



**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BAZI ARTIK BİYOKÜTLELERİN YAVAŞ PİROLİZİ VE PİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Murat ERTAŞ

DOKTORA TEZİ

**KAHRAMANMARAŞ
Ocak-2010**

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BAZI ARTIK BİYOKÜTLELERİN YAVAŞ PİROLİZİ VE PİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

MURAT ERTAŞ

DOKTORA TEZİ

Kod No :

Bu Tez 25 / 01 / 2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. M. Hakkı ALMA
DANIŞMAN

.....
Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ
ÜYE

.....
Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU
ÜYE

.....
Doç. Dr. Nihat S. ÇETİN
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mehmet TÜMER
ÜYE

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.....
Prof. Dr. Süleyman TOLUN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi BAPY Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 2008/3-1D

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
İÇİNDEKİLER	I
ÖZET	IV
ABSTRACT	VI
ÖNSÖZ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIX
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji	2
1.1.1. Birincil Enerji Kaynakları	2
1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	5
1.1.2.1. Güneş Enerjisi	6
1.1.2.2. Rüzgar Enerjisi	6
1.1.2.3. Hidrolik Enerji	7
1.1.2.4. Jeotermal Enerji	8
1.1.2.5. Hidrojen Enerjisi	8
1.1.2.6. Deniz Dalga Enerjisi	9
1.1.2.7. Biyokütle Enerjisi	9
1.2. Biyokütle	9
1.2.1. Biyokütle Potansiyeli ve Kullanım Alanları	11
1.2.2. Biyokütle Kaynakları	13
1.2.2.1. Bitkisel Kaynaklar	14
1.2.2.2. Hayvansal Atıklar	14
1.2.2.3. Şehir ve Endüstri Atıkları	15
1.2.3. Biyokütle Bileşenleri	15
1.2.3.1. Selüloz	15
1.2.3.2. Hemiselüloz	16
1.2.3.3. Lignin	17
1.2.3.4. Ekstraktif Maddeler	18
1.2.3.5. İnorganik Maddeler	18
1.3. Biyokütleden Enerji Elde Edilmesi	19
1.3.1. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri	21
1.3.1.1. Fiziksel Dönüşüm Süreçleri	22
1.3.1.2. Biyolojik ve Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri	23
1.3.1.3. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri	24
1.3.1.3.1. Yanma	24
1.3.1.3.2. Sıvılaştırma	25
1.3.1.3.3. Gazlaştırma	25
1.3.1.3.4. Piroliz	26
1.3.1.3.4.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler	27
1.3.1.3.4.1.1. Sıvı Ürün	27
1.3.1.3.4.1.2. Katı Ürün (Char)	28
1.3.1.3.4.1.3. Gaz Ürün	28
1.3.1.3.4.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler	28
1.3.1.3.4.3. Biyokütle Bileşenlerinin Pirolizi	29

1.3.1.3.4.3.1. Lignin Pirolizi.....	29
1.3.1.3.4.3.2. Selüloz Pirolizi.....	31
1.3.1.3.4.3.3. Hemiselüloz pirolizi	33
1.3.1.3.4.4. Piroliz Sıvı Ürünün İyileştirilmesi (Upgrading).....	34
1.3.1.3.4.4.1. Hidrodeoksijenasyon	34
1.3.1.3.4.4.2. Piroliz Buharının Katalitik Parçalanması	35
1.3.1.3.4.4.3. Emulsifikasyon	35
1.3.1.3.4.5. Piroliz Sıvı Ürünün Uygulama Alanları	35
1.4. Bazı Artık Biyokütle Kaynaklarının Değerlendirilmesi.....	36
1.4.1. Akdeniz Defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.)	36
1.4.2. Tesbih Ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.)	37
1.4.3. Avrupa Melezi (<i>Larix decidua</i>)	37
1.4.4. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>)	38
1.5. Piroliz Ürünlerinin Karakterize Edilmesinde Kullanılan Analitik Yöntemler.....	39
1.5.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	39
1.5.2. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC/MS)	40
1.5.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	40
1.5.4. Sütun Kromatografisi.....	41
1.5.5. Termal (Isıl) Analiz.....	42
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	44
2.1. Biyokütlenin Pirolizi ve Ürün Karakterizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar....	44
2.2. Biyokütlenin Katalitik Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	50
2.3. Biyokütlenin Termogravimetrik Kinetik Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar....	52
3.1. Materyal.....	54
3.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Biyokütller	54
3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Katalizörler	54
3.1.2.1. Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Katalizörü	54
3.1.2.2. Alümina (Al ₂ O ₃) Katalizörü.....	55
3.2. Metot	56
3.2.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri	56
3.2.1.1. Boyut Küçültme ve Elek Analizi.....	56
3.2.1.2. Nem Tayini	56
3.2.1.3. Kül Tayini.....	56
3.2.1.4. Uçucu Madde Miktarı Tayini	57
3.2.1.5. Sabit Karbon Tayini	57
3.2.1.6. Ekstraktif Madde Tayini.....	57
3.2.1.7. Holoselüloz Tayini.....	58
3.2.1.8. Selüloz Tayini	58
3.2.1.9. Lignin Tayini	59
3.2.1.10. Hammaddelerin Elementel Analizi	59
3.2.1.11. Hammaddelerin Termogravimetrik Analizi	59
3.2.1.12. Hammaddelerin İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) Analizi	59
3.2.2. Isıl Değerin Belirlenmesi	60
3.2.3. Hammaddelerin Pirolizi	60
3.2.4. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	62
3.2.4.1. Piroliz Sıvı Ürünlerin Elementel Analizi	63
3.2.4.2. Piroliz Sıvı Ürünlerin Fizikokimyasal ve Yakıt Özellikleri Analizi	63
3.2.4.2.1. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Renk Tayini	63

3.2.4.2.2. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Yoğunluk Tayini	63
3.2.4.2.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Viskozite Tayini	63
3.2.4.2.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Parlama Noktası Tayini	63
3.2.4.2.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Su İçeriğinin Belirlenmesi.....	63
3.2.4.2.6. Piroliz Sıvı Ürünlerinin pH Değerlerinin Belirlenmesi.....	64
3.2.4.2.7. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Benzetimli Distilasyonu.....	64
3.2.4.3. Piroliz Sıvı Ürünlerin Ortalama Molekül Ağırlığı Tayini	64
3.2.4.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İnfrared (IR) Spektrumları	64
3.2.4.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Sütun Kromatografisinde Fraksiyonlanması.....	64
3.2.4.5.1. Piroliz Sıvı Ürünlerin Alt Fraksiyonlarının Elementel Analizi	65
3.2.4.5.2. Piroliz Sıvı Ürünlerin Alt Fraksiyonlarının İnfrared (IR) Spektrumları	65
3.2.4.5.3. Piroliz Sıvı Ürünlerin Alifatik Alt Fraksiyonlarının GC/MS Analizi.....	65
3.2.5. Piroliz Katı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	65
3.2.5.1. Piroliz Katı Ürünlerin Elementel Analizi	65
3.2.5.2. Piroliz Katı Ürünlerin X-ışınları Difraksiyon (XRD) Analizi	66
3.2.5.3. Piroliz Katı Ürünlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	66
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	67
4.1. Kullanılan Biyokütlelerin Özellikleri.....	67
4.1.1. Akdeniz Defnesinin (<i>Laurus nobilis</i> L.) Özellikleri.....	67
4.1.2. Tesbih Ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) Meyvesinin Özellikleri.....	69
4.1.3. Avrupa Melezi (<i>Larix decidua</i>) Odununun Özellikleri.....	71
4.1.4. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) Bitkisinin Özellikleri.....	73
4.2. Piroliz Deneylerinin Sonuçları.....	75
4.2.1. Piroliz Sıcaklığı ve Parçacık Boyutunun Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi	75
4.2.2. Sürükleyici Gaz (N ₂) Akış Hızının Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi.....	96
4.2.3. Katalizörlerin Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi	101
4.3. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	113
4.3.1. Sıvı Ürünlerin Elementel Analiz ve Isıl Değer Sonuçları.....	113
4.3.2. Sıvı Ürünlerin Bazı Fizikokimyasal ve Temel Yakıt Özellikleri	116
4.3.3. Sıvı Ürünlerin Benzetimli Distilasyonu.....	118
4.3.4. Sıvı Ürünlerin Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektrumları.....	121
4.3.5. Sıvı Ürünlerin Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları	124
4.3.6. Sıvı Ürünlerin Sütun Kromatografisi Sonuçları.....	126
4.3.6.1. Sütun Kromatografisi Alt Fraksiyonlarının Elementel Analiz Sonuçları.....	130
4.3.6.2. Sütun Kromatografisi Alt Fraksiyonlarının FT-IR Spektrumları.....	133
4.3.6.3. Sıvı Ürünlerin N-Pentan Alt Fraksiyonlarının GC/MS Kromatogramları...	141
4.4. Piroliz Katı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	152
4.4.1. Katı Ürünlerin Elementel Analiz ve Isıl Değer Sonuçları.....	152
4.4.2. Katı Ürünlerin X-Işını Difraksiyon Sonuçları	158
4.4.3. Katı Ürünlerin SEM Analiz Sonuçları.....	160
4.5. Termogravimetrik Analizin Kinetik Sonuçları.....	161
KAYNAKLAR	177
ÖZGEÇMİŞ	192

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ÖZET

**BAZI ARTIK BİYOKÜTLELERİN YAVAŞ PİROLİZİ VE PİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

MURAT ERTAŞ

DANIŞMAN : PROF. DR. M. HAKKI ALMA

Yıl : 2010 Sayfa : 192

Jüri : Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ
: Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU
: Doç. Dr. Nihat S. ÇETİN
: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Bu çalışmada, Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığı, tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesi, Avrupa melezi (*Larix decidua*) kereste artığı ve *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisi biyokütle kaynağı olarak seçilmiş ve sabit yataklı reaktörde 10°C/dak ısıtma hızında pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde piroliz sıcaklığı (350-600°C), parçacık boyutu (1.60>Dp>0.850, 0.850>Dp>0.420 ve 0.420>Dp>0.250 mm), sürükleyici gaz akış hızı (50-400 ml/dak) ve katalizör (doğal zeolit ve alümina, ağırlıkça %10-50) gibi önemli piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimlerine etkileri incelenmiştir. Akdeniz defnesi artığının, tesbih ağacı meyvesinin, Avrupa melezi odunu artığının ve *crambe* bitkisinin pirolizinde en yüksek sıvı ürün verimi 500°C piroliz sıcaklığında, 100 ml/dak azot akış hızında ve 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda sırasıyla %21.91, 23.38, 21.14 ve 22.47 olarak bulunmuştur. Deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizokimyasal ve temel yakıt özellikleri ASTM standartlarına göre belirlenmiştir.

Ayrıca sıvı ürünlerin ve sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılan alt fraksiyonların FT-IR ve elementel analizleri yapılmıştır. Sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonunun kimyasal içeriği GC/MS ile karakterize edilmiştir.

Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen katı ürünler elementel analiz, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla karakterize edilmiştir.

Ayrıca hammaddelerin ısı davranışı ve kinetiği termogravimetrik analiz (TG-DTG) tekniği ile belirlenmiştir. Isıl bozunma analizleri oda sıcaklığından 800°C'ye kadar azot ortamında 5, 10, 20 ve 30°C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Piroliz, Biyokütle, Yenilenebilir enerji, Karakterizasyon, Kinetik, Katalizör, Defne, Tesbih ağacı, Avrupa melezi, Crambe

**UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES IN SCIENCE AND ENGINEERING
DEPARTMENT OF FORESTRY INDUSTRY ENGINEERING**

PhD THESIS

ABSTRACT

**SLOW PYROLYSIS OF SOME BIOMASS RESIDUES AND
CHARACTERIZATION OF PYROLYSIS PRODUCTS**

MURAT ERTAŞ

SUPERVISOR : PROF. DR. M. HAKKI ALMA

Year : 2010 Pages : 192

**Jury : Assoc. Prof. Dr. Ahmet TUTUS
: Assoc. Prof. Dr. Bilal ACEMIOGLU
: Assoc. Prof. Dr. Nihat S. CETIN
: Prof. Dr. Mehmet TUMER**

In this study, laurel (*Laurus nobilis* L.) residues, chinaberry (*Melia azedarach* L.) seeds, European larch (*Larix decidua*) sawmill residues and *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) plant were selected as biomass resources and pyrolyzed in a fixed bed reactor with a heating rate of 10°C/min.

In the first part of this study, the effects of important pyrolysis parameters such as pyrolysis temperature (350-600°C), particle size (1.60>Dp>0.850, 0.850>Dp>0.420 ve 0.420>Dp>0.250 mm), sweeping gas flow rate (50-400 ml/min) and catalyst ratio (natural zeolite and alumina, 10-50% in weight) on the pyrolysis product yields were investigated. The maximum yields of bio-oils produced from laurel residues, chinaberry seeds, European larch sawmill residues and *crambe* plants at pyrolysis temperature of 500°C, with sweeping gas flow rate of 100 ml/min and in the particle size range of 0.850>Dp>0.420 mm were found to be as 21.91, 23.38, 21.14 and 22.47%, respectively. Some physicochemical and basic fuel properties of bio-oils obtained from the experiments were determined according to relevant ASTM standards.

Bio-oils and subfractions fractionated in column chromatography were also characterized by FT-IR and elemental analyses. The chemical compositions of n-pentan subfractions were characterized by GC/MS.

Chars produced at the different pyrolysis temperatures were characterized by elemental analyses, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Furthermore, the thermal behavior of raw materials and their kinetics were determined through thermogravimetric analysis (TG-DTG). Thermal degradation analyses were conducted in the range of room temperature-800 °C under nitrogen atmosphere and at different heating rates of 5, 10, 20 ve 30°C/min.

Keywords: Pyrolysis, Biomass, Renewable energy, Characterization, Kinetic, Catalyst, Laurel, Chinaberry, European larch, Crambe

ÖNSÖZ

Bazı artık biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonuna yönelik hazırlanan bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında doktora tezi olarak hazırlanmıştır.

Doktora danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konumu belirleyen, çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. M. Hakkı ALMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bilgi ve görüşlerinden yararlandığım tez izleme komitesi üyeleri Sayın Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ ve Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU'na ve her türlü yardım ve desteğinden ötürü Sayın Doç. Dr. Nihat S. ÇETİN, Prof. Dr. Mehmet TÜMER ve Doç. Dr. Arif KARADEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elde ettiğim sıvı ürünlerin sütun kromatografisi, FT-IR ve GC/MS ile karakterize edilmesinde yardımcı olan Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri Sayın Doç. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ, Prof. Dr. Osman ÇAKMAK ve Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a; sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özelliklerinin analizinde yardımcı olan Gaziantep Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Recep YUMRUTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kalorimetre cihazı ile ısı değerlerin belirlenmesinde yardımcı olan Kahramanmaraş Kağıt Sanayi ve Ticaret A.Ş. İşletme Müdürü Sayın Orm. End. Müh. Bekir YEMŞEN'e ve laboratuvar kalite kontrol sorumlusu Sayın Duran TUZCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Katı ürünlerin X-ışını difraksiyonu ile karakterize edilmesinde yardımcı olan Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Musa GÖĞEBAKAN, Arş. Gör. Barış AVAR ve doktora öğrencisi Alaaddin GÜNDEŞ'e; elementel ve ICP analizlerinde yardımcı olan Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Özer ÇINAR'a ve *crambe* bitkisinin teşhisinde ve temininde yardımcı olan Biyoloji Bölümü Öğretim Üyeleri Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet İLÇİM ve Prof. Dr. Metin DİĞRAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneylerde kullanılan katalizörlerin temin edilmesindeki yardımlarından dolayı ETİ Alüminyum A.Ş. ve ENLİ Madencilik San. A.Ş. yetkililerine ve çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Nuri BOZALİ ve Arş. Gör. Alperen KAYMAKÇI'ya ve ayrıca K.T.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Elemanları Sayın Doç. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA, Yrd. Doç. Dr. Sedat ONDARAL, Yrd. Doç. Dr. Derya USTAÖMER, Arş. Gör. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR'a ve Gümüşhane Üniversitesi Gümüşhane Meslek Yüksekokulu Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Said FİDAN'a her türlü katkılarından ötürü teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bana sabırla desteklerini esirgemeyen aileme, eşim Meral ERTAŞ'a ve oğlum Eymen ERTAŞ'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

ÇİZELGELER DİZİNİ

	SAYFA
Çizelge 1.1. 2006 yılı Türkiye'deki enerji üretim miktarları.....	4
Çizelge 1.2. Güneş, dünya ve ay kaynaklı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması	5
Çizelge 1.3. Dünyada en fazla hidrolik enerjisi ile elektrik üreten ilk on ülke	7
Çizelge 1.4. Dünya biyokütle potansiyeli	11
Çizelge 1.5. 2001 yılındaki Türkiye'nin yıllık ana biyokütle potansiyeli ve enerji değerleri.....	11
Çizelge 1.6. 2001 yılındaki Türkiye'nin tarımsal artık üretim ve enerji değerleri.....	12
Çizelge 1.7. Türkiye'nin dönüştürülebilir biyo-enerji potansiyeli	12
Çizelge 1.8. Türkiye'de yetişen bazı bitkisel kaynaklardan elde edilen organik atık miktarları	14
Çizelge 1.9. Bazı biyokütle türlerinin tipik kimyasal bileşimi	15
Çizelge 1.10. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri	26
Çizelge 1.11. Odunun farklı piroliz teknikleri sonucu elde edilen ürünlerin tipik dağılımı	27
Çizelge 1.12. Piroliz sıvı ürünün ve fosil kaynaklı yakıtları bazı yakıt özelliklerinin karşılaştırılması	28
Çizelge 1.13. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinden elde edilen ekstraktın kimyasal bileşenleri	37
Çizelge 1.14. <i>Crambe orientalis</i> tohum yağının uçucu yağ bileşimi.....	39
Çizelge 1.15. <i>Crambe orientalis</i> tohum yağına ait sabit yağ asitlerinin bileşimi	39
Çizelge 1.16. Bazı fonksiyonel grupların infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları	40
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan doğal zeolitin fiziksel özellikleri.....	54
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan doğal zeolitin kimyasal bileşimi	55
Çizelge 3.3. Deneylerde kullanılan alüminanın (Al_2O_3) fiziksel özellikleri	55
Çizelge 3.4. Deneylerde kullanılan alüminanın (Al_2O_3) kimyasal bileşimi.....	55
Çizelge 4.1. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının kaba ve kimyasal analiz sonuçları.....	67
Çizelge 4.2. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının elementel analiz ve ısı değer sonuçları.....	68
Çizelge 4.3. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının ICP analiz sonuçları.....	69
Çizelge 4.4. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin kaba ve kimyasal analiz sonuçları.....	69
Çizelge 4.5. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin elementel analiz ve ısı değer sonuçları	69
Çizelge 4.6. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin ICP analiz sonuçları.....	70
Çizelge 4.7. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun kaba ve kimyasal analiz sonuçları.....	71

Çizelge 4.8. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun elementel analiz ve ısı değer sonuçları	71
Çizelge 4.9. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun ICP analiz sonuçları	72
Çizelge 4.10. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin kaba ve kimyasal analiz sonuçları	73
Çizelge 4.11. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin elementel analiz ve ısı değer sonuçları	74
Çizelge 4.12. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin ICP analiz sonuçları	74
Çizelge 4.13. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	76
Çizelge 4.14. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	76
Çizelge 4.15. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	76
Çizelge 4.16. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	81
Çizelge 4.17. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	81
Çizelge 4.18. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	81
Çizelge 4.19. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	86
Çizelge 4.20. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	86
Çizelge 4.21. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	86
Çizelge 4.22. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip <i>crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	91
Çizelge 4.23. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip <i>crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	91
Çizelge 4.24. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip <i>crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi	91
Çizelge 4.25. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları.....	97
Çizelge 4.26. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları.....	98
Çizelge 4.27. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları.....	99
Çizelge 4.28. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları.....	100

Çizelge 4.29. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları	102
Çizelge 4.30. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının alümina (Al ₂ O ₃) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları	103
Çizelge 4.31. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları	104
Çizelge 4.32. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin alümina (Al ₂ O ₃) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları	105
Çizelge 4.33. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları	107
Çizelge 4.34. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun alümina (Al ₂ O ₃) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları	108
Çizelge 4.35. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları	109
Çizelge 4.36. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin alümina (Al ₂ O ₃) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları	110
Çizelge 4.37. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları	113
Çizelge 4.38. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları	114
Çizelge 4.39. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları	115
Çizelge 4.40. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları	116
Çizelge 4.41. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri	117
Çizelge 4.42. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri	117
Çizelge 4.43. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri	117
Çizelge 4.44. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri	117
Çizelge 4.45. Farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	122
Çizelge 4.46. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığından farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin molekül ağırlığı ve dağılımı	124
Çizelge 4.47. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinden farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin molekül ağırlığı ve dağılımı	125
Çizelge 4.48. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odunundan farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin molekül ağırlığı ve dağılımı	125

