemler ve hesaplamalar 48
3.3.2 Katran özelliklerinin değerlendirilmesi 52
3.3.3 Katranın kolon kromatografi yöntemi ile incelenmesinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi 52
3.3.4 Katranın FTIR analizi sonuçların değerlendirilmesi 52

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 59

KAYNAKLAR 63

ÖZGEÇMİŞ 67

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 İğne yapraklı ve yapraklı ağaçlarda karbonizasyon ürün verimlerinin karşılaştırılması 12
Tablo 2.2 Pamuk selülozunun 280°C'de yapılan pirolizinde tuzların ürün dağılımlarına etkisi 14
Tablo 2.3 Hızlı, flaş, vakumda piroliz teknolojileri için veri karşılaştırılması 16
Tablo 2.4 Kolza ve önemli bazı yağlı tohumlar için Türkiye ve dünya üretim değerleri 28
Tablo 2.5 Kolza, ayçiçek ve soya tohumlarından elde edilecek yağ ve küspe miktarları ile tohum işletme maliyetleri karşılaştırılması 28
Tablo 2.6 Kolza bitkisi enerji verileri 29
Tablo 3.1 Kolza tohumunun bazı özellikleri. 30
Tablo 3.2 Kolza soğukta pres küspesi özellikleri. 32
Tablo 3.3 Kolza soğukta pres küspesi FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar. 35
Tablo 3.4 Kolza soğukta pres küspesi TGA sonuçları için değerlendirme 37
Tablo 3.5 Kolza soğukta pres küspesinin 15°C/dakika ısıtma hızındaki pirolizin deney sonuçları (kuru temele göre). 44
Tablo 3.6 Kolza soğukta pres küspesinin 25°C/dakika ısıtma hızındaki pirolizinin deney sonuçları (kuru temele göre). 45
Tablo 3.7 Katranın çeşitli özellikleri. 53
Tablo 3.8 Katranın kolon kromatografisi sonuçları. 53
Tablo 3.9 Katran FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar. 55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Biyokütleden termokimyasal dönüşüm süreçler ile biyoyakıtlara geçiş 5
Şekil 2.2 Yağlı tohum bitkilerinden biyoyakıtlara geçiş 7
Şekil 2.3 Biyokütle piroliz ürünleri 8
Şekil 2.4 Selüloz pirolizi 10
Şekil 2.5 Brassica familyası türleri arasındaki ilişkiler (n:kromozom sayısı) 24
Şekil 2.6 Kolza bitkisi gelişim evreleri 25
Şekil 3.1 Kolza soğukta pres küspesinin diferansiyel elek analizi sonuçları. 33
Şekil 3.2 Kolza soğukta pres küspesinin kümülatif elek analizi sonuçları. 34
Şekil 3.3 Kolza soğukta pres küspesi için FTIR analizi spektrumu. 36
Şekil 3.4 Kolza soğukta pres küspesi TG eğrileri. 38
Şekil 3.5 Kolza soğukta pres küspesi DTG eğrisi (ısıtma hızı: 10°C/dakika). 39
Şekil 3.6 Kolza soğukta pres küspesi DTG eğrisi (ısıtma hızı: 25°C/dakika). 40
Şekil 3.7 Piroliz deney düzeneği. 42
Şekil 3.8 15°C/dakika ısıtma hızında piroliz sıcaklığına bağlı olarak ürün verimlerinin değişimi. 46
Şekil 3.9 25°C/dakika ısıtma hızında piroliz sıcaklığına bağlı olarak ürün verimlerinin değişimi. 47
Şekil 3.10 Farklı ısıtma hızlarında değişen piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümünün karşılaştırılması 49
Şekil 3.11 Farklı ısıtma sıcaklığında değişen piroliz sıcaklığına bağlı olarak katran veriminin karşılaştırılması. 50
Şekil 3.12 Katran için FTIR analizi spektrumu. 54
Şekil 3.13 n-Pentan eluatı için FTIR analizi spektrumu. 56
Şekil 3.14 Toluen eluatı için FTIR analizi spektrumu. 57
Şekil 3.15 Metanol eluatı için FTIR analizi spektrumu. 58

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, kolza küspesi pirolizi incelenerek, piroliz sıvı ürünün alternatif yakıt özellikleri ortaya konulmuştur. Tez çalışmam esnasında her aşamada, her türlü sorunun çözümünde yardımcı olan, destek ilgi ve zamanını esirgemeyen çok değerli hocam Doç.Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Çalışmalarıma desteklerinden ötürü Sayın Prof.Dr. Niyazi BIÇAK, Sayın Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY Sayın Doç.Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU, Sayın Yard.Doç.Dr. Sevgi ŞENSÖZ, Sayın Dr. Hanzade HAYKIRI-AÇMA, Sayın Kim.Müh. Dilek ANGIN, TÜPRAŞ firması, çalışma arkadaşım Kim.Müh. Esin ÇULCUOĞLU, tezimin yazımını gerçekleştiren Sayın Sema ÖZBADEM ile Altuğ AKA ve yetişmemde emeği geçen değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca benden maddi ve manevi açıdan desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim..

İstanbul, Ocak 1999 Kim. Müh. Elif ÜNAY

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON

KOLZA KÜSPESİNİN PİROLİZİ

ÖZET

Biyokütle mevcut potansiyeli, ekonomik canlılığı, sosyal ve çevresel yararlı etkileri ile önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle, yanması sonucu ısı açığa çıkaran bitkisel ve hayvansal maddelerin toplamı olup, biyoyakıt olarak da adlandırılmaktadır. Birincil biyokütle kaynaklarından, çeşitli dönüşüm süreçleriyle ikincil yakıtlara (odun kömürü, odun gazı ve esterler gibi) geçilerek biyokütle ticari olarak değerlendirilir.

Türkiye önemli miktarda enerji dış alımı yapan bir ülkedir. Bu nedenle enerji açığı için, biyokütle enerjisi gelecekte önemli seçeneklerden biri olacaktır. Biyokütleden enerji;

- Doğrudan yakma
- Fiziksel süreçler ve
- Dönüşüm süreçleri ile elde edilmektedir.

Piroliz, en popüler ısıl dönüşüm sürecidir. Bu çalışmada, kolza küspesinin biyokütle özellikleri ve pirolizi incelenerek; piroliz ürünü katranın karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri sabit yataklı bir reaktörde, statik atmosfer altında, iki ayrı ısıtma hızında (15°C/dakika ve 25°C/dakika) değişen sıcaklıklarda (450, 550, 650, 750, 850°C) yürütülmüştür. En yüksek katran verimine 650°C piroliz sıcaklığı ve 15°C/dakika ısıtma hızında ulaşılmıştır. Bu koşullarda elde edilen katranın çeşitli özellikleri tanımlanmış ve katran çevre dostu yakıt adayı olarak sunulmuştur.

PYROLYSIS OF THE RAPESEED CAKE

SUMMARY

Biomass is considered as one of the key renewable energy sources of the future due to its large potential, economic viability, and various social and environmental benefits.

Biomass is the material of plants and animals, which reacts with oxygen to release heat, and so maybe called "biofuel". Commercially the primary biomass is often pretreated to produce more refined derived fuels that also are biofuels, e.g. charcoal, producer gas, methane, esters. Biomass energy are destined to play on important role in the future energy systems of Turkey because of the great amount of energy imports from the other countries.

Energy can be obtained from biomass through:

- Direct combustion,
- Physical process and
- Conversion process.

Pyrolysis is the most popular thermal conversion process. In this study; properties of the rapeseed cake as a biomass source, pyrolysis of rapeseed cake and characterization liquid product (tar) have been investigated. Pyrolysis of the rapeseed cake was performed within a tubular reactor under the conditions of static atmosphere, varying temperatures of 450, 550, 650, 750, 850°C and at heating rates of 15°C min^{-1} and 25°C min^{-1}. The maximum tar yield was observed to be evolving at 650°C pyrolysis temperature and at a heating rate of 15°C min^{-1}. The various characteristics of tar obtained under this conditions were identified and presented as a green-fuel candidate.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, ekonomik kalkınmanın en önemli temel unsurudur. Dünya ülkeleri, "sürdürülebilir enerji politikaları" ile, yeterli-sürekli-temiz enerji temin ve kullanımı ile ekonomilerini büyütmeyi, bireylerine kaliteli yaşam sağlamayı hedeflemektedirler. Bu hedef, Türkiye için de geçerli olup, ülkemiz enerji politikası "ülke enerji gereksiniminin, amaçlanan ekonomik büyümeyi gerçekleştirecek, sosyal kalkınma hamlelerini destekleyecek ve yönlendirecek şekilde, zamanında, yeterli, güvenilir, ekonomik koşullarda ve çevresel etki de göz önüne alınarak sağlanması" şeklinde saptanmıştır. Enerji politikamız, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nca yürütülmekte, oluşturulan kısa, orta ve uzun dönem politikaları ile, gerekli tedbirler alınmaktadır [1].

Türkiye enerji tüketiminin %92'si binalar, ulaştırma ve sanayi için yapılmaktadır. 1996 yılı istatistiklerine göre, binalarda 17.6 TEP (ton eşdeğer petrol), ulaştırmada 11.8 MTEP (milyon ton eşdeğer petrol) sanayide ise 17.8 MTEP tüketim gerçekleşmiştir [2]. Aynı yıl, Türkiye'de 63 MTEP birincil enerji tüketimi yapılmış ve bu değerin ancak %39.5'i yerli üretim ile karşılanabilecek, fark dışalım yapılarak kapatılmıştır. Enerji dışalımı için, 4 milyar dolar civarında ödeme yapılarak, ülke ekonomisi büyük ölçüde zorlanmıştır. Türkiye birincil enerji talebinin yıllara bağlı olarak artış göstereceği; 2 000 yılında 90 MTEP, 2 010 yılında 155.6 MTEP değerlerine ulaşacağı ve bu taleplerin yerli üretimle karşılanma oranlarının ise, 2 000 yılında %44, 2 010 yılında %38 olacağı tahmin edilmektedir [1].

Türkiye enerji üretim-tüketim dengesi kısa değerlendirmesinden görüldüğü gibi, artan enerji üretim-tüketim açığı; mevcut kaynakların etkin ve temiz kullanımı, yerli ulusal kaynakların değerlendirilmesi ve yeni-temiz enerji teknoloji uygulamalarının yaygınlaştırılması gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır. Yeni enerji teknolojileri kapsamında değerlendirilebilecek önemli kaynak seçeneklerinden biri biyokütledir. Biyokütle; 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilme özelliğine sahip, karada ve suda yetişen bitkiler, bitkisel, hayvansal, şehirsel ve endüstriyel atıkların

T.C. YÜKSEK
DOKÜMANTASY

tümü olan karbohidrat bileşikleri toplamıdır. Biyokütle, güneş enerjisinin dolaylı şekli olarak da tanımlanmaktadır.

Türkiye biyokütle kaynak çeşitliliğine ve potansiyeline sahip bir ülkedir. 1996 yılı verilerine göre, $1.8.10^7$ ton odun (5 512 BTEP (bin ton eşdeğer petrol)) ve $6.6.10^6$ ton bitkisel ve hayvansal atık (1 533 BTEP) enerji üretimi içinde yer almıştır. 1996 yılında, Türkiye ulusal kaynaklarından 26 887 BTEP enerji üretilmiş ve bu değerin %26'sı klasik biyokütle kaynaklarından (yakacak odun, tezek), üretilerek, enerji tüketiminin (68 035 BTEP) ise, %10'u klasik biyokütle kaynaklarından karşılanmıştır [2]. Türkiye enerji üretim-tüketim değeri içinde biyokütlenin payı çok yüksek değildir; bu payın arttırılması, modern biyokütle kaynaklarının da (enerji ormancılığı, enerji tarımı, enerji bitkileri, bitkisel, hayvansal, şehirsel ve endüstriyel atıklar) değerlendirilmesine geçilmesi ve yeni enerji teknolojileri kapsamında biyokütlenin kullanımının yaygınlaştırılması yaralı olacaktır.

Yeni enerji teknolojilerine göre, "biyokütleden ısıl bozundurma süreçleri (karbonizasyon, piroliz, gazlaştırma)" ile mevcut yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlara ulaşılabilmektedir. Bu süreçlerle, çeşitli bitkiler ve bitkisel atıklar değerlendirilmektedir. Bitkisel atıklar içinde, yağlı tohum bitkilerinden elde edilen küspeler önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Dünya genelinde gerek yemeklik yağ üretimi gerek diğer endüstriyel kullanım alanları için çeşitli yağlı tohum bitkileri yetiştirilmekte ve bitkisel yağ üretimlerinde elde edilmektedir. Uygun nitelikteki küspeler hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, kolza tohumu küspenin pirolizi ile sıvı yakıt eldesi amaçlanarak, küspe biyokütle kaynağı, sıvı ürün alternatif biyoyakıt adayı olarak tanımlanmıştır.

2. TEORİK ÇALIŞMA

Bu bölümde;

- Biyokütle enerjisi
- Biyokütle pirolizi
- Biyokütle pirolizine ilişkin örnek çalışmalar
- Kolza bitkisi başlıkları altında teorik çalışma sonuçları sunulmaktadır.

2.1 Biyokütle Enerji Teknolojisi

Karbon, hidrojen ve oksijen elementlerini içeren karbohidrat bileşenlerinden oluşan biyokütle, bitkisel veya hayvansal kaynaklı olabilir. Temelde bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile, kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşur; hayvansal biyokütle ise, bitkisel biyokütleden türer. Biyokütle enerji kaynaklarının en önemlileri şunlardır:

- Odun (ormanlar, ağaç artıkları)
- Şehirsel ve endüstriyel atıklar
- Bitkiler
  - Yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçek, soya, v.b)
  - Karbohidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, enginar, v.b)
  - Elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum,miskantus, v.b)
  - Protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday, v.b)
- Bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b) [3, 4].

Biyokütle enerji kaynakları, kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil kökenli alışılagelmiş enerji kaynaklarından farklı bazı özellikler taşımaktadır. Biyokütle kaynakları, genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısıl değerlidir; bu özellikler yakıt kalitesine olumsuz etki etmektedir. Fiziksel süreçler ve dönüşüm süreçleri ile biyokütlenin olumsuz

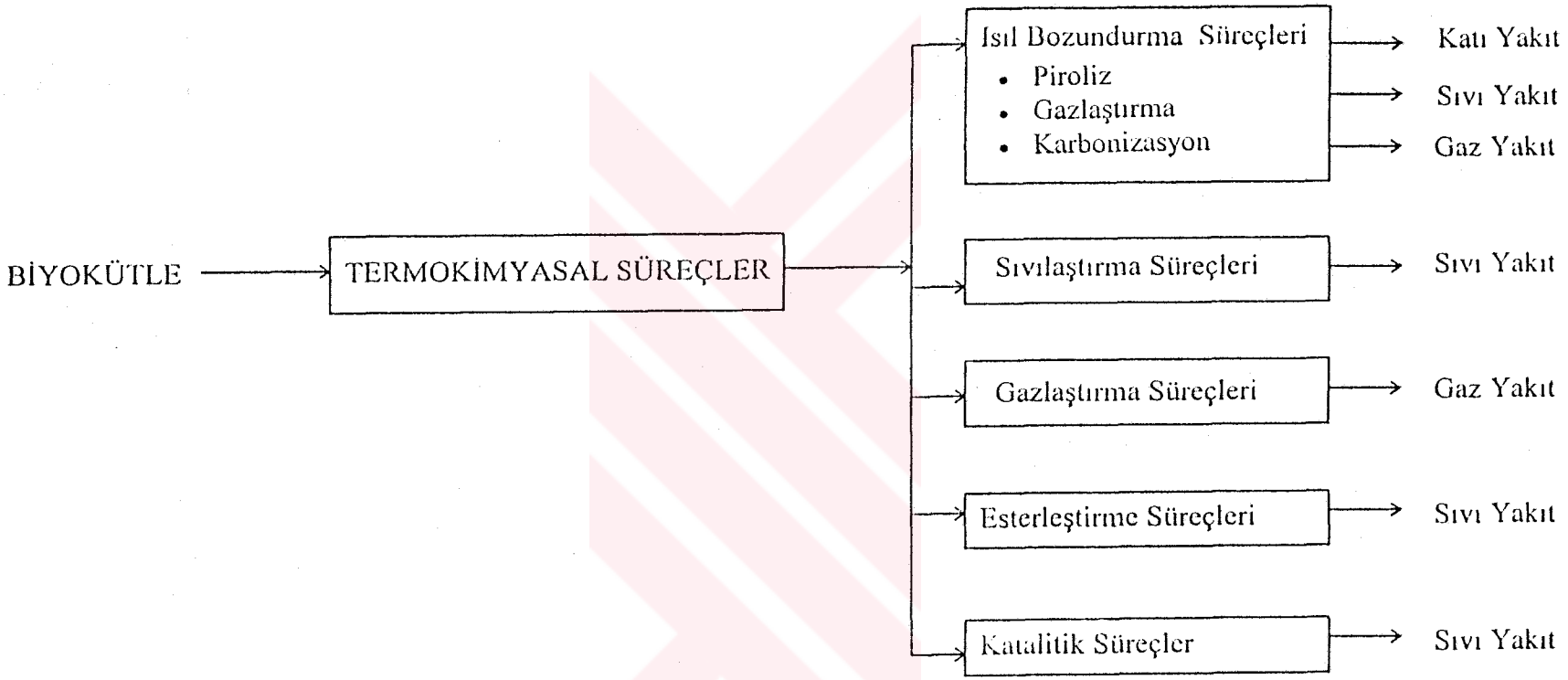
özellikleri ortadan kaldırılabilmektedir. Fiziksel süreçler; boyut küçültme (kırma ve öğütme), kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve biriketleme şeklindedir. Bu işlemler dönüşüm süreçleri için biyokütlenin işlenmesi amacıyla kullanılırsa, "biyokütlenin ön hazırlık işlemleri" olarak da tanımlanmaktadır. Fiziksel süreçler sonrasında biyokütlenin yakıt kalitesi artar ve doğrudan yakılarak kullanılabilir.

Biyokütleden biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlar elde edilmektedir. Biyokütleden, biyokimyasal süreçlerle ulaşılan biyoyakıtlar şunlardır:

- Biyometanlaştırma süreci : biyogaz
- Mikrobiyolojik süreçler : hidrojen
- Biyofotoliz : hidrojen
- Sakarifikasyon-fermentasyon süreçleri : etanol [5]. Bu yakıtlar arasında

biyogaz ve etanol önde yer almaktadır.

Biyokütleden, termokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş Şekil 2.1'de görülmektedir. Termokimyasal dönüşüm süreçlerinin amacı, fosil yakıtlara alternatif kararlı özelliklere sahip, kolay depolanabilir ve taşınabilir yakıtlara ulaşmaktır. Isıl işlem sonucunda karbon içeren biyokütle molekülü yükseltgenerek, katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur. Yükseltgenme tepkimesinde temel etkenler, sıcaklık, ısıtma hızı, biyokütle ile uygulanan sürecin tip ve özellikleridir. Biyokütleden biyoyakıt eldesinde en çok ısıl bozundurma süreçleri kullanılmaktadır. Isıl bozundurma (thermal degradation) biyokütlenin havasız veya sınırlı miktarda havanın bulunduğu ortamda ısıtılmasında gerçekleşir ve katı, sıvı, gaz ürünler ele geçer. Isıl bozundurma, katı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse "karbonizasyon", gaz ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse "gazlaştırma", sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleşirse "piroliz" olarak adlandırılır [5].



Şekil 2.1 Biyokütleden termokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş[5].

Yağlı tohum bitkileri, biyokimyasal ve termokimyasal süreçlerle biyokütle enerji teknolojileri içinde değerlendirilebilirler. Şekil 2.2'de yağlı tohum bitkilerinden biyoyakıtlara geçiş şematik olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, yağlı tohum bitkilerinden çeşitli biyoyakıtlar elde edilmektedir. Bu biyoyakıtlardan biri de, yağlı tohum küspesinden termokimyasal dönüşüm süreçleri ile katı yakıt eldesidir. Bu tez çalışmasının konusunu oluşturan bu sıvı yakıta geçiş şekilde (_____) çizgisi ile belirtilmiştir.

2.2 Biyokütle Pirolizi

Isıl bozundurma seçenekleri içinde, biyokütleden alternatif sıvı yakıtlara geçişte en çok tercih edilen yöntem pirolizdir. Çeşitli biyokütle kaynakları ve kaynak artıkları piroliz ile sıvı ürünlere dönüştürülmektedir. Biyokütle pirolizi; havasız ortamda katı, gaz ve ana ürün olarak sıvının elde edildiği "tamamlanmamış ısıl parçalanma" olarak da tanımlanmaktadır. Biyokütle pirolizi ile elde edilen ürünler Şekil 2.3'te görülmektedir.