Çizelge 4.49. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinden farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin molekül ağırlığı ve dağılımı	125
Çizelge 4.50. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları	126
Çizelge 4.51. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları	127
Çizelge 4.52. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları.....	128
Çizelge 4.53. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları	129
Çizelge 4.54. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	130
Çizelge 4.55. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	131
Çizelge 4.56. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	131
Çizelge 4.57. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	131
Çizelge 4.58. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	132
Çizelge 4.59. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları...	132
Çizelge 4.60. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	132
Çizelge 4.61. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	133
Çizelge 4.62. Akdeniz defnesi artığından katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC/MS sonuçları	142
Çizelge 4.63. Akdeniz defnesi artığından katalizör ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları	143
Çizelge 4.64. Tesbih ağacı meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC/MS sonuçları	145
Çizelge 4.65. Tesbih ağacı meyvesinden doğal zeolit (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC/MS sonuçları	146

Çizelge 4.66. Tesbih ağacı meyvesinden alümina (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC/MS sonuçları	147
Çizelge 4.67. Avrupa melezi odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları.....	149
Çizelge 4.68. <i>Crambe</i> bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları.....	151
Çizelge 4.69. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları....	152
Çizelge 4.70. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları....	153
Çizelge 4.71. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odunundan farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları	154
Çizelge 4.72. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları	155
Çizelge 4.73. Deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütlelerin termal analiz sonuçlarından elde edilen kinetik parametreler	164

SEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Yıllara göre dünyadaki toplam enerji tüketimi.....	3
Şekil 1.2. Dünyadaki toplam petrol rezervleri	4
Şekil 1.3. Doğal biyokütle çevrimi	10
Şekil 1.4. Biyokütlenin kullanım alanları	13
Şekil 1.5. Selüloz molekülü.....	16
Şekil 1.6. Yapraklı ağaç hemiselülozu: O-asetil-galaktaglukomannan	17
Şekil 1.7. İğne yapraklı ağaç hemiselülozu: arabino-4-O-metilglukuronaksilan.....	17
Şekil 1.8. Lignin molekülü.....	18
Şekil 1.9. Biyokütle kaynağının enerji ve yakıt ürünleri amaçlı çok yönlü kullanımı	19
Şekil 1.10. Biyokütlenin ikincil ürünlere dönüşüm teknolojileri.....	20
Şekil 1.11. Enerji amaçlı kullanılan biyokütlelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	21
Şekil 1.12. Katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı	22
Şekil 1.13. Biyokütleden fiziksel dönüşüm süreçleri ile biyo-yakıt elde edilmesi	22
Şekil 1.14. Biyokütlenin biyolojik dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler	23
Şekil 1.15. Fermantasyon işlemi ile biyokütleden etanol üretimi.....	23
Şekil 1.16. Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler	24
Şekil 1.17. Selülozun pirolizi ve yanmasının şematik gösterimi	31
Şekil 1.18. Piroliz sıvı ürünün uygulama alanlarının şematik gösterimi.....	36
Şekil 1.19. Piroliz sıvı ürünün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasının şematik gösterimi	41
Şekil 3.1. Piroliz deney düzeneği.....	61
Şekil 4.1. Akdeniz defnesi (<i>Laurus nobilis</i> L.) artığının TG-DTG bozunma eğrisi.....	68
Şekil 4.2. Tesbih ağacı (<i>Melia azedarach</i> L.) meyvesinin TG-DTG bozunma eğrisi....	70
Şekil 4.3. Avrupa melezi (<i>Larix decidua</i>) odununun TG-DTG bozunma eğrisi.....	73
Şekil 4.4. <i>Crambe</i> (<i>Crambe orientalis</i> var. <i>orientalis</i>) bitkisinin TG-DTG bozunma eğrisi.....	75
Şekil 4.5. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip defne artığının farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri	77
Şekil 4.6. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip defne artığının farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri	77
Şekil 4.7. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip defne artığının farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri	78
Şekil 4.8. Farklı parçacık boyutlarına sahip defne artığının 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri.....	79
Şekil 4.9. Farklı parçacık boyutlarına sahip defne artığının farklı piroliz sıcaklıklarındaki piroliz dönüşümleri	80
Şekil 4.10. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip tesbih ağacı meyvesinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri.....	82

Şekil 4.11. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip tesbih ağacı meyvesinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri.....	82
Şekil 4.12. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip tesbih ağacı meyvesinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri.....	83
Şekil 4.13. Farklı parçacık boyutlarına sahip tesbih ağacı meyvesinin 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri.....	84
Şekil 4.14. Farklı parçacık boyutlarına sahip tesbih ağacı meyvesinin farklı piroliz sıcaklıklarındaki piroliz dönüşümleri	85
Şekil 4.15. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi odununun farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri.....	87
Şekil 4.16. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi odununun farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri.....	87
Şekil 4.17. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi odununun farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri.....	88
Şekil 4.18. Farklı parçacık boyutlarına sahip Avrupa melezi odununun 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri.....	89
Şekil 4.19. Farklı parçacık boyutlarına sahip Avrupa melezi odununun farklı piroliz sıcaklıklarındaki piroliz dönüşümleri	90
Şekil 4.20. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip <i>crambe</i> bitkisinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri	92
Şekil 4.21. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip <i>crambe</i> bitkisinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri	92
Şekil 4.22. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip <i>crambe</i> bitkisinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri	93
Şekil 4.23. Farklı parçacık boyutlarına sahip <i>crambe</i> bitkisinin 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri.....	94
Şekil 4.24. Farklı parçacık boyutlarına sahip <i>crambe</i> bitkisinin farklı piroliz sıcaklıklarındaki piroliz dönüşümleri	95
Şekil 4.25. Defne artığının farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz ürün verimleri	97
Şekil 4.26. Tesbih ağacı meyvesinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz ürün verimleri.....	98
Şekil 4.27. Avrupa melezi odununun farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz ürün verimleri.....	100
Şekil 4.28. <i>Crambe</i> bitkisinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz ürün verimleri	101
Şekil 4.29. Akdeniz defnesi artığının doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı	102
Şekil 4.30. Akdeniz defnesi artığının alümina (Al ₂ O ₃) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı.....	103
Şekil 4.31. Tesbih ağacı meyvesinin doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı	105

Şekil 4.32. Tesbih ağacı meyvesinin alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı.....	106
Şekil 4.33. Avrupa melezi odununun doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı	107
Şekil 4.34. Avrupa melezi odununun alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı.....	108
Şekil 4.35. <i>Crambe</i> bitkisinin doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı.....	110
Şekil 4.36. <i>Crambe</i> bitkisinin alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı	111
Şekil 4.37. Akdeniz defnesi artığından elde edilen sıvı ürünün distillenme eğrisi	119
Şekil 4.38. Tesbih ağacı meyvesinden elde edilen sıvı ürünün distillenme eğrisi.....	119
Şekil 4.39. Avrupa melezi odunundan elde edilen sıvı ürünün distillenme eğrisi.....	120
Şekil 4.40. <i>Crambe</i> bitkisinden elde edilen sıvı ürünün distillenme eğrisi	121
Şekil 4.41. Akdeniz defnesi artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina(%20) katalizör ortamı)	122
Şekil 4.42. Tesbih ağacı meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina(%20) katalizör ortamı)	123
Şekil 4.43. Avrupa melezi odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina(%20) katalizör ortamı)	123
Şekil 4.44. <i>Crambe</i> bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina(%20) katalizör ortamı)	124
Şekil 4.45. Akdeniz defnesi artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimi	126
Şekil 4.46. Tesbih ağacı meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimi	127
Şekil 4.47. Avrupa melezi odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimi	128
Şekil 4.48. <i>Crambe</i> bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimi	129
Şekil 4.49. Akdeniz defnesi artığından katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu	135
Şekil 4.50. Akdeniz defnesi artığından doğal zeolit (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu	135
Şekil 4.51. Akdeniz defnesi artığından alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu	136
Şekil 4.52. Tesbih ağacı meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	136

Şekil 4.53. Tesbih ağacı meyvesinden doğal zeolit (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu	137
Şekil 4.54. Tesbih ağacı meyvesinden alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	137
Şekil 4.55. Avrupa melezi odunundan katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu	138
Şekil 4.56. Avrupa melezi odunundan doğal zeolit (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu	138
Şekil 4.57. Avrupa melezi odunundan alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu	139
Şekil 4.58. <i>Crambe</i> bitkisinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	139
Şekil 4.59. <i>Crambe</i> bitkisinden doğal zeolit (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	140
Şekil 4.60. <i>Crambe</i> bitkisinden alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu	140
Şekil 4.61. Akdeniz defnesi artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina (%20) katalizör ortamı)	141
Şekil 4.62. Tesbih ağacı meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina (%20) katalizör ortamı)	144
Şekil 4.63. Avrupa melezi odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina (%20) katalizör ortamı)	148
Şekil 4.64. <i>Crambe</i> bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina (%20) katalizör ortamı)	150
Şekil 4.65. Akdeniz defnesi artığından farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı.....	156
Şekil 4.66. Tesbih ağacı meyvesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı.....	156
Şekil 4.67. Avrupa melezi odunundan farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı.....	157
Şekil 4.68. <i>Crambe</i> bitkisinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı.....	157
Şekil 4.69. Akdeniz defnesi artığından farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım deseni	158

Şekil 4.70. Tesbih ağacı meyvesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım deseni	158
Şekil 4.71. Avrupa melezi odunundan farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım deseni	159
Şekil 4.72. <i>Crambe</i> bitkisinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım deseni	159
Şekil 4.73. Akdeniz defnesi artığından 350°C (a) ve 500°C (b) piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüsü	160
Şekil 4.74. Tesbih ağacı meyvesinden 350°C (a) ve 500°C (b) piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüsü	160
Şekil 4.75. Avrupa melezi odunundan 350°C (a) ve 500°C (b) piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüsü	161
Şekil 4.76. <i>Crambe</i> bitkisinden 350°C (a) ve 500°C (b) piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüsü.....	161
Şekil 4.77. Akdeniz defnesi hammaddesinin farklı dönüşüm oranlarında pirolizi için Ozawa kinetik metodunun uygulanması.....	162
Şekil 4.78. Tesbih ağacı hammaddesinin farklı dönüşüm oranlarında pirolizi için Ozawa kinetik metodunun uygulanması.....	162
Şekil 4.79. Avrupa melezi hammaddesinin farklı dönüşüm oranlarında pirolizi için Ozawa kinetik metodunun uygulanması.....	163
Şekil 4.80. <i>Crambe</i> hammaddesinin farklı dönüşüm oranlarında pirolizi için Ozawa kinetik metodunun uygulanması.....	163

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	:	American Society for Testing Materials
Btep	:	Bin ton eşdeğer petrol
Ca	:	Kalsiyum
cSt	:	Santistok
dak	:	Dakika
Dp	:	Parçacık boyutu
DTG	:	Diferansiyal termogravimetrik analiz
E	:	Aktivasyon enerjisi
EJ	:	Ekza joule
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC/MS	:	Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
GPC	:	Jel geçirgenlik kromatografisi
GW	:	Giga watt
GWh	:	Giga watt saat
H	:	Hidrojen
HPLC	:	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
ICP	:	İndüktif eşleşmiş plazma
K	:	Potasyum
KWh	:	Kilo watt saat
Mg	:	Magnezyum
MJ	:	Mega joule
ml	:	Mililitre
M_n	:	Sayıcı ortalama molekül ağırlığı
MW	:	Mega watt
MWD	:	Molekül ağırlığı dağılımı
M_w	:	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
Mtep	:	Milyon ton eşdeğer petrol
MJ/kg	:	Mega joule/kilogram
MPa	:	Mega paskal
Na	:	Sodyum
O	:	Oksijen
ppm	:	Milyonda bir
RID	:	Refractive Index Detector
S	:	Kükürt
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
sn	:	Saniye
TAPPI	:	Technical Association of Pulp and Paper Industry
Tep	:	Ton eşdeğer petrol
TGA	:	Termogravimetrik analiz
TWh	:	Tera watt saat
XRD	:	X-ışını difraksiyonu

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi, nüfus artışı, insanoğlunun dünyaya olan bakış açısı enerjiye olan gereksinimi her geçen gün artırırken, fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Burada göz önünde bulundurulması gereken önemli bir nokta da, fosil esaslı kaynakların belli bir rezerve sahip olması ve bu hızda tüketilmesi devam ederse, gelecek yüzyılın ikinci yarısında bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir.

Ülkemiz, enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil yakıtlardan sağlamaktadır. Başta petrol olmak üzere bu enerji kaynaklarının önemli bir kısmı ithal ürünler olup, ülke ekonomisine olan yükü ve çevreye yaptığı olumsuz etkileri her geçen gün artmaktadır. Ülkemizin kalkınması, sanayileşmesi ve gelişmesi enerji üretimiyle doğru orantılıdır. Bu nedenle enerji sektöründe temel amaç, gelişen ekonominin ve artan nüfusun enerjiyi kesintisiz ve en ekonomik maliyetle karşılayabilmektir. Ulusal çıkarlarımız ise, petrol ve doğalgaz gibi dışa bağımlı yakıtların kullanımının azaltılması için yerel ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışlarını hızlandırmamızı gerekli kılmaktadır (Ültanır, 1996).

Ülkemiz coğrafi konumu nedeniyle, su (hidroelektrik, jeotermal, deniz enerjisi), güneş, rüzgar ve biyokütle olarak sınıflandırabileceğimiz yeni-yenilenebilir enerji kaynakları açısından oldukça iyi bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları üretimi, toplam kömür üretiminden sonra ikinci en yüksek üretime sahiptir. Bu kaynakların yaklaşık üçte ikisini biyokütle oluşturmaktadır. Geri kalan üçte birlik yenilenebilir enerji kaynağının da büyük çoğunluğunu hidroelektrik enerji oluşturmaktadır. Anlaşılabileceği üzere ülkemiz için biyokütlenin özel bir önemi vardır. Bu durum uygun prosesler geliştirilerek biyokütlenin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde yapılacak olan çalışmaların önemini daha da önemli kılmaktadır (Angın ve Şensöz, 2006).

Biyokütle enerjisi, yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu, yerli ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır (Sayigh, 1999). Biyokütle doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerle yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyo-yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlar) elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003). Biyokütle kaynakları son yıllarda araştırmacıların oldukça ilgisini çekmekte ve biyokütleden enerji kaynağı olarak yararlanmak amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır (Islam ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2005; Prevsuren ve ark., 2004; Şensöz ve Can, 2002; Çulcuoğlu ve ark., 2005).

Termokimyasal süreçler içerisinde yer alan ve biyokütlenin şekline, cinsine ve yapısına bağlı olmaksızın yüksek verimde sıvı ürün elde edilmesine olanak sağlayan piroliz yöntemi ile elde edilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonucunda ısı değeri yüksek, kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir özellikleriyle petrol türevi sıvı yakıtlar için bir alternatif oluşturmaktadır (Soltes, 1988).

Genel olarak biyokütleyle uygulanan dönüşüm teknikleri; termokimyasal dönüşüm teknikleri, biyokimyasal dönüşüm teknikleri ve agro-kimyasal dönüşüm teknikleri olmak üzere üç ana başlıkta incelenmektedir. Bunlardan biyokimyasal dönüşüm tekniklerine;

alkol fermentasyonu, anaerobik bozundurma ve biyofotoliz olmak üzere üç farklı yöntem uygulanırken agro-kimyasal dönüşüm tekniklerinden; yakıt ekstraksiyonu yöntemi uygulanmaktadır (Çağlar, 2004). Biyokütleden geleneksel olarak doğrudan yakılarak enerjiye dönüştürülmesi dışında, çeşitli termokimyasal prosesler uygulanarak daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip ürünler elde edilmektedir. Buradan elde edilen ürünlerin (katı, sıvı ve gaz) ham biyokütleye göre taşınma kolaylığı, daha az kül içeriği, kullanım kolaylığı ve daha az yer kaplaması gibi büyük avantajları vardır. Biyokütleye uygulanan termal (ısı) prosesler; doğrudan yakma, gazlaştırma, doğrudan sıvılaştırma, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve piroliz olarak beş ana kısma ayrılır (Çağlar, 2004; Mckendry, 2002a).

Piroliz, organik maddelerin katı, sıvı ve gaz ürün elde etmek amacıyla, oksijensiz ortamda ısıtılarak bozundurulması işlemidir (Soltés ve Elder, 1981). Biyokütleden, piroliz yöntemi ile motorin, fuel-oil ve türbin yakıtı alternatifli sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir. Böylece bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstriyel atıklar enerji kaynağı olarak değerlendirilmekte, özellikle piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ham petrol eşdeğeri olması, biyokütlenin diğer kullanım alanları yanında bir üstünlük sağlamaktadır. Ayrıca piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün (biyo-oil, biyo-yakıt) kimyasal hammadde girdisi olarak da kullanım alanı bulabilmektedir (Bridgwater, 2003).

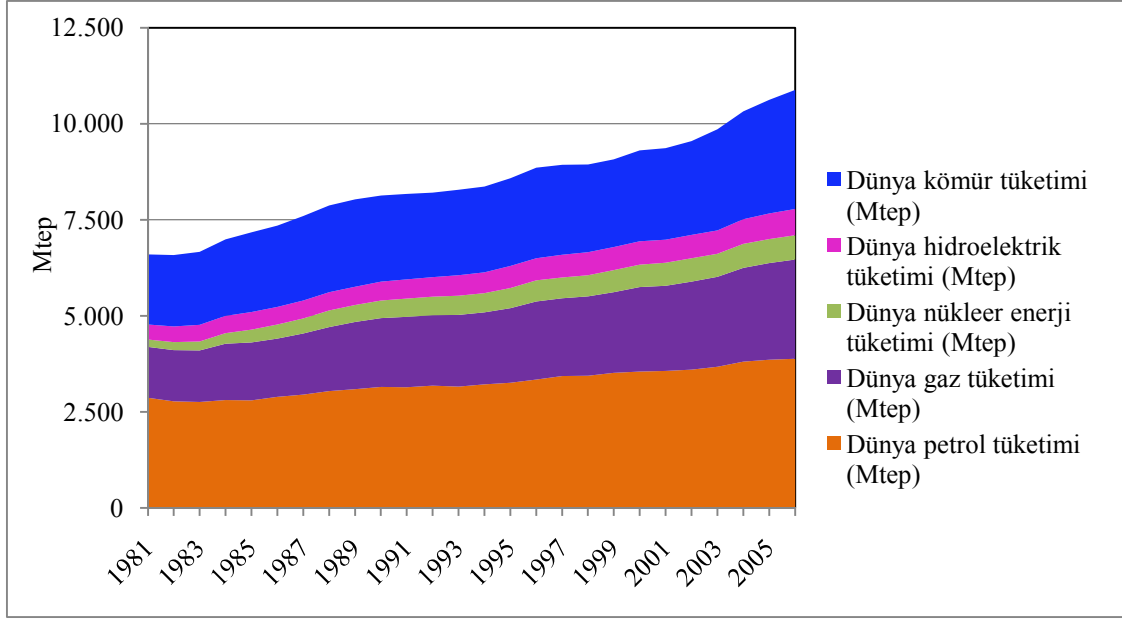
1.1. Enerji

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınma için gerekli temel girdilerden birisidir. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah düzeyindeki artışa paralel olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde artmaktadır. Buna karşılık enerji tüketiminin mümkün olan en alt düzeyde tutulması, enerjinin en tasarruflu ve verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Son yıllarda, enerjinin önemi toplumlar tarafından daha iyi kavranmış, hatta bir ülkenin yaşam standardının, ülkelerin ekonomik, kültürel ve bilimsel seviyeleri onların ürettikleri ve kullandıkları enerji miktarı ile orantılı olduğu kabul edilmiştir. Yaklaşık 6 milyar nüfusa sahip dünyamızda gelişmiş ülkelerde yaşayan 1 milyar nüfus, kullanılan toplam enerjinin yaklaşık %60'ını tüketirken, gelişmekte olan ülkelerde yaşayan 5 milyar nüfus ise toplam enerjinin sadece %40'ını tüketmektedir (Veziroğlu, 2000).

En son istatistiksel değerlendirmelere göre; dünya enerji ihtiyacının %34.8'ini karşılayan petrolün 41 yıl, %21.1'sini karşılayan doğalgazın 62 yıl, %23.5'ini karşılayan kömürün ise 230 yıl rezerv kullanım süresinin bulunduğu bildirilmektedir (Tiftik, 2006). Günümüzde halen kullanılabilir durumdaki bazı enerji kaynaklarının azalması nedeniyle sorunlar ortaya çıkmakta ve enerjinin önemi her geçen gün daha da artmaktadır.

1.1.1. Birincil Enerji Kaynakları

Şekil 1.1'de yıllara göre dünyadaki toplam enerji tüketimi grafiksel olarak gösterilmektedir. Dünyada birincil enerji kaynakları petrol, kömür ve doğal gaz olarak bilinmektedir. Günümüzde dünya enerji gereksiniminin yaklaşık %77'sini petrol, kömür ve doğal gaz gibi birincil enerji kaynaklarından, geri kalan %23'de yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında %26 olacağını öngörmektedir (Kuleli ve Yener, 1990).



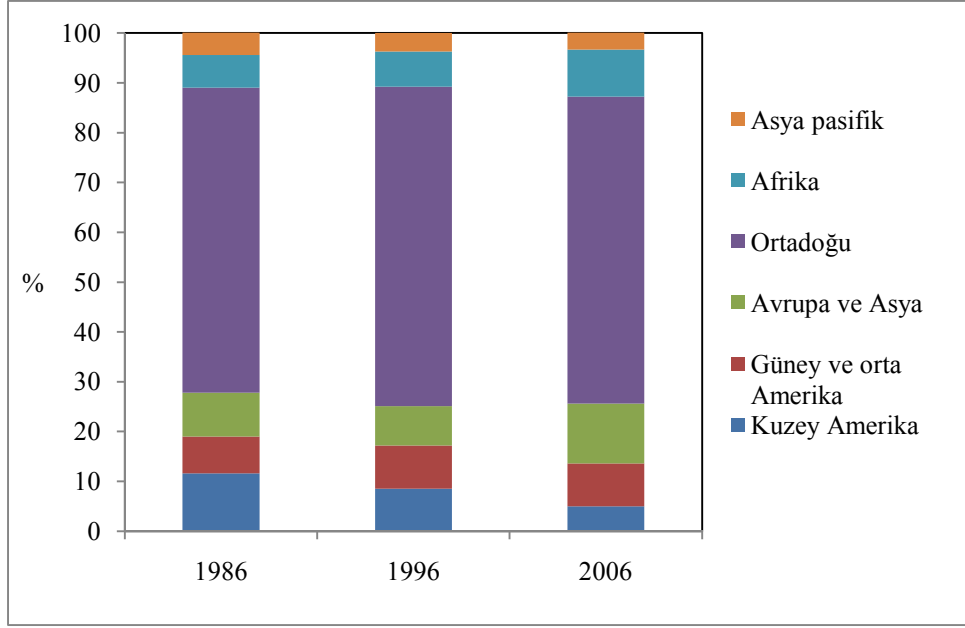
Şekil 1.1. Yıllara göre dünyadaki toplam enerji tüketimi (Anonim, 2007).

Dünyada 2000 yılında birincil enerji kaynaklarından olan petrol, kömür ve doğal gaz tüketimi sırasıyla, 3.556, 2.364 ve 2.193 Mtep olmasına karşın, 2006 yılında bu değerler nüfus ve sanayileşmenin artmasıyla, 3.889, 3.090 ve 2.574 Mtep'e çıkmıştır.

1996 yılında dünyadaki toplam petrol rezervleri 1.049 milyar varil olarak saptanmıştır. Bölgesel olarak bu rezervlerin %64.1'i Ortadoğu, %7.1'i Afrika ve %8.5'i Kuzey Amerika'ya aittir. 2006 yılı dünya toplam petrol rezervlerinde ise %1.56'lık bir artış kaydedilmiş ve 1.205 milyar varil olarak saptanmıştır. 2006 yılı petrol rezervlerinin bölgesel dağılımı ise %61.6 Ortadoğu, %9.5 Afrika ve %5.0 Kuzey Amerika olarak saptanmıştır. Bölgesel olarak en fazla petrol rezervi Ortadoğu'da bulunmaktadır. 1996 ve 2006 yılı petrol rezerv rakamlarına göre Kuzey Amerika ve Ortadoğu'da azalırken, Afrika'da artış göstermiştir. Dünyadaki toplam petrol rezervlerinin bölgelere göre kapasiteleri Şekil 1.2.'de verilmiştir.

Doğal gaz üretimi 2006 yılında 2.86 trilyon m³ gerçekleşmiş olup, bunun %37.5'i Avrupa Asya, %26.4'ü Kuzey Amerika, %13.2'si Asya Pasifik ve %11.7'si Ortadoğu bölgelerinden gerçekleştirilmiştir (Anonim, 2007).

Türkiye taşkömürü, linyit, bitümlü şist, ham petrol, doğal gaz, uranyum ve toryum gibi çok çeşitli birincil enerji kaynaklarına sahip bir ülkedir. Fakat dünyada yoğun olarak kullanılan fosil yakıtların, özellikle akışkan fosil yakıtların görünür rezervleri yeterli düzeyde değildir. Bu yüzden bu tür yakıtlarda dışa bağımlı bir ülke durumundayız. Türkiye'nin kömür, jeotermal ve hidrolik enerji rezerv ve potansiyeli ise dünya kaynak varlığının %1'i civarındadır.



Şekil 1.2. Dünyadaki toplam petrol rezervleri (Anonim, 2007).

Çizelge 1.1’de 2006 yılı ülkemizde enerji üretim miktarları ve enerji üretiminde kullanılan yakıtların üretimdeki payını göstermektedir.

Çizelge 1.1. 2006 yılı Türkiye’deki enerji üretim miktarları (Güner ve Albostan, 2007).

Yakıt türü	Üretim (GWh)	Üretimdeki payı (%)
Fuel-Oil	5324	3.0
Motorin	18	İhmal edilebilir
Taş Kömürü	2855	1.6
İthal Kömür	11055	6.3
Linyit	32242	18.4
Doğal gaz	77233	44.0
Jeotermal	100	İhmal edilebilir
LPG	452	0.3
Nafta	2010	1.1
Biogaz	39	İhmal edilebilir
Diğerleri	84	İhmal edilebilir
Hidrolik	44154	25.1
Rüzgâr	129	İhmal edilebilir
Genel Toplam	175695	100.0

Çizelge 1.1'den anlaşılacağı üzere, ülkemizde tüketilen enerjide ağırlıklı olarak petrol ve doğal gazla bağımlılık söz konusudur. Türkiye ithalatının yaklaşık üçte birini ihtiyaç duyduğu enerjiye ödemektedir. Ülkemiz sürdürülebilir kalkınma hedefini gerçekleştirebilmesi için bu tablonun değişmesi gerekmekte ve yerli yenilenebilir kaynakların tamamı hızlı bir şekilde devreye sokularak enerjideki dışa bağımlılığın azaltılması ve çözümlenmesi gerekmektedir.

2005 yılı Türkiye'deki enerji tüketimi yaklaşık yıllık 92.5 Mtep, 2006 yılında ise toplam elektrik enerjisi üretimi 175.7 milyar kWh olarak saptanmıştır. Bu dönemde yurtiçi toplam elektrik enerjisi talebi (brüt) ise 174 milyar kWh olarak gerçekleşmiştir. 2006 yılında elektrik enerjisi üretiminin %44'ü doğal gazdan, %25.1'i hidrolikten, %18.4'ü linyitten, %6.3'ü ithal kömürden, %3'ü fuel-oilden, %1.6'sı taşkömüründen, %1.1'i naftandan elde edilmiştir. 2006 yılında %54.7'lik kısmı ithal kaynaklardan sağlanan ülkemiz elektrik enerjisi, üretiminin %74.7'lik kısmı termik santrallerinde gerçekleştirilmiştir (Güner ve Albostan, 2007).

1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları; enerjinin kaynağına göre, güneş kaynaklı, dünya kaynaklı ve ay kaynaklı olmak üzere Çizelge 1.2'de gösterildiği gibi üç grupta incelenebilmektedir.

Çizelge 1.2. Güneş, dünya ve ay kaynaklı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Ateş, 2001).

Yenilenebilir enerji kaynakları				
<i>Ana kaynak</i>	<i>Birincil enerji kaynakları</i>	<i>Doğal enerji dönüşümü</i>	<i>Teknik enerji dönüşümü</i>	<i>Kullanım enerjisi</i>
GÜNEŞ	Su	Buharlaştırma, Yağış	Su güç tesisleri (hidroelektrik santralleri)	Elektrik enerjisi
	Rüzgar	Atmosferdeki hava hareketi	Rüzgar enerjisi tesisleri	Elektrik ve mekanik enerji
		Dalga Hareketi	Dalga enerjisi tesisleri	Elektrik ve mekanik enerji
	Güneş ışınları	Yer ve atmosferin ısınması	Isı pompaları	Isı enerjisi
		Güneş ışınları	Toplayıcılar	Isı enerjisi
			Solar hücreler (güneş pilleri)	Elektrik enerjisi
	Biyokütle	Biyokütle üretimi	Isı güç tesisleri	Isı ve elektrik enerjisi
			Dönüşüm tesisleri	Yakıt enerjisi
DÜNYA	Yer merkezi ısısı	Jeotermal enerji	Jeotermal güç tesisleri	Isı ve elektrik enerjisi
AY	Ay çekimi gücü	Gel-git olayı	Gel-git güç santralleri	Elektrik enerjisi

1973 petrol krizi sonrası ve dünya ekolojik dengesinin korunması bakımından yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmaya başlamış ve günümüzde bu konu ulusal

enerji politikaları arasında yerini almıştır. Günümüzde birincil enerji kaynaklarının çevreye olan olumsuz etkileri bilinmekte ve çevre üzerindeki bu etkilerin azaltılabilmesi için yoğun çabalar harcanmaktadır. Çevre dostu veya temiz enerji olarak adlandırılan alternatif enerji kaynaklarının geliştirilerek kullanımının yaygınlaştırılması dünyanın geleceği için çok önemli bir adım olacaktır.

Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları açısından büyük bir potansiyele sahip olmasına rağmen, bunların enerji üretimindeki payı oldukça düşüktür. Petrol, doğalgaz ve kömür gibi birincil enerji kaynaklarının yerine alabilecek, çevreye olumsuz etkisi olmayacak, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi, deniz dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi olarak sıralayabiliriz.

1.1.2.1. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi çevre açısından olumsuz etkisi olmayan sonsuz bir enerji kaynağıdır. Başlangıçta ekonomik görülmeyen güneş enerjisi, son yıllardaki enerji fiyatlarının artışı nedeniyle bazı alanlarda oldukça ekonomik hale gelmiş ve verimli kullanımı için araştırma, geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır. Gerek doğrudan gerekse dolaylı elektrik üretimi, sıcak su üretimi, sanayi kuruluşları için proses ısı enerjisi, alan ısıtma ve soğutma, sera ısıtması gibi birçok alanda uygulama gerçekleştirilmiş olup, ekonomik olarak işletilmeleri konusundaki çalışmalar devam etmektedir.

Güneşten dünyaya gelen enerjinin yoğunluğu, atmosferin üzerinde m^2 başına 1.35 kW kadardır. Bu yoğunlukta dünya üzerine gelen güneş enerjisi 178×10^9 MW düzeyindedir. Dünyanın tüm yüzeyine bir yılda düşen güneş enerjisi, 0.814×10^{14} TEP boyutundadır. Diğer bir ifadeyle, bir yılda gelen güneş enerjisi miktarı, bilinen kömür rezervlerinin 50 kat ve bilinen petrol rezervinin 800 katına eşdeğerdir (Düzenli, 2002).

Türkiye güneş kuşağı içerisinde bulunan bir ülke olup, güneş enerjisi bakımından oldukça zengin bir konumda olmasına rağmen bu enerji türünden yeterince faydalanmamaktadır. Bölgelere göre yıllık toplam güneşlenme süresi 1993-1971 saat arasında değişirken, yıllık güneş enerjisi şiddeti $1460-1120$ KWh/ m^2 olarak belirlenmiştir. Türkiye'nin tüm yüzeyine karşılık gelen güneş gücü brüt olarak 111500 GW, teknik potansiyel olarak 1400 GW ve kullanılabilir potansiyel olarak 116 GW olarak belirlenmiştir (Anonim, 2006).

Güneş pilleri (fotovoltaik, PV, diyodlar) güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektronik aygıtlardır. Fotovoltaik panelleri, bugün için yaklaşık %15'lik bir verime sahiptirler. Güneş pilleri bugün için pahalı olmakla birlikte gelecekte ucuzlamaları beklenmektedir. Güneş panelleri ile güneş enerjisi ile su ısıtmak 350 bin TEP enerji sağlanmaktadır (Anonim, 2006).

1.1.2.2. Rüzgar Enerjisi

Rüzgar enerjisi son yıllarda en önemli gelişme gösteren yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Tüm dünyada rüzgar enerjisi kurulu gücü 2003 yılında bir önceki yıla göre %26 artmıştır. 2004 yılında toplam rüzgar enerjisi kurulu gücü 40000

MW ulaşmıştır. Rüzgar enerjisi alanında en büyük yatırımları sırasıyla Almanya (14609 MW, %37), ABD (6370 MW, %16), İspanya (6202 MW, %16), Danimarka (3110 MW, %8) ve Hindistan (2110 MW, %5) yapmıştır (Anonim, 2006).

TEİAŞ 2006-2015 dönemine ait bir çalışma yapmış ve bu çalışmaya göre 2015 yılında rüzgar enerjisinin 348 MW olacağını bildirmiştir. Bugünkü teknik koşullarda 10 m yükseklikteki ortalama 6 m/s hızda, yılda 2800 saat kullanma süresi kurulabilecek ekonomik bir rüzgar potansiyeli 10000 MW yani 28 milyar KWh düzeyindedir. Rüzgar potansiyeli bakımından zengin olan bölgelerimiz Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz olmak üzere kıyı kesimlerimizdir (Anonim, 2006).

1.1.2.3. Hidrolik Enerji

Hidrolik enerji, dünyada üretilen toplam elektrik enerjisinin yaklaşık %20'sini karşılamaktadır. Hidroelektrik, 65 ülkenin ulusal elektriğinin %50'sini, 32 ülkenin %80'nini ve 13 ülkenin de enerji ihtiyacının neredeyse tamamını karşılamaktadır. Kanada, dünyanın en fazla hidrolik enerji üreten ülkesi konumunda olup, 2002 yılı üretimi yaklaşık 353 milyar KWh olarak saptanmıştır. Bu değer 27 Avrupa ülkesinin toplamına çok yakındır (Anonim, 2006).

Dünya'da en fazla hidroelektrik enerjisi üretimi yapan ilk 10 ülkenin toplamının, dünya hidroelektrik üretiminde %66'lık paya sahip olduğu bilinmektedir. Dünyada en fazla hidrolik enerjisi ile elektrik üreten 10 ülkenin kurulu gücü ve üretim miktarları Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Dünyada en fazla hidrolik enerjisi ile elektrik üreten ilk on ülke (Anonim, 2006).

Ülke	Kurulu gücü (MW)	Üretimi (GWh)
Kanada	67121	353302
ABD	76000	300000
Brezilya	64000	300000
Çin Halk Cumhuriyeti	82700	257500
Rusya	44700	173849
Norveç	27596	120984
Japonya	27348	94250
Fransa	25200	79300
Hindistan	25751	73954
İsveç	16200	65000
Toplam	456616	1818139

Türkiye ise ortalama 45300 GWh/yıl ile dünyada 14. sırada yer almaktadır. Avrupa'da ise Türkiye, hidrolik enerji ile elektrik üretiminde Norveç, Fransa, İsveç ve İtalya'dan sonraki sırada yer almaktadır. Türkiye'de toplam elektrik üretiminde, hidrolik enerjinin payı ortalama %25 civarındadır (Anonim, 2006).

1.1.2.4. Jeotermal Enerji

Yenilenebilir enerji kaynaklarından jeotermal enerji ile sürekli enerji üretilmektedir. Jeotermal enerji, küçük kapasiteli (5-10 MW) santraller halinde kurulmaya ve geliştirilmeye elverişli olması, uzun dönemde hava değişimlerinden etkilenmemesi, fosil yakıtların fiyat dalgalanmalarından bağımsız olması, kömürlü ve doğalgaza dayalı termik santrallerine göre ekonomik olması, çevreye olumsuz etkisinin olmaması gibi nedenlerden dolayı çok önemli bir temiz enerji kaynağıdır. Dünyada jeotermal enerjisi ile elektrik üretiminde ABD, Filipinler, İtalya, Meksika ve Endonezya ilk beş sırada yer almaktadır. Jeotermal ısı ve kaplıca uygulamalarında ise Çin, Japonya, ABD, İzlanda ve Türkiye potansiyel olarak ilk beş ülke içinde yer almaktadır (Anonim, 2006).

Dünya kurulu jeotermal elektrik kapasitesi 7974 MW ve üretilen elektrik enerjisi 49,3 milyar KWh/yıl olarak tespit edilmiştir.

Türkiye'nin jeotermal teknik ısı potansiyelinin brüt 31500 MW, teknik ısı potansiyelinin 7500 MW ve kullanılabilir ısı potansiyelinin de 2843 MW olduğu belirtilmektedir. Kullanılabilir potansiyel jeotermal enerjisi ile sağlanabilecek olan enerji 1800 Btep/yıl kadardır (Anonim, 2006).

1.1.2.5. Hidrojen Enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan hidrojen enerjisinin önemi her geçen gün artmaktadır. Dünyada fazla miktarda hidrojen bulunmasına rağmen serbest formda değildir. Kaynak açısından sınırsız olan ve havayı kirletmemesi açısından içten yanmalı motorlarda kullanılan diğer alternatif yakıtlara göre birçok avantaja sahip olan hidrojenin, içten yanmalı motorlarda kullanımı için çalışmalara 1900'lü yıllarda başlanmış ve günümüzde de hızlı bir şekilde devam edilmektedir. Hidrojen enerjisi tüm enerji çeşitleri içersinde neredeyse en ucuzu ve birim kütle başına en fazla kimyasal enerjiye sahip temiz bir enerjidir (Anonim, 2006).

Hidrojen enerjisinin kullanım alanlarına bakıldığında fosil yakıtlara göre daha fazla olduğu ortaya çıkmaktadır. Hidrojen, alevli yanma, doğrudan buhar üretimi, katalitik yanma, kimyasal dönüştürme, elektrokimyasal dönüştürme uygulamalarında yakıt olarak kullanılabilirken, fosil yakıtlar sadece alevli yanma uygulamalarında kullanılabilir.

Hidrojen yüksek basınç altında sıvı ve gaz olarak depolandığı için depolaması daha kolaydır. Hidrojenin yakıt özelliklerine bakıldığında fosil kaynaklı yakıtlara göre birçok avantaj sunmaktadır. Yakıt olarak kullanıldığında, yanma ürünü olarak su buharı açığa çıkması nedeniyle çevre dostu temiz bir enerjidir. Geleceğin yakıtı hidrojen için en uygun sistem, hidrojenli yakıt pili teknolojisidir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

1.1.2.6. Deniz Dalga Enerjisi

Deniz dalga enerjisi, deniz sıcaklık gradyant enerjisi, deniz akıntıları enerjisi ve gel-git enerjisi deniz kökenli yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Türkiye’de gel-git enerjisi olanağı yoktur. Türkiye için boğazlarda deniz akıntıları enerjisi ve deniz dalga enerjisi söz konusudur. Türkiye kıyılarının beşte birinden yararlanılarak sağlanabilecek deniz dalga enerjisi teknik potansiyeli 9000 MW güç ve 18 TWh/yıl enerji düzeyindedir (Anonim, 2006).

Türkiye üç tarafı denizle çevrili bir ülke konumunda olması nedeniyle, oldukça ekonomik, çevreye herhangi bir olumsuz etkisi olmayan ve büyük bir potansiyele sahip olan temiz enerji kaynağı deniz dalga enerjisinin ekonomimize kazandırılması için çalışmalar ve yatırımlar yapılmalıdır.

1.1.2.7. Biyokütle Enerjisi

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilir.

Ana bileşenleri; karbonhidrat olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütlenin enerji eşdeğeri 2880 EJ (65376 Mtep) olup bu değer 1997 yılı dünya enerji tüketiminin yaklaşık 8 katına eşittir (Acaroğlu ve Ültanır, 2000).

Dünya birincil enerji tüketiminin 2020 yılında 11.4-15.4 milyar Tep arasında olması beklenmektedir. 2020 yılında dünya genelinde yenilenebilir kaynaklardan elde edilecek üretim 2.3-3.3 milyar Tep arasında olması tahmin edilmektedir. Bu üretim payının içinde klasik biyokütle, hidrolik enerjisi yer aldığı gibi, modern biyokütle ve diğer yenilenebilir kaynaklarda yer almaktadır (Acaroğlu ve Ültanır, 2000).