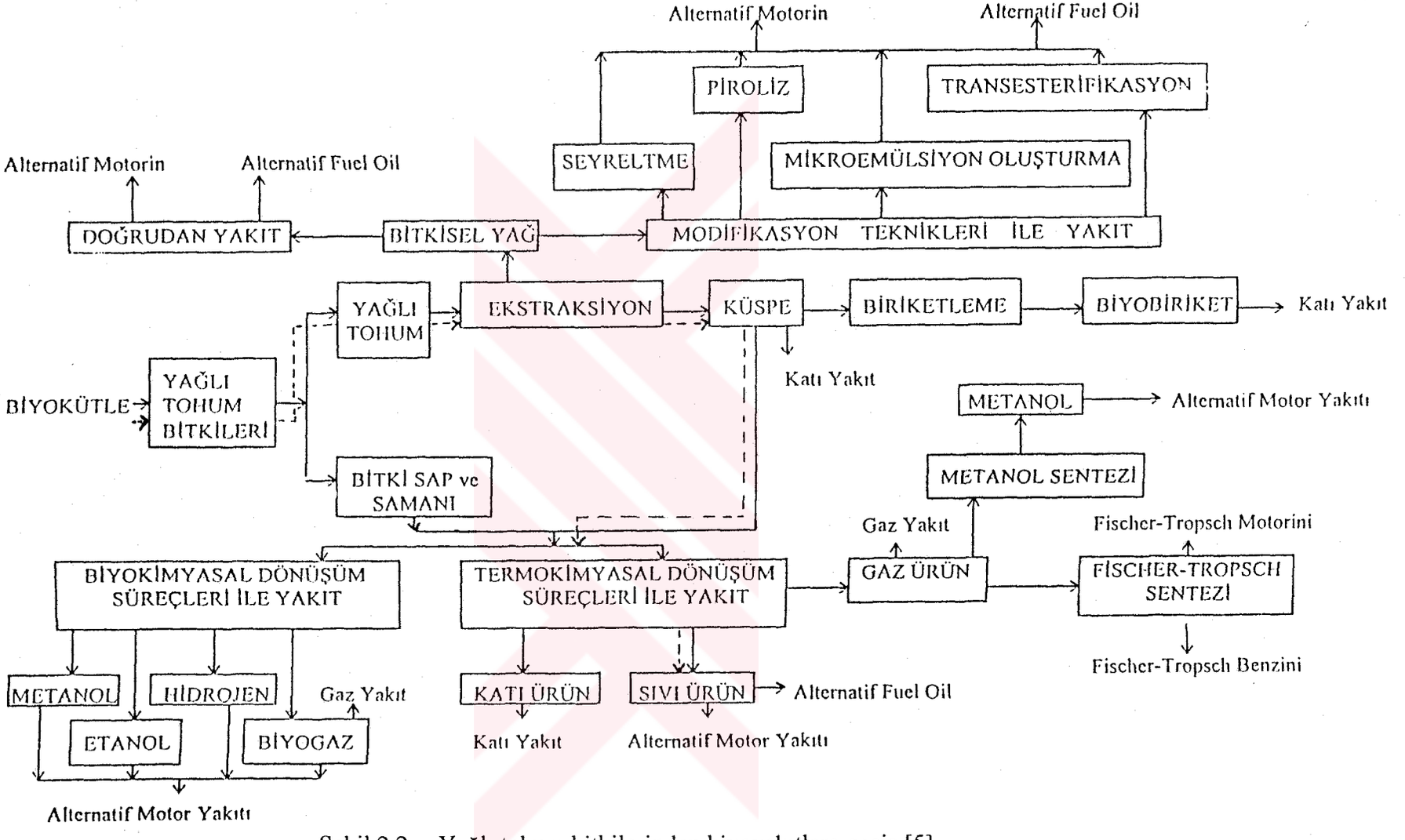
Odun gazı; CO, CO_2, H_2, C_2H_4, C_2H_6 ve çeşitli gaz hidrokarbonları karışımı olan; düşük, orta ve yüksek ısıl değerli olarak elde edilebilen, yoğunlaşmayan bir gazdır. Sıvı ürün, yoğunlaşan gazlardan oluşmuş, suda çözünen (pirolignik asit fraksiyonu) ve suda çözünmeyen (katran) iki fraksiyona sahip bir üründür. Genel olarak, odun gazının ısıl değeri 2-18 MJ/kg, charın ısıl değeri 25-31 MJ/kg, katranın ısıl değeri 20-27 MJ/kg arasında değer alırken, pirolignik asit fraksiyonunun ısıl değeri 4 MJ/kg civarındadır [5].

Biyokütle pirolizinde temel etkenler; biyokütle özellikleri ve süreç değişkenleridir.

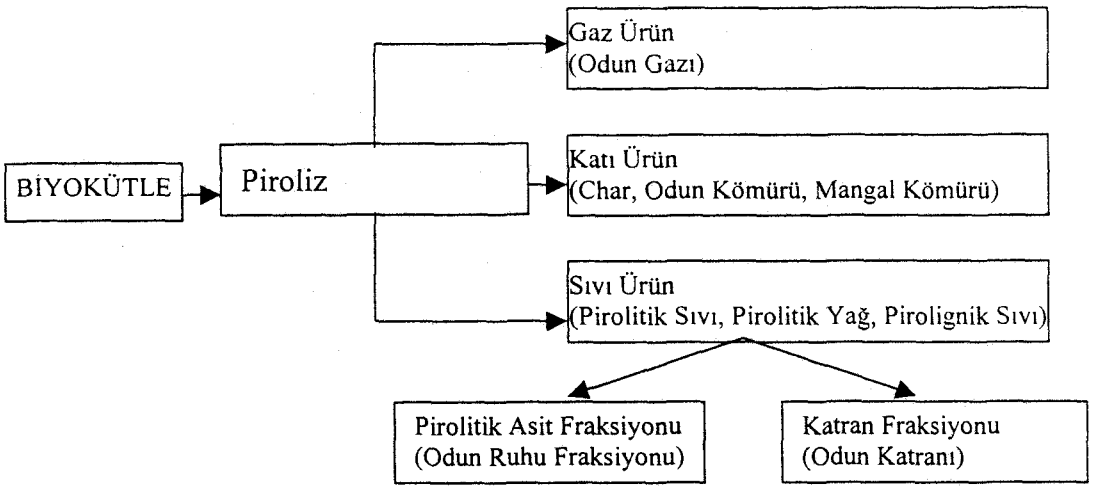
2.2.1 Biyokütle özelliklerinin pirolize etkisi

Biyokütlenin sahip olduğu;

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



Şekil 2.2 Yağlı tohum bitkilerinden biyoyakıtlara geçiş [5].



Şekil 2.3 Biyokütle piroliz ürünleri [5].

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

Doğada en çok rastlanan ve odunun ana organik bileşiklerinden biri olan selüloz, β-1, 4-D glukopiranoz düz zincirlerini içeren, ortalama molekül ağırlığı 100 000 olan bir polimerdir. Büyük bitki dokularının önemli bölümü selülozdur. Saf selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup, formülde "n" polimerizasyon derecesini belirtmektedir. Selüloz, lineer bir yapıda, anhidrit glukozlardan meydana gelmiş olup, bir anhidrit glukoz 180° dönmüş ve diğer bir anhidrit glukoz ile bağlanarak, selüloz zincirini oluşturmuştur. Zincirlerin hepsinde birincil ve ikincil hidroksil grupları vardır. Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile, diğer selüloz zincirlerine bağlanır ve sıkı bir kristal yapı oluşur. Selüloz daha çok kristal yapıdadır, ayrıca amorf bölgeler de içermektedir. Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için, yapıya su girememektedir. Kristal kısımların uzunluğu 50-60 nm'dir. Su yapıdaki hidroksil gruplarına (odundaki çekme direncini sağlayan

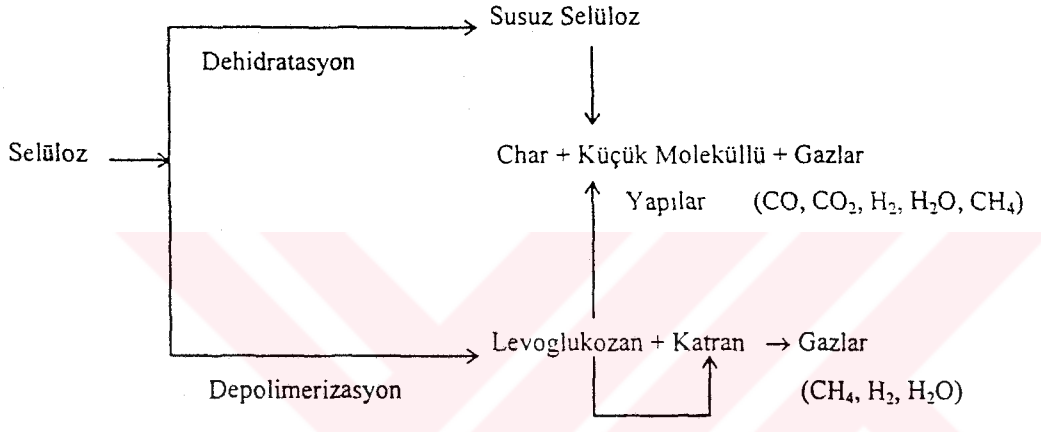
gruplar) hidrojen köprüleri ile bağlanır ve bitişik zincirler arasına girerek onları birbirinden ayırır; böylece hücre çeperinde daralma ve genişlemeler olur. Bu hidroksil grupları, selüloza higroskopik özellikler verir. Selüloz; su, seyreltik asit ve seyreltik alkalide çözünmez, derişik asit ve derişik alkalide çözünür. Selülozun hidroliz ürünü glikozdur. Odun selülozu, hücrelerin büyüklüğü ve şekli dolayısıyla morfolojik bakımdan sürekli olmayıp pamuk selülozundan oldukça farklıdır [6].

Odun hücre çeperindeki polisakkaritlerin %35-50'si hemiselülozdur. Hemiselüloz, ksilanlar ve galaktoglukomannanlardan oluşmuş, iki değişik yapıda olup; galakturonik asit kalıntısı, glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-0-metil glukoronik asitten oluşan polisakkarit karışımıdır. Hemiselüloz, genellikle selülozdan daha az molekül ağırlığına (<30 000) sahip, selülozun aksine amorf yapıda ve seyreltik asit ve alkalide çözünebilen higroskopik bir polisakkarittir. Hidrolizinde odun şekeri denilen ksiloz ve arabinoz ile asetik asit, metanol gibi maddeler elde edilmektedir [6].

Lignin, karmaşık bağlı; amorf, yüksek molekül ağırlıklı bileşik olup, deneysel olarak $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9\text{-}1.7}$ kapalı formülüyle ifade edilir. Lignin sert odunlara nazaran yumuşak odunlarda daha az bulunur ve daha yüksek polimerleşme derecesine sahiptir; molekül ağırlığı 900-10 000 arasında değişen, amorf yapıda, metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içeren, üç boyutlu fenil propan ünitelerinden oluşmuş bir polimerdir. Yapısındaki %6-24 oranında bulunan metoksil ($-OCH_3$) grubu ile karakterize edilir. Odunun su ve alkol-benzen karışımında çözünen maddeleri ekstrakte edildikten sonra derişik asit (%72'lik sülfürik asit ve %45'lik hidroklorik asit çözeltileri) ile tepkimesi sonrasında geride bıraktığı madde lignindir. Lignin en çok birincil çeper ve orta lamelde bulunur ve hücrede selüloz lifleri arasına yerleşmiş durumdadır. Ligninin higroskopikliği selüloz ve hemiselülozdan daha azdır [6].

Biyokütle pirolizinde ilk önce 200-260°C aralığında hemiselüloz, ardından 240-350°C aralığında selüloz ve son olarak 248-500°C aralığında ise lignin bozunur. Selüloz pirolizi Shafizadeh tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Shafizadeh selüloz pirolizini şu şekilde açıklamaktadır: 300°C altında gerçekleşen bozundurmada, selülozun molekül ağırlığı yani polimerizasyon derecesi düşer, serbest radikaller oluşur, su uzaklaşır ve karbonil ve karboksil grupları elde edilir.

Son ürün kristalin selülozik yapıdaki chardır. 300°C üzerinde gerçekleşen ikinci bozunum aşamasında ise char, katran ve gaz ürün oluşur. Katranın temel bileşeni (%38-50) levoglukozandır [7]. Levoglukozan char ve küçük molekülleri elde etmek üzere tekrar polimerize olabilir veya daha küçük moleküllere ve sonunda metan, hidrojen ve su gibi gazlara ulaşmak üzere daha fazla parçalanır. Selüloz pirolizi şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir [8].



Şekil 2.4 Selüloz pirolizi [8].

Hemiselüloz ve ligninin, ısıl bozunum davranımı Soltes ve Elder tarafından açıklanmıştır. Hemiselüloz ısıl bozundurmada, ısıya en duyarlı davranımı gösteren bileşendir. Hemiselüloz 200-260°C aralığında bozunur; birinci aşamada polimerik yapı çözünebilir parçalara ayrışır ve ikinci aşamada bu parçalar monomerleri, monomerler de uçucu ürünleri oluşturur. Selüloz bozunumu ile karşılaştırıldığında, hemiselülozun daha çok gaz ürün, daha az katran ve daha az char verdiği ve ayrıca katranın levoglukozan içermediği görülmektedir. Hemiselüloz katranı ana bileşenleri, asetik asit, formik asit ve az miktarda furfural türevleridir [9].

Lignin, 280-500°C aralığında, yüksek char verimi (%55) ile karmaşık olarak lignin bozunur. Lignin yapısı, linyit yapısına oldukça benzemektedir. Ligninden; metanol, asetik asit, aseton ve sudan oluşmuş pirolignik asit fraksiyonu ile fenol, guaiasol, 2,6-

dimetoksifenol v.b homolog fenolik bileşiklerden oluşmuş katran elde edilmektedir. Gaz ürün, ligninin %10'u kadar elde edilir ve metan, etan ve karbonmonoksit karışımıdır [9]. Lignin, bozunurken; metil, metoksil, hidroksil gibi fonksiyonel grupları ile ana fenil propan arasındaki bağ kopmasıyla uçucu ürünler oluşur. Lignin yapısındaki aromatik grupların çoğu char yapısında kalırken, fonksiyonel gruplar düşük molekül ağırlıklı uçucu ürünleri oluşturur. Bozunum sıcaklığı, oksijenin durumu konusunda önemli rol oynar; böylece düşük sıcaklıklarda metanolce zengin uçucu ürün elde edilirken, 450°C üzerinde ise metanca zengin uçucu ürün ele geçer [10]. T.Milne; hemiselülozun, selülozdan daha düşük katran verimi ile bozunduğunu, lignin ısıl bozunum ürünlerinin, selüloz ve hemiselüloz ürünlerine göre aromatiklerce daha zengin olduğunu, hemiselüloz bozunum ürünlerinden formik ve asetik asitlerin lignin ve selüloz pirolizini etkilediğini belirtmektedir [11].

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

- 160°C civarında, biyokütlenin nemi giderilmiş olur.
- 200-280°C aralığında, hemiselülozun tümü bozunarak uçucu ürün (CO, CO_2 ve yoğunlaşabilir gazlar) veriminde belirgin bir artış gözlenir.
- 280-500°C aralığında, selüloz artan bir hızla 320°C civarında maksimum oranda bozunur; uçucu ürünler oluşur.
- 280-500°C aralığında, ligninin önce sadece fonksiyonel gruplarında bazı değişiklikler gerçekleşir ve 320°C üstündeki sıcaklıklarda bozunum ürünleri oluşur.

Yukarıda belirtilen ilk iki adımda endotermik reaksiyonlar, üçüncü adımda ise, ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşir. Piroliz süreci, ekzotermik faza ulaştığında artık dışarıdan ısıtma yapmak gerekmemektedir. Sıcaklık, 400-450°C aralığına kadar yavaşça yükselir. Daha yüksek bir sıcaklık elde etmek için, sürece dışarıdan fazladan ısı verilmelidir [12].

Biyokütle bileşiminin karbonizasyondaki etkisi, iğne yapraklı ağaçlar ve yapraklı ağaçlar için elde edilen değerlerle Tablo 2.1'de görülmektedir.

Tablo 2.1 İğne yapraklı ve yapraklı ağaçlarda karbonizasyon ürün verimlerinin karşılaştırılması [13].

Ürünler	İğne yapraklı ağaçlar		Yapraklı ağaçlar	
	Çam	Ladin	Huş	Kayın
Odun kömürü	37.8	37.8	31.8	35.0
Odun katranı	11.8	8.1	7.9	8.1
Odun gazı	14.7	14.9	14.0	15.8
Asetik asit	3.5	3.2	7.1	6.0
Metanol	1.0	0.9	1.6	2.1
Su	22.3	25.7	27.8	26.7

2.2.2 Süreç değişkenlerinin pirolize etkisi

Piroliz, bir dizi karmaşık ve aynı anda gerçekleşen pek çok olayı kapsar; süreç değişkenleri ürün verim ve bileşimini etkiler. Pirolizde etkili süreç değişkenleri:

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

Isıtma hızındaki artışla birlikte, uçucu ürün verimi artar. Yüksek sıcaklıklarda katran bozunur ve gaz ürün miktarı artar. Düşük ısıtma hızında, düşük sıcaklıkta ve uzun kalma zamanı koşullarında char verimi maksimum olur.

Düşük basınç, uçucu ürünün reaksiyonda kalma zamanını azaltır. Orta sıcaklıkta, düşük basınçta katran veriminde artış oluşmaktadır. Pratikte; yüksek sıcaklığı, basıncı, reaksiyon koşullarında alıkonma süresini izlemek kolaydır; ancak ısıtma

hızını kontrol etmek oldukça zordur. Isıtma hızı, reaktör tipi ve biyokütle tanecik boyutundan etkilenir. Parçacık boyutunun artışıyla birlikte, biyokütlenin ısıl iletkenliği düşer, parçacık içindeki ısıtma hızı azalır ve üç ana ürün verimi değişir. Belli bir parçacık büyüklüğü için, reaktör tipi ısı taşınım davranımını belirler ve radyasyon, konveksiyon ve kondüksiyon ile iletim reaktör tipine göre değişir. Isıl bozunma süreçlerinin büyük çoğunluğunda kullanılan 200-1000°C aralığında radyasyonla ısı taşınımı, kondüksiyon ve konveksiyonla gerçekleşen ısı taşınımına göre daha az rol oynar. Ayrıca, her reaktör her parçacık boyutunda karbonizasyon yapmayabilir. Örneğin, akışkan yataklı bir reaktör büyük parçacıklar halindeki biyokütleye uygulanamaz. Villermaux, süreç değişkenlerini dikkate alarak, ısıl bozunum süreçleri için uygun reaktör tiplerini ve ana ürün verimlerini aşağıdaki gibi belirtmektedir:

- Düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa kalma zamanında, taşınımlı yataklı reaktör kullanılarak yüksek verimle sıvı ürün elde edilebilir.
- Char, düşük sıcaklık ve ısıtma hızında uzun kalma zamanında istiflemeli fırın, çoklu beslemeli fırın ve döner fırınlarda üretilebilir.
- Yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızında akışkan yatak, sirküle yatak ve siklon reaktörlerde yüksek verimle gaz ürün elde edilebilir [14].

Isıl bozunumda asidik ve bazik katalizörler kullanımı süreci etkiler. Az miktarda asit katalizör kullanımında selülozun levoglukozana dönüştüğü transglikozilasyon tepkimesi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bozunma sıcaklığı düştüğü için, char verimi de artar. Daha fazla asit katalizör kullanımında ise, dehidratasyon tepkimeleri oluşur ve levoglukozenon, 5-hidroksimetil 2-furaldehit, 2-furaldehit, levulinik asit gibi ürünler oluşur. Alkali katalizörler de hidroliz, dealdolizasyon, sakarinik asit oluşumu tepkimeleri ile char miktarını etkiler. İnorganik maddeler katkı maddesi olarak veya doğal kül olarak ısıl bozunumu etkiler; katalizörle birlikte kullanılmaktadırlar. Genel olarak ısıl bozunumda, biyokütlede bulunan inorganik maddeler karbonlaşma tepkimeleri ve dehidratasyonu hızlandırır. Sonuçta aktif karbon miktarının artışı ile daha düşük miktarda katran ele geçmektedir. Ayrıca inorganik tuzların eklenmesi, tuz miktarı ve türüne bağlı olarak Tablo 2.2'de görüldüğü gibi, ısıl bozunum ürün dağılımlarında büyük değişiklikler oluşmaktadır.

Tablo 2.2 Pamuk selülozunun 280°C'de yapılan pirolizinde tuzların ürün dağılımlarına etkisi [5].

Eklenen tuz cinsi	Ürünler, (ağır. %'si)				
	Char	Katran	H_20	CO_2	CO
-	30	46	19	1	1
Na_2CO_3(%0-14)	85	3	8	2	2
NaCl(%8)	51	6	29	7	7

2.3 Piroliz Teknolojisi [5]

Enerji teknolojisi çalışmaları içinde, biyokütlenin önemli yakıt kaynağı, biyokütle pirolizinin de temel bir teknoloji olduğu kabul edilmektedir. Piroliz süreçleri günümüzde çok gelişmiştir. Önceleri geleneksel sabit yataklı ve sıcak gaz geri dönüşümlü süreçler iri biyokütle tanecikleri için, akışkan yatak ve döner fırın gibi sistemler ise, pulvarize tanecikli biyokütleler için kullanılıyordu. Daha sonra, gündeme gelen süreçlerde, kinetik kanunlar önemli rol oynamaya başlamış ve ısı iletimi teknolojileri geliştirerek, piroliz ürünlerinde farklılık oluşturma hedeflenmiştir.

Piroliz teknolojileri iki bölümde incelenebilir.

- Geleneksel piroliz teknolojileri
- İleri piroliz teknolojileri
    - Vakumda piroliz teknolojileri
    - Hidroliz teknolojileri
    - Hızlı ısıtma piroliz teknolojileri
        - Hızlı piroliz teknolojileri
        - Flaş piroliz teknolojileri

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

T.C. YÜKSEK
DOKÜMAN

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

- Kısmi gazlaştırma ile doğrudan ısıtılan kesikli reaktörler
- Yanma gazları ile dolaylı ısıtılan siklonik reaktörler
- İnert gaz veya yanma ürünleri ile doğrudan ısıtılan taşınımlı yataklar ve
- İnert gaz, yanma ürünleri veya kısmi gazlaşma ürünleri ile doğrudan ısıtılan akışkan yatak reaktörler
- Yanma ürünleri ile doğrudan ve dolaylı ısıtılan yatay hareketli yataklı reaktörler
- Yanma ürünleri ile doğrudan ısıtılan çoklu fırınlar
- Yanma ürünleri ile dolaylı ısıtılan döner fırınlar
- Yanma ürünleri ile doğrudan veya dolaylı ısıtılan dikey reaktörler

Tablo 2.3'de, hızlı, flaş ve vakumda piroliz teknolojileri için veri karşılaştırılması görülmektedir.

Lignoselülozik yapılar uygulanan piroliz teknolojileri sonucu elegeçen ürünler (katı, sıvı ve gaz) kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre, doğrudan veya ön işlemlerden geçirilerek değerlendirilir. Lignoselülozik yapıların pirolizi sonucunda ele geçen en önemli ürün katrandır; katran yakıt olarak veya endüstriyel ilkel madde olarak değerlendirilebilir.

Tablo 2.3 Hızlı, flaş, vakumda piroliz teknolojileri için veri karşılaştırılması [15].

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

Katran, çok karmaşık bir yapıya sahiptir; yapıda çok sayıda bileşik az oranlarda bulunmaktadır. Katran bileşiminde; pirolitik lignin (fenolik bileşikler) karboksilli asitler, aldehitler, karbonhidratlar, ketonlar ve alkoller bulunur. Katranın tanımlanmasına ilişkin çalışmalardan çıkan genel sonuç şu şekildedir: katranın yaklaşık %13'ü çözücü ile ekstrakte edilebilir fenolik bileşenlerden (kresol, quaikol, dimetil fenoller, alkali quaikoller ve eugenoller) oluşturmaktadır. Fenolik bileşikler

reçine üretimi için ilkel madde ve benzini oktan sayısını yükseltici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ekstrakte edilemeyen katran fraksiyonu ise, katranın yaklaşık %20'si kadar yüksek molekül ağırlıklı fenoller içermektedir. Katran yüksek oksijen içerikli (ortalama %30) viskoz yapıda ve petrol ürünleri ile kolay karışamayan bir yapıya sahiptir. Ayrıca yapıdaki katran asitleri (formik asit, asetik asit, propiyonik asit, butirik asit ve diğerleri) nedeni ile koroziftir [8-10]. Katran benzin ve motorine alternatif özelliklerde değildir. Ancak dönüşüm süreçleri (kraking, hidrojenasyon vb.) ile benzin ve motorin hidrokarbonları bileşimlerine ulaşılabilmektedir. Dönüşüm ürünleri doğrudan veya benzin ya da motorine katılarak kullanılabilir.

2.4 Biyokütle Pirolizine İlişkin Örnek Çalışmalar

Biyokütle pirolizine ilişkin, pek çok araştırmacı konuya farklı açılardan yaklaşarak çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Yapılan kaynak taraması sonunda çeşitli biyokütle pirolizi çalışmaları derlenmiştir. Bu kaynaklar arasından, bu tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmaya temel alınan çalışmalar seçilerek, sonuçları ana hatlarıyla aşağıda özetlenmiştir.

R. Maggi ve B. Delman çalışmalarında, beş farklı biyokütleden (eucalyptus, robinia, oak, pine bark, acacia) yavaş piroliz (500°C, 15-20 dakika bekleme süresi) ile elde edilen pirolitik sıvılar ile, ENSYN adlı Kanada firması tarafından maple-oak talaşından hızlı piroliz süreci (525°C, 0.35 saniye) ile üretilen pirolitik sıvının ayrıntılı incelemesini gerçekleştirmiştir. Çalışmada pirolitik sıvıların asidik, bazik, polar ve hidrokarbon fraksiyonlarının ayrılarak; yoğunluk, vizkozite, elementel bileşim, kok içeriği, su içeriği, çözünebilirlik, ısıl değer gibi özelliklerinin belirlendiği belirtilmektedir. Fraksiyonların kromotografik incelemeleri (GLC, GC-MS, FTIR) yapılarak, yapıları aydınlatılmıştır. Yavaş pirolizle elde edilen sıvılar, düşük sıcaklıkta uzun bekleme süresi ile üretilmiştir. Bu pirolitik sıvılar dehidrasyon, dekarbohsilasyon ve kondenzasyon ikincil reaksiyonları nedeniyle, daha düşük oksijen içeriğine sahiptirler. Bu ürünler, hızlı süreçlerle elde edilen pirolitik sıvı ürünlerinden daha düşük polarite, daha yüksek aromatiklik ve düşük su içeriğine sahiptir. Bunun nedeni, pirolizde, 110°C'de katranın yoğunlaşması ve suyun çoğunu buhar faza bırakmasıdır. Hızlı piroliz süreci sıvı ürününde, oksijenasyona uğramış

fonksiyonların bulunmaması sonucu oksijen içeriği yüksek olup, su içeriğinin yüksek olması nedeni ile de viskozitesi daha düşüktür. Çalışmada, ayrıca hızlı ve yavaş pirolitik sıvıları arasındaki benzerlik ve farklılıkların başlangıç hammaddesinden daha çok piroliz yöntemine bağlı olduğu belirtilmektedir [16].

A. R. Fraga ve arkadaşları; 300-900°C sıcaklık aralığında, 1-1000 K/s ısıtma hızı, 0-100 s bekleme sürelerinde şeker kamışı küspesi ve gümüş kayını ağacının atmosferik basınçtaki pirolizini incelemişlerdir. 500°C'nin üzerinde, ısıtma hızının 1'den 1 000 K/s'ye çıkarılıp, bekleme süresinin uzun tutulmasıyla katran veriminin ~%10 oranında artarak %54'lere ulaştığı gözlemlenmiştir. Toplam uçucu verimi de aynı oranda artmıştır. Deneylerde uçucuların oluşturulduğu ikincil reaksiyonları minimize etmek üzere tasarlanan elektrikli reaktörde yapılan piroliz sonucu oluşan katran bileşimleri ile sabit yatak reaktöründe yapılan piroliz sonucu elde edilen katran bileşimi karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma ikincil reaksiyonların katran yapısı üzerindeki etkilerini saptamak için yapılmıştır. Katranları karakterize etmek üzere gaz kromotografisi ve kütle spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Şeker pancarı küspesinin piroliz ürünü olan katran verimindeki, ısıtma hızının 1'den 1000 K/s'ye değiştirilmesiyle açığa çıkan %10 oranına benzer bir artış daha düşük olarak gümüş kayın piroliz katranı için de gerçekleşmiştir. Furan türevleri açısından şeker pancarı küspesi katranının bileşimi diğerinden farklılık göstermektedir. Küspe katranının temel bileşeni olan vinil fenol gümüş kayın katranında gözükmemektedir. Yaklaşık 500°C'nın üzerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak ve artan ısıtma hızı ile katranlar düşük ortalama molekül ağırlığı göstermektedir [17].

K. Raveendran'ın çalışma grubu odun ve Hindistan'ın Bombay bölgesinden alınan 12 farklı biyokütlenin (küspe, kabuk, saman v.b) sabit yatak reaktöründe pirolizini inceleyerek, ilkel madde mineral madde içeriğinin pirolizdeki etkisini araştırmışlardır. Deneylerde; biyokütle, demineralize biyokütle ve sentetik biyokütlelerin (biyokütle bileşenlerinden çeşitli bileşimlerde hazırlanmıştır) 773 K'de pirolizi (sürükleyici gaz: azot) yapılmış ve ilkel madde mineral madde içeriğinin piroliz ürün dağılımı ve özelliklerinde önemli rol oynadığı saptanmıştır. Demineralize biyokütle pirolizinde; bozunma başlangıç sıcaklığı, uçucu ürün verimi ve piroliz hızının arttığı gözlenmiştir [18].

K. Raveendran bir başka çalışmasında, biyokütle ve biyokütle piroliz ürünleri ısıl değerlerinin ilkel madde bileşimine bağlı olarak hesaplanabileceğini bir korelasyon ile ortaya koymuştur. Çalışmada ayrıca, biyokütle kül içeriğinin pirolizdeki etkisi de ortaya konmaktadır [19].

T. L. Lowary ve G. N. Richard, Amerika Birleşik Devletleri Montona Universitesi "Lubrecht Deneysel Çalışma Ormanı'nda" yetiştirilen çam ağacının (pondepose pine, 49 yaşında yaşlı ağaç) iç ve dış kabuklarının pirolizini incelemişlerdir [20]. Kabuklar 1 mm'den daha küçük tane boyutu olacak şekilde öğütülmüş ve çalışmada doğrudan ve kimyasal ön işlem görerek (kuvvetli asit ile yıkama, orta derişimdeki asit ile yıkama, EDTA ile yıkama ve su ile yıkama) vakumda piroliz (azot atmosferinde, 1.5 mmHg basıncında, 350°C'de) yapılmıştır. Çalışmada, ayrıntılı olarak kromotografik analizlerle belirtilen sıvı ürün bileşimleri verilerek, gördükleri kimyasal ön işlemlere göre karşılaştırılmaları yapılmaktadır. Amerika Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nda (NREL) yapılan bir çalışmada Herbaceous bitkisinin depolamadaki ve pirolizdeki davranışı incelenmiştir [21]. Açıkta 6-9 ay bekletilen bitkinin karbohidrat içeriğinin taze biyokütleye göre ağırlıkça %30 oranında azaldığı saptanmıştır. Bu kütle kaybının yapıdaki şekerden ve ekstraktiflerden olduğu, sebebi ise mikrobial yapıların, polisakkaritleri bozundurması olarak belirtilmiştir. Bu saptama, çok hızlı bir analiz tekniği uygulanabilen, MBMS (Molecular Beam Mass Spectrometer) cihazında yapılmıştır. Bu analiz ayrıca, piroliz uçucu ürünlerinin tanımlanmasında da kullanılmıştır. Piroliz, 600°C'de 15 ml/dakika helyum akış debili bir ortamda 90 saniye sürede hızlı piroliz şeklinde uygulanmıştır. Kullanılan MBMS cihazıyla iyi bir sonuç alınmış ve Klason yöntemiyle protein yapıdan ayrılamayan lignin, MBMS yöntemiyle ayrılabilmiştir.

P. Horne ve P. T. Williams, odun artıkları karışımının 400, 450, 500, 550°C'lerde akışkan yataklı bir reaktördeki pirolizini incelemişlerdir. Katı, sıvı ve gaz ürünlerin elementel bileşimleri ve ısıl değerleri belirlenmiş, sıvı ürün polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) içerikleri saptanmıştır. Piroliz reaktörü 7.5 cm çapında, 50 cm yüksekliğinde, paslanmaz çelikten yapılmış akışkan yatak ünitesidir. Akışkanlaştırma gazı azottur. Biyokütle, yatağa vidalı bir besleyici ile beslenmiştir ve akışkan yatağın en üstünde azot akımı 0.216-0.228 kg/saat şeklindedir. 500-550°C'deki pirolizle elde edilen sıvı ürün; homojen ve düşük viskoziteye sahiptir. Kimyasal fraksinasyon sonucu pirolitik sıvıların, çoğunlukla oksijenlenmiş bileşenlerden ve düşük

miktarlarda hidrokarbonlardan oluştuğu görülmüştür. Pirolitik sıvı kimyasal fraksinasyonu ile oluşan etil asetatın analizi sonucu, ürünün önemli miktarlarda oksijenlenmiş aromatikleri ve temel olarak fenol ve türevlerini içerdiği görülmüştür. Fenol ve fenolün alkillenmiş türevlerinin derişimleri 500 ve 550°C'lerde en fazla olmaktadır. Pirolitik sıvılarda düşük derişimde PAH saptanmıştır [22].

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

Y. K. Srivastava ve R. K. Jalan, lignoselülozik ilkel maddelerin izotermal ve izotermal olmayan ortamlarda pirolizleri sonucu ortaya çıkacak piroliz ürün derişim profillerini teorik olarak modelize etmeye çalışmışlardır [23]. A. R. Fraga, A. F. Gaines ve R. Kandiyoti şeker kamışı küspesi ve kayın ağacı hızlı pirolizini, farklı ısıtma hızlarında, 300-900°C arasında incelemişlerdir [24]. Piroliz katranı tanımlaması gaz-sıvı kromatografisi: kütle spektroskopisi yöntemi ile yapılmıştır. 500°C üstünde, süre ve ısıtma hızı arttırıldığında, katran veriminin arttığı belirtilmektedir. İngiltere'de yapılan bir diğer çalışmada ise, R. S. Beşler, P. Horne ve P. Williams grubu, 1-5 mm boyutlarındaki pirinç kabuklarını ve çam ağacı odunu pirolizini sabit yatakta ve akışkan yatakta ZSM-5 katalizörlü ve katalizörsüz şekilde, farklı piroliz sıcaklıklarında incelemişlerdir. Piroliz sıvı ürünlerinin birbirleriyle ve motorin, benzin ve gazyağı ile elementel analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Pirolitik sıvıların ısıl değerleri de saptanmıştır. Çalışma sonunda, biyokütle sıvı hidrokarbon yakıt üretimi için önemli bir potansiyel olarak vurgulanmaktadır [25]. Bu çalışmada olduğu gibi, Türk bilimadamlarının yabancı bilimadamları ile yaptıkları önemli piroliz ortak araştırmaları bulunmaktadır. Z. Öztürk ve J. F. Merklin'in çalışmasında,

mikrokristalin selülozun, yüksek ve alçak basınçta, 700-2300°C aralığındaki sıcaklıklarda, 0.3-3.0 milisaniye alıkonma süresinde ultra hızlı (şok) pirolizi gerçekleştirilmiştir.Özellikle ele geçen toplam gaz ürün miktarının sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir [26]. Strathclyde Üniversitesi, Anadolu Üniversitesi ve İstanbul Teknik Üniversitesi bilimadamlarının bir çalışmasında ise, Euphorbia Rigida'nın sabit yatakta hidropirolizi incelenmiştir [27]. Bitkinin içerdiği terpenoidler ve sakkaritler piroliz öncesi n-hekzan ve metanol ile ekstraksiyon ile uzaklaştırılmıştır. Piroliz 400-600°C arasında; 50, 100 ve 150 bar hidrojen basıncında ve 5°C/s ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada katı, sıvı ve gaz ürün miktarları belirlenmiş, ürünlerin tanımlanması yapılmış, yüksek sıcaklık ve yüksek hidrojen basıncının pirolitik sıvı oksijen içeriğinde azalmaya, aromatiklerin miktarında ise, artmaya neden olduğu saptanmıştır.

A. E. Pütün, Ö. M. Koçkar, S. Yorgun, H. F. Gerçel ve E. Pütün'ün Strathclyde Üniversitesi bilimadamları ile yaptıkları bir diğer çalışmada, ayçiçeği pres küspesi piroliz ve hidropiroliz ürünü verimlerine; parçacık boyutu, sürükleyici gaz hızı ve hidrojen basıncının etkisini araştırmak üzere çeşitli ısıtma hızı ve hidrojen basınçları ile piroliz uygulanmıştır. Heinze retortunda yapılan piroliz deneyleri 7°C/dakika ve 40°C/dakika ısıtma hızlarında ve 300, 400, 450, 500, 700, 900°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, piroliz veriminin parçacık boyutu ve sürükleyici gaz hızının etkisinden büyük ölçüde bağımsız olduğu bulunmuştur. Hidrojen kullanımının (>50 bar) katran verimini arttırdığı saptanmıştır [28]. Ayçiçek pres küspesi ile yapılan bir diğer çalışmada ise, kütle taşınımı ve hidrojen basıncının sabit yataktaki pirolize etkisi incelenmiştir [29].

Türkiye'de, Euphorbia türleri çalışmaları, Anadolu Üniversitesi'nde E. Pütün ve İstanbul Teknik Üniversitesi'nde E. Ekinci önderliğinde gerçekleştirilmiştir. E. Rigida ve E. Macroclada bitki türlerine iki dönüşüm yöntemi uygulanmıştır [30]. İlk yöntem, bitki örneklerinin çeşitli çözücülerle ekstrakte edildiği çözücü ekstraksiyonu yöntemi olup, elde edilen sıvı yakıtın özellikleri de incelenmiştir. Uygulanan ikinci yöntemde ise, Heinze retortunda 4°C/dakika ısıtma hızı ile 520°C'ye çıkılarak piroliz yapıldığı ve sıvı ürünün tanımlandığı belirtilmektedir. Grubun yaptığı diğer bir çalışmada ise, E. Rigida pirolizinin 7°C/dakika ısıtma hızında, 425, 475, 520, 900°C son sıcaklıklara çıkılarak, aynı retortta 30 dakika piroliz yapılarak geniş olarak

incelendiği, katran ve fraksiyonları da tanımlanarak, 140-240°C ve 240-320°C kaynama aralığına sahip fraksiyon özellikleri motorin ve gaz yağı özellikleri ile karşılaştırılarak, alternatif yakıtlar ortaya konulmuştur. Çalışmada 425°C'de en iyi sıvı ürün verimi (%19.5) elde edildiği ve pirolitik sıvı için $CH_{1.63}N_{0.082}O_{0.45}$ yapısının saptandığı belirtilmektedir [31]. E. Rigida ile yapılan başka bir çalışmada ise, piroliz ve hidropiroliz yapılmıştır. Hidrojen atmosferinde 150 bar basınç ve 550°C'de verim ve ürün bileşimi, statik pirolize göre artmış ve %41 verim belirlenmiştir. Ayrıca karbon dönüşümünün de, statik pirolize göre %25 arttığı belirtilen bulgular arasındadır [32].

Ayçiçek pres küspesi pirolizi, S.Tülbentçi danışmanlığında S.Yorgun tarafından yürütülen doktora tezinde ayrıntılı olarak incelenmiştir [33]. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, statik piroliz ortamında, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve tanecik boyutu değişimlerinin piroliz verimine etkisi incelenmiştir. Deneylerin ikinci aşamasında ise, azot sürükleyici gaz ortamında, tanecik boyutu ve azot akım hızının piroliz verimine etkisi incelenmiştir. En uygun statik piroliz koşuluna, 0.850 mm tanecik boyutu altındaki küspe ile, 7°C/dakika düşük ısıtma hızında, 450°C sıcaklıkta ulaşıldığı belirtilmektedir. Sürükleyici gaz akımı kullanımının, özellikle 100 cm^3/dakika akım hızında pirolitik sıvı ürün oluşumunda belirgin artışa neden olduğu ve bunun yanında 0.425-1.800 mm tanecik boyut aralığının, 7°C/dakika ısıtma hızı ve 450°C piroliz sıcaklığının uygun koşullar olduğu saptanmıştır.

O. Ç. Onay ve çalışma arkadaşları fındık kabuğu pirolizi ile sentetik sıvı yakıt üretimini araştırmışlardır [34]. Statik ve sürükleyici gaz ortamında; piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akım hızının, piroliz dönüşüm verimine, katı, sıvı ve gaz ürün verimi ile oluşan su verimine etkisi ve sıvı ürünün bileşimi incelenmiştir. Deneylerde ortalama 1.4 mm parçacık boyutundaki örnek ile, 7°C/dakika ısıtma hızıyla, 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarında piroliz yapılmıştır. Daha sonra, piroliz sıcaklığı 500°C, ısıtma hızı 7°C/dakika ve 40°C/dakika seçilerek dört farklı parçacık boyutu için piroliz gerçekleştirilmiştir. Son olarak ısıtma hızı 7°C/dakika, piroliz sıcaklığı 500°C ve parçacık boyutu $0.85<Dp<1.8$ mm alınarak, dört farklı azot akış hızlarında piroliz gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünün elementel analizleri yapılmış ve ısıl değerleri hesaplanmıştır. Düşük ısıtma hızında, en yüksek sıvı verimi

500°C'de gerçekleşmiştir. Yüksek piroliz sıcaklığında oluşan yüksek dönüşüm ile gaz ürün verimi artmış ve en yüksek sıvı verimine 500°C'de ulaşılmıştır. Dört farklı parçacık boyutuyla yapılan deneyler sonucunda en yüksek sıvı verimine 500°C piroliz sıcaklığı, 7°C/dakika ısıtma hızında ve 0.85<Dp<1.8 mm parçacık boyutundaki örnekte ulaşılmıştır. Sürükleyici gazın 100 cm^3/dakika akım hızında, fındık kabuklarının pirolizinde sıvı ürün miktarı artışına neden olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında 0.85<Dp<1.8 mm parçacık boyutu aralığının, 7°C/dakika ısıtma hızı ve 500°C piroliz sıcaklığının uygun piroliz koşulları olduğu saptanmıştır.

A. E. Pütün ve grubu ise çiğit küspesi pirolizini incelemiştir. Çalışma sonunda, çiğit küspesi ile elde edilen sonuçların, grupta daha önce piroliz ile değerlendirilen biyokütle kaynakları (ayçiçek küspesi ve Euphorbia çeşitleri) sonuçları ile uyum gösterdiği ve sıvı ürünün petrol ürünlerine alternatif yakıt olarak kullanılabileceği belirtilmektedir [35].

E. Tetik, kolza sap samanına 10°C/dakika ve 30°C/dakika ısıtma hızlarında, 350°C, 450°C, 550°C ve 650°C son deney sıcaklıklarında, statik ortamda piroliz uygulamıştır. Bekleme süresi 30 dakikadır. Çalışmada, elde edilen katranın ayrıntılı tanımlaması yapılmış ve katran biyoyakıt adayı olarak sunulmuştur. Katranın su, kül ve kükürt içeriği, yoğunluğu, ısıl değeri saptanmış, elementel analizi ve FTIR spektroskopik analizi gerçekleştirilmiştir. Katı ürünün uçucu madde, kül, sabit karbon, kükürt içerikleri ve ısıl değeri saptanarak elementel analizi yapılmıştır. Katran; çok az miktarda kül, kükürt ve azot içeren karbonca zengin, önemli oranda da oksijen içeren bir hidrokarbon karışımıdır. Isıl değeri 27.15 MJ/kg ve ampirik formülü $CH_{1.39}O_{0.46}N_{0.02}$ şeklinde hesaplanmıştır [36]. Kolza sap-samanı pirolizi 5°C/dakika ısıtma hızında, değişen piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 600, 700, 800 ve 900°C) A. Sever tarafından da incelenmiştir. Bu çalışmada sadece piroliz katı ürünü (char) için tanımlama yapılmış, sıvı ürün özellikleri incelenmemiştir [6].

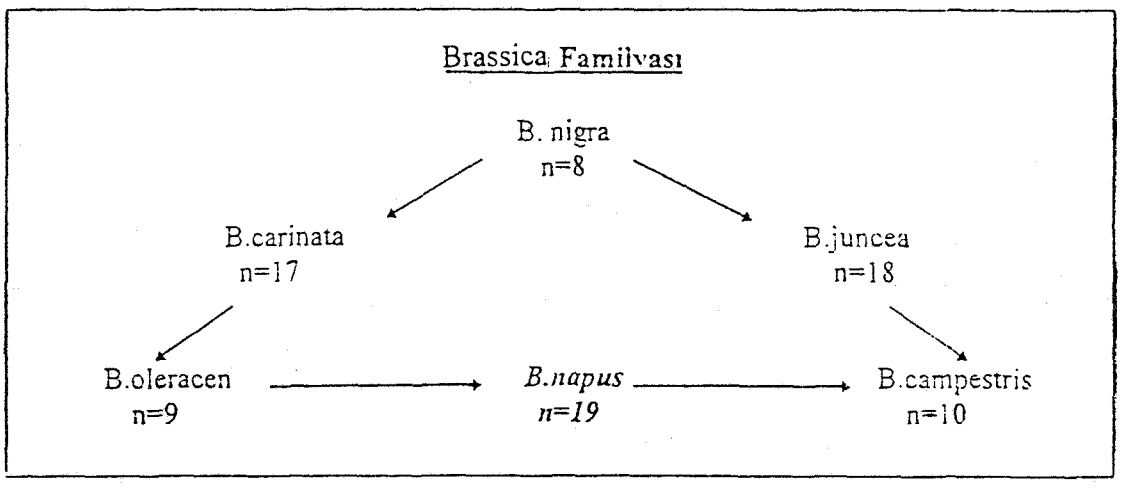
D. Angın ve arkadaşları, kolza tohumunun sabit yataklı, Heinze retordunda pirolizini statik ortamda ve sürükleyici gaz ortamında incelemiştir. Statik ortamdaki deneylerde; 0.425 mm parçacık boyutundaki tohumların 7°C/dakika ve 40°C/dakika ısıtma hızlarında, 450, 500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında bozunumu incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün (katran) verimi 7°C/dakika ısıtma hızında 500°C'de yürütülen pirolizde elde edilmiştir. Sıvı ürünün ısıl değeri belirlenmiş IR

ve kolon kromatografisi ile incelemesi yapılmıştır. Katranın yaklaşık %8-14'ü asfaltenlar, %31-40'ı parafinler, %36-41'i aromatik hidrokarbonlar, %20-29'si ise polar bileşiklerden oluşmaktadır [37].

Kolza tohumunun sürükleyici gaz (azot) ortamında yürütülen piroliz deneylerinde, değişen azot gazı akış hızlarında (50, 100, 150, 200, 250, 300 cm^3/dakika) 7°C/dakika ısıtma hızında 500°C'de piroliz yapılmış ve statik ortam pirolizine göre daha yüksek sıvı ürün verimlerine ulaşılmıştır [38].