Dünya üzerine gelen güneş enerjisi fotosentez yardımıyla biyokütleye dönüştürülerek karbonhidrat şeklinde depolanmaktadır. Fotosentez esnasında üretilen organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkan CO₂, daha öncesinde bu maddelerin oluşumunda kullanıldığı için çevreye olumsuz etki söz konusu değildir.

Biyokütlenin, kolay yetiştirilmesi, kolaylıkla depolanması ve ekonomik olması nedeniyle günümüzde endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Biyokütleden farklı dönüşüm teknikleri ile elektrik, değerli kimyasallar ve sıvı yakıtlar üretmek mümkündür.

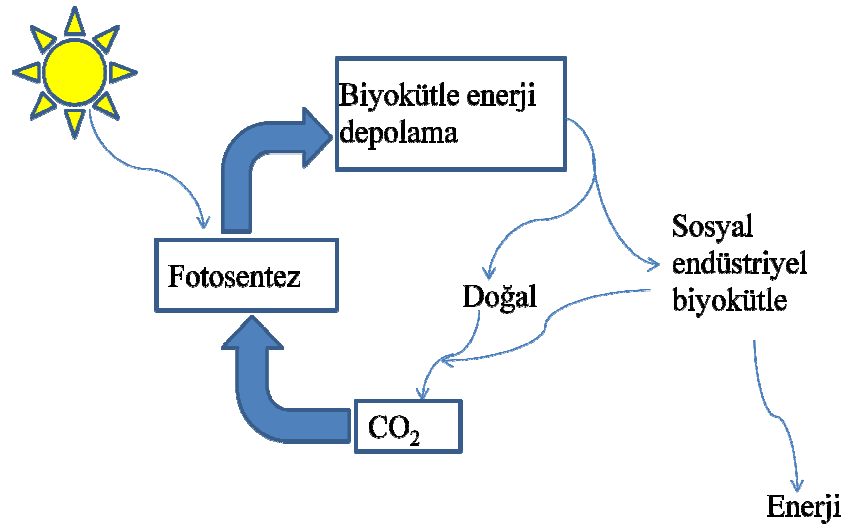
1.2. Biyokütle

Biyokütle genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşan bir hidrokarbon olarak tanımlanabilir. Biyokütlenin kükürt içeriği oldukça düşük olmasına rağmen, farklı

türde inorganik maddeler içerebilir. Biyokütleyle bağlı olarak inorganik madde miktarı %1 ile %15 arasında değişiklik göstermektedir (Yaman, 2004). Lignoselülozik maddeler ise yapısında selüloz, lignin ve hemiselüloz içeren bitkisel yapıları ifade etmektedir.

Biyokütle oluşumu, bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılan biyokütle enerjisinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan hayatı için esastır. Canlı organizmaların fotosentez sonucu oluşması ve bütün yaşamın güneş enerjisinin depo edildiği oksijene bağlı olması yenilenebilir enerji oluşturan fotosentez olayının önemini açıkça göstermektedir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan biyokütle sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen atmosfere verilirken, biyokütlenin yakılması esnasında ortaya çıkan karbondioksit gazı ise daha önce biyokütlenin sentezi sırasında atmosferden alınmış olduğundan, enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olur. Şekil 1.3.'de doğal biyokütle çevrimi görülmektedir.

Güneşin dünyaya verdiği enerjinin yaklaşık 1.5×10^{18} KWh/yıl olduğu ve bu değerinde dünyada tüketilen toplam enerjiden 10000 kat büyük olduğu bilinmektedir. Dünya yüzeyine gelen bu enerjinin yaklaşık %0.1'i fotosentez olayıyla biyokütleyle dönüştürülerek depolanmaktadır. Bu ise yaklaşık olarak dünyada kullanılan toplam enerjiden 10 kat fazladır. Fotosentez sonucu oluşan biyokütlenin enerjisi hakkında fikir verebilmek için bunun 100.000 büyük nükleer güç istasyonunun verdiği güce (9×10^7 MW) eşit olduğu söylenebilir (Tiftik, 2006).



Şekil 1.3. Doğal biyokütle çevrimi (Tiftik, 2006).

Fotosentez ile üretilen esas organik madde karbonhidrattır. Eğer bu kuru madde oksijenle yakılırsa açığa çıkan ısı, yaklaşık 16 MJ/kg'dır. Biyokütleden ikincil yakıtlar elde edildiğindeki ısı değerleri ise, etanol için yaklaşık 30 MJ/kg, biyogaz ve biyo-oil için yaklaşık 20-30 MJ/kg olmaktadır (Ertaş ve ark., 2004).

1.2.1. Biyokütle Potansiyeli ve Kullanım Alanları

Çizelge 1.4’de dünya biyokütle potansiyeli tablo olarak verilmiştir. Buna göre en fazla yüzdeyi okyanuslar kaplamasına rağmen, bundan faydalanma sınırlıdır ve en fazla kullanılanlar ise orman biyokütlesidir.

Çizelge 1.4. Dünya biyokütle potansiyeli (Acaroğlu ve Ültanır, 2000).

	Alan (%)	Biyokütle üretimi (%)
Ormanlar	11	44
Koruluklar	5	1
Otlak-çayır	5	9
Tarımsal alanlar	3	5
Çöl	5	0
Göl ve nehirler	1	3
Okyanuslar	70	38

Türkiye’nin yıllık ana biyokütle potansiyeli ve enerji değerleri Çizelge 1.5’de verilmiştir. Çizelge 1.5’den anlaşılaacağı üzere, Türkiye’nin yıllık biyokütle potansiyeli yaklaşık 117 milyon ton ve toplam dönüştürülebilir biyo-enerji potansiyelinin ise yaklaşık 32 Mtep olduğu tahmin edilmektedir. Biyokütle kaynakları arasında 55 milyon ton/yıl potansiyele sahip olan yıllık bitkiler ilk sırada yer almaktadır

Çizelge 1.5. 2001 yılındaki Türkiye’nin yıllık ana biyokütle potansiyeli ve enerji değerleri (Saraçoğlu, 2007; Demirbaş ve ark., 2006).

Biyokütle	Potansiyel (milyon ton/yıl)	Enerji değeri (Mtep)
Yıllık bitkiler	55	14.9
Çok yıllık bitkiler	16	4.1
Orman artıkları	18	5.4
Tarımsal artıklar	10	3.0
Orman Endüstrisi artıkları	6	1.8
Hayvansal atıklar	7	1.5
Diğer	5	1.3
Toplam	117	32.0

Bir tarım ülkesi olan Türkiye’de biyokütle kaynakları arasında önemli bir yer tutan tarımsal artıkların ayrıntılı listesi ve enerji değerleri Çizelge 1.6’da verilmiştir.

Çizelge 1.6. 2001 yılındaki Türkiye'nin tarımsal artık üretim ve enerji değerleri (Saraçoğlu, 2007; Demirbaş ve ark., 2006).

Tarımsal artıklar	Yıllık üretimi (milyon ton)	Enerji potansiyeli (Mtep)
Buğday sapları	26.4	7.2
Arpa sapları	13.5	3.9
Mısır sapları	4.2	1.2
Pamuk sap ve kozaları	29	0.9
Ayçiçeği sapları	2.7	0.8
Şeker pancarı artıkları	2.3	0.7
Fındık kabukları	0.8	0.3
Yulaf sapları	0.5	0.2
Çavdar sapları	0.4	0.1
Pirinç sapları	0.4	0.1
Meyve kabukları	0.3	0.1
Toplam	54.4	15.5

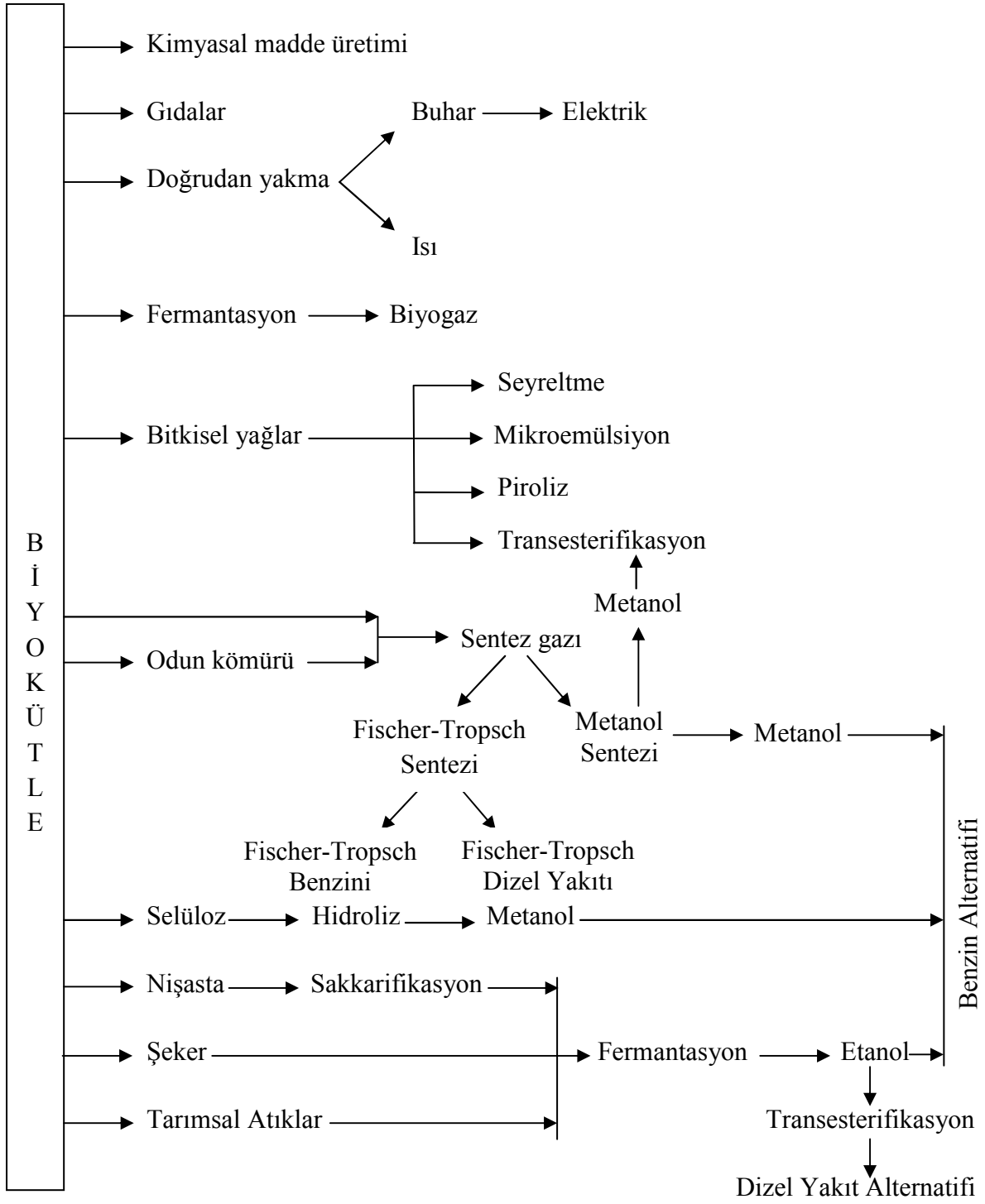
Tarımsal artıklar içerisinde buğday sapları 26.4 milyon ton ile ilk sırada yer alırken, meyve kabukları 300 bin ton ile sonuncu sırada gelmektedir. Tarımsal artıkların toplam yıllık üretimi yaklaşık 54.4 milyon ton ve toplam enerji değeri 15.5 Mtep olarak tahmin edilmektedir.

Çizelge 1.7'de Türkiye'nin toplam dönüştürülebilir biyo-enerji potansiyeli verilmiştir ve bu değerin yaklaşık 17 Mtep olduğu tahmin edilmektedir.

Çizelge 1.7. Türkiye'nin dönüştürülebilir biyo-enerji potansiyeli (Demirbaş ve ark., 2006).

Biyokütle	Enerji potansiyeli (Mtep)
Kuru tarımsal artıklar	4.5
Yaş tarımsal artıklar	0.3
Hayvansal atıklar	2.4
Orman ve odun endüstrisi artıkları	4.3
Şehirselle ve kentsel atıklar	1.3
Yakıt odunu	4.2
Toplam	17.0

Biyokütle doğrudan kullanılabildiği gibi çeşitli dönüşüm teknolojileri yardımıyla ikincil ürünlere dönüştürülerek taşıt yakıtı, enerji ve kimyasal madde üretimi alanlarında kullanılmaktadır. Şekil 1.4'de biyokütlenin kullanım alanları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Biyokütlenin kullanım alanları (Othmer, 1980).

1.2.2. Biyokütle Kaynakları

Yenilenebilir enerji üretiminde kullanılan biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırılmaktadır.

1.2.2.1. Bitkisel Kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman artıkları, hasattan sonra tarlada kalan tarımsal artıklar, orman ürünleri sanayi atıkları (testere talaşı, kabuk, dal), enerji bitkileri (C₄) ve bazı su otları ve algleri sayılabilir.

Türkiye’de yetişen bazı bitkisel kaynaklardan elde edilen organik atık miktarları Çizelge 1.8’de gösterilmektedir.

Çizelge 1.8. Türkiye’de yetişen bazı bitkisel kaynaklardan elde edilen organik atık miktarları (Sözer ve Yıldız, 2004).

Ürün	Üretim miktarı (ton/yıl)	Yaş organik atık miktarı (ton/yıl)	Kuru organik atık miktarı (ton/yıl)
Arpa	7500000	11250000	9675000
Buğday	19000000	28500000	24510000
Yulaf	265000	530000	455000
Çavdar	220000	330000	283000
Mısır	2200000	2200000	1 859000
Soya	50000	75000	65250
Patates	5000000	880000	202400
Şeker Pancarı	12632522	5053008	80 481
Toplam		48818008	37859731

Türkiye’de orman artıkları ve tarımsal artıklar enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Ormancılık işlemleri sonucu kesilen dalların ve ağaçların ekonomik değeri olmadığından dolayı ormanda çürümeye terk edilmemesi ve en uygun teknoloji ile ekonomiye kazandırılması gerekmektedir. Örnek olarak, Almanya’da ormanlardan ve odun endüstrisinden ortaya çıkan atıkların yıllık 3.5-4 milyon ton taşkömürü eşdeğeri olduğu tahmin edilmektedir (Demirbaş, 2001).

1.2.2.2. Hayvansal Atıklar

Hayvansal atıklar biyokütle potansiyeli içerisinde oldukça küçük bir bölüm oluşturmaktadır. Az gelişmiş ülkelerde doğrudan yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Özellikle hayvan gübresinin samanla karıştırılıp kurutulması sonucu kullanımı hayvansal atıkların en verimsiz kullanım şeklidir.

Hayvansal atıklardan enerji üretimi amacıyla kullanılan en uygun ve verimli yöntem biyogaz yöntemidir. Biyogaz, biyokütleden anaerobik fermentasyonla üretilen bir gaz karışımıdır. Biyokütle anaerobik koşullarda, optimum 35°C mezofilik ve 60°C termofilik sıcaklıkta, 6.7-7.6 pH ortamında enzimatik hidroliz, bakterilerde organik aside dönüşme ve metan rejenerasyonu işlemlerinde oluşan fermentasyon sonucunda oluşan bir gaz

karışımıdır (Gençoğlu ve Cebeci, 2000). Türkiye’de biyogaz üretim potansiyeli 2.8-3.9 milyar m³ olarak belirlenmiştir (Uzun, 2005).

1.2.2.3. Şehir ve Endüstri Atıkları

Çöpler, kullanılan ve tüketilen giyecek ve yiyecek atıkları, kanalizasyon atıkları şehir atıkları içerisinde yer alırken, endüstriyel işlem sırasında meydana gelen seramik, kauçuk, kağıt, metal ve plastik gibi atıklar ise endüstriyel atıklar içerisinde yer almaktadır.

Katı atıkların ısı değerlerinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda, şehir ve endüstri atıkların ısı değerlerinden faydalanılarak hem atık bertarafını hemde enerji kazanımını sağlayan uygulamalar belirlenmiştir. Bu uygulamalar arasında; yakma, piroliz, arıtma çamurlarının anaerobik çürütmesi veya depolama alanlarında oluşan depo gazının geri kazanılarak kullanılması gibi yöntemler sayılabilir (Şimşek, 2006).

1.2.3. Biyokütle Bileşenleri

Çizelge 1.9’da genel olarak bazı biyokütelerin tipik kimyasal bileşimi verilmiştir. Fırın kurusu biyokütle, yaklaşık %88-99.9 organik bileşiklerden oluşmaktadır ve yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlarda %40-45 selüloz; iğne yapraklı ağaçlarda %25-35, yapraklı ağaçlarda %17-25 lignin; iğne yapraklı ağaçlarda %20, yapraklı ağaçlarda %15-35 hemiselüloz ve %1-10 arasında değişen ekstraktif madde bulunmaktadır (Vigouroux, 2001).

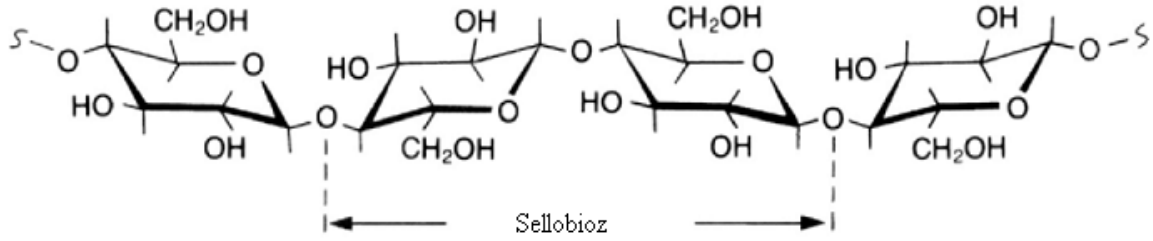
Çizelge 1.9. Bazı biyokütle türlerinin tipik kimyasal bileşimi (Vigouroux, 2001).

Türler	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktifler (%)	Kül (%)
İskandinav huşu	40.0	39.0	21.0	-	0.3
İğne yapraklı ağaç	45.8	24.4	28.0	-	1.7
Yapraklı ağaç	45.2	31.3	21.7	-	2.7
Odun kabuğu	24.8	29.8	43.8	-	1.6
Şeker kamışı	41.3	22.6	18.3	13.7	2.9
Mısır sapı	42.7	23.6	17.5	9.8	6.8
Buğday sapı	30.5	28.9	16.4	2.4	11.2-6.6
Pirinç sapı	37.0	22.7	2.6	2.1	19.8-16.1
Zeytin kabuğu	24.0	23.6	48.4	-	4.0
Hindistan cevizi kabuğu	36.3	25.1	28.7	8.3	0.7

1.2.3.1. Selüloz

Odun hücre çeperinin en önemli bileşeni olan selüloz, β -D- glukopiranoz birimlerinin β -(1,4)-glikozidik bağlar ile birleşmesi sonucu meydana gelen bir

homopolisakkarittir. Selüloz molekülü lineer bir yapıya sahiptir ve β -D- glukopiranoz zincir birimleri sandalye konformasyonu şeklinde bulunurlar. Selüloz molekülünde her bir bir glukoz birimi 180° dönerek oksijen köprüsüyle birbirlerine bağlandığından dolayı, selüloz molekülü gerilimsiz ve kimyasal ataklara karşı oldukça dirençli bir yapı sergilemektedir. Bir bitki selülozunun polimerizasyon derecesi (bir selüloz zincirindeki glukoz birimlerinin sayısı) normal olarak 7500-15000 arasındadır (Sjöström, 1993). Selüloz molekülü Şekil 1.5’de gösterilmektedir.



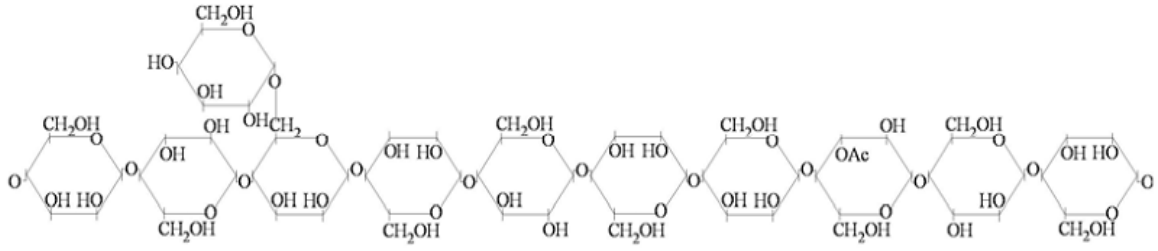
Şekil 1.5. Selüloz molekülü (Fengel ve Wegener, 1989).