2.5 Kolza Bitkisi

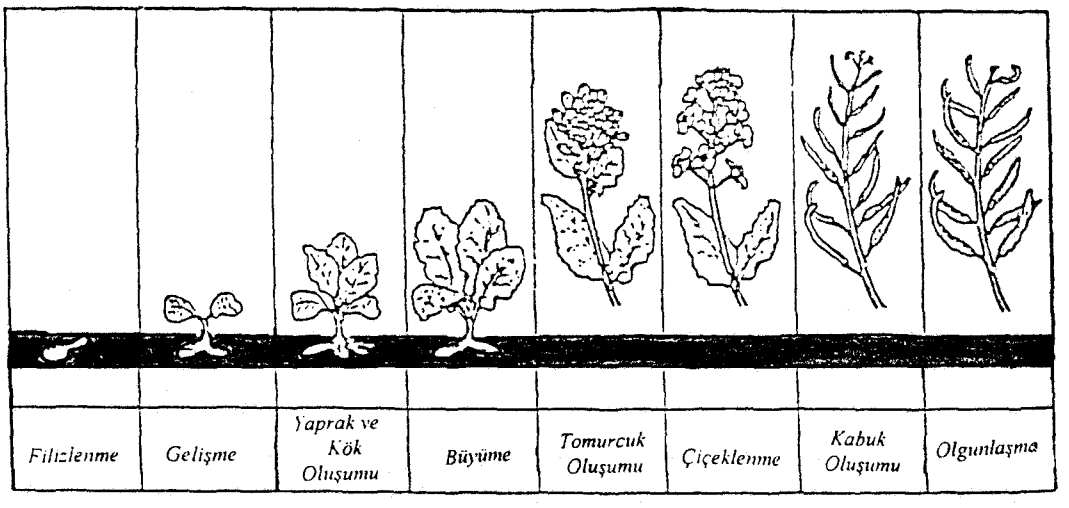
Kolza bitkisi, çiçekli bitkiler (Phane rogamae) sınıflamasında, çift çeneklilere (Dicotyldonae) dahil hardal, turp, su teresi gibi türleri de içeren Cruciferae (Brassicae) familyasından Brassica napus L. adlı bir ferttir. Brassica napus L.'nin çok çeşitli varyete ve formları vardır. Bu varyete ve formlar birbirlerinden kromozom sayılarının (n) farklı olması ile ayrılmaktadırlar. Şekil 2.5'de Brassica türleri arasındaki ilişkiler görülmektedir. Yapılan araştırmalarda, B.napus'un B. campetris ve B. oleracea türlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Sitotaksonomik analizlerde B. juncea ve B. carinata'nın amphidiploid türler olduğu saptanmıştır. Yetiştirilen birçok Brassica türünde geniş bir genetik çeşitlilik gözlenmektedir. B. oleracea Avrupa, Akdeniz ve Atlantik kıyılarında y etişirken, B. campestris Asya'da yetişmekte ve heriki varyetinin alt türleri meyve olarak farklı şekillerde kullanılmaktadır. Anadolu ve Orta Avrupa'da, yaygın olarak bulunan varyeteler



Şekil 2.5 Brassica familyası türleri arasındaki ilişkiler (n:kromozom sayısı) [39].

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Brassica napus L. var. oleifare D.C. (winter rape) ve Brassica napus L. var. annua D.C. (summer rape) şeklindedir. Sözü edilen fertler dış görünüş olarak birbirine çok benzemekte, ancak botanik özellikleri ile birbirlerinden ayırdedilebilmektedirler [60]. Kolza bitkisi gelişim evreleri Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6 Kolza bitkisi gelişim evreleri [39].

Kolza tropikal ve ılıman iklime sahip bölgelerde yetişmektedir. En iyi uyum sağladıkları bölgeler gelişim evrelerinde soğuk nemli iklimler, toplanacakları zaman ise, kuru iklime sahip yerlerdir. Bitki geniş bir pH aralığına sahip topraklarda yetişebilmektedir. Brassica türlerinin boyları 0.45-1.75 m arasında değişmektedir. Brassica napus L. bitkisi çiçekleri genel olarak sarı veya beyaz renkli, az oranda sert tüylüdür. Bitki ender olarak ise, çıplak yani çiçeksizdir. Kolza bitkisi yağlı tohuma sahiptir. Bitki için, Türkçe'de Slav dilinden gelen "rapitsa", Fransızca'dan gelen "kolza" ve İngilizce'den gelen "kanola" adlandırmaları kullanılmaktadır. Kolza tohumları, küremsi yapıda, siyah-kızıla çalan kahverengidir. Tohum çapları 1.5-2.0 m ağırlıkları 2.5-6.5 g arasındadır. Tohum kabuk kısmı tabakalı bir yapıya sahiptir ve tohum ağırlığının %12-16'sını oluşturmaktadır. Tohum %15-18 oranında ise protein içermektedir. Yağ ve protein dışında kalan kısım, ham lif olarak adlandırılmaktadır ve kuru tohumun %31-34'lük bir kısmını oluşturmaktadır. Ham lifin büyük bölümü kalın hücre duvarlarında yer almaktadır. Lifin temel yapıtaşı, %35'ini oluşturan lignindir. Koyu renkli tohum kabuğunun çevrelediği çekirdek kısmı, açık sarı renklidir. Bu kısım, birbiri üzerinde bulunan iki tabaka ve bunların altında yer alan bitkinin tomurcuk ve köklerini oluşturan bir iç tabakadan oluşmaktadır. Dıştaki tabakalar yağ damlacıkları ile dolu daha büyük yapılı hücrelerdir. Bu nedenle, tohumun yağ içeriğinin %50'den fazlası çekirdekte bulunmaktadır. Kolza yağı

tohumları %33-44 oranında yağ içermektedir. Kolza yağı yumuşatıcı ve müshil etkilere sahip, sarı renkli bir yağdır. Kolza küspesi ise, hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Kolza yağının önceleri yüksek erusik asit içeriği (%45-50) nedeniyle beslenme alanında kullanımı bir çok ülkede yasaklanmıştır. Kolza tohumunda, Cruciferae familyasının diğer üyelerinde de olan tiyoglukozitler bulunmaktadır. Tiyoglukozitler, bu familya üyelerinde bulunan mirosinaz adlı enzimle aktif duruma geçerek insan ve hayvan sağlığına zararlı maddeleri oluşturmaktadır. Yapılan ıslah çalışmaları sonucunda, kolza bitkisinin genetik yapısı değiştirilerek, erusik asit içermeyen türler ile hem erusik hem de tiyoglukozit içermeyen türler geliştirilmiştir [39].

Islah türleri, O-cinsi (erusik asit içeriği az olan kolza tohumu) ve OO-cinsi (erusik asit ve tiyoglukozit içeriği az olan kolza tohumu) kolza şeklinde adlandırılmaktadır. Bu türlerde, erusik asit içeriği %2'den az, tiyoglukozit içeriği ise, 1 g yağı giderilmiş küspe başına 30 μmol'den azdır. Kolzanın büyük çaplı ekiminin yapıldığı ülkelerin başında gelen, tohum ıslah çalışmalarında da önder ülkeler arasında yeralan Kanada'da, kolza tohumunun yağı %5 veya daha az erusik asit ile küspesi 3 μg veya daha az tiyoglukozit içeren varyeteleri ekilmektedir. Bu düşük erusik asitli yağ Kuzey Amerika'da, yemeklik yağ olarak büyük miktarda tüketilmektedir [39, 40]. Kanola yağı Ekim 1998'den beri, PAKSOY A.Ş. marka yemeklik yağı olarak ülkemizde de pazarlanmaktadır.

Kolza yağı yemeklik yağ olarak iki önemli avantajlı özelliğe sahiptir:

- Diğer yemeklik yağlarla karşılaştırıldığında; en az doymuş yağ içeriğine (%6) sahiptir. Bu oran, aspir yağı için %6, ayçiçek yağı için %11, mısırözü yağı için %13, zeytinyağı için %14, soya yağı için %15 ve tropikal yağlar için %50 mertebesindedir. Kolza yağının bu özelliğiyle ele alınmasıyla tıbbi açıdan kalp krizlerinin önlenmesinde önemli bir rolü olduğu görülmektedir.

- Kolza yağının tek çift bağlı doymamış yağ içeriği (oleik asit) %58-62 arasında değişmektedir. Sadece zeytinyağı daha yüksek bir yüzdeye (~%77) sahiptir. Beslenme üzerine yapılan bazı çalışmalarda, tek çift bağlı doymamış yağ asitleri içeren yağların kandaki yüksek yoğunluklu lipoproteinlere (YYL) zarar vermeden düşük yoğunluktaki lipoproteinlerin (DYL) oranını düşürdüğü

belirlenmiştir. Bitkisel yağ tüketimi ile kanser oluşumu arasındaki ilişkiyi inceleyen bazı araştırmalarda da çoklu doymamış bağlara sahip yağ asitlerinden oluşan yağların, doymuş yağlara oranla göğüs kanseri riskini arttırdığı belirlenmiştir. Ancak hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda kanola yağı gibi ω-3 tipi yağ asitleri (C 18:3, C 20:5, C 22:6) içeren yağların antitümör etkilerine sahip oldukları belirlenmiştir. Kolza yağı, düşük doymuş yağ ve yüksek tek çift bağlı doymamış yağ asidi içeriği nedeniyle, pekçok beslenme uzmanı tarafından "En Sağlıklı Yağ" olarak tanımlanmaktadır.

Kolza yağının önemli bir kısmı margarin endüstrisinde kullanılmaktadır. Yağ yemeklik yağ olarak kullanım yanında; mayonez, balık konservesi üretimi gibi alanlarda da değerlendirilmektedir [39].

Kolza bitkisi, Türkiye'ye II. Dünya Savaşı sırasında Bulgaristan ve Romanya'dan gelen göçmenlerle gelmiştir. 1980 yılı öncesinde, başta Trakya bölgesinde olmak üzere birçok yöremizde kolza yetiştirilmekteydi. Elde edilen yağ ise, sanayide kullanılmaktaydı. Ancak, ekimi yapılan çeşidin yağındaki erüsik asit ve küspesindeki glukosinalat oranının yüksek olmasına rağmen, yağının ve küspesinin ayçiçek yağı ve küspesine karıştırılması ile sağlık tehlikesi oluşumu sonucu, 1980 yılında Sağlık Bakanlığı kolza üretimini yasaklamıştır. O tarihlerde, Ankara ve Ege Üniversitesi, Ünilever firması ile bazı ıslah çeşitlerinin Trakya ve Anadolu'da yetişmesi konusunda çalışmalar yaparak, kışlık bir çeşit olan Quinta ekimini önermiş ve 1980 yılında 400 ton tohumluk ithal edilerek ekim yapılmıştır. Ancak çiftçinin elindeki kolza ile Quinta'nın karışması sonucu, düzgün ürün elde edilememiş ve yağın gıda amaçlı kullanımı yasaklanmıştır. Kolza yağının gıda sektöründe kullanımına 15 Nisan 1987 tarihinde resmen izin verilmiştir [41].

Türkiye hızla artan ham yağ açığı olan bir ülkedir; açığın kapatılması için önemli seçeneklerden biri de yüksek yağ içerikli kolza ekimi olarak görülmektedir. Çünkü, kolza diğer kışlık bitkilerden erken hasada geldiği için, çiftçinin işgücü dağılımını düzenler ve geniş adaptasyon yeteneğine sahiptir. Ülkemizin birçok bölgesinin kolza tarımına elverişli olduğu ve yüksek seviyede verimler alınabildiği değişik araştırma enstitüleri ve üniversitelerin çalışmaları ile saptanmıştır. Cargill firması 1995 yılından beri kolza çalışmalarını hızla sürdürmekte ve üreticilere tohumluk pazarlamaktadır [41].

Tablo 2.4'te Türkiye ve dünyada kolza üretim değerleri önemli yağlı tohum değerleri ile birlikte verilmektedir. Görüldüğü gibi kolza ekiminin arttırılması yararlı olacaktır. Kolza tohumundan elde edilecek yağ ve küspe miktarları ile işletme maliyeti verileri, ayçiçek ve soya tohumları verileriyle karşılaştırılmalı olarak Tablo 2.5'te görülmektedir. Bu verileri incelediğimizde; kolza yağı üretiminin mevcut tesisler için ek bir maliyet getirmeyeceği görülmektedir.

Tablo 2.4 Kolza ve önemli bazı yağlı tohumlar için Türkiye ve dünya üretim değerleri [41, 42].

Yağlı tohumlar	Türkiye üretimi (ton)		Dünya üretimi (bin ton)	
	1995	1996	1995	1996
Kolza	9	2	34 685	30 636
Ayçiçek	800 000	550 000	26 186	24 786
Soya	75 000	19 000	125 930	130 433
Çiğit	1 200 000	1 150 000	57 244	35 624

Tablo 2.5 Kolza, ayçiçek ve soya tohumlarından elde edilecek yağ ve küspe miktarları ile tohum işletme maliyetleri karşılaştırılması [41].

Tohumlar	Yağ (kg/100 kg tohum)	Küspe (kg/100 kg tohum)	İşletme maliyeti ($/100 kg tohum)
Kolza	2.20-3.10	40	56
Ayçiçek	2.65-3.10	42	40
Soya	1.77-2.20	18	78

Kolza aynı zamanda önemli bir enerji bitkisi olarak da değerlendirilebilir. Tablo 2.6'da kolza bitkisi ve ürünlerinin enerji verileri görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi tüm bitkiden sonra, saman önemli bir enerji içeriğine sahiptir. Kolza yağı biyomotorin üretiminde Avrupa'da kullanılmaktadır.

Tablo 2.6 Kolza bitkisi enerji verileri [39].

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

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmada kolza küspesinin pirolizinin ve piroliz sıvı ürününün incelenmesi amaçlanmış ve çalışma üç bölümde gerçekleştirilmiştir.

- Kolza soğukta pres küspesinin karakterizasyonu,
- Kolza soğukta pres küspesinin pirolizi ve
- Kolza soğukta pres küspesi pirolizi ürünü katranın tanımlanması

3.1 Kolza Soğukta Pres Küspesinin Karakterizasyonu

3.1.1 Yöntemler ve hesaplamalar

Bölüm 3.1'deki deneyler E.Çulcuoğlu ile birlikte yürütülmüştür [43]. Deneysel çalışmada; Çorlu-Tekirdağ yöresinde ekimi yapılmış, OO-cinsi kolza tohumu (Brassica napus L. Oleifare, winter rape) kullanılmıştır. Tablo 3.1'de kolza tohumunun bazı özellikleri verilmiştir. Deneylerde kullanılacak kolza küspesi, ince öğütülmüş tohumlardan "soğukta pres" yöntemiyle elde edilmiştir. Tohum öğütme işlemi, Braun marka öğütücüde yapılmıştır. Presleme işlemi ise, laboratuar tipi Carver Hidrolik Presi'nde (Fred S. Carver Inc. Wabash, IN) oda sıcaklığında $6.9.10^{-5}$ Nm^{-2} basınç altında gerçekleştirilmiştir. Kolza soğukta pres küspesi deneyler süresince cam kavanozda saklanmıştır.

Tablo 3.1 Kolza tohumunun bazı özellikleri.

Özellikler	Kolza tohumu
Renk	Siyah
Şekil	Küresel
Tohumun ortalama çapı, m	$2.2.10^{-3}$
100 adet tohumun ağırlığı, kg	$3.82.10^{-4}$
Nem içeriği, ağır. %'si	6.61
Yağ içeriği, kuru temel, ağır. %'si	41.08

Kolza soğukta pres küspesini karakterize etmek amacıyla, aşağıdaki test yöntemleri ve hesaplamalar kullanılmıştır:

- Döküm Yoğunluğu: 20°C'de küspenin, 10 cm^3 hacmindeki boşluğu bütünüyle doldurduğu ağırlıktan hesaplanmıştır.

- Elek Analizi: Küspenin elek analizi gerçekleştirilmiş ve kümülatif ve diferansiyel elek analizi sonuçları hesaplanmıştır [44].

- Yağ İçeriği: Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile belirlenmiştir [45].

- Kısa Analiz: Nem içeriği (ASTM D 3173), uçucu madde içeriği (ASTM D 3175) ve kül içeriği (ASTM D 3174) yöntemlerine göre belirlenerek, sabit karbon içeriği hesaplanmıştır.

- Elementel Analiz: CARLO ERBA 1106 cihazı ile TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuarı'nda ASTM D 5373 yöntemi ile saptanarak, bileşim ASTM D 3176'ya göre belirlenmiştir.

- Kükürt Analizi: LECO SC 32 cihazı ile TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuarı'nda ASTM D 4239 yöntemi ile yapılmıştır.

- Amprik Formül, H/C ve O/C Mol Oranı: Elementel bileşime göre hesaplanmıştır.

- Çift Bağ ve Halka Sayısı Toplamı: Hidrojen eksikliği bağıntısına göre elementel bileşim değerlerinden hesaplanmıştır [46].

- Isıl Değer: Kalorimetre bombası ile ASTM D 3286 yöntemine göre bulunmuştur.

- FTIR Analizi: Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopik analizi MATTSON 1 000 series model cihazda yapılmıştır. FTIR çalışma koşulları:

  Rezolasyon : Normal
  Okuma Sayısı : 16 şeklindedir.

- Termogravimetrik Analiz: Kullanılan termogravimetrik analiz (TGA) cihazı SHIMADZU firmasının TG-41 modelidir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısıl çift Pt-Rh alaşımından ibarettir. Numune kabının yapıldığı malzeme alüminadır;

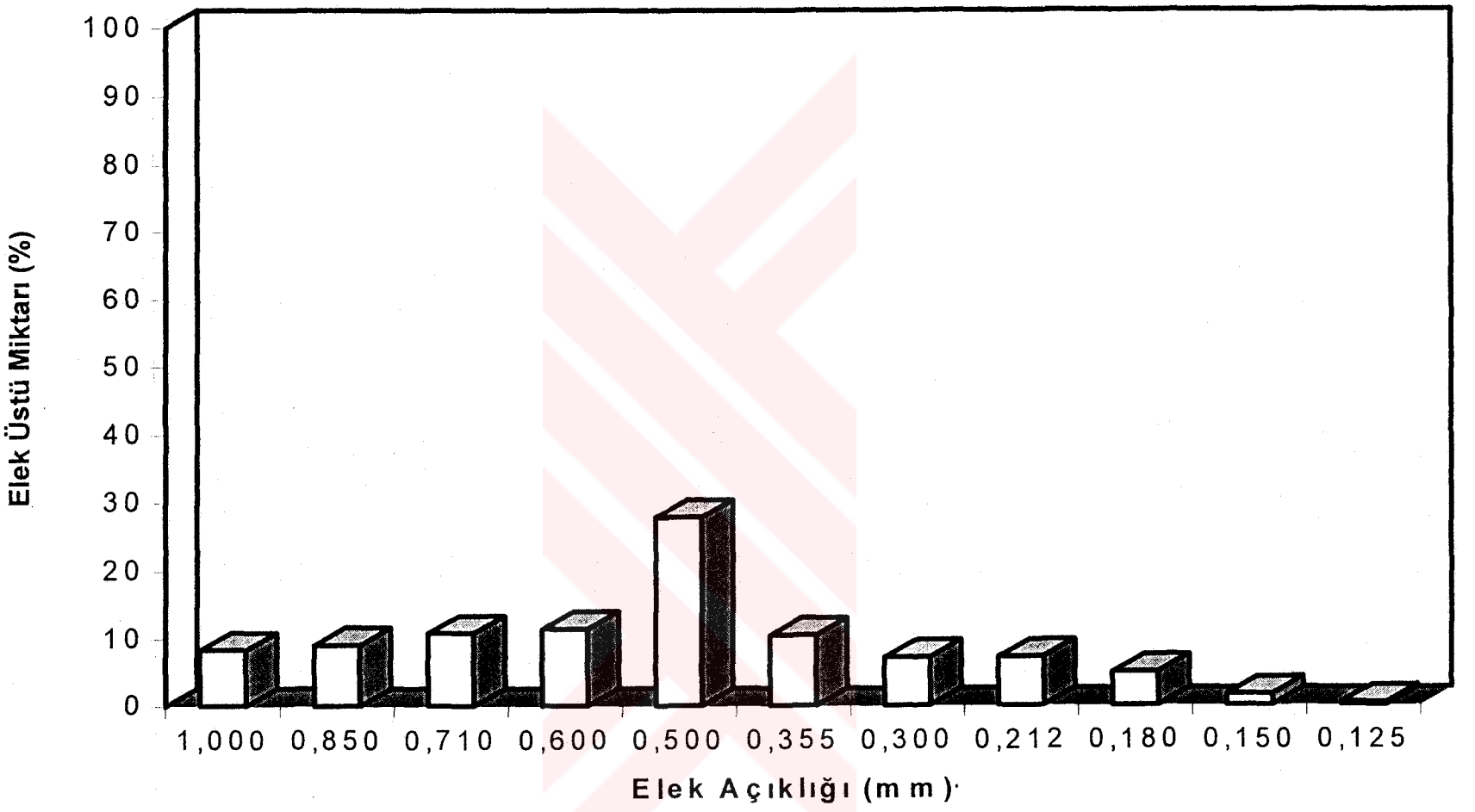
silindirik bir şekle sahip olan numune kabının çapı 10 mm, yüksekliği ise 14 mm'dir.