Selüloz zincirleri, 10-25 nm çap aralığında mikrofibril denilen çok sıkı ve düzenli bir makromoleküler yapı oluşturmak için molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağları ile birbirlerine bağlıdır. Mikrofibriller, fibrilleri ve son olarakta selüloz molekülünü meydana getirir. Lineer moleküller arasında meydana gelen hidrojen bağlardan dolayı, selüloz molekülü oldukça yüksek oranda kristalin bölgeye sahiptir. Kristalinite derecesi, farklı bitkiler içerisinde farklılık göstermektedir (Adam, 2005).

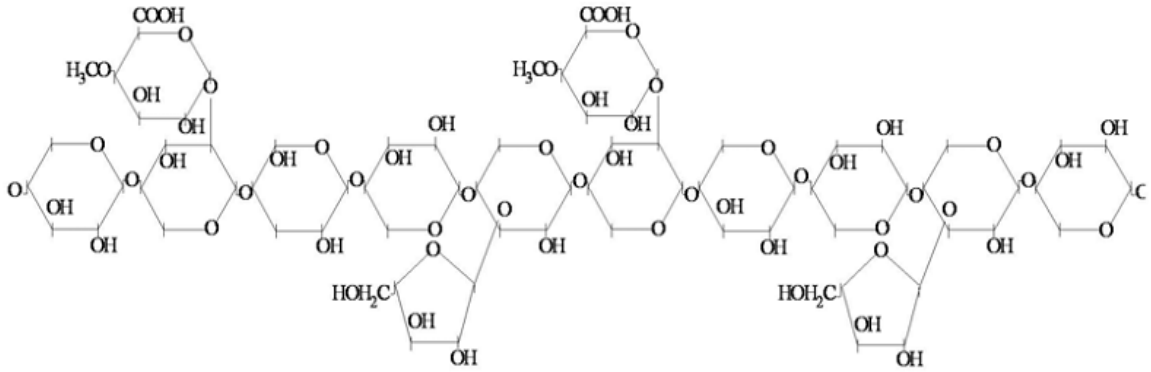
1.2.3.2. Hemiselüloz

Selülozun aksine, hemiselüloz dallanmış gruplar içeren amorf bir heteropolisakkarittir. Ksiloz, arabinoz, mannoz, glukoz, glukuronik asit ve galaktoz, hemiselülozda bulunan en önemli şeker birimleridir. Hemiselülozun rolü, lignin ve selüloz arasında bir bağlanma sağlamaktır. Doğasında, amorf bir yapıya sahiptir ve selülozanlar ve poliüronidler olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Selülozanlar; manan, galaktan ve glukozan gibi heksozanların ve ksilan, arabinan gibi pentozanların olduğu tek şekerli monomerlerden oluşan bütün bu hemiselülozları içermektedir. Poliüronoidler ise fazla miktarda hekzuronik asit ve bazı metoksil, asetil, serbest karboksilik gruplar içeren hemiselülozlardır. Hemiselülozların yapısı, asetat ve şekerlerden oluşan kısa yan zincirli tekrarlayan uzun ve lineer bir şeker birimi ile karakterize edilir. Hemiselülozun polimerizasyon derecesi yaklaşık 200 olarak tespit edilmiştir. Hemiselülozların bileşimi özellikle yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türlerinde olmak üzere oldukça farklıdır (Adam, 2005).

Hemiselüloz daha kısa zincirli polisakkaritlerden oluşur ve temelde polisakkaritlerin selülozik olmayan kısmıdır. Şekil 1.6’da gösterildiği gibi, yapraklı ağaçlardaki hemiselüloz ksilan içeriği bakımından oldukça zengindir ve az miktarda da mannan içermektedir. İğne yapraklı ağaçların hemiselülozu ise mannan şeker birimince zengin olup, Şekil 1.7’de gösterildiği gibi önemli miktarda da ksilan içermektedir (Adam, 2005).



Şekil 1.6. Yapraklı ağaç hemiselülozu: O-asetil-galaktaglukomannan (Adam, 2005).



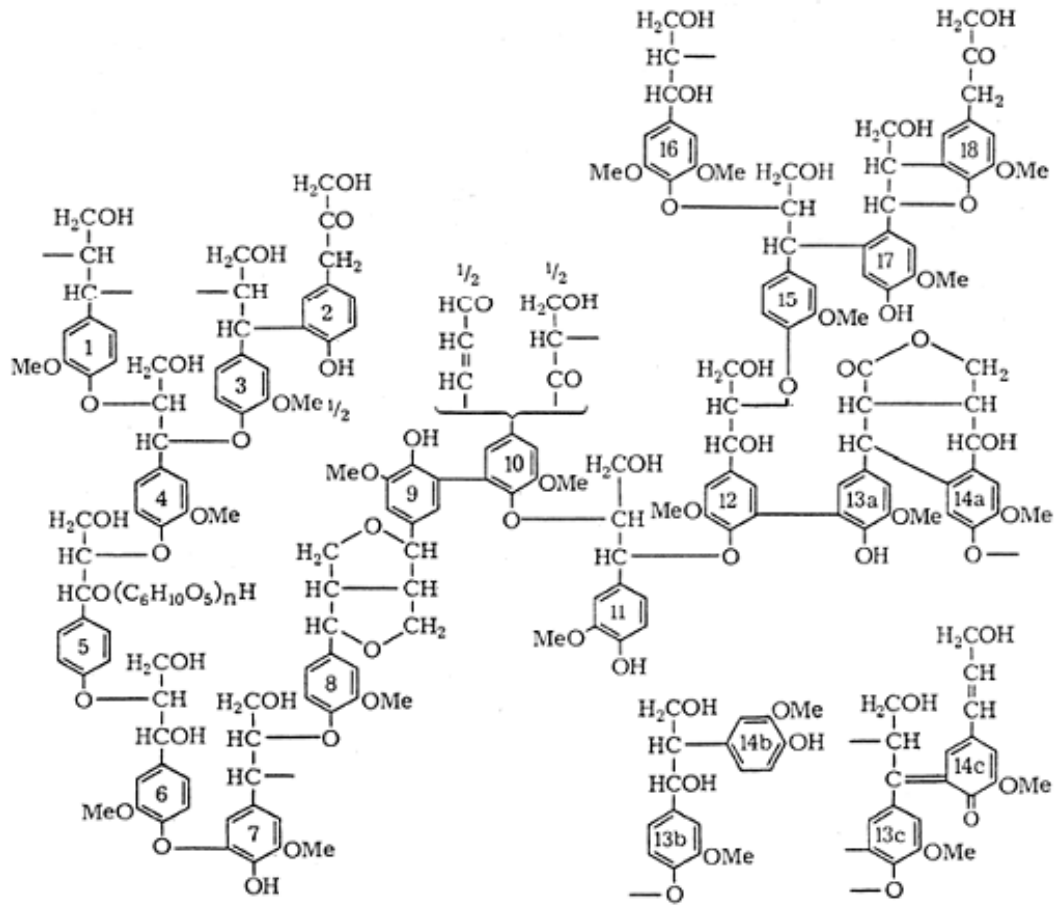
Şekil 1.7. İğne yapraklı ağaç hemiselülozu: arabino-4-O-metilglukuronaksilan (Adam, 2005).

1.2.3.3. Lignin

Lignin odun bileşenleri içerisindeki en karmaşık ve en az karakterize edilen bileşen olup; guayasil, siringil ve p-hidroksi fenil gibi farklı fenil propan birimlerinin eter ve karbon-karbon bağları ile bağlanması sonucu oluşan üç boyutlu bir polimerdir. Oldukça yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve amorf bir yapısı vardır. Odunda lignin, liflerin dış tabakaları arasında yoğunlaşmaktadır. Odunun yapısında yaklaşık %20-35 lignin bulunmaktadır (Antal, 1983).

Lignin, odundaki diğer polisakkaritlerin aksine hidrofobik yapıda olup, odunun su almasını sınırlamaktadır. Bu özelliği oduna sert ve katı bir görünüş katmaktadır. Ligninin yoğunluğu 1.37 g/cm^3 olup ısıtıldığında 135°C 'nin üzerinde yumuşamaya başlayıp termoplastik fenol reçinesi gibi davranmaktadır (Kırcı, 2003).

Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarının ligninleri yapı olarak birbirinden farklıdır. Yapraklı ağaç odun lignini guayasil-siringil lignini olmasına karşın, iğne yapraklı ağaç odun lignini guayasil grubuna girmektedir. Şekil 1.8'de lignin molekülünün yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Lignin molekülü (Adam, 2005; Antal, 1983).

1.2.3.4. Ekstraktif Maddeler

Biyokütleden nötral çözücüler ile uzaklaştırılabilen kısma ekstraktifler denilmektedir. Ekstraktifler, zambak, yağ, reçine, şeker, mum, nişasta, alkaloid ve tanen gibi çok farklı kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Ekstraktiflerin içeriği öz odun ve diri odunda olduğu gibi türler arasında da farklılıklar göstermektedir. Ekstraktifler bazı biyokütlelerde ve türlerde karakteristik renk ve koku sağlamalarının yanında böcek ve mantar ataklarına karşı dayanıklılık da sağlarlar (Vigouroux, 2001).

1.2.3.5. İnorganik Maddeler

İnorganik kısım organik kısım yakıldıktan sonra geriye kalan kül bileşimi olup alkali (Na, K), toprak alkali (Mg, Ca), ağır metalleri (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) ve S, Cl, N, P, Si, Al gibi diğer bileşikler kapsamaktadır. Biyokütlenin depolanması ve taşınmasında toprak, kum ve taş gibi safsızlıklar da gelebilir, böylece inorganik kısım %0.1-12 arasında değişmektedir (Vigouroux, 2001).

1.3. Biyokütleden Enerji Elde Edilmesi

Biyokütle birçok proses ile işlenebilen ve bu işlemlerden elde edilen ürün çeşitliliği çok fazla olan kompleks bir kaynaktır. Bu durum Şekil 1.9'da gösterilmektedir. Fakat biyokütle dönüşüm teknoloji maliyetlerinin günümüzde düşürülmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunu sağlamanın yolları ise yapılan bilimsel araştırmaların sanayiye aktarılması ile sağlanabilir. Aynı zamanda çevresel ve sosyal değerler biyokütlenin kullanımını artırmaya yardımcı olmaktadır.



Şekil 1.9. Biyokütle kaynağının enerji ve yakıt ürünleri amaçlı çok yönlü kullanımı (Chum ve Overend, 2001).

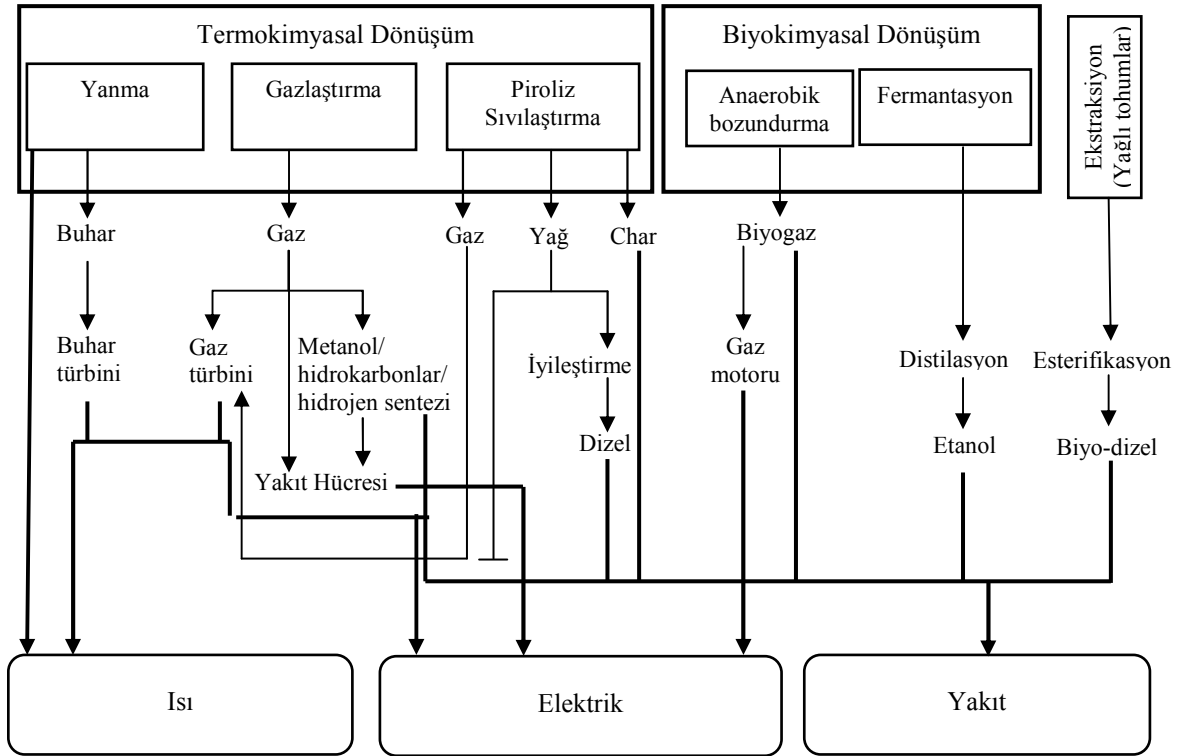
Ülkemizde yıllardan beri biyokütle kaynaklarından olan orman, tarımsal ve hayvansal artıklar özellikle ısınma ve pişirme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Fakat bu kullanımlar ilkel olduğu gibi ekonomik bir kullanım da değildir. Biyokütleden enerji üretimi yanında mobilya, kağıt, kompozit materyaller gibi birçok alanda yararlanılmaktadır.

Enerji olarak kullanımında ise katı, sıvı ve gaz yakıt üretmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi sırasında göz önünde tutulması gereken hususlar; dönüştürmenin ekonomik olması, dönüştürme teknolojisinin pratik ve kolay uygulanabilir olması, yenilenebilir kaynaklara bağlı olması, doğanın dengesini bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması ve eğitilmiş personele ihtiyaç duyulması şeklinde sıralanabilir.

Biyokütle dönüşüm teknolojileri genellikle üç gruba ayrılmaktadır (Bridgwater ve ark., 1999):

- Fiziksel/kimyasal işlemler
- Termokimyasal (ısı işlem yardımıyla)
- Biyolojik (mikrobiyolojik atak yardımıyla)

Biyokütle dönüşüm teknolojileri ve elde edilen ürünlerin kullanım alanları Şekil 1.10'da şematik olarak verilmiştir.



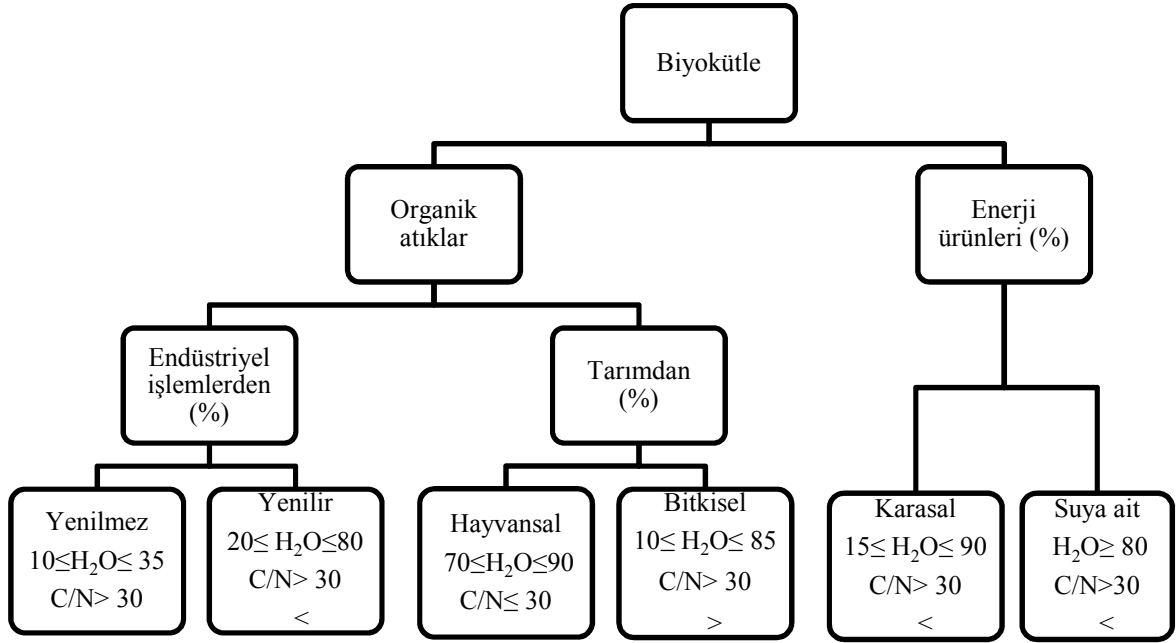
Şekil 1.10. Biyokütlenin ikincil ürünlere dönüşüm teknolojileri (Faaij, 2006).

Biyokütlenin en uygun şekilde enerjiye dönüştürülebilmesi için bazı özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu özellikler aşağıda sıralanmıştır (Mckendry, 2002a):

- Nem oranı
- Isıl değer
- Karbon/azot oranı
- Sabit karbon ve uçucu madde miktarı

- Kül miktarı
- Kimyasal ve fiziksel özelliklerdir.

Şekil 1.11’de enerji amaçlı kullanılan biyokütlelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmektedir.



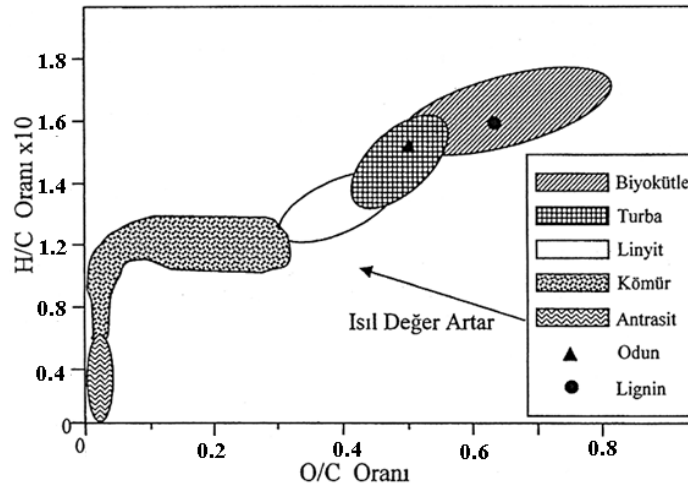
Şekil 1.11. Enerji amaçlı kullanılan biyokütlelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Tiftik, 2006).

Nem oranı %35’den fazla olan biyokütle termokimyasal dönüşüm sonucu elektrik üretimi için uygun değildir. Ayrıca parça boyutu da uygun olan dönüşüm sisteminin seçiminde önemli bir faktördür. Doğrudan yakma için %8-15 arası nem uygundur. Parça boyutunun ise 50-100 cm arasında olması idealdir. Pişirme sobasında ise boyut 15-35 cm arasına düşmektedir.

Biyokütleden, biyoetanol, biyogaz ve biyodizel gibi yakıtların elde edilmesinin yanında metan, hidrojen ve odun briketi gibi birçok yakıt türü elde etmekte mümkündür.

1.3.1. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri

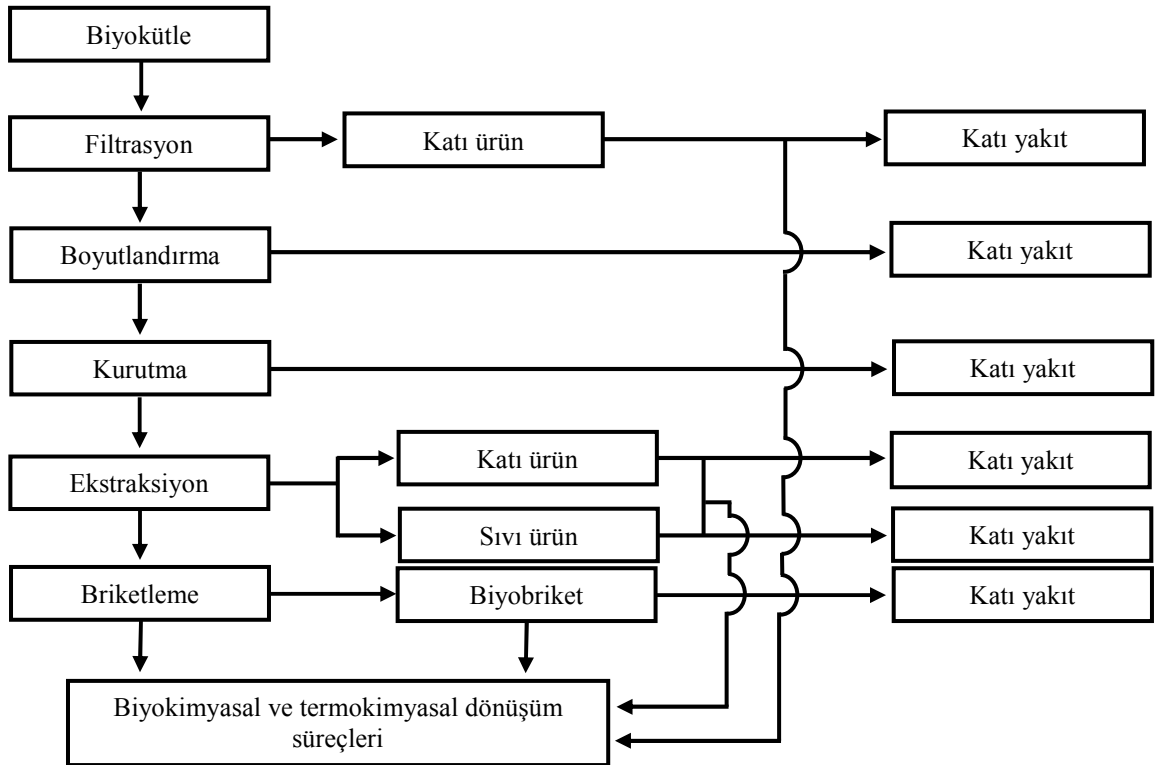
Fosil yakıtlar ile biyokütleden elde edilen yakıtlar O/C ve H/C oranlarına göre karşılaştırılmasında Şekil 1.12’de görülen Van Krevelen diyagramı kullanılmaktadır. Van Krevelen diyagramına göre oranlar azaldıkça maddenin enerji içeriği artmaktadır (Mckendry, 2002b).