3.1.2 Kolza soğukta pres küspesi özelliklerinin değerlendirilmesi

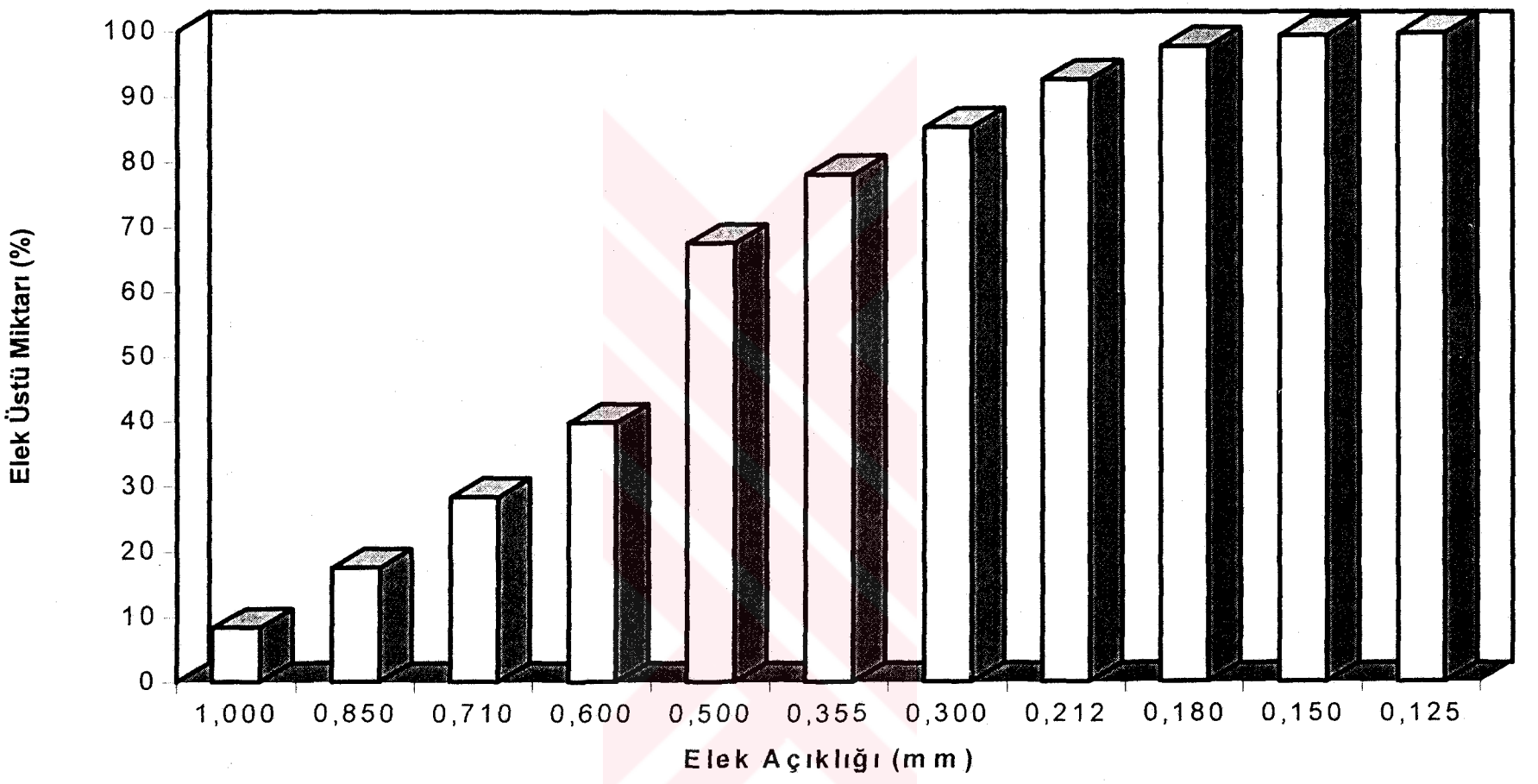
Kolza soğukta pres küspesinin belirlenen özellikleri topluca Tablo 3.2'de gösterilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi, küspe; karbon ve oksijence zengin, az oranda hidrojen, eser miktarda azot ve kükürt içeren bir ilkel madde olup, küspenin uçucu madde miktarı oldukça fazladır. Küspenin diferansiyel elek analizi sonuçları Şekil 3.1'de, kümülatif elek analizi sonuçları ise Şekil 3.2'de verilmektedir. Görüldüğü gibi, genel yığın içinde 0.5 mm boyutundaki taneciklerin miktarı daha fazladır.

Tablo 3.2 Kolza soğukta pres küspesi özellikleri.

Özellikler	Küspe
Döküm yoğunluğu, 20°C, kg/m^3	557
Yağ içeriği, kuru temel, ağır. %'si	7.12
Kısa analiz, ağır. %'si	
Uçucu madde	79.44
Sabit karbon	8.34
Nem	7.66
Kül	4.56
Elementel bileşim, ağır. %'si	
Karbon	50.94
Hidrojen	7.83
Oksijen	37.11
Kükürt	0.16
Azot	3.96
Kül	4.56
Ampirik formül (külsüz temel)	$C_{14.83}H_{27.33}NO_{7.13}$
H/C mol oranı (külsüz temel)	1.84
O/C mol oranı (külsüz temel)	0.48
Çift bağ ve halka sayısı toplamı (külsüz temel)	2.67
Üst ısıl değer, MJ/kg	24.5
Alt ısıl değer, MJ/kg	23.4



Şekil 3.1 Kolza soğukta pres küspesinin diferansiyel elek analizi sonuçları.



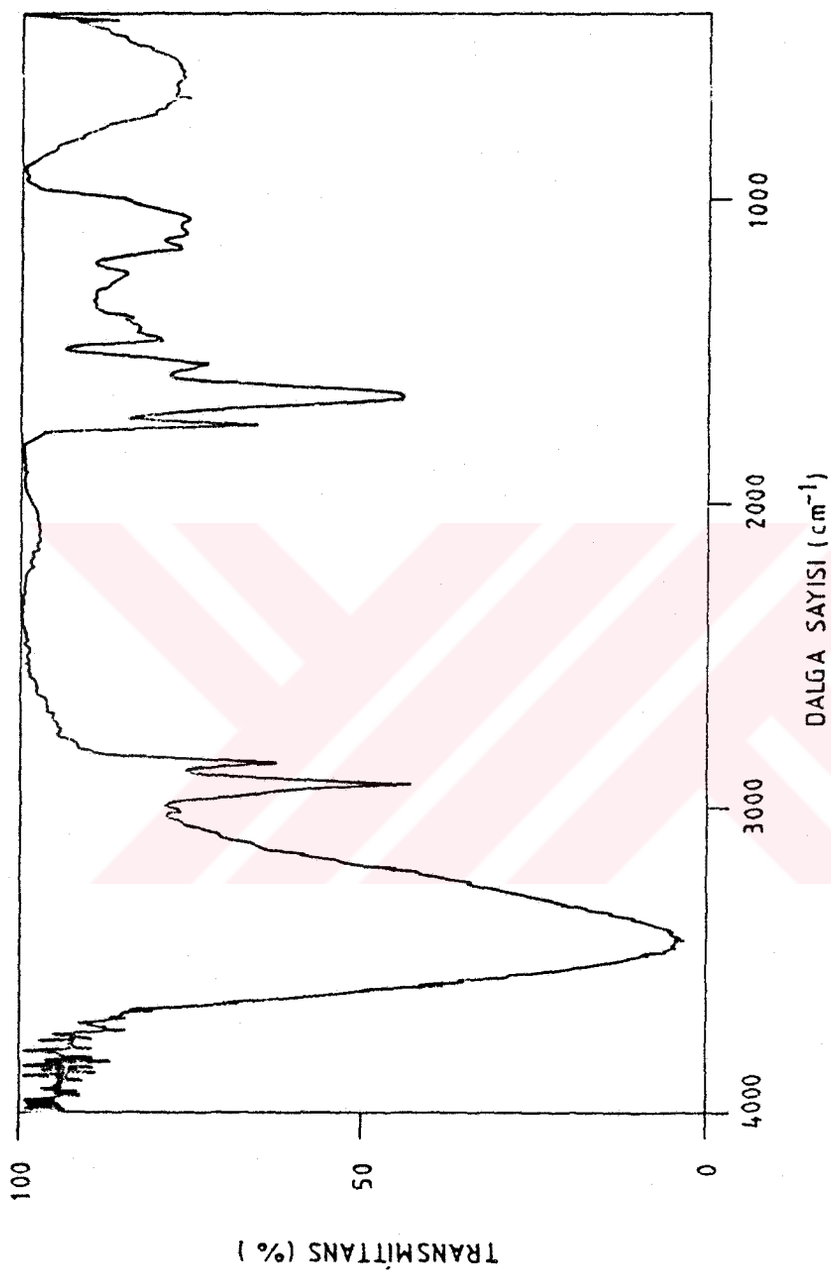
Şekil 3.2 Kolza soğukta pres küspesinin kümülatif elek analizi sonuçları.

3.1.3 Kolza soğukta pres küspesinin FTIR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Kolza soğukta pres küspesi için elde edilen FTIR analiz spektrumu Şekil 3.3'te, Tablo 3.3'te ise spektrumun incelenmesi sonucunda tanımlanabilen fonksiyonel gruplar verilmektedir. Spektrumda iki karakteristik pik gözlenmektedir. Bu piklerden en önemlisi, 3 000 cm^{-1} üzerindeki doymamışlığı ifade eden olefinik C-H gerilme titreşimi (stretching vibration) şeklindedir. 3 000 cm^{-1} in hemen altında görülen alifatik titreşimlerin şiddetli oluşu, yapının başlıca alifatik karakterde olduğunu gösterir. Nitekim elementel analiz sonucunda hesaplanan çift bağ ve halka sayısı toplamının 2.67 gibi küçük bir rakam bulunması bu kanıtı kesinleştirmektedir. 1670 cm^{-1}-1750 cm^{-1} aralığındaki iki keskin pik karbonil (C=O) gruplarının varlığına kanıttır. 3400 cm^{-1}'deki şiddetli O-H gerilme titreşimi, her ne kadar yukarıda sözü edilen karbonil grubunun karboksilli asit yapısında olabileceğini göstermekte ise de bu O-H gerilme titreşimi alkol OH'larından da ileri gelebilir. Nitekim 1 100 cm^{-1} aralığında C-O gerilme titreşimlerine ait olan pikler yapıdaki OH gruplarının başlıca alkol yapılarından ileri geldiğini göstermektedir. Bu grupların selülozik yapıdaki glukozid ünitelerinden ileri geldiği kesinlikle söylenebilir.

Tablo 3.3 Kolza soğukta pres küspesi FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar.

Fonksiyonel gruplar	Dalga sayısı (cm^{-1})
O-H (alkol)	3 400
C-H (olefinik)	3 000
C-H (alifatik)	2 900
C=O	1 670-1 750
C-O	1 100



Şekil 3.3 Kolza soğukta pres küspesi için FTIR analizi spektrumu.

3.1.4 Kolza soğukta pres küspesinin termogravimetrik analizi

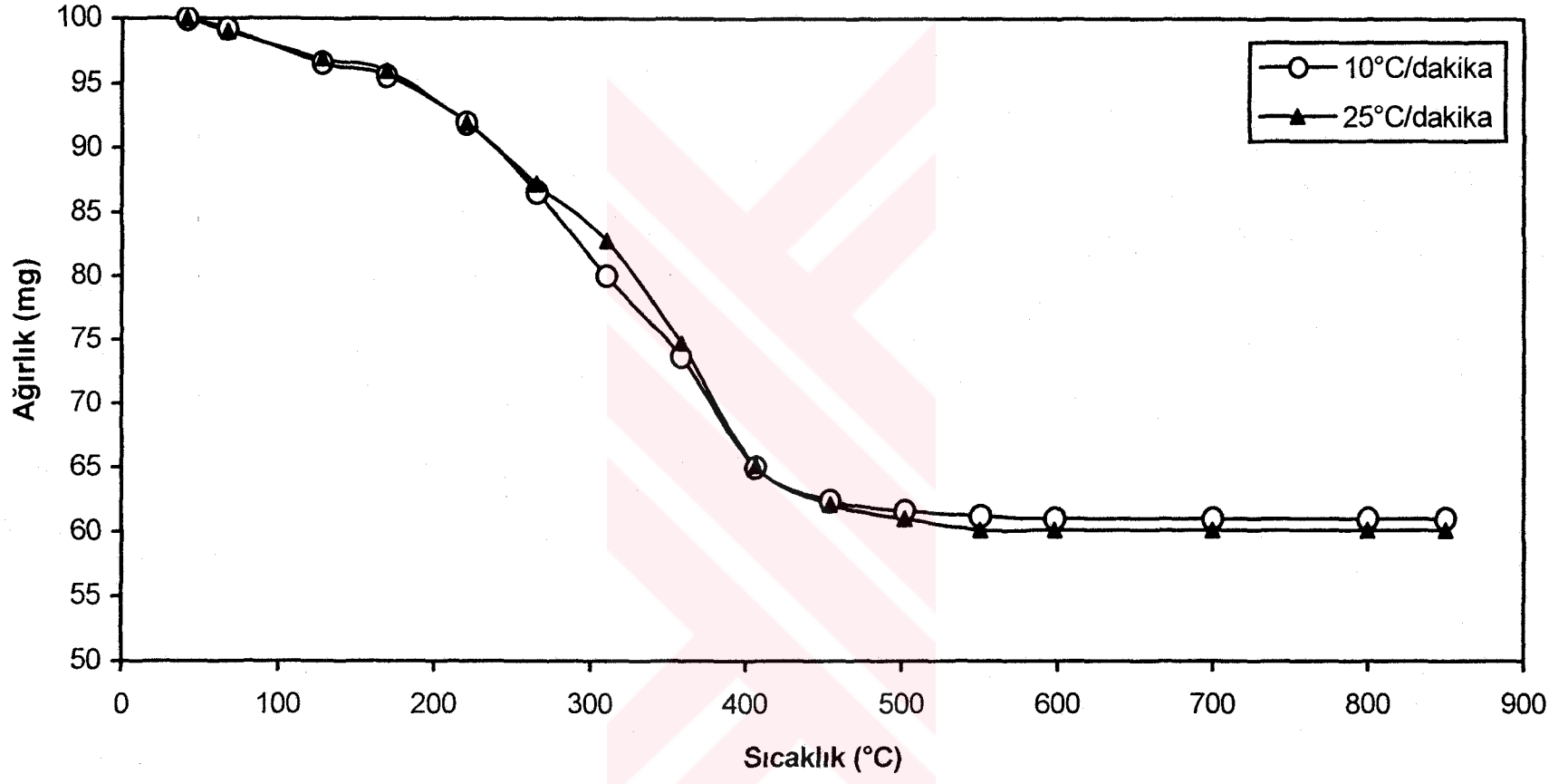
Kolza soğukta pres küspesi TGA çalışma koşulları şu şekildedir:

Numune miktarı : 50 mg
Isıtma hızı : 10°C/dakika ve 2. 25°C/dakika
Sıcaklık aralığı : Oda sıcaklığı – 850°C
Kaydedici hızı : 2.5 mm/dakika
Gaz akımı : Azot
Azot debisi : 40 cm^3/dakika

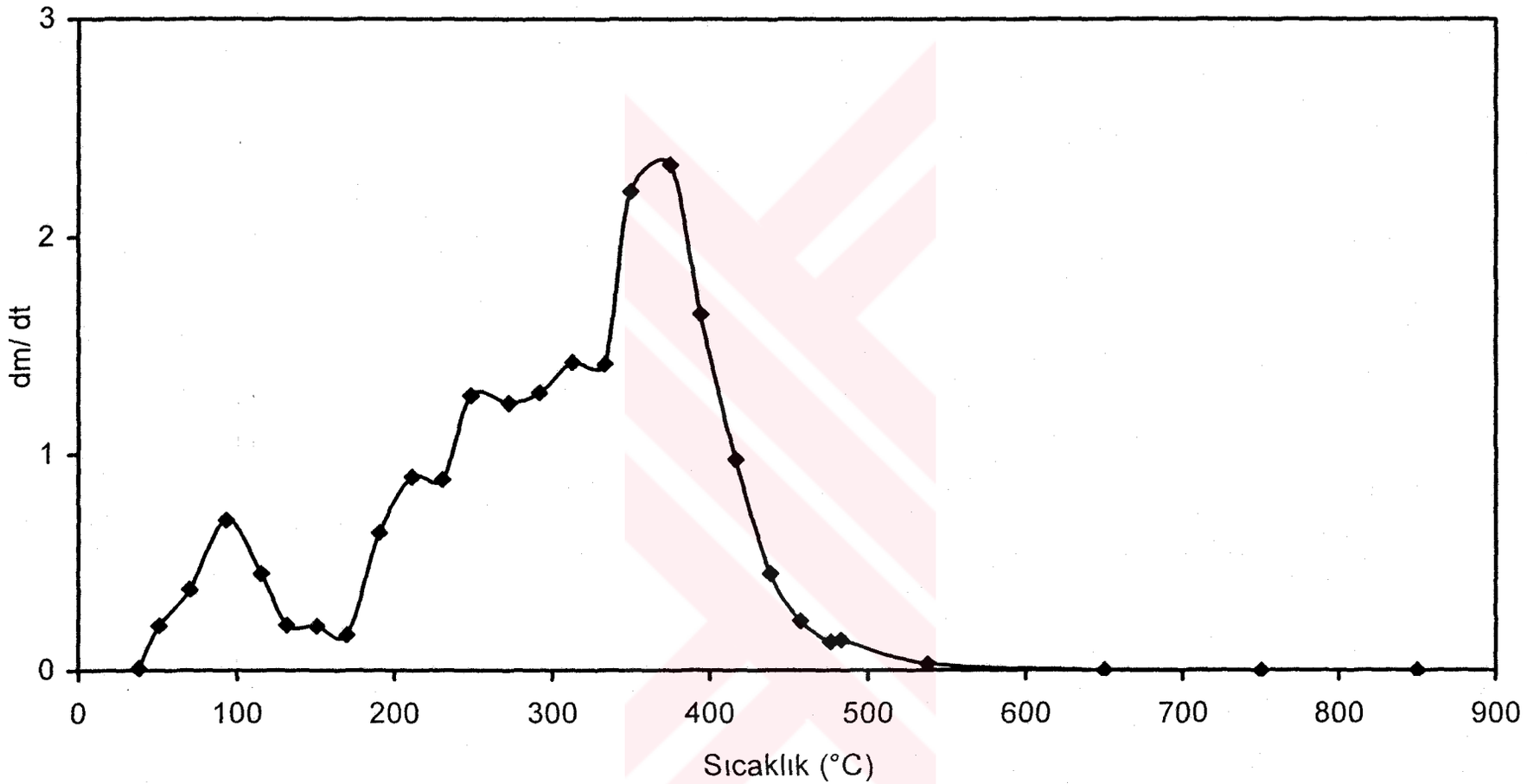
Şekil 3.4'te küspe için, iki farklı ısıtma hızında elde edilen deneysel TG eğrileri verilmektedir. Bu verilerden, küspe ısıl bozunumunu daha iyi açıklayabilmek amacıyla; DTG (Diferansiyel termogravimetri) eğrileri çıkarılmıştır. TG eğrilerinde, sıcaklık ile numunenin ağırlığında oluşan azalma arasındaki ilişkiden hareketle, birim zamanda sıcaklığa bağlı olarak oluşan ağırlık azalışları belirlenerek, diferansiyel termogravimetrik analiz sonuçlarına ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmektedir. Ayrıca TG eğrilerinden Tablo 3.4'te verilen değerler de belirlenmiştir.

Tablo 3.4 Kolza soğukta pres küspesi TGA sonuçları için değerlendirme.

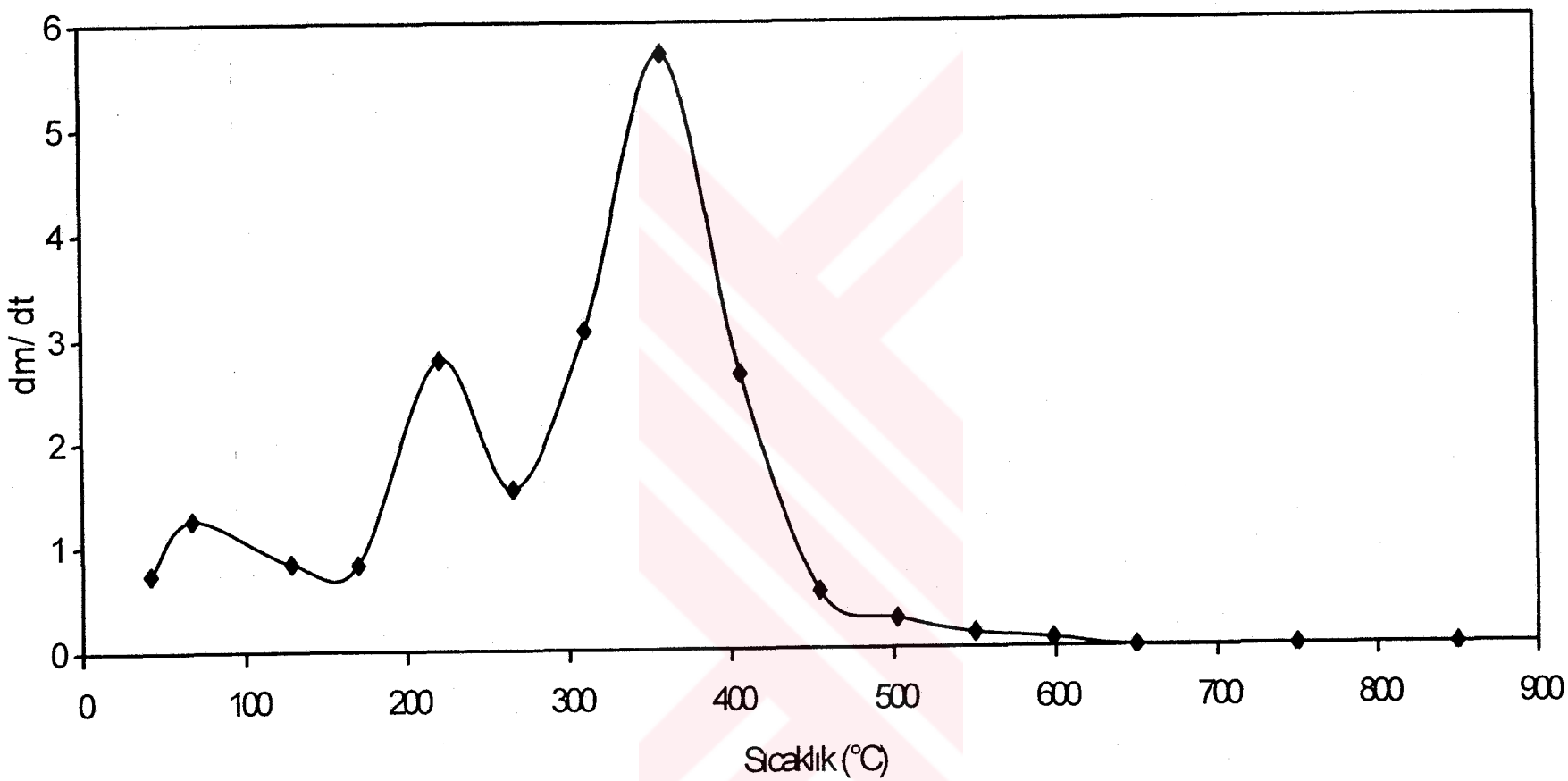
Isıtma hızı (°C/dakika)	Aktif bölge		600°C'deki katı verimi (%)
	Sıcaklık aralığı (°C)	Toplam ısıl bozunma (%)	
10	128-455	35.4	39.0
25	128-455	35.9	39.9



Şekil 3.4 Kolza soğukta pres küspesi TG eğrileri.



Şekil 3.5 Kolza soğukta pres küspesi DTG eğrisi (ısıtma hızı: 10°C/dakika).



Şekil 3.6 Kolza soğukta pres küspesi DTG eğrisi (ısıtma hızı: 25°C/dakika).