Şekil 1.12. Katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı (Mckendry, 2002b; Şimşek, 2006).

1.3.1.1. Fiziksel Dönüşüm Süreçleri

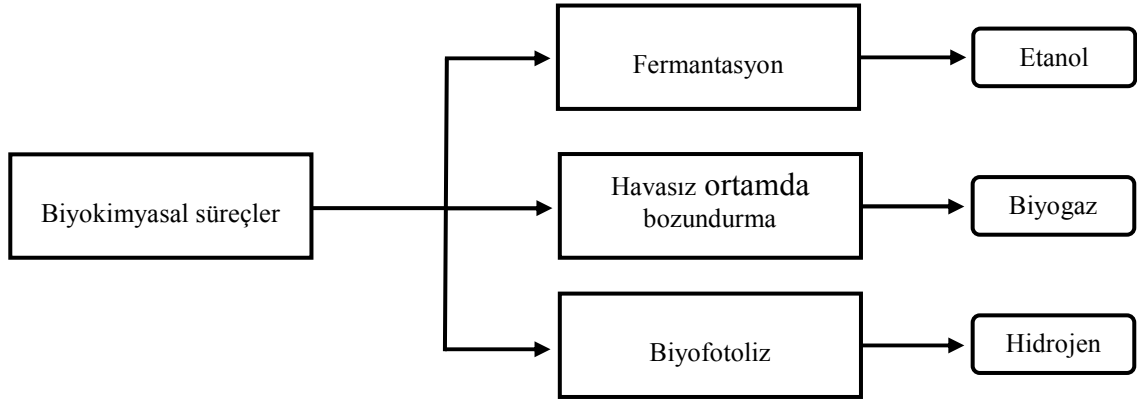
Biyokütlenin fiziksel dönüşüm süreçleri genel olarak boyutlandırma (kırma ve öğütme), ekstraksiyon, süzme, yoğunlaştırma ve briketleme işlemlerinden oluşmaktadır (Sever, 1998). Şekil 1.13’de biyokütleden fiziksel dönüşüm süreçleri ile biyo-yakıt elde edilmesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Biyokütleden fiziksel dönüşüm süreçleri ile biyo-yakıt elde edilmesi (Sever, 1998).

1.3.1.2. Biyolojik ve Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri

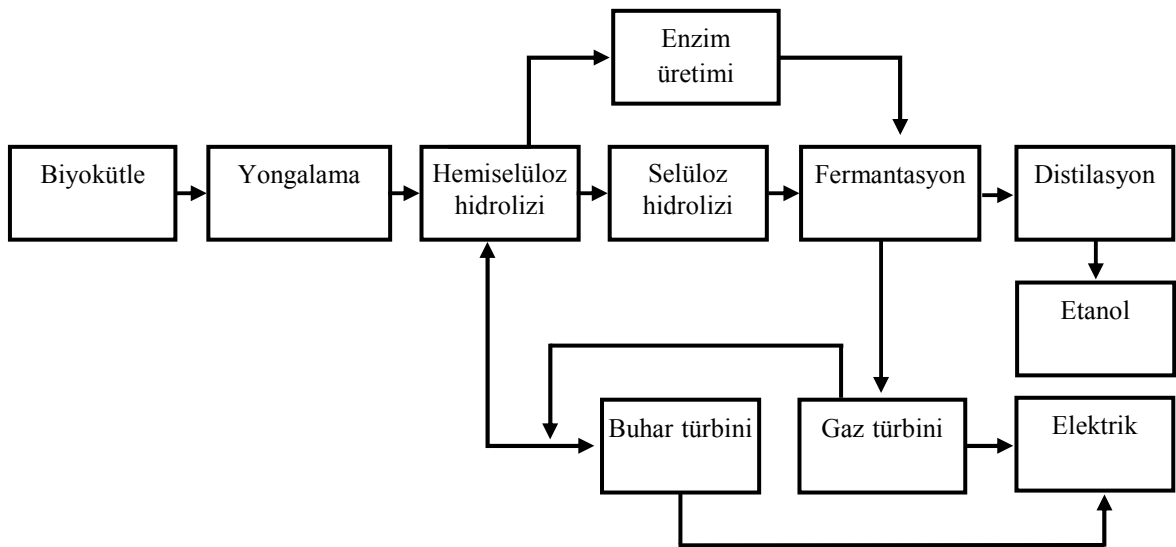
Biyokütleye uygulanan biyolojik ve biyokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler Şekil 1.14’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.14. Biyokütlenin biyolojik dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (Sever, 1998).

Fermantasyon işlemi, organik maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla diğer maddelere dönüştürülmesidir. Şekerlerin fermantasyonu ile etanol üretimi özellikle Brezilya, ABD ve Fransa’da şeker kamışı, mısır ve tahıl sapları için uygulanan klasik bir dönüştürme yöntemidir. Etanol benzin ile karşılaştırıldığında, daha düşük NO_x ve partikül emisyonu gibi avantajlara sahiptir (Faaij, 2006).

Selülozik ve lignoselülozik odunsu biyokütlelerden etanol üretimi şekerlere ve nişastaya göre daha zordur. Çünkü ilk olarak lignoselülozik materyalin hidrolize edilerek şeker birimlerinin serbest hale gelmesi gerekmektedir. Fermantasyon ile biyokütleden etanol üretimi şematik olarak Şekil 1.15’de gösterilmiştir.



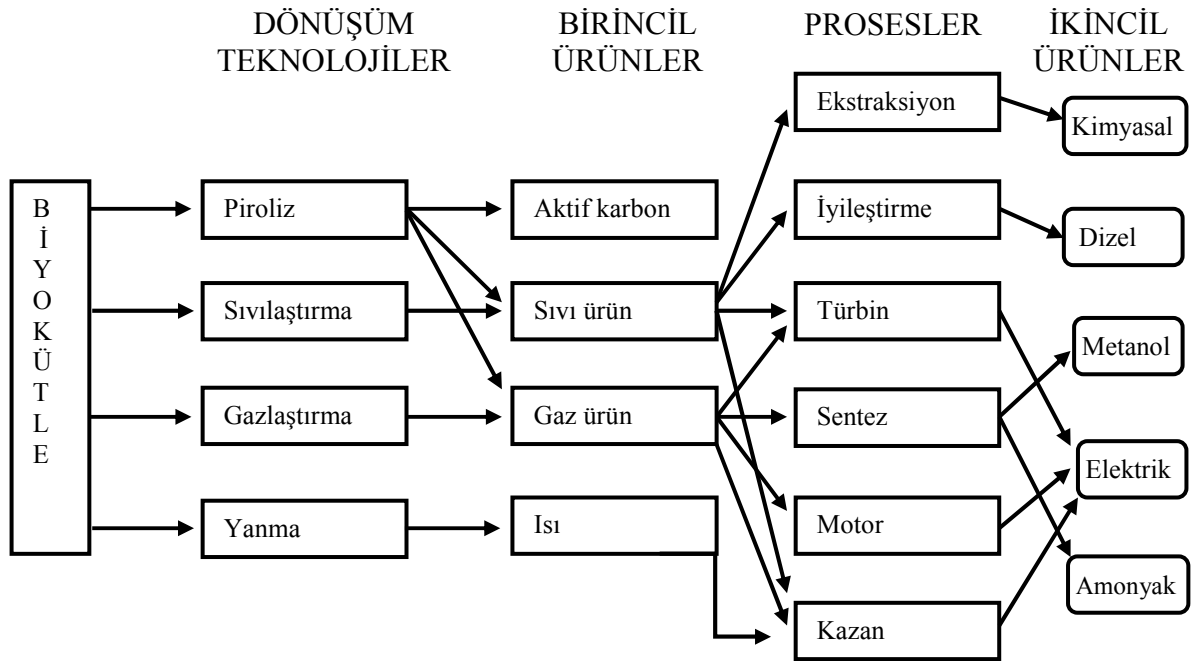
Şekil 1.15. Fermantasyon işlemi ile biyokütleden etanol üretimi (Faaij, 2006).

Havasız ortamda bozundurma (anaerobik) işlem ise, biyokütlenin bakteriler yardımıyla metan, karbon dioksit ve su olarak bozundurulması işlemidir. Bu işlem sonucunda meydana gelen biyogaz metan bakımından oldukça zengindir. Bu işlem için kullanılan iki tip bakteri olup, mezofilik bakteriler 30-40°C ve termofilik bakteriler 50-55°C civarında üretim yaparlar. Bu işlemde verim ortamın pH'sına, biyokütle kaynağına, sistemin büyüklüğüne ve sıcaklığa bağlı olarak %60-70 arasında değişmektedir (Hagen, 2005).

Biyokimyasal dönüşüm süreci olan biyofotoliz işlemi, bazı mikroskobik alglerin güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde edilmesidir. Deniz suyu içerisinde bulunan bu algler bir çeşit güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayırmaktadırlar (Şimşek, 2006; Türe, 2001).

1.3.1.3. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri; yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört temel yöntemdir. Bu süreçler sonrası elde edilen birincil ve ikincil ürünler Şekil 1.16'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (Bridgwater ve Peacocke, 2000).

1.3.1.3.1. Yanma

Biyokütlenin doğrudan yanma işlemi, evlerde ısı üretmek için kullanılan klasik bir uygulamadır. Odunun bu şekilde geleneksel kullanımı genellikle çok az verimliliğe (%10) sahiptir ve aynı zamanda önemli ölçüde toz ve is emisyonlarına yol açmaktadır.

Teknolojinin gelişimi, otomatik gaz temizleme ve pelet gibi standardize edilmiş yakıtların kullanımını içeren ısıtma sistemlerinin de gelişmesine öncülük etmektedir (Faaij, 2006).

Elektrik enerjisi üretmek için biyokütlenin büyük ölçekli tesislerde yanması tüm dünyada ticari olarak uygulanmaktadır. Tesislerin kapasitesine bağlı olarak büyük ölçekli yanma tesislerinde yaklaşık 100-3000 MW enerji üretilmektedir (Mckendry, 2002b).

Kömür ve biyokütlenin birlikte yakıldığı (co-combustion) tesisler birçok Avrupa ülkesinde biyokütle için çok hızlı gelişen bir dönüşüm sürecidir. Bu yöntem yüksek verimlilik ve düşük emisyon değerleri sağlamaktadır.

1.3.1.3.2. Sıvılaştırma

Odun veya odun bileşenlerinin sıvılaştırılması yoluyla yüksek değerde hidrokarbonlar ve fenollerden oluşan ürünler elde edilmektedir. Sıvılaştırma yöntemlerinin ortak özelliği, yüksek sıcaklık ve basınç altında hidrojen veya sentez gazı atmosferinde yürütülmesidir. Elde edilen düşük molekül ağırlıklı ürünler petrokimya alanında bilinen yöntemlerle başka kimyasal madde sentezlerinde elverişlidir (Alma ve ark, 1995).

Selüloz ve lignoselülozik artıkların sıvılaştırılmasında çözücü olarak su, parafin, aseton, alkol ve yağ fraksiyonları kullanılarak, statik veya akışkan reaktörlerde 280 bar basınç altında 250-440°C sıcaklık aralığında Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Raney/Ni gibi katalizörler denenmiştir (Alma, 1996).

1.3.1.3.3. Gazlaştırma

Yakıt gazları, biyokütlenin kısmi oksidasyonu ve buhar veya pirolitik gazlaştırılması ile üretilir. Gazlaştırma işlemi sonucunda karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), hidrojen (H_2) ve metan (CH_4) gazlarından oluşan karışım meydana gelir. Gazlaştırma işlemi birbirini izleyen adımlardan meydana gelir (Bridgwater, 2003):

- Nemi uzaklaştırmak için kurutma
- Katı, sıvı ve gaz ürünler elde etmek için piroliz
- Piroliz sonucu elde edilen katı (char), sıvı ve gaz ürünlerin gazlaştırılması veya kısmi oksidasyonudur.

Biyokütle oksijensiz ortamda 300-500°C arasında ısıtılması piroliz olarak adlandırılır ve hammadde katı ürün (char), yoğunlaşabilen hidrokarbonlar ve gaz ürünlere dönüşür. Elde edilen ürünlerin verimleri çoğunlukla ısıtma hızına ve son sıcaklığa bağlıdır. Gazlaştırmada genellikle piroliz işlemi çok yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilir. Meydana gelen katı, sıvı ve gaz ürünler daha sonra oksitleyici madde (genellikle hava) ile reaksiyona sokulur ve sonuçta CO, CO_2 , H_2 ve çok az miktarda da hidrokarbon gazlar meydana gelir. Odunda bulunan alkali metaller birçok reaksiyonda katalizör olarak rol oynarlar. Gaz bileşimi; hammaddenin kimyasal bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin oksidasyon derecesi gibi birçok faktöre bağlıdır. Gazlaştırma işlemi için geliştirilmiş birçok reaktör çeşidi mevcuttur (Bridgwater, 2003):

- Aşağı tasarımlı (Downdraft) sabit yataklı reaktörler

- Yukarı tasarımlı (Updraft) sabit yataklı reaktörler
- Kabarcıklı (Bubbling) akışkan yataklı reaktörler
- Sirkülasyonlu akışkan yataklı reaktörler
- Serbest düşmeli (Entrained) reaktörler
- Çift (Twin) akışkan yataklı reaktörlerdir.

Gazlaştırma yapan kuruluşların yaptığı son araştırmada, gazlaştırıcıların ticari olarak %75'nin aşağı tasarımlı (Downdraft), %20'sinin akışkan yataklı, %2.5'nin yukarı tasarımlı (Updraft) ve %2.5'nin diğer reaktör tipleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Gazın depolanması ve nakliyesi çok maliyetli olduğundan hemen kullanılması gerekmektedir. Gazlaştırıcıların sıcak gaz verimi türbin ve buhar kazanı için yaklaşık %95-97 arasındadır. Soğuk gazlar için verim ise %85'e kadar çıkmaktadır (Bridgwater, 2003).

1.3.1.3.4. Piroliz

Piroliz, havasız ortamda biyokütlenin termal (ısı) bozundurulması işlemidir. Birincil ürünlerin tam veya kısmi oksidasyonun takip ettiği yanma ve gazlaştırma işlemleri de aynı zamanda piroliz işleminin ilk basamağıdır. Düşük proses sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi katı ürün (char) üretimi için idealdir. Yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi biyokütlenin gaz ürüne dönüşümünü artırmaktadır ve orta sıcaklık ve kısa reaksiyon süresi ise sıvı ürün üretimi için optimum şartlardır (Bridgwater, 2003). Çizelge 1.10'da piroliz teknolojileri ve değişkenleri; Çizelge 1.11'de ise farklı piroliz teknolojilerinden elde edilen ürünlerin tipik dağılımı verilmiştir.

Çizelge 1.10. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri (Bridgwater, 1990; Ateş, 2001).

Piroliz teknolojileri	Reaksiyon süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonlaştırma	Günlerce	Çok düşük	400	Katı
Yavaş piroliz	5-30 dak	Düşük	600	Sıvı, katı, gaz
Hızlı piroliz	0.5-5 sn	Çok yüksek	650	Biyo-yakıt
Flash piroliz				
Sıvı	< 1 sn	Yüksek	< 650	Biyo-yakıt
Gaz	< 1 sn	Yüksek	> 650	Kimyasal, gaz
Ultra piroliz	< 0.5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum piroliz	2-30 sn	Orta	400	Biyo-yakıt
Hidropiroliz	< 10 sn	Yüksek	< 500	Biyo-yakıt
Metanoliz	< 10 sn	Yüksek	< 700	Kimyasallar

Geleneksel piroliz olarak da adlandırılan yavaş piroliz tekniği ucuz ve verimli bir yöntemdir. Piroliz ürünleri olarak katı, sıvı ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Gaz ürün verimini artırmak için yüksek sıcaklıklar istenirken, sıvı ürün için daha düşük sıcaklıklar kullanılır. Bu piroliz tekniği daha çok yüksek katı ürün verimi elde etmek için kullanılabilir.

Hızlı piroliz çok yüksek sıcaklıklarda çok kısa reaksiyon süresinde sıvı ürün elde etmek için kullanılan ileri bir teknolojidir. Sıvı ürün üretiminde kullanılan hızlı piroliz işleminin temel özellikleri aşağıda sıralanmıştır (Bridgwater, 2003):

- İnce öğütülmüş biyokütle ile besleme gerektiren oldukça yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları
- 500°C civarında piroliz sıcaklığının dikkatli kontrolü
- Çok kısa reaksiyon süresi
- Sıvı ürün için piroliz buharının hızlı bir şekilde soğutulmasıdır.

Çizelge 1.11. Odunun farklı piroliz teknikleri sonucu elde edilen ürünlerin tipik dağılımı (Bridgwater, 2003; Bridgwater, 2004).

	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
Hızlı piroliz	75	12	13
Yavaş piroliz	30	35	35
Gazlaştırma	5	10	85

Hızlı piroliz işleminde asıl ürün olan sıvı ürün yan ürün olan katı ve gaz ürünle birlikte yaklaşık kuru olarak ağırlıkça %75'e kadar elde edilir (Bridgwater, 2003; Bridgwater ve Peacocke, 2000). Hızlı piroliz ile yüksek oranda sıvı ürün elde etmek için çok sayıda reaktör araştırılmıştır. Bunlardan en popüler olanları akışkan yataklı (fluid bed) reaktör ve kabarcıklı (bubbling) reaktörlerdir. Aynı zamanda sirkülasyonlu akışkan yatak (circulating fluid bed), ablative, entrained akışkanlı, girdap, vakum etkili yatak ve taşıma yataklı (transported bed) reaktörler de mevcuttur. Bu reaktörler reaksiyon sıcaklığını hammaddeye hızlı bir şekilde iletme için kusursuz akışkan yatak ısı transfer karakteristiklerini kullanırlar. Vakum pirolizi ile kuru olarak ağırlıkça %60 gibi yüksek oranda sıvı ürün elde etmek mümkündür fakat buhar alıkonma süresi hızlı pirolizinkine kadar kısa olmasına rağmen katı ısıtma hızı düşük ve katı alıkonma zamanı çok yüksektir (Bridgwater ve ark., 2002).

1.3.1.3.4.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

1.3.1.3.4.1.1. Sıvı Ürün

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün tek fazda su ve organik bileşikler içeren homojen bir karışım olup Çizelge 1.12'de piroliz sıvı ürününün ve fosil kaynaklı yakıtların bazı yakıt özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Sıvı ürün suda çözünen düşük molekül ağırlıklı bileşikler ile yakıt özelliği taşıyan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşmaktadır.

Piroliz sıvı ürünü tipik olarak koyu kahve renklidir. Kullanılan hammaddeye ve piroliz tekniğine göre, renk siyah, koyu kırmızı-kahverengi ve koyu yeşil olabilir. Koyu yeşil rengi veren unsur yüksek azot içeriğidir (Bridgwater, 2003).

Sıvı ürünün belirgin keskin bir kokusu vardır. Bu kokunun sebebi düşük molekül ağırlıklı aldehit ve asitlerden dolayıdır. Sıvı ürün, formaldehit ve asetik asitten kompleks yüksek molekül ağırlıklı fenoller, şekerler ve diğer oligosakkaritlere uzanan değişik oranlarda yüzlerce farklı kimyasal içermektedir (Bridgwater, 2003).

Sıvı ürün üretim tekniğine ve toplanmasına göre farklı miktarlarda su (%15-30) içermektedir. Piroliz sıvısı bir miktar su ilavesini tolere edebilir. Fakat faz ayırımı olmadan önce sıvıya ilave edilen suyun bir limiti vardır. Diğer bir ifadeyle sıvı ürün suda çözünmez.

Metanol ve aseton gibi polar çözücülerde çözünür ve petrol esaslı yakıtlar ile tamamen karışmaz (Bridgwater, 2003).

Çizelge 1.12. Piroliz sıvı ürünün ve fosil kaynaklı yakıtları bazı yakıt özelliklerinin karşılaştırılması (Bridgwater ve ark. 2002).

Özellikler	Piroliz sıvı ürün	Dizel	Ağır fuel-oil
Yoğunluk (kg/m ³ , 15°C)	1220	854	963
Viskozite (cSt, 50°C)	13	2.5	351
Parlama noktası (°C)	66	70	100
Akma noktası (°C)	-27	-20	21
Kül (%)	0.13	< 0.01	0.03
Kükürt (%)	0	0.15	2.5
Su (%)	20.5	0.1	0.1
Alt ısı değeri (MJ/kg)	17.5	42.9	40.7
pH	3	-	-
Elementel bileşimi (%)			
C	48.5	86.3	86.1
H	6.4	12.8	11.8
O	42.5	-	-
S	-	0.9	2.1

1.3.1.3.4.1.2. Katı Ürün (Char)

Piroliz sonucu meydana gelen katı ürünün gözenekli bir yapısı olup aktif karbon gibi kullanılabilir. Odun kömürü veya char olarak adlandırılan katı ürün, inorganik kısımdan ve dönüşüme uğramayan karbonsu organik kısımdan oluşmaktadır. Katı ürünler; adsorbent, evsel ısıtma, metalürji ve kimyasal üretiminde kullanılmaktadır (Karaosmanoğlu ve Tetik, 1999).

1.3.1.3.4.1.3. Gaz Ürün

Gaz ürün piroliz sonucu meydana gelen ve yoğunlaşmayan doymuş ve doymamış hidrokarbon karışımlarından meydana gelmektedir. Gaz bileşimi H₂, CO₂, CH₄, CO, H₂O ve organik bileşenlerin gazlarından oluşur. Gaz ürün güç santrallerinde ve ısıtma işlemlerinde enerji amaçlı kullanılabilir.

1.3.1.3.4.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı, reaksiyon süresi, basınç, reaktör tipi ve katalizör olarak sıralanabilir.

Piroliz sıcaklığı; piroliz ürünlerin verimlerini ve bileşimini etkileyen en önemli değişkendir. Sıcaklığın değişmesi ile katı, sıvı ve gaz ürün veriminde ve içeriğinde önemli değişikliklerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla ürünlerin elementel bileşiminin değiştiği ve H/C ve O/C oranlarının azaldığı belirlenmiştir (Li ve ark., 1999).

Isıtma hızı; piroliz ürün verimlerini ve bileşimini etkileyen diğer önemli bir faktördür. Isıtma hızı ve reaksiyon süresi birlikte ele alındığında, yüksek ısıtma hızı ve orta

reaksiyon süresinde yüksek sıcaklıkta gaz ürün verimi artarken; düşük sıcaklıkta sıvı ürün verimi artmaktadır (Bridgwater ve ark., 2002).

Parçacık boyutu; piroliz işleminde önemli bir faktördür. Parçacık boyutundaki artış ile kütle transferi sınırlaması söz konusu olur ve merkez sıcaklık yüzeyin sıcaklığından daha düşük olur, böylece katı ürün veriminde artış olurken sıvı ve gaz ürünlerin veriminde azalma meydana gelir (Encinar ve ark., 2000.; Şensöz ve Kaynar, 2006).

Piroliz ürün verimini ve bileşimini etkileyen diğer bir faktörde piroliz ortamıdır. Piroliz işlemi normal, sürükleyici gaz (N_2) ve su buharı gibi ortamlarda yapılabilmektedir. Sürükleyici gaz kullanılması ortamdaki uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonlara uğramadan ortamı terk etmesine yardımcı olduğundan dolayı sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır. Fakat çok yüksek miktarda sürükleyici gaz kullanımı soğutma ünitesinin yeterli olmayışı nedeniyle uçucu bileşenlerin sıvı ürüne dönüşmeden sistemi terk etmesine yani sıvı ürün veriminin düşmesine sebep olabilir (Angın ve Şensöz, 2006). Su buharı ortamının ise sıvı ürün verimini artırıcı etkileri vardır.

Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerinde etkisi olduğu yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Literatürde reaksiyon süresinin indirilmesi sıvı ürün veriminde artışa neden olduğu bulunmuştur (Rahman ve ark., 2001).

Basınç; piroliz ortamındaki uçucu bileşenlerin verimini etkilemektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olur ve aynı zamanda katı ürün verimini artırır. Düşük basınçta ise sıvı ürün verimi artış göstermektedir (Probstein ve Hicks, 1983).

Katalizör kullanımı sıvı ürün veriminde artış ve sıvı ürün özelliklerinde iyileşme sağlayabilmektedir. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürün yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu için farklı katalizörler kullanılarak deoksijenasyon reaksiyonları ile ürünün kalitesi iyileştirilebilir. Özellikle asidik zeolit katalizörleri kullanılarak sıvı üründeki oksijenli bileşiklerin konsantrasyonu azaltılabilir ve yakıt özelliklerinde bir iyileşme sağlanabilir (Aho ve ark., 2008).

1.3.1.3.4.3. Biyokütle Bileşenlerinin Pirolizi

1.3.1.3.4.3.1. Lignin Pirolizi

Lignin odunun yaklaşık %17-30'nu oluşturan üç boyutlu fenilpropan tipi amorf bir polimerdir. Lignin pirolizi ile tipik olarak bazı karboksilik asitler ile fenolik bileşikler meydana gelir. Bu fenolik bileşikler günümüzde fenol formaldehit tipi reçinelerde kullanılan petrol türevi benzerleri ile yer değiştirebilir.

Odundaki lignin direkt piroliz edilebilir veya kağıt hamuru üretimi sırasında oluşan siyah çözüldürden ekstrakte edildikten sonra piroliz edilebilir (Pakdel ve ark., 1997; Enkvist, 1975; Iatridis ve Gavalos, 1979). Lignin pirolizinde, meydana gelen ürünler; sulu ve susuz sıvı faz, gaz ve karbonlaşmış katı kısım (char) olmak üzere dört faza dağılır. Bu fazların bileşimi ve verimi esas olarak sıcaklık ve ısı transfer oranına bağlıdır (Jegers ve Klein,

1985; Churin ve ark., 1988; Conner ve Salazar, 1988; Maniatis ve Beukens, 1988; Mühlen ve ark., 1989).

Ligninin pirolizi esnasındaki tipik faz dağılımı aşağıda verilmiştir (Shafizadeh ve Chin, 1977):

- Uçucu bileşikler: karbon monoksit, metan, karbon dioksit ve etan (%12)
- Sulu faz: su, metanol, aseton ve asetik asit (%20)
- Sıvı faz (Katran): fenolik bileşikler (%15)
- Katı ürün: karbonsu materyal (%55)

Biyokütle ve ligninin pirolizinden oluşan yağların yüksek oksijen içeriği, tipik olarak çok reaktif oldukları anlamına gelmektedir. Bu durum, destilasyon gibi geleneksel rafine teknolojilerinde piroliz sonrası işlemlerde zorluklar ortaya koymaktadır. Ayrıca piroliz yağları organik asitlerin varlığından dolayı koroziv özelliktedir ve bu yüzden saklama ve ambalajlama materyalleri seçilirken önlemler alınmalıdır. Yüksek asidite nispeten düşük sıcaklıklarda bile polimerizasyon reaksiyonlarını katalize ettiği için, piroliz yağlarının düşük pH'sı termal stabilitelerini azaltmaktadır. Bu zorluklar, hidrojenasyon gibi farklı pasifleştirme ile üstesinden gelinilebilir (Elliott, 1989).

Düşük piroliz sıcaklıklarında, ligninin termal stabilitesi hemiselülozun termal stabilitesinden daha iyidir fakat selülozunkinden daha düşüktür (Ramiah ve Goring, 1967). Bu yüzden önemli selüloz degradasyonu olmaksızın ligninin piroliz edilebildiği mantıklı görünmektedir. Gerçekte, 350°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve inert atmosferik koşullarda ligninin pirolizi genellikle oldukça yavaştır (Roberts, 1972; Young ve Davis, 1985) ve bu yüzden büyük oranda selüloz bozunması meydana gelmektedir.

Lignin molekülündeki en zayıf bağ tipi, düşük molekül ağırlıklı fenoller içeren uçucu ürünler oluşturmak için 310°C'nin altındaki sıcaklıklarda kopabilen β -O-4 bağıdır (Domburg ve ark., 1974; Klein ve Virk, 1981; Lin ve ark., 1997). Bu yüzden ligninin düşük sıcaklık pirolizinden faydalanmayı içeren herhangi bir ticari kuruluşun bu reaksiyonu ve bozunma ürünlerini dikkate alması gerekmektedir. Lignin molekülündeki diğer bağlardan olan aromatik halkaların direkt bağlantı noktaları daha iyi termal stabiliteye sahiptir ve 350°C'nin altında bozunmazlar (Brežný ve ark., 1984). Böylece, lignin 240-380°C arası nispeten düşük sıcaklıklarda yavaş pirolize maruz bırakıldığında, β -O-4 bağlarının büyük oranda kopması ile diğer oksijenlenmiş bağlar meydana gelir. Bu durum düşük molekül ağırlıklı ürünlerin yapıdan ayrılmasına veya moleküller arası kondenzasyon ile yeni bağlanmalar oluşumu gibi ikincil reaksiyonlar için oldukça yüksek reaktif gruplar oluşumuna olanak sağlamaktadır (Butt, 2006).

Piroliz devam ettiğinde, lignin kondenzasyona uğrar. Düşük molekül ağırlıklı fenollerin, suyun ve organik asitlerin oluşumu sayesinde oksijen kaybolur ve karbon-karbon bağlarının oranı artar. Bütün proses karbonlaşma olarak tanımlanır. Kondenzasyon reaksiyonları ikincil piroliz işlemine bir örnektir ve tipik olarak kompleks ürün karışımları meydana gelir (Butt, 2006).

Lignin ısıtıldığında, farklı sıcaklıklarda ve ısıtma hızlarında farklı bozunma reaksiyonları baskın hale gelmektedir. Bu durumdan spesifik bozunma ürünlerin verimini

maksimize etmek için faydalanılabilir (Tang, 1967; Beall, 1969). Düşük ısıtma hızlarında katı ürün (char) verimi maksimumdur ve sıvı ürün (katran) verimi nispeten düşüktür. Isıtma oranı arttığında, sıvı ürün verimi de artış göstermektedir.

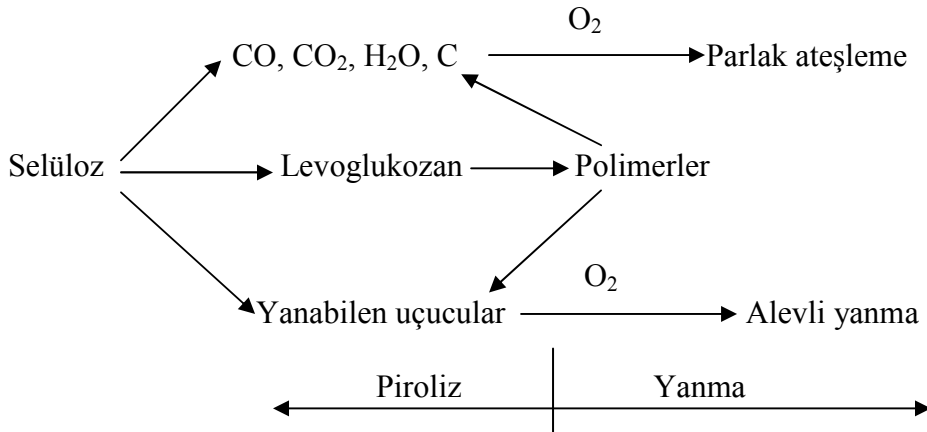
Biyokütlenin kısa süreli kalış zamanı ile birleştirilmiş hızlı ısıtma hızı kullanma, hızlı veya flash piroliz olarak tanımlanmaktadır. Ligninin hızlı pirolizinin prensibi, düşük molekül ağırlıklı fenollerin verimini maksimize etmek içindir. Lignoselülozik materyallerdeki lignin %85'e kadar hızlı piroliz şartları altında, aromatik karaktere sahip kondanze ürünlere dönüştürülebilir (Piskorz ve ark., 1989).

Ligninin pirolizinden oluşan fenolik bileşiklerin verimi, inert atmosfer şartları altında tüm ısıtma hızları için reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmaktadır. Fakat bununda bir limiti vardır. 650°C'den daha yüksek sıcaklıklarda gaz verimi, büyük orandaki parçalanmadan dolayı sıvı ürün verimini azaltmaktadır (Butt, 2006).

Hava, birçok piroliz prosesi için reaksiyon atmosferi olarak kullanılmaktadır. Bu prosesler entrained akışkanlı proses ve akışkan yataklı prosesler ile gazlaştırmayı kapsar. Bu metot ile üretilen fazların verimi %23 katı ürün (char), %25 sıvı ürün, %68 yoğunlaşmayan gazlar ve %33 sulu faz olarak sıralanmaktadır. Toplam verim, prosesteki havada bulunan oksijen ve azotun asimilasyonundan dolayı %100'ü aşmaktadır (Butt, 2006).

1.3.1.3.4.3.2. Selüloz Pirolizi

Selüloz pirolizi üç temel odun bileşenlerinin en dikkate değer olanıdır. Şekil 1.17'de selüloz pirolizi ve yanmasının genel şematik gösterimini verilmiştir.



Şekil 1.17. Selülozun pirolizi ve yanmasının şematik gösterimi (Shafizadeh, 1982; Shafizadeh ve Fu, 1973).

Lignin ile karşılaştırıldığında, selüloz pirolizi ürünlerin verim ve bileşiminin önemli ölçüde farklı olmasına rağmen lignin gibi dört ürün fazı meydana gelmektedir. Selüloz pirolizinde birçok görüş, levoglukoza ve diğer hidrolize şekerler gibi belirli bozunma ürünlerin verim optimizasyonunu içermektedir.

300°C altındaki sıcaklıklarda, inert atmosfer şartlarında selüloz piroliz oranı oldukça düşüktür. Örneğin, karbon dioksit ve hidrojen oluşumuna bağlı olarak selüloz pirolizi 70°C kadar düşük sıcaklıkta başlayabilir fakat son derece düşük oranda gerçekleşir (Kosiewicz, 1980).

Selüloz ısıtıldığında ilk olarak bağlı su uzaklaşır, bunu dehidrasyon reaksiyonları takip eder. Bağlı su kaybı 100°C’de meydana gelir, oysa dehidrasyon reaksiyonları 170-220°C arasında meydana gelmektedir (Broido ve ark., 1973). Selüloz pirolizinde meydana gelen başlangıç degradasyon prosesleri polimerizasyon derecesinde azalma, serbest radikallerin oluşması, dehidrasyon ve su, karbon monoksit, karbon dioksit, levoglukozan ve furan türevlerini meydana getiren eliminasyon reaksiyonlarıdır (Madorsky, 1964).

Pirolizin ilk safhalarında selülozun polimerizasyon derecesi yaklaşık 2000’den 200’e kadar düşer ve %15’den daha az kütle kaybı meydana gelir. Kütle kaybı selülozlu amorf bölgelerindeki çapraz bağlı kondenzasyon reaksiyonları ile ilişkilidir. 310-375°C arasındaki sıcaklıklarda, selülozun pirolizindeki kütle kaybı oldukça yüksektir ve reaksiyonlar ekzotermiktir (Butt, 2006). Termogravimetrik analizler bu işlemde selülozun %26-38’nin uçucu bileşiklere dönüştüğünü göstermiştir (Conner ve Salazar, 1988). Bu sıcaklık aralığında meydana gelen asıl proses glikozidik bağların hızlı bir şekilde kopması yani depolimerizasyona uğraması ve takibinde 1,6-anhidro- β -D-glukopiranoz (levoglukozan), 1,6-anhidro- β -D-glukofuranoz, su, karbon dioksit, karbon monoksit ve karbonil, karboksil ve hidroperoksit grupları içeren diğer katran degradasyon ürünleri meydana gelir (Byrne ve ark., 1966). Kondenzasyon reaksiyonu düşük sıcaklıklarda başlamasına rağmen, depolimerizasyon, dehidrasyon ve kondenzasyon reaksiyonlarının meydana gelmesinde örtüşmeler vardır (Butt, 2006).

Selülozun pirolizi için gerekli toplam aktivasyon enerjisi, böyle sıcaklıklarda meydana gelen kompleks bozunma reaksiyonlardan dolayı 300°C’nin altındaki sıcaklıklarda maksimumdur (Ramiah ve Goring, 1967). 300°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi oldukça değişkendir ve 150 kcal/mol gibi yüksek değer elde edilmesine rağmen, genelde aktivasyon enerji 21-50 kcal/mol arasında olarak bulunmuştur (Ramiah ve Goring, 1967; Shafizadeh, 1982; Murphy, 1962). Aktivasyon enerjisindeki bu büyük değişkenlik selüloz zincirindeki amorf yapılarda meydana gelen ve stabil olmayan bağlanmaların varlığından kaynaklanabilir (Madorsky ve ark., 1956). Diğer bir görüş, farklı selüloz tiplerinin TGA analizlerine dayanarak, aktivasyon enerjilerinde görülen büyük değişikliğin selülozun kristallik derecesi gibi moleküler seviyedeki morfolojik özelliklerden dolayı olduğunu ileri sürmektedir. Yani düşük kristallik derecesine sahip olanlar düşük aktivasyon enerjisi sergilerler (Ramiah, 1970).

Selülozun pirolizi ile ilgili ana reaksiyonların kinetik parametrelerden ziyade ısı transfer oranı ile kontrol edildiğine inanılmaktadır. Yani, uygulanan sıcaklık arttıkça bozunma reaksiyonlarının daha hızlı oranda olmasına rağmen, yüzey aktif maddenin (substrat) sıcaklığı nispeten değişmeden kalmalıdır. Ayrıca, uygulanan enerjinin çoğu düşük molekül ağırlıklı ürünlerin uçurulması için harcanmaktadır (Iatridis ve Gavalos, 1979).

Basınç ve reaksiyon ortamının bileşimi selülozun pirolizini etkileyen faktörlerdendir (Ramiah, 1970; Shafizadeh, 1982; Shafizadeh ve ark., 1979). Katı ürün (char) verimi

basınç artıkça artar, aksine yoğunlaşabilen ürünlerin verimi azalır. Karbon monoksit, metan, etan, eten verimi basınç artışıyla azalmasına rağmen karbon dioksit ve hidrojen verimi basınç artışıyla artmaktadır (Antal, 1983).

Selüloz azot atmosferinde farklı ısıtma oranlarında 370°C'ye ısıtıldığında yoğunlaşabilen ürün karmaşık olmasına rağmen, ürün bileşiminde nispeten çok az farklılık vardır (Schwenker ve Beck, 1963). Yani, 370°C'de selülozun bozunma mekanizması azot ortamında ısıtma oranından bağımsızdır (Broido ve ark., 1973).

Selülozun vakum altındaki pirolizi ile inert atmosfer altındaki pirolizi karşılaştırıldığında vakum altında özellikle levoglukozan olmak üzere yüksek verimlerde yoğunlaşabilen ürünler meydana gelmektedir (Shafizadeh ve Chin, 1977). Selüloz vakum altında 300-500°C sıcaklık aralığında piroliz edildiğinde, yoğunlaşabilen ürün verimi yaklaşık %60'dan %80'e kadar artmaktadır. Katı ürün (char) verimi ise önemli ölçüde azalmaktadır (Byrne ve ark., 1966).

Selülozun 310°C'nin altındaki sıcaklıklarda hava ortamındaki pirolizi, azot ortamından daha hızlı meydana gelmektedir. Çünkü selüloz pirolizi için gerekli aktivasyon enerjisi oksijen varlığında daha düşüktür. 310°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise selülozun piroliz oranı her iki atmosfer tipinde de aynıdır (Schwenker ve Beck Jr., 1963).

1.3.1.3.4.3.3. Hemiselüloz pirolizi

Hemiselülozlar çapraz bağlı glikanlar olarak da adlandırılmaktadır. Hemiselülozlar poliüronoidler, mannan, ksilan, arabinan, pentozanlar, heksozanlar veya odun polyozları gibi odundaki selülozik olmayan maddelerin tamamını kapsamaktadır (Antal, 1983). Yapraklı ağaç hemiselülozları büyük oranda ksilozdan oluşmakta, iğne yapraklı ağaç hemiselülozları ise glukomannanlardan oluşmaktadır (Shafizadeh, 1982).