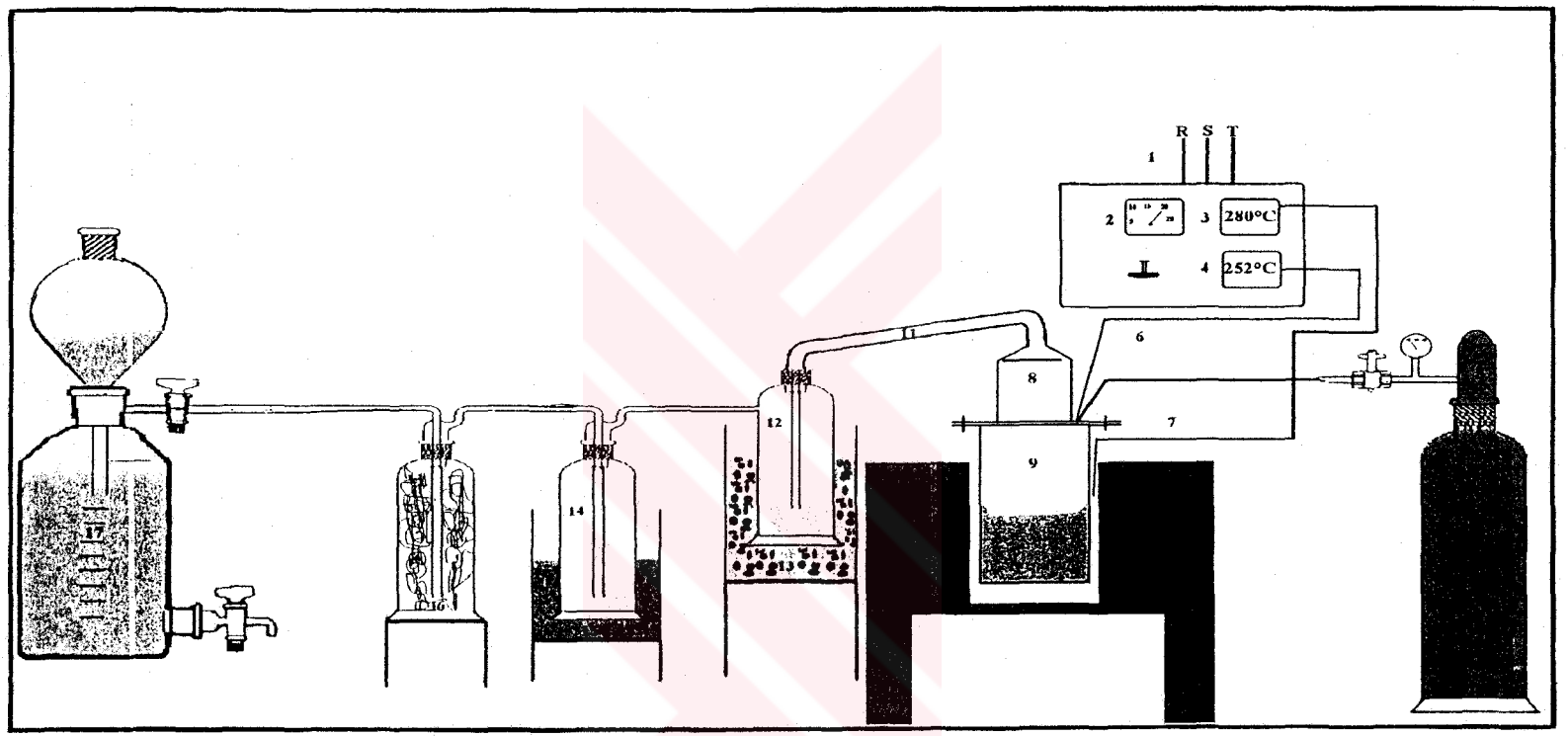
Şekil 3.4 ve Tablo 3.4'teki verilerden görüldüğü gibi, her iki ısıtma hızı için, bozunma başlangıç sıcaklıkları birbirine çok yakındır. Denenen iki ısıtma hızı için küspenin önemli bir kısmının bozunduğu sıcaklık aralığı 128-455°C olarak saptanmış ve aktif bölgelerdeki ısıl bozunma yüzdelerinin ve 600°C'de elde edilen katı verimlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Görüldüğü gibi, iki ısıtma hızında, toplam ısıl bozunma miktarı, ısıtma hızı değişiminden ihmal edilebilir bir düzeyde etkilenmektedir. 455°C ile 600°C arasında küspe çok yavaş bir hızla bozunmaya devam etmekte ve 600-850°C aralığında ise, ağırlık kaybında bir değişim gözlemlenmemektedir.

10°C/dakika ısıtma hızı için elde edilen DTG eğrisi incelendiğinde; küspenin 120°C'ye kadar nemini kaybettiği, 170°C'den itibaren artan bir hızla bozunduğu ve maksimum bozunma hızına 374.4°C'de ulaştığı görülmektedir. Bu noktada maksimum ısıl bozunum gerçekleşmiştir. 170-374.4°C sıcaklık aralığında, art arda ilerleyen üç farklı bozunum söz konusudur. İlk iki bozunum basamak şeklinde gelişmiş, üçüncü bozunumda ise, maksimum ısıl bozunum sıcaklığına ulaşılmıştır. 374.4-476.8°C sıcaklık aralığında, bozunma azalan bir hızla devam etmiş ve 537.6-850°C aralığında ise, bozunumda değişiklik oluşmayarak bozunum sonuçlanmıştır. 25°C/dakika ısıtma hızındaki DTG eğrisi incelendiğinde; sıcaklık artışıyla birlikte, küspe önce 120°C'ye kadar nemini vermekte, 170°C'den itibaren artan bir hızla iki ayrı bölgede bozulduğu görülmektedir. Birinci bölge 169.6-265.6°C aralığında olup bu bölgede, 220.8°C'de maksimum ısıl bozunum gerçekleşmektedir. 265.6-454.4°C sıcaklık aralığındaki bozunumda, maksimum bozunum hızına 358.4°C sıcaklıkta ulaşılmaktadır. Isıtma hızının 10°C/dakika'dan 25°C/dakika değerine arttırılmasıyla; düşük ısıtma hızında, basamak şeklinde olan bozunum belirgin bir pik ile gözlenmiştir.

3.2 Kolza Soğukta Pres Küspesinin Pirolizi

3.2.1 Deney düzeneği

Piroliz deneylerinin yürütüldüğü deney düzeneği Şekil 3.7'de görülmektedir. Piroliz 220 mm uzunluğunda ve 75 mm iç çapındaki, paslanmaz çelikten (≠316 SS)



Şekil 3.7 Piroliz deney düzeneği.

1. Elektrik kaynağı
2. Ampermetre
3. Oransal sıcaklık kontrol cihazı
4. Reaktör sıcaklık göstergesi
5. Azot tüpü
6. Isılçift
7. Isılçift
8. Gaz çıkış borusu
9. Piroliz reaktörü
10. Fırın
11. Cam boru
12. Sıvı ürün toplama şişesi (I)
13. Aseton-kuru buz karışımı
14. Sıvı ürün toplama şişesi (II)
15. Tuz-buz karışımı
16. Kapan
17. Gaz toplama şişesi

yapılmış sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörde bir adet ısılçift (Ni-Cr-Ni) ve inert gaz (azot) bağlantısı bulunmaktadır. Reaktör gaz çıkış borusu 45 mm iç çapında, 180 mm uzunluğunda bir paslanmaz çelik boru (≠316 SS) şeklindedir ve bu boruya cam boru bağlantısı yapılmıştır. Cam boru, çelik boru içine 10 cm uzunluğunda girebilmektedir ve iki boru arasındaki izolasyon sıvı conta kullanılarak sağlanmıştır. Cam borunun sıvı ürün toplama şişelerinin ilki ile bağlantısı şiliflidir. Birinci sıvı toplama şişesi ile ikinci sıvı toplama şişesi ve ikinci sıvı toplama şişesi ile kapan arasında lastik hortum bağlantıları bulunmaktadır. Birinci sıvı toplama şişesi aseton-kuru buz karışımı ile –40°C'ye; ikinci sıvı toplama şişesi ise tuz-buz karışımı ile –18°C'ye soğutulmuştur. Kapan lastik hortum ile gaz toplama şişesi (10 litre) bağlanmıştır. Gaz toplama şişesi doygun sulu sodyum klorür çözeltisi ile doldurulmuştur; şişe gaz ürün miktarı belirleyebilmek için hacimsel olarak derecelendirilmiştir. Şişede toplanan gaz bir hortum ve fan yardımı ile deney sonunda bacaya verilmiştir.

Reaktörün ısıtılmasında, reaktörü tümüyle içine alabilen 5 000 W'lık, rezistanslı bir fırın kullanılmıştır. Fırın içine bir adet ısılçift (Ni-Cr-Ni) yerleştirilmiştir. Isılçiftin oransal kontrol sıcaklık cihazına bağlantısı vardır; fırın sıcaklığı ±5°C duyarlılıkta sabit tutulabilmektedir. Oransal kontrol sıcaklık cihazı kontrol panosunda bulunmaktadır. Bu panoda ayrıca reaktör sıcaklığı göstergesi, ampermetre, ana ve yardımcı elektrik kesme şalterleri bulunmaktadır. Reaktör sıcaklık göstergesi ısılçift (Ni-Cr-Ni) yardımı ile sıcaklığın izlenmesini sağlamaktadır. Piroliz deneyleri normal piroliz ortamında (statik) yürütülmüştür. Tüm piroliz deneylerinde 15 g kolza soğukta pres küspesi kullanılmıştır. Kolza soğukta pres küspesi miktarı, pirolizde en fazla 10 litre (gaz toplama şişesi hacmi) gaz ürün oluşacak şekilde kaynak tarama verilerine dayanarak deneme-yanılma ile seçilmiştir. Reaktörün flanş bağlantısındaki sızdırmazlık yüksek sıcaklıklara dayanabilen bir conta ile sağlanmıştır. Reaktör içindeki inert ortam 15 dakika azot besleme ile hazırlanmıştır. Sıcaklık kontrol cihazına uygun değişkenler girilerek, seçilen ısıtma hızı ve sıcaklıklarda piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.Kaynak tarama verileri, TG analiz sonuçları, mevcut ekipman özellikleri birarada değerlendirilerek; 15°C/dakika ve 25°C/dakika ısıtma hızları ile 450°C, 550°C, 650°C, 750°C ve 850°C deney son sıcaklıkları seçilmiş ve kolza soğukta pres küspesinin pirolitik davranımı iki farklı ısıtma hızı için değişen sıcaklıklarda

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON

incelenmiştir. Reaktör sıcaklığı istenilen değere ulaştıktan sonra, o sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiş ve süre sonunda ısıtma kesilerek reaktör ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Sonra reaktör açılarak katı ürün (char) miktarı tartılmıştır. Gaz ürün toplama şişesindeki toplanan gaz hacmi ölçülmüş, stökiometrik hesaplamalardan sonra gaz ağırlığı bulunmuştur. Sıvı toplama şişelerinde biriken sıvı ürün (katran ve sulu faz) bir kaba toplanarak şişe ve bağlantılarda kalan sıvı ürün de diklorometan (Carlo Erba Marka) ile çözülerek aynı kaba eklenmiştir. Diklorometan çözücüsü katranı çok iyi çözme ve oldukça düşük kaynama noktası (39.8°C) ile kolay uzaklaştırılabilme özelliklerine göre seçilmiştir. Sıvı ürün daha sonra ayırma hunisine alınarak sulu faz ve diklorometanda çözünmüş katran fazı ayrılmıştır. Sulu faz tartılarak miktarı belirlenmiştir. Bu çalışmada gaz ürün ve sulu fazın miktarlarının belirlenmesi dışında başka hiçbir inceleme yapılmamıştır. Diklorometanda çözünmüş katranın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve katran miktarı belirlenmiştir.

3.2.2 Piroliz deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da, iki ısıtma hızı için elde edilen piroliz deney sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlardan oluşturulan karşılaştırma grafikleri ise Şekil 3.8-3.11'de görülmektedir.

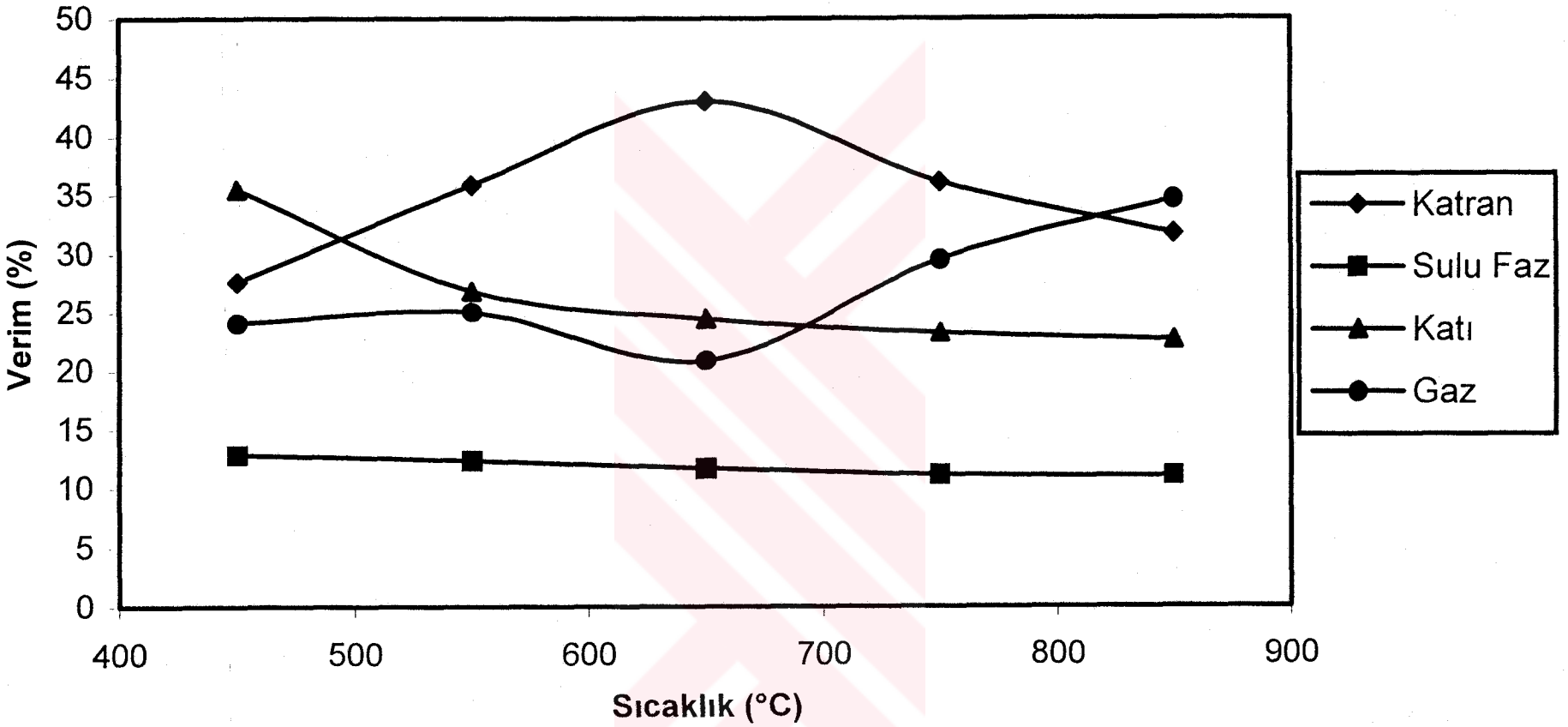
Tablo 3.5 Kolza soğukta pres küspesinin 15°C/dakika ısıtma hızındaki pirolizin deney sonuçları (kuru temele göre).

Piroliz sıcaklığı (°C)	Sıvı ürün verimi (%)		Katı ürün verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
	Katran	Sulu faz			
450	27.62	12.80	35.50	24.08	64.50
550	35.87	12.30	26.84	24.99	73.16
650	43.00	11.70	24.45	20.85	75.55
750	36.13	11.10	23.21	29.56	76.79
850	31.74	11.00	22.61	34.65	77.39

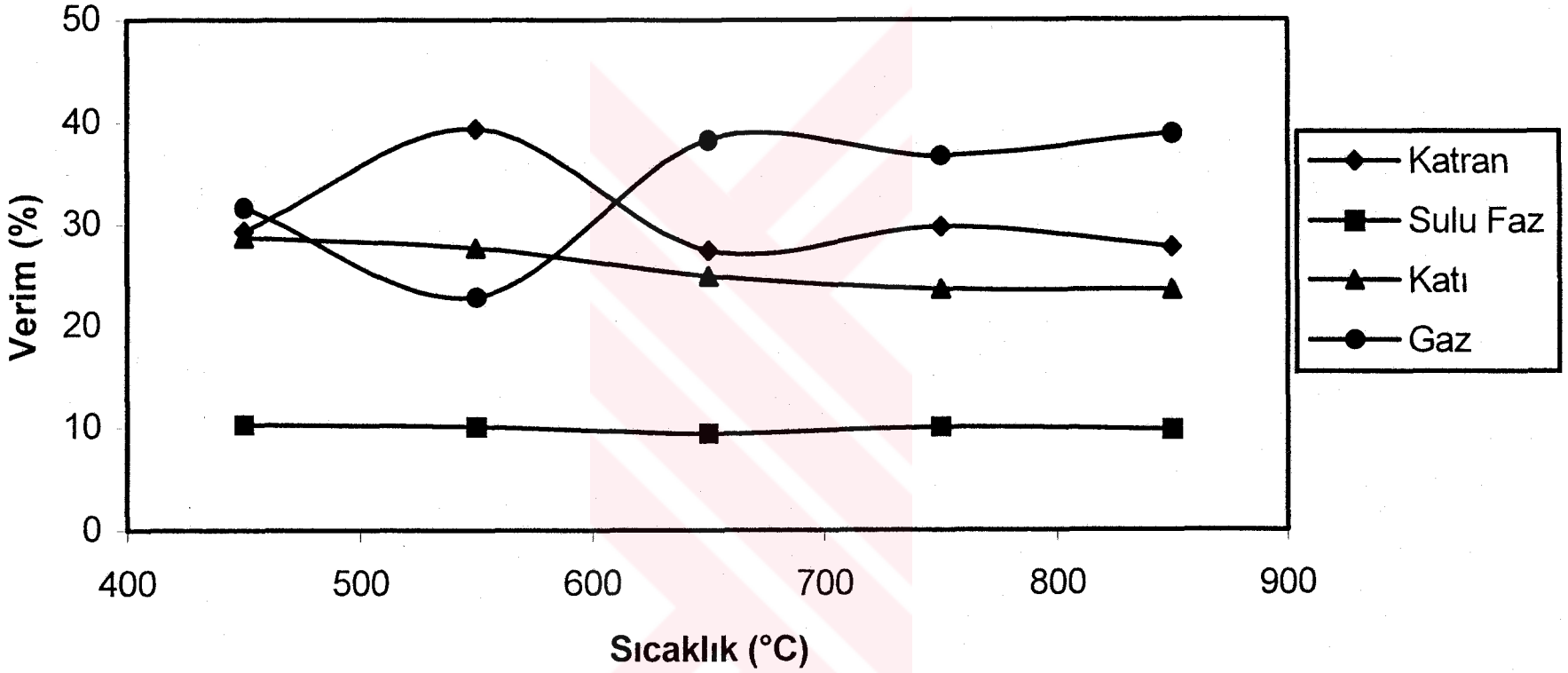
Tablo 3.6 Kolza soğukta pres küspesinin 25°C/dakika ısıtma hızındaki pirolizinin deney sonuçları (kuru temele göre).

Piroliz sıcaklığı (°C)	Sıvı ürün verimi (%)		Katı ürün verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
	Katran	Sulu faz			
450	29.31	10.30	28.73	31.66	71.27
550	39.38	10.10	27.69	22.83	72.31
650	27.42	9.40	24.85	38.33	75.15
750	29.74	10.00	23.55	36.71	76.45
850	27.74	9.80	23.51	38.95	76.49

15°C/dakika ısıtma hızında yürütülen deneylerde, piroliz sıcaklığının 450°C'den 850°C'ye arttırılmasıyla, piroliz dönüşümü artmakta, katı ürün verimi azalmaktadır. 450°C'de %27.62'lik katran verimi elde edilmekte, bu verim 550°C'de %35.87'ye çıkmaktadır. Maksimum katran verimi %43.00'lük değer ile 650°C'de elde edilmiştir. Sıcaklığın 750°C'ye çıkması ile katran verimi düşmekte, verimdeki düşüş 850°C'de de gözlenmektedir. Tüm piroliz sıcaklıklarında birbirine çok yakın sulu faz verimleri elde edilmiştir. En yüksek gaz ürün verimi 850°C'de elde edilmiştir.



Şekil 3.8 15°C/dakika ısıtma hızında piroliz sıcaklığına bağlı olarak ürün verimlerinin değişimi.



Şekil 3.9 25°C/dakika ısıtma hızında piroliz sıcaklığına bağlı olarak ürün verimlerinin değişimi.

25°C/dakika ısıtma hızındaki piroliz deneylerinde, artan piroliz sıcaklığına bağlı olarak; artan piroliz dönüşümü, azalan katı ürün verimi, birbirine çok yakın sulu faz verimi elde edilmiştir. En yüksek gaz ürün verimi 850°C'de saptanmıştır. 450°C'de %29.31'lik katran verimi elde edilerek 550°C'de maksimum katran verimine (%39.38) ulaşılmıştır. Piroliz sıcaklığının 650°C'ye yükseltilmesi ile verimde bir düşüş gözlenmiş; 650°C, 750°C ve 850°C piroliz sıcaklıklarında birbirine çok yakın katran verimleri saptanmıştır.

Denenen iki ısıtma hızı için, piroliz deney sonuçları birlikte değerlendirildiğinde; maksimum katran verimine ulaşılan piroliz sıcaklıklarının birbirinden farklı olduğu (15°C/dakika ısıtma hızı için 650°C, 25°C/dakika için 550°C), ısıtma hızı değişiminin piroliz dönüşümü ve katran verimlerinde çok belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bu gözlemi TGA sonuçları da desteklemektedir (Bkz. Bölüm 3.1.4).

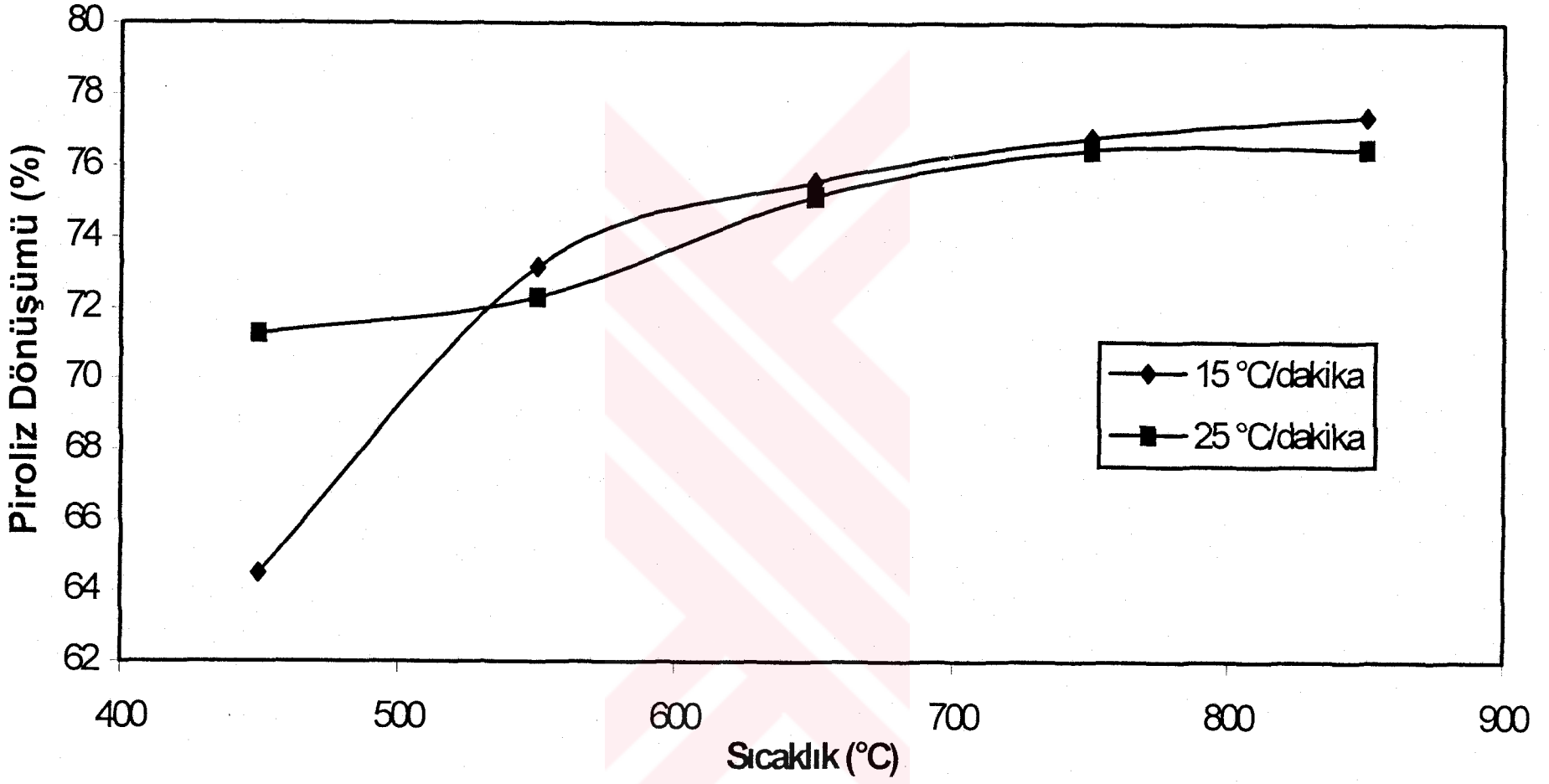
3.3 Kolza Soğukta Pres Küspesi Pirolizi Ürünü Katranın Tanımlanması

3.3.1 Yöntemler ve hesaplamalar

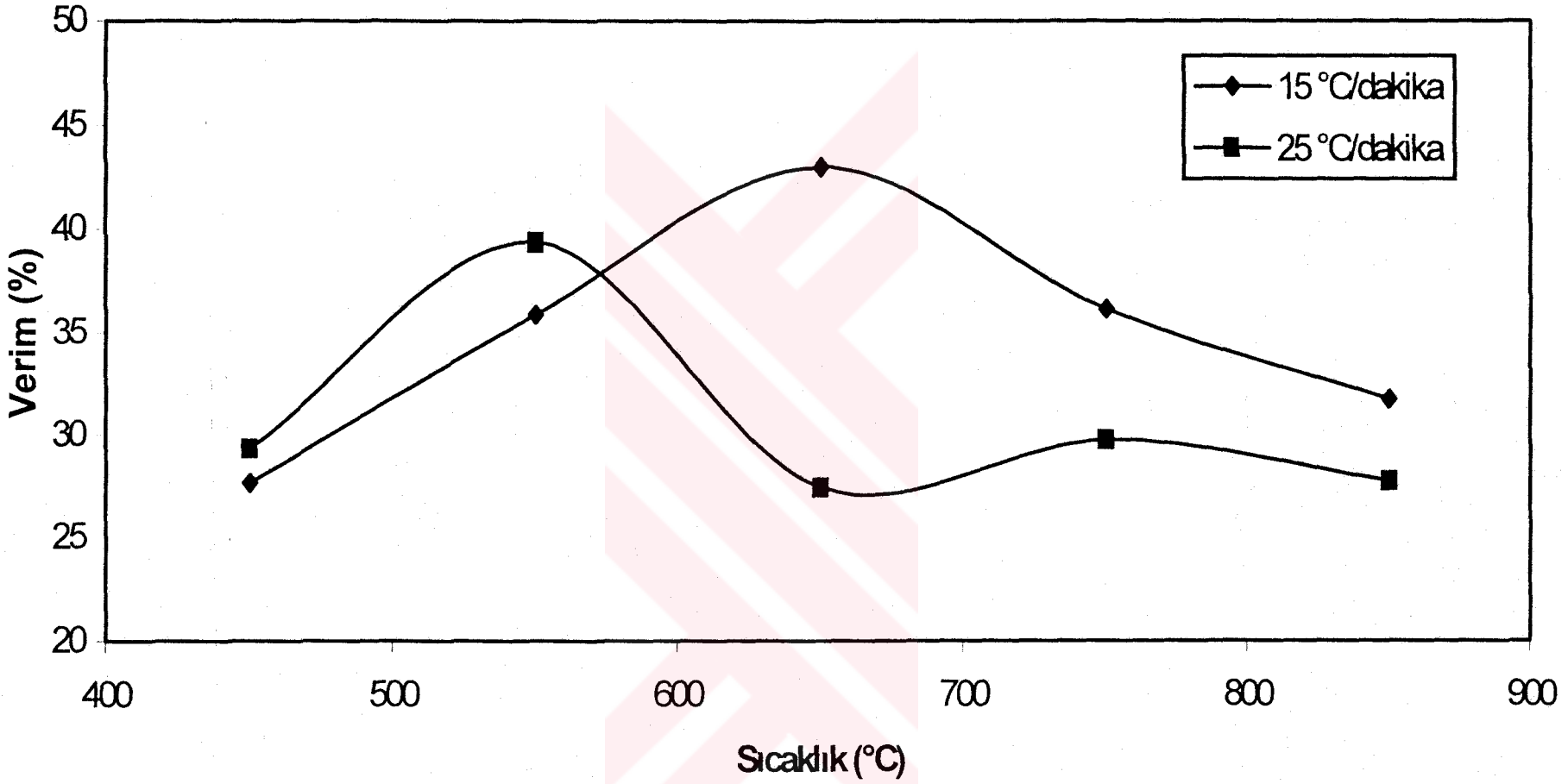
Bu bölümde piroliz deneyleri sonunda en yüksek katran veriminin belirlendiği koşulda, (Isıtma hızı: 15°C/dakika; Piroliz sıcaklığı; 650°C) elde edilen katranın çeşitli özellikleri saptanmıştır.

Katranın; yoğunluğu, su, kül, kükürt, karbon bakiyesi miktarları, viskozitesi, ısıl değeri saptanmış, elementel analizi, FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopik analizi ve kolon kromatografisi yöntemi ile incelemesi gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde kullanılan yöntem ve hesaplamalar aşağıda sıralanmıştır.

- Yoğunluk: ASTM D 1298'e göre bulunmuştur.
- Su İçeriği: Karl Fischer yöntemi ile ASTM D 1744'e göre saptanmıştır.
- Kül İçeriği: ASTM D 482 yöntemine göre bulunmuştur.
- Kükürt İçeriği: IP 336 yöntemine göre saptanmıştır.
- Amprik Formül, H/C ve O/C mol oranı: Elementel bileşime göre hesaplanmıştır.



Şekil 3.10 Farklı ısıtma hızlarında değişen piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümünün karşılaştırılması



Şekil 3.11 Farklı ısıtma hızında değişen piroliz sıcaklığına bağlı olarak katran veriminin karşılaştırılması.

- Çift Bağ ve Halka Sayısı Toplamı: Hidrojen eksikliği bağıntısına göre elementel bileşim değerlerinden hesaplanmıştır [44].

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

- Viskozite: ASTM D 88'e göre Saybold viskozitesi tayin edilmiştir.

- Alevlenme Noktası: ASTM D 93'e göre bulunmuştur.

- Isıl Değer: ASTM D 240'a göre kalorimetre bombası yöntemiyle yapılmıştır.

- Elementel Analiz: CARLO ERBA 1106 cihazı ile TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda ASTM D 5373 yöntemiyle saptanmıştır.

- Kolon Kromatografisi: Kromatografi çalışmasında 50 cm uzunluğunda, 1 cm iç çapında bir cam kolon kullanılmıştır. Kolonun en altına cam yünü konduktan sonra kolon yüksekliğinin ¾'ü kadar yükseklikte aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur. 70-230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel etüvde 1 600°C'de 8 saat aktive edildikten sonra deneylerde kullanılmıştır.

  Kolon kromatografisi ile katranın fraksiyonlarına işleminde Bartle ve arkadaşları tarafından önerilen yöntem uygulanmıştır [47]. Katrandan 1 g tartılmış ve 50 ml n-pentanda bir gece bekletilmiştir. Katranın pentanda çözünen fraksiyonları ile çözünmeyen fraksiyonu filtre edilerek ayrılmış ve çözünmeyen asfalten miktarı belirlenmiştir. n-pentanda çözünen katran fraksiyonundan n-pentan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve n-pentanda çözünen katran fraksiyonu miktarı saptanmıştır. Bu fraksiyon, bir miktar silikajel ile karıştırılarak kolonun üst kısmına yerleştirilmiştir. Sırasıyla 150 cm^3 n-pentan, 100 cm^3 toluen ve 100 cm^3 metanol eklenmiş ve kolondan art arda alifatik hidrokarbon, aromatik hidrokarbon ve polar bileşik fraksiyonları alınmıştır. Her bir fraksiyonun çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak fraksiyon miktarı hesaplanmıştır.

- FTIR Analizi: MATTSON 1 000 model cihazda yapılmıştır. FTIR çalışma koşulları:

Rezolasyon : Normal

Okuma Sayısı : 16 şeklindedir.

3.3.2 Katran özelliklerinin değerlendirilmesi

Katranın belirlenen özellikleri Tablo 3.7'de verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi, katran çok az oranda kül, kükürt ve su az oranda azot içeren karbonca zengin bir oksi-yakıttır. Isıl değeri 26.7 MJ/kg olan katranın amprik formülü $C_{20.38}H_{34.23}NO_{5.73}$ olarak bulunmuştur. Katran %6.8 oranında Conradson kok bakiyesi içermektedir. Katranın H/C mol oranı 1.68, O/C mol oranı 0.28, çift bağ ve halka sayısı toplamı ise 4.77'dir. Katranın 20°C'deki yoğunluğu 964 kg/m^3, 50°C'deki kinematik viskozitesi 42.6 cSt'tur. Viskozite, yakıtları karekterize eden en önemli özelliklerden biridir. Katranın viskozite değeri TÜPRAŞ fuel oil garanti özellikleri ile karşılaştırıldığında, Kod No: 615 (Kalorifer yakıtı) ve Kod No: 670 (Fuel oil No:6) değerlerine uygun olduğu saptanmıştır. Katranın saptanan diğer özellikleri de TÜPRAŞ garanti değerleri ile uyum göstermektedir.

3.3.3 Katranın kolon kromatografi yöntemi ile incelenmesinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

Katranın kolon kromatografisi sonuçları Tablo 3.8'de görülmektedir. Katran %29.17 oranında asfaltenleri, %70.83 oranında ise n-pentanda çözünen bileşenleri içermektedir. Katranın n-pentanda çözünen fraksiyonunun yapısında eluat verimlerine bağlı olarak; %14.71 oranında parafinik, %26.47 oranında aromatik; %58.82 oranında polar bileşikleri olduğu saptanmıştır. Eluatların yapısı Bölüm 3.3.'de FTIR analizi ile de incelenmiştir.

3.3.4 Katranın FTIR analizi sonuçların değerlendirilmesi

Katran için elde edilen FTIR analiz spektrumu Şekil 3.12'de, Tablo 3.8'de ise spektrumun incelenmesi sonucunda tanımlanabilen fonksiyonel gruplar verilmektedir. Katran için elde edilen spektrumda 3 000 cm^{-1}'in altında görülen alifatik C-H gerilme bandlarının keskinliği yapının çok yüksek oranda alifatik hidrokarbonları içerdiğini göstermektedir. 3 000 cm^{-1}'in üzerindeki zayıf pik ise olefinik C-H gerilme titreşimine aittir. Yani yapıda çok az oranda doymamışlık bulunmaktadır. 1 700-1 750 cm^{-1} aralığındaki keskin pikler yapıdaki karbonil

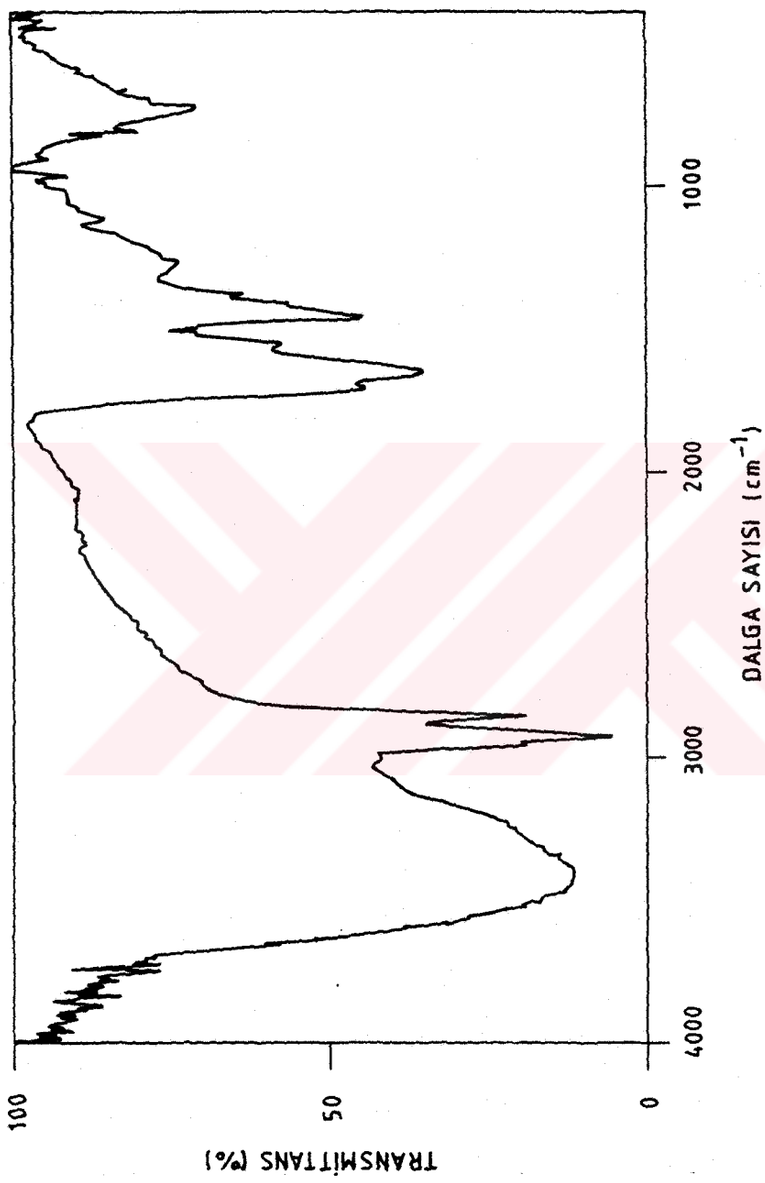
gruplarının varlığını gösterir. Bu gruplar ester ve/veya karboksilli asit yapısından ileri gelebilir. 3 000-3 400 cm^{-1} üzerindeki geniş pik O-H gerilme titreşimi olup, karboksilli asitlerden ve/veya alkollerden ileri gelebilir.

Tablo 3.7 Katranın çeşitli özellikleri.

Özellikler	Katran
Yoğunluk, 20°C, kg/m^3	964
Su içeriği, ağır. %'si	0.001
Bileşim, ağır. %'si	
Karbon	63.56
Hidrojen	8.89
Oksijen	23.74
Kükürt	0.11
Azot	3.60
Kül	0.1
Amprik formül (külsüz temel)	$C_{20.38}H_{34.23}NO_{5.73}$
H/C mol oranı (külsüz temel)	1.68
O/C mol oranı (külsüz temel)	0.28
Çift bağ ve halka sayısı toplamı (külsüz temel)	4.77
Viskozite, 50°C	
SSU	198
cSt	42.6
Conradson kok bakiyesi, ağır. %'si	6.8
Alevlenme noktası, °C	83
Isıl değer, MJ/kg	26.7

Tablo 3.8 Katranın kolon kromatografisi sonuçları.

Fraksiyonlar	Verim (%)
Asfaltenler	29.17
n-pentanda çözünenler	70.83
n-pentanda çözünenler:	
• n-pentan eluatı	14.71
• Toluen eluatı	26.47
• Metanol eluatı	58.82

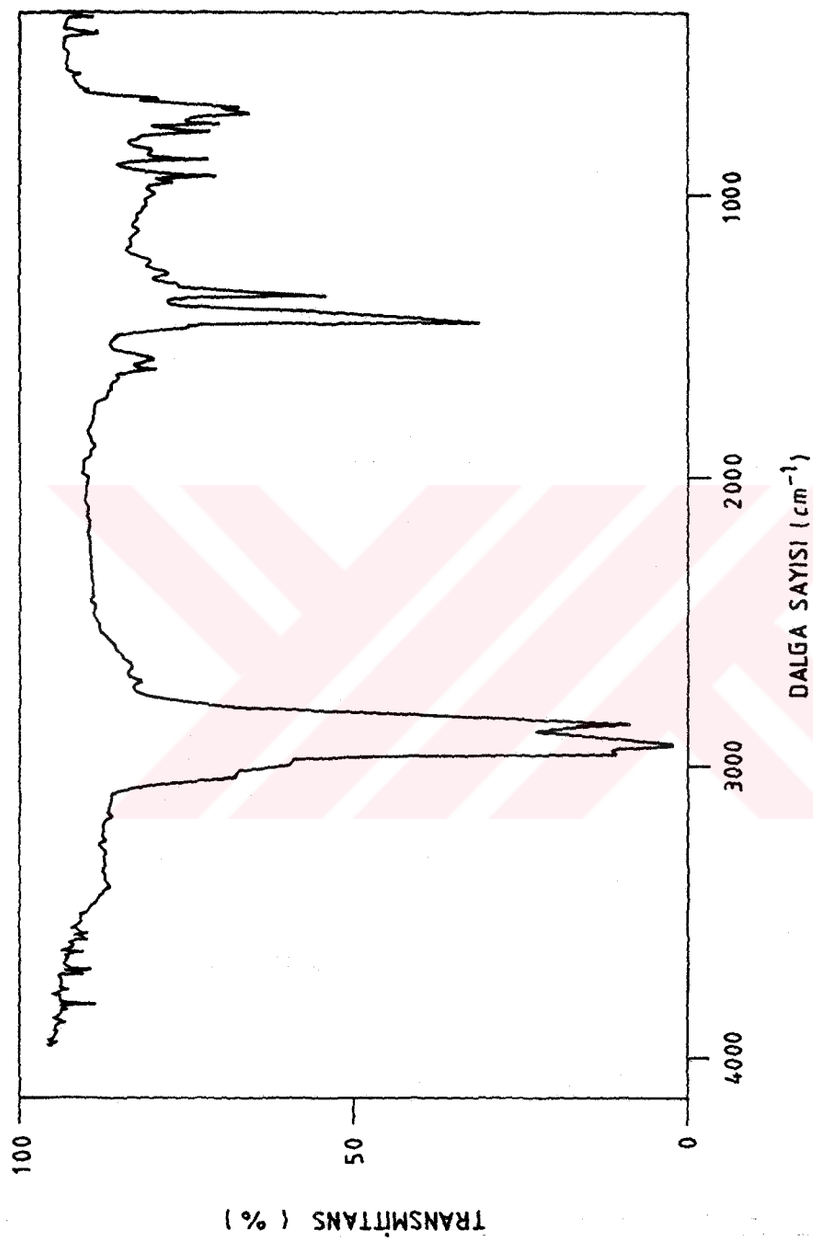


Şekil 3.12 Katran için FTIR analizi spektrumu.

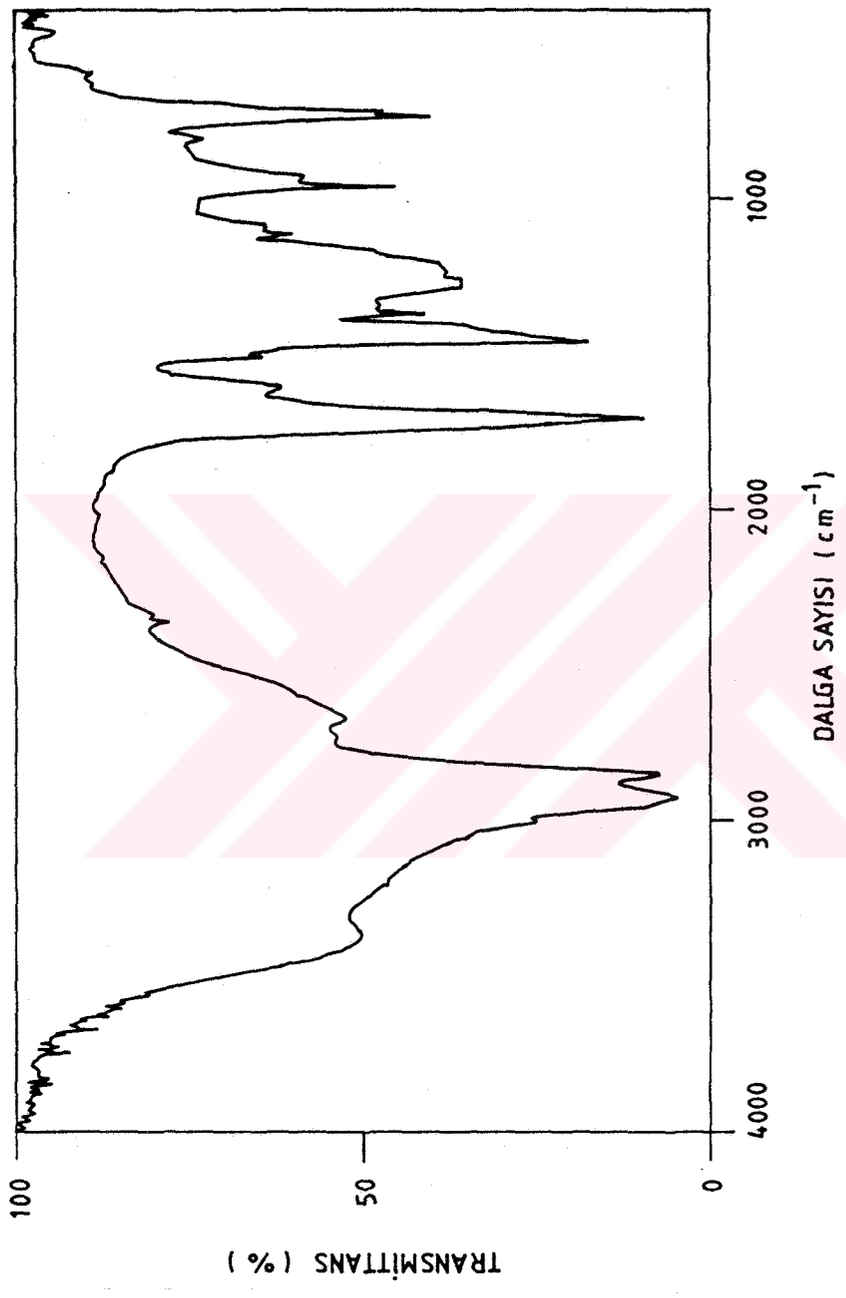
Tablo 3.9 Katran FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar.