Odunun yapısında bulunan üç ana bileşenlerden hemiselüloz, pirolitik şartlar altında en az kararlılık gösterendir. Hemiselüloz ve selüloz arasındaki termal stabilitedeki değişkenlik moleküler seviyedeki kimyasal ve morfolojik yapılarıdaki farklılıklara atfedilebilir (Ramiah ve Goring, 1967). Hemiselülozun düşük termal stabilitesinin ana nedeni, dallanmış yan zincirlerin; hidrolize ve diğer ataklara karşı hassas olan amorf yapısının varlığıdır. Hemiselüloz, selülozdan daha yüksek oranda amorf bölgeye sahiptir (Shafizadeh ve Chin, 1977; Ramiah ve Goring, 1967; Domansky ve Rendos, 1962).

Termogravimetrik çalışmalar, yapraklı ağaç hemiselülozlarının iğne yapraklı ağaç hemiselülozlarından çok daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu fark yapıdaki ve molekül ağırlığındaki farklılıklar ile ilgilidir. Böylece yapraklı ağaçların düşük sıcaklıkta pirolizi iğne yapraklı ağaçlara göre çok daha zordur (Ramiah, 1970; Butt, 2006).

Hemiselülozun pirolizi sırasında ilk olarak serbest nem uzaklaşır (Ramiah, 1970). 170-230°C sıcaklık aralığında ekzotermik bir bozunma işlemi meydana gelir ve 250-325°C aralığında hemiselülozların piroliz işlemi tamamlanır (Goring, 1963).

Selüloz ve lignin pirolizinde olduğu gibi hemiselülozun pirolizi sonucu, yoğunlaşabilen gazlar, katı ürün (char), sulu faz ve katran olmak üzere dört farklı ürün fazı meydana gelir. Her bir ürün fazının bileşimi ve verimi piroliz şartlarına bağlıdır (Shafizadeh ve ark., 1972; Stamm, 1962). Ürün verimleri özellikle katran verimi önemli ölçüde değişmesine rağmen, Ksılanın düşük sıcaklıktaki pirolizi sonucu meydana gelen tipik ürün dağılımı; %31 katı ürün (char), %16 sıvı ürün (katran), %31 sulu faz ve %8 gaz (CO₂) olarak bildirilmiştir (Shafizadeh ve ark., 1972).

Katran fazı, ortalama polimerizasyon derecesi 6-8 olan oligosakkaritlerden ve diğer bazı bileşiklerden meydana geldiği bilinmektedir. Katran bileşenlerinin iki ana mekanizma ile meydana geldiği önerilmektedir. İlk mekanizmada, oligosakkaritler direkt olarak rastgele glikozidik bağların kopması ile hemiselülozdan ve sonrasında piroliz bölgesinden polimerik parçacıkların hızlı uzaklaştırılmasından meydana gelmektedir. Diğer mekanizmada ise, oligosakkaritler, transglikozilasyon reaksiyonu ile ilgili ürünlerin kondenzasyonundan meydana gelmektedir (Antal, 1983). Analitik bulgular, yavaş piroliz şartlarında ikinci mekanizmanın baskın olduğunu göstermektedir. Yani, katran fraksiyonun yapısal analizi, katranın rastgele hemiselüloz bağ kopması ile meydana gelen parçacıklardan ziyade çok fazla dallanmış kondenzasyon ürünleri ile bağlantılı olduğunu göstermektedir (Beall, 1969).

1.3.1.3.4.4. Piroliz Sıvı Ürünün İyileştirilmesi (Upgrading)

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün yüksek viskozite, termal kararsızlık ve korozyif gibi olumsuz özellikleri fosil kaynaklı yakıtların yerine geçmesinde önemli bir engeldir. Bu yüzden sıvı ürün kullanılmadan önce, oksijen içeriğini düşürecek bir iyileştirme işlemi gereklidir.

1.3.1.3.4.4.1. Hidrodeoksijenasyon

Bu işlem, Co-Mo, Ni-Mo ve oksit formlarının alümina destekli katalizörler eşliğinde yüksek basınçlı hidrojen yardımıyla sıvı ürünündeki oksijenin H₂O ve CO₂ formunda uzaklaştırılmasıdır. Hidrodeoksijenasyon işleminden sonra sıvı ürünün enerji yoğunluğu artar. Hidrojenleme işlemi iki aşamalı yapılmaktadır. Birinci aşamada katalizörsüz hidrojen ile muamele, ikinci aşamada katalizör eşliğinde daha düşük sıcaklıkta hidrojen ile muameledir (Zhang ve ark., 2007).

Zhang ve ark. (2005), sulu ve yağ fazından oluşan piroliz sıvı ürününü (%70 verim) ayırdıktan sonra yağ fazını hidrojenlemişler ve sülfittenmiş Co-Mo-P/Al₂O₃ ile katalize etmişlerdir. Reaksiyon 360°C ve 2 MPa hidrojen basıncı altında tetralin (hidrojen sağlayan çözücü) ile dolu otoklavda gerçekleştirmişlerdir. Sıvı ürünün oksijen içeriği %41.8'den %3'e düşürmeyi başarmışlardır.

Hidrojenle muamele işleminin dezavantajı karmaşık ekipmanlara ve ileri tekniklere ihtiyaç duymasıdır ve buda maliyeti artırmaktadır.

1.3.1.3.4.4.2. Piroliz Buharının Katalitik Parçalanması

Sıvı ürün içerisindeki oksijen katalitik olarak hidrokarbonlara bozundurulabilir ve oksijen H_2O , CO_2 veya CO olarak uzaklaştırılmış olur. Nokkosmaki ve ark. (2000), ZnO 'ın piroliz buharlarının dönüşümünde sıvı ürünün bileşimi ve kararlılığı üzerine ılımlı bir katalizör olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca katalizörün sıvı ürün veriminde kayda değer bir azalma meydana getirmediği belirlenmiştir.

Adam ve ark. (2005), piroliz sıvı ürünün iyileştirilmesi üzerine genişletilmiş gözenekli Al-MCM-41, Cu/Al-MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörlerinin katalitik özelliklerini ve etkilerini incelemişlerdir. Piroliz buharları bileşiminin katalizör tabakası boyunca değiştiğini gözlemlemişlerdir. Her bir katalizör için tipik olarak levoglukozan tamamen elimine edilmiştir. Kataliz; asetik asit, furfural ve furan verimini artırmasına rağmen, yüksek moleküllü fenollerin verimini düşürmüştür.

Katalitik parçalanma oksijenli hammaddeyi daha hafif fraksiyonlara dönüştürmek için ucuz bir yöntem olmasına rağmen, sonuçlar yüksek koklaştırma (%8-25) ve elde edilen düşük yakıt kalitesinden dolayı geleceğinin parlak olamadığını göstermektedir (Zhang ve ark., 2007).

1.3.1.3.4.4.3. Emulsifikasyon

Taşıt yakıtı olarak piroliz sıvı ürünü kullanmanın en kolay yolu doğrudan dizel ile karıştırılması görünmektedir. Sıvı ürün bir yüzey aktif maddesi (sürfaktan) yardımıyla emülsiyonlaştırılabilir (Zhang ve ark., 2007). Chiaramonti ve ark. (2003a) ve Chiaramonti ve ark. (2003b), %25, 50 ve 75 oranlarında emülsiyonlaştırılmış sıvı ürün hazırlamışlar ve emülsiyonların orijinalinden daha kararlı olduğunu bulmuşlardır. Sıvı ürün içeriği arttıkça emülsiyonun viskozitesi de artmaktadır. Kabul edilebilir viskozite için emülsiyonlaştırıcının optimum aralığı %0.5-2 arasındadır.

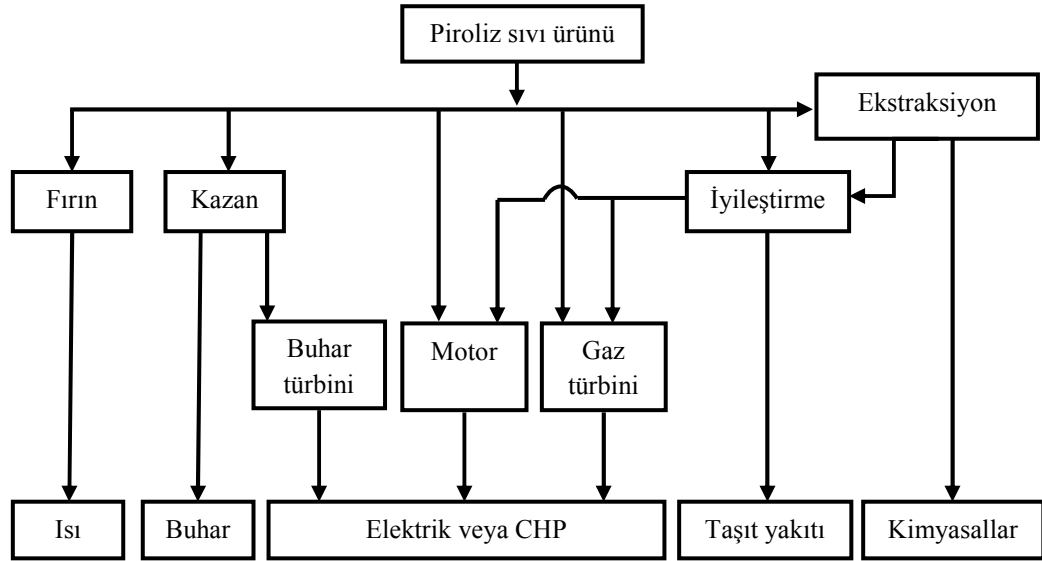
Ikura ve ark. (2003), santrifüj ile sıvı ürünün hafif fraksiyonlarını elde etmişler ve bu fraksiyonları, %10, 20 ve 30 gibi farklı oranlarda CANMET yüzey aktif maddesi ile No. 2 Dizel içinde emülsiyonlaştırmışlardır. Sıvı ürünün setan sayısının 5.6 olduğunu belirlemişlerdir ve her bir %10 konsantrasyon ilavesinde setan sayısı yaklaşık 0.4 birim azalma göstermiştir. Emülsiyonların viskozitesinin orijinal sıvı ürünün viskozitesinden çok daha düşük olduğu ve koroziyonunun orijinal sıvı ürünün koroziyonunun yarısı kadar olduğu sonucunu bulmuşlardır.

Emulsifikasyon aşırı kimyasal değişimine ihtiyaç duymaz fakat yüksek maliyet ve enerji tüketim girdisi göz ardı edilemez.

1.3.1.3.4.5. Piroliz Sıvı Ürünün Uygulama Alanları

Piroliz sıvı ürün, enerji üretmek için fırın, kazan, motor ve türbinler içeren birçok uygulama ile fosil kaynaklı fuel-oil veya dizel ile yer değiştirebilir. Sıvı ürünün olası kullanım alanları Şekil 1.18'de şematik olarak gösterilmiştir. Aynı zamanda ekstrakte edildiğinde veya türetildiğinde gıda tatlandırıcısı, reçine, tarım kimyasalları, gübre ve emisyon kontrol ajanları gibi bir çok kimyasal madde içermektedir. Taşıt yakıtı için sıvı

ürün iyileştirmesi uygun olmasına rağmen günümüzde çok fazla ekonomik bir işlem değildir (Bridgwater, 2003).



Şekil 1.18. Piroliz sıvı ürününün uygulama alanlarının şematik gösterimi (Bridgwater ve ark., 2002)

Gıda tatlandırıcıları birçok ülkede odun piroliz ürünlerinden ticari olarak üretilmektedir. Üretilen kimyasalların katma değerlerinin yakıt ve enerji üretimine göre daha yüksek olmasından dolayı tüm kimyasalları çekici hale getirmektedir. Bu durum, optimum kombinasyonlu yakıt ve kimyasal üreten biyo-rafineri kavramına öncülük etmektedir (Bridgwater, 2003).

1.4. Bazı Artık Biyokütle Kaynaklarının Değerlendirilmesi

1.4.1. Akdeniz Defnesi (*Laurus nobilis* L.)

Akdeniz defnesi herdem yeşil boylu çalı, bazen 8-10 m boylarında küçük bir ağaçtır. Yuvarlak tepeli ve sık dallıdır. Gövde kabuğu koyu gri renkli ve düzgündür. Yapraklar dar ve eliptik yapıda, her iki uca doğru sivrilmekte olup kenarları hafif dalgalıdır (Anşin ve Özkan, 1997).

Üzümsü meyve önceleri yeşilimsi olup olgunlaştığında koyu siyah renktedir. Yapraklarından ve meyvelerinden defne yağı elde edilir. Bu yağ eczacılıkta ve özellikle sabun yapımında çok kullanılır. Diğer taraftan kurutulup öğütülen yapraklar baharat olarak da kullanılır (Anşin ve Özkan, 1997).

Defnegiller (Laureaceae) familyasının 40 cinsinden biri olan *Laurus* cinsinin önemli bir türü olan Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) asıl yayılışını Akdeniz Bölgesi, Balkanlar ve Türkiye’de yapmakta olup Türkiye’de Ege, Akdeniz ve Karadeniz Bölgelerinin sahil kesimlerinde doğal olarak yetişir. Antalya yöresinde tehnel, tahnal, nehtel ve tefrûn ve adlarıyla da bilinmekte olup, ticarete daha çok yaprakları ve meyveleri kullanılmaktadır.

Defne yaprağı önemli döviz kaynaklarımızdan olup, defne yaprağı ve yağı olarak iki ayrı gümrük tarife pozisyonu altında dış ticareti yapılmaktadır (Güler, 2003).

Defne yapraklarının bileşiminde uçucu yağ (%1-4), tanen ve acı maddeler bulunur. Uçucu yağın bulunma oranı yetiştirme yöresine göre değişir ve bileşiminde %35-50 oranında sineol vardır. Ülkemiz yıllık defne yaprağı üretimiyle dünya defne ticaretinin % 97'sini karşılamaktadır. Bu nedenle ihracat gelirlerimizde önemli bir yer tutmaktadır. Uzun yıllardır devam eden bu ticaretin hacmi yılda 3000-3500 ton arasındadır (Güler, 2003).

1.4.2. Tesbih Ağacı (*Melia azedarach* L.)

Tesbih ağacı Meliaceae familyasındandır. Meliaceae familyası ağaç ve boylu çalı halinde odunsu bitkilerdir. Yaprakları tüylü olup, almaçlı dizilmişlerdir. Meyve kapsül, çekirdekli sulu ya da üzümşü tiptedir. Bu familyanın 40 cins ve 600'ü aşkın taksonu tropik ve subtropik bölgelerde yayılış gösterir.

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvelerinden elde edilen ekstraktın GC/MS ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 1.13'de verilmiştir.

Çizelge 1.13. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden elde edilen ekstraktın kimyasal bileşenleri (Dayıoğlu, 2008).

Bileşenler	Molekül formülü	Alıkonma zamanı (dak)	Alan (%)
7-Hekzadekan-(Z)	C ₁₆ H ₃₂	27.96	34.38
Pentadekanoik asit, 17-metil, ME	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	32.85	10.05
9,12-oktadekadienik asit ME	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	36.11	34.34
15-oktadekanoik asit ME	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	36.22	15.33
Oktadekanoik asit ME	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	36.69	1.43
10-nonadekanoik asit ME	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	38.20	1.36
9-hekzadekanoik asit ME	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	38.26	3.09
1,2-benzendikarboksilik ait mono ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	47.14	4.29

Tesbih ağacı 10-15 m boylarında, yapraklarını döken bir ağaçtır. Yaprakları dişbudaklara benzer fakat sürgünlere dizilişleri almaçlıdır. Yaprakçıklarının kenarı keskin dişlidir. Çiçekler leylak rengine, güzel kokulu bileşik salkım halindedir. Meyve iri bir tesbih tanesine benzemekte olup, çekirdekli sulu meyvedir. Endocarpın üzeri kemik gibi sertleşmiş olup tesbih ve kolye gibi süs eşyası yapılmaktadır.

Odunu iyi cila tutar ve koyu renklidir. Mobilyacılıkta ve müzik aletleri yapımında kullanılmaktadır. Türkiye'de İstanbul, Büyükdada, Trabzon ve İzmir başta olmak üzere park ve alle ağacı olarak değerlendirilmektedir. Tesbih ağacının vatani Doğu Asya ve Himalaya'lardır (Anşin ve Özkan, 1997).

1.4.3. Avrupa Melezi (*Larix decidua*)

Melezler kışın yapraklarını döken Gymnospermae'lerdendir. Dallar gövdeye dağınık olarak dizilmekte ve yatay yönde uzanırlar. Gövde kabukları ileri yaşlarda çatlaklıdır. İğne yaprakla uzun sürgünlerde teki kısa sürgünlerde üzerinde ise birçoğu bir arada bulunurlar. İğne yapraklar ince uzun, açık yeşil renkli, yassı ve dört köşelidir.

Melezlerin Kuzey yarım kürenin soğuk kesimlerinde yayılış gösteren 10 kadar farklı türü bulunmaktadır. Kuzey Amerika'dan başlayarak Avrupa, Asya ve Himalaya'lara kadar yayılmaktadırlar. Türkiye'de doğal örneği yoktur. Çok hızlı büyürler ve ışık ağaçlarıdır.

Melezlerin geniş kullanım alanları olan ağır ve dayanıklı odunları vardır. Bina ve gemi inşaatlarında, döşeme, kapı ve pencere yapımında ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır.

Avrupa Melezi (*Larix decidua*) 30-35 m boylarında, önceleri sivri, yaşlandıkça tepesi olan birinci sınıf orman ağacıdır. Kabukları karmen kırmızısı renginde olup çatlaklıdır. Dalları genellikle ince olup ikincil dallar aşağı sarkarlar. Genç sürgünler ince, sarımsı renkte ve tüysüzdür. Tomurcuklar yuvarlak, sivri uçlu, reçineli ya da reçinesizdir. İğne yapraklar 2-4 cm uzunluğunda, yumuşak, açık yeşil renklidir. Kozalakları 2-3 cm boyunda ve 1-2 cm çapındadır. Küremsi veya oval olan kozalaklar hemen hemen sapsız olup, kısa sürgünlere oturmuş gibidir. Avrupa Melezi ilk yıllar sadece uzun sürgün verir, üçüncü yaştan sonra kısa sürgünler belirtmeye başlar. Genellikle çok hızlı büyürler (Anşin ve Özkan, 1997).

Odunu oldukça değerli olup, su altı inşaatlarında ve maden direği olarak çok kullanılmaktadır. Kabukları tanen bakımından oldukça zengindir (Anşin ve Özkan, 1997).

1.4.4. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*)

Crambe L. cinsi, Brassicaceae familyasından olup tek veya çok yıllık bir yağ bitkisidir. Dünya üzerinde yaklaşık 30 kadar türü bulunmakta olup, kökeni Güney-Batı Asya'nın İran-Turan alanları ve Akdeniz Bölgesi olduğu bildirilmektedir. Dayanaklı ve adaptasyon gibi özelliklerinden dolayı kış ve bahar aylarında yetişebilme özelliğine sahiptir (Çömlekçioğlu, 2005).

Üç *Crambe* L. Türü ve cinse ait beş takson Türkiye'de doğal yayılış göstermektedir. *Crambe orientalis* L. İç Anadolu, Doğu Anadolu ve Güney-Doğu Anadolu bölgelerinde yayılış göstermektedir (Davis, 1965).

Crambe, nötral ve bazik topraklarda yetismekte ve çoğunlukla da kuru toprakları tercih etmektedir. Besin açısından fakir topraklarda büyüeyebilen ve -20°C'ye kadar dayanan bir bitkidir (Glaser, 1996).

Crambe tohum yağı erusik asit bakımından oldukça zengindir. Erusik asitin özelliğinden dolayı iyi bir kayganlaştırıcı ve ısı transfer yağı özelliği taşımaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kabuksuz *Crambe* tohumunun %46 yağ ve %27 protein içerdiği belirlenmiştir (Çömlekçioğlu, 2005). Çizelge 1.14'de *Crambe* tohum yağının uçucu yağ bileşimi verilmiştir. Çizelge 1.15'de ise *Crambe* tohum yağının sabit yağ asitlerinin bileşimi verilmiştir.

Crambe tohum yağının GC/MS ile belirlenen uçucu yağ bileşenlerinin çok az miktarda olduğu tespit edilmiştir. Sabit yağ asitlerinde ise erusik asit (%39.39) ve linolenik asit (%21.21) ilk sıralarda yer almıştır.

Çizelge 1.14. Crambe orientalis tohum yağının uçucu yağ bileşimi (Çömlekçioğlu, 2005).

Uçucu yağlar	%
α -pinen	0.15
β -