Fonksiyonel gruplar	Dalga sayısı (cm^{-1})
O-H	3 000-3 400
C-H (olefinik)	3 100
C-H (alifatik)	2 900-3 000
C=O	1 700-1 750
C=C (aromatik), C=O	1 500-1 600
CH_3, CH_2 (alifatik)	1 450
CH_3 ve halkalı CH_2	1 350-1 370
C-O	1 150-1 300
Aromatik halkalar	700-750

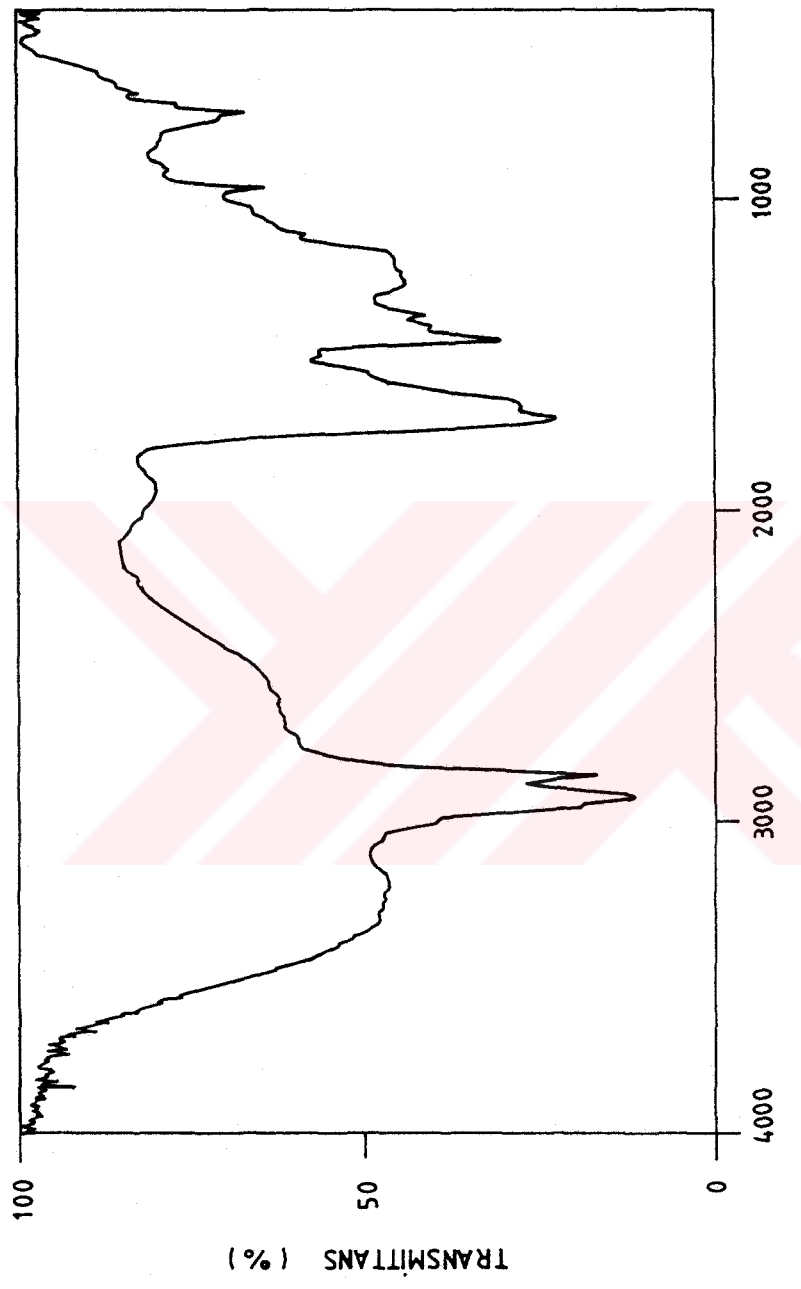
Katranın n-pentanda çözünen fraksiyonundan kolon kromatografisi sonucunda elde edilen eluatların FTIR analiz spektrumları Şekil 3.13, 3.14 ve 3.15'te görülmektedir. n-Pentan eluatı spektrumunda görülen belirgin özellik yapının tamamen nonpolar olduğudur. Çünkü bu spektrumda O-H gerilme titreşimi piki bulunmamaktadır. Buna karşın, toluen ve metanol eluatları için elde edilen spektrumlarda 3 400 cm^{-1}'de belirgin O-H pikleri yeralmaktadır. Bu pik, metanol eluatında daha şiddetli olarak gözlenmektedir. Bir başka deyişle, en polar moleküller metanol eluatında bulunmaktadır. Eluatların tümünün spektrumunda diğer karekteristik pikler hemen hemen aynı yerlerde elde edilmiştir. Sadece en önemli fark n-pentan eluatı için 1 000-1 250 cm^{-1} aralığında çok zayıf pikler gözlenmesidir. Bu aralıktaki pikler en fazla metanol eluatında bulunmaktadır. Her üç eluatta da karbonil, alifatik C-H, aromatik yapılar gözlenmiştir.



Şekil 3.13 n-Pentan eluatı için FTIR analizi spektrumu.



Şekil 3.14 Toluen eluatı için FTIR analizi spektrumu.



Şekil 3.15 Metanol eluatı için FTIR analizi spektrumu.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kolza soğukta pres küspesinin pirolizi incelenerek, pirolizde ele geçen katranın özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada varılan sonuçlar ile öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Kolza soğukta pres küspesi 557 kg/m^3 döküm yoğunluğuna, %7.12 yağ içeriğine sahip bir biyokütledir.

- Kolza soğukta pres küspesi, %79.44 oranında uçucu madde, %8.34 oranında sabit karbon, %7.66 oranında nem, %4.56 oranında ise kül içermektedir.

- Kolza soğukta pres küspesi elementel bileşimi; %50.94 karbon, %7.83 hidrojen, %37.11 oksijen, %0.16 kükürt, %3.96 azot ve %4.56 kül olarak saptanmış ve küspe için $C_{14.83}H_{27.33}NO_{7.13}$ ampirik formülü hesaplanmıştır.

- Kolza soğukta pres küspesi 24.5 MJ/kg alt ısıl değere, 23.4 MJ/kg üst ısıl değere sahiptir.

- Kolza soğukta pres küspesinin FTIR analizi ile yapısı aydınlatılmaya çalışılmış ve yapıdaki çeşitli fonksiyonel gruplar tanımlanabilmiştir. Literatürde selülozik biyokütleler için herhangi bir FTIR çalışmasına rastlanmamış, bu çalışmada ilk kez yapı için FTIR analiz spektrumu ile bir yaklaşım getirilmiş ve literatüre sunulmuştur.

- Kolza soğukta pres küspesinin azot ortamına termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiş ve denenen iki ısıtma hızı için (10°C/dakika ve 25°C/dakika); küspenin aktif olarak bozunduğu sıcaklık aralığı 128-455°C, aktif bölgedeki toplam ısıl bozunma miktarının (%35) ve ısıl bozunumun ısıtma hızından ihmal edilebilir bir düzeyde etkilendiği saptanmıştır.

- Piroliz deneyleri, statik ortamda sabit yataklı bir reaktörde yürütülmüş ve piroliz 15°C/dakika ve 25°C/dakika ısıtma hızlarında, beş farklı piroliz son sıcaklığında (450°C, 550°C, 650°C, 750°C, 850°C) gerçekleştirilerek; piroliz dönüşümleri ve katran verimleri değişimi üzerinde , piroliz sıcaklığının ısıtma hızından daha etkili bir değişken olduğu görülmüştür.

- Bu çalışma sonuçları kolza soğukta pres küspesi pirolizi için uygun koşullar belirlenmesi yanısıra, sonraki sistematik çalışmalara da ışık tutmaktadır.

- Çalışmada kullanılan reaktör tipi ve uygulanan piroliz koşulları dışındaki seçeneklerle, küspe pirolizinin daha geniş anlamda ortaya konması yararlı olacaktır. Örneğin sürükleyici gaz ortamında piroliz, hidropiroliz, vakumda piroliz ve akışkan yatakta piroliz gibi.

- Denenen piroliz koşulları sonunda; en yüksek katran verimine (%43) 15°C/dakika ısıtma hızında, 650°C'de yürütülen pirolizde ulaşılmış ve bu koşulda elde edilen katranın tanımlaması yapılmıştır.

- Katran 964 kg/m^3 yoğunluğa, $C_{20.38}H_{34.23}NO_{5.73}$ amprik formülüne, 1.68 H/C mol oranı ile 0.28 O/C mol oranına sahip; karbon ve hidrojence zengin az oranda azot, çok az oranda kül, kükürt ve su içeren bir sıvıdır. Katranın ısıl değeri 26.7 MJ/kg olup, katran 83°C'de 42.6 cSt viskoziteye, %6.8 Conradson kok bakiyesine ve 50°C alevlenme noktasına sahiptir.

- Kolza soğukta pres küspesinin pirolizi ile karbonca daha zengin, su ve kül içeriği daha düşük, ısıl değeri daha yüksek bir oksi-yakıta ulaşılmıştır.

- Katranın yapısı kolon kromatografisi ve FTIR analizi ile incelenmiş yapının oldukça karmaşık olduğu görülerek mevcut, çeşitli fonksiyonel gruplar tanımlanmıştır.

- Bu çalışmada, sadece iki yöntem ile (FTIR ve kolon kromatografisi) katran yapısı aydınlatılmaya çalışılmış ve yapı için temel bilgiler elde edilmiştir. Gaz-sıvı kromatografisi, gaz-sıvı kromatografisi, kütle spektroskopisi gibi analiz yöntemleri ile bileşiminin daha ayrıntılı verilmesi gerekli olup, yararlı olacaktır.

- Katranın tanımlanabilen özellikleri fuel oil alternatifi olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Katran mevcut yakıt sistemlerinde alternatif kalorifer yakıtı olarak kullanılabilir. Katranın düşük kükürt içeriği çevre kirliliği açısından olumludur. Ancak, yakma deneyleri ile yanma incelenerek konu irdelendikten sonra karar verilmesi daha uygun olacaktır.

- Katranın saptanan bileşimi ve ısıl değeri, çevre dostu bir yakıt olarak kullanılabileceğini belirtmektedir, ancak katranın bileşiminin ayrıntılı belirlenmesi ve yakma testleri sonrasında, oluşturacağı kirleticiler hakkında daha doğru bir karar verilebilir.

- Katran; fuel oillerle alternatif sıvı yakıtlarla (bitkisel yağ esaslı yakıtlar) karıştırılarak mevcut yakma sistemlerinde alternatif fuel oil olarak değerlendirilebilir.

- Katran fraksiyonlanarak yakıt eldesinde ilkel madde olarak kullanılabilir. Katranın distilasyonu ile benzin, motorin ve fuel oile alternatif fraksiyonlara geçilebilir. Bu fraksiyonlar doğrudan veya mevcut yakıtlarla karıştırılarak kullanılabilir.

- Katrana çeşitli süreçler uygulanarak (kraking, hidrojenasyon, vb.) yakıt özellikleri iyileştirilebilir. Katran bu durumda doğrudan veya fraksiyonları ile benzin, motorin ve fuel oile alternatif olarak değerlendirilebilir.

- Katran biyoyakıt adayı olması yanı sıra, endüstriyel ilkel madde olarak da değerlendirilebilir; yapısındaki önemli kimyasalların ve/veya fraksiyonların ayrılarak tanımlanması ve değerlendirilebilme seçeneklerinin belirlenmesi olumlu olacaktır.

- Bu çalışmada piroliz sıvı ürünü sulu fazı ve gaz ürün bileşimleri incelenmemiştir. Bu iki ürün de endüstriyel olarak değerlidir. Piroliz sıvı ürünü sulu fazının içerdiği kimyasal maddeler (asetik asit, metanol, aseton, suda çözünen fenoller ve furanlar v.b) çeşitli endüstriyel amaçlarla değerlendirilebilir. Piroliz gaz ürünü sistem içinde veya ısıl değerine bağlı olarak uygun alanlarda ısıtma amaçlı kullanılabilir. Sulu faz ve gaz ürünün tanımlanması yararlı olacaktır.

- Yağlı tohum küspeleri, bitkisel yağ sektöründe önemli miktarda ele geçen bir atıktır. Küspeler için hayvan yemi olarak kullanım dışında bir değerlendirme alanı bulunmamaktadır. Bu çalışma ile, kolza soğukta pres küspesi için yeni bir değerlendirme alanı önerilmektedir.

- Kolza soğukta pres küspesi yanısıra diğer önemli küspelerin de (ayçiçek, soya, çiğit, mısır v.b) ve pres küspeleri yanında ekstraksiyon sonucu elde edilen küspelerin de piroliz yöntemiyle alternatif yakıt üretiminde değerlendirilmesi yararlı olacaktır.

- Türkiye mevcut enerji profili ve tarımsal potansiyeli, ülke florası, gelecekte beklenen enerji sorunları birlikte değerlendirildiğinde; dünya genelinde olduğu gibi, ülkemiz için de geleceğin önemli yakıt teknolojisi seçeneklerinden birinin "Biyokütle enerjisi" olduğu görülmektedir. Bu çalışma ile, ilk kez kolza soğukta pres küspesi biyokütle kaynağı, küspe pirolizi katran ürünü de biyoyakıt olarak belirlenmiş ve aday yakıt literatüre sunulmuştur.

KAYNAKLAR

[1] 1996 Enerji Raporu, 1997. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Ankara, Eylül.

[2] TÜBİTAK-TTGV Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu, 1998. Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

[3] **White, L.P. and Plaskett, L.G.**, 1981. Biomass as Fuel, Academic Press, London.

[4] http://www.nf-2000.org/the-cal.html

[5] **Tetik, E.,** 1997. Kolza Sap Samanının Pirolizi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] **Sever, A.,** 1998. Kolza Sap Samanı Charı Eldesi ve Tanımlanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] **Shafizadeh, F.**, 1982. Introduction to Pyrolysis of Biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 3, 283-305.

[8] **Soltes, E.D.J. and Wiley, A.T.,** 1981. Biomass Pyrolysis, Towards on Understanding of ıts Versatitily and Potentials, *Third Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conservation* 125-136.

[9] **Soltes, E.J. and Elder, T.J.**, 1983. Pyrolysis in, *Organic Chemicals from Biomass*, 63-95, Ed: I.S. Goldstein CRC Press Inc., Second Printing, Boca Raton-Florida.

[10] **Tillman A.D.,** 1984. The Combustion of Solid Fuels and Wastes, Academic Press, Orlando, Florida.

[11] **Milne, T.,** 1979. Pyrolysis-The thermal Behavior of Biomass below 600°C. A Survey of Biomass Gasification, SERI/TR-33-239, 11-95

[12] **Connors, M.A. and Salazar, C.M.**, 1985. The Pyrolysis of Wood at Low Heating Rates, *Proceedings of Symposium on Forest Products Research International Achievement and the Future*, 5, 7-12, Pretoria, South Africa.

[13] **Deglise, X. and Magne, P.**, 1987. Pyrolysis and Industrial Charcoal in *Biomass* 221-228, (Eds:D.O.Hall and R.P.Overend), John Wiley & Sons, London.

[14] **Villermaux, J.**, 1982. Conception et Fonctionnement des Reacteurs, Editions Lavosier, Paris.

[15] **Mattucci, E., Grassi, G. and Palz, W.**, 1989. Pyrolysis as a Basic Technology for Agro-Energy Projects, Commission of the European Communities, CD-NA-11382-EN-C, Brussels.

[16] **Maggi, R. and Delman, B.**, 1993. Comparison Between "Slow" and "Flash" Pyrolysis Oil from Biomass, *Fuel* 73, 5, 671-677.

[17] **Fraga, A.R., Gaines, A.F. and Kandiyoti, R.**, 1991. Characterization of Biomass Pyrolysis Tars Produced in the Relative Absence of Extraparticle Secondary Reactions, *Fuel*, 70, 803-809.

[18] **Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilart, K.C.**, 1995. Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics, *Fuel*, 74, 2, 1812-1822.

[19] **Raveendran, K. and Ganesh; A.**, 1996. Heating Value of Biomass and Biomass Pyrolysis Products, Bombay, *Fuel*, 75, 15, 1715-1720.

[20] **Lowary, T.L. and Richards, G.N.**, 1988. Vacuum Pyrolysis of Bark from Pinus Panderosa, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 8, 393-412.

[21] **Agblevor, F.A., Evans, R.J. and Johnson, K.D.**, 1994. Molecular Beam Mass-Spectrometric Analysis of Lignacellalosic Materials I.Herbaceous Biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 30, 125-144.

[22] **Horne, P.A. and Williams, P.T.**, 1996. Influence of Temperature on the Products from the Flash Pyrolysis of Biomass, *Fuel*, 75, 9, 1051-1059.

[23] **Sirivastava, V.K. and Jalan, R.K.**, 1994. Predictions of Concentration in the Pyrolysis of Biomass Materials I, *Energy Conversion Management*, 35, 12, 1031-1040.

[24] **Fraga, A.R., Gaines, A.F. and Kandiyoti, R.**, 1991. Characterization of Biomass Pyrolysis Tars Produced in the Relative Absence of Extraparticle Secondary Reactions, *Fuel*, 70, 803-809.

[25] **Beşler, S., Horne, P.A. and Williams, P.T.**, 1992. The Fuel Properties of Biomass Derived Pyrolytic Oils and Catalytically Upgraded Products, *Renewable Energy Tachnology and the Environmental*, 3, 1341-1346.

[26] **Öztürk, Z. and Merklin, J.F.**, 1994. Biomas Enerji, *II. Gıda Mühendisliği Kongre ve Sergisi*, Gaziantep, 240-247.

[27] **Gerçel, F., Çıtıroğlu, M., Snape, C.E., Pütün, E. and Ekinci, E.,** 1993. Beneficial Effects of Hydrogen Pressure in the Pyrolysis of Biomass: A Study of Euphorbia Rigida, *Fuel Processing Technology*, 36, 299-305.

[28] **Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M., Yorgun, S., Gerçel, H.F., Andresen, J., Snape, C.E. and Pütün, E.**, 1996. Fixedbed Pyrolysis and Hydropyrolysis of Sunflower Bagasse: Product Yields and Compositions, *Fuel Processing Technology*, 46, 49-62.

[29] **Pütün, E., Koçkar, Ö.M., Gerçel, F., Ekinci, E., Andresen, J., Maroto-Valer, M. and Snape, C.E.**, 1994. Effect of Mass Trensfer and Hydrogen Pressure on the Fixed-Bed Pyrolysis of Sunflower Bagasse, *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry Meeting.*

[30] **Pütün, E., Beşler, S., Pütün, A.E. and Ekinci, E.**, 1989. Hydrocarbon Production in Arid Land, *Chimica Acta Turcica*, 17.

[31] **Beşler, S., Koçlar, Ö.M., Pütün, A.E., Ekinci, E. and Pütün, E.**, 1994. Pyrolysis of Euphorbia Rigida from Central Anatolia, in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, 2, 1103-1109, Blackie Academic and Professional, London.

[32] **Pütün, A.E., Gerçel, H.F., Koçkar, Ö.M., Ege, Ö., Snape, C.E. and Pütün, E.**, 1996. Oil Production from on Arid Plant: Fixed-bed Pyrolysis and Hydropyrolysis of Euphorbia Rigida, *Fuel*, 75, 1307-1312.

[33] **Yorgun, S.**, 1993. Ayçiçek Yağ Endüstrisi Yan Ürününden Piroliz Yöntemi ile Sentetik Yakıt Üretiminin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[34] ENSYN Technologies Inc., Ontrario-Kanada Firmasından İletilen Yazılı Bilgiler, Aralık 1996.

[35] **Pütün,A.E., Özbay,N.,Koçkar, Ö.M. and Pütün, E.,** 1997. Fixed-Bed Pyrolysis of Cottonseed Cake: Product Yields and Compositions, *Energy Sourses*, 19, 905-915.

[36] **Karaosmanoğlu, F. and Tetik, E.**, 1999. Fuel Properties of Pyrolytic Oil the Straw and Stalk of Rape Plant, *Renewable Energy*, 16, 1090-1093.

[37] **Angın, D., Şensöz, S., Yorgun, S., Pütün, E. and Koçkar, Ö.M.**, 1998. Sabit Yatak Reaktöründe Kolza Tohumundan Piroliz Yöntemi ile Sıvı Yakıt Eldesi, *Üçüncü Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Erzurum.

[38] **Angın, D.**, 1999. Kolza (Rapeseed) Bitkisinden Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, OGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[39] **Cığızoğlu, K.B.**, 1994. Kolza Bitkisi, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[40] http://www.nf-2000.org/secure/crops/5590.html

[41] "KANOLA YAĞI", CARGIL Firması tarafından hazırlanmış özel rapor, 1998.

[42] http://www.fao.org

[43] **Çulcuoğlu, E.**, 1999. Kolza Küspesinden Odun Kömürü Eldesi ve Tanımlanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[44] **Banchero, J.T. ve Badger, W.L.**, 1986. Kimya Mühendisliğine Giriş Ünit Operasyonlar (Çeviren:İ. Çataltaş), İnkilap Yayınevi, İstanbul.

[45] **Paquat, C., Hautfenne, A.**, 1987. Standart Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives Blackwell Scientific Publications, Oxford

[46] **Silverstein, R.M., Basler, G.C., Morrill, T.C.**, 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4 th Edition, John Wiley and Sons, New York.

[47] **Pütün, E., Akar, A., Ekinci, E. and Bartle, K.D., 1988.** Chemistry and Geochemistry of Turkish Oil Shale Kerogens, *Fuel*, 67, 1106-1110.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Eskişehir'de doğan Elif Ünay, ilköğrenimini Dumlupınar İlkokulu, orta öğrenimini Süleyman Çakır Lisesi ve lise öğrenimini de Eskişehir Atatürk Lisesi'nde tamamladı ve 1992'de İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 1996 yılında mezun oldu. Aynı yıl, İTÜ İngilizce Hazırlık Programı'na başladı ve 1997 yılında bitirdi ve ardından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. İngilizce bilen Elif Ünay halen tez aşamasında olup, yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarından ısıl süreçlerle biyoyakıt eldesi konusunda çalışmalarını sürdürmektedir.

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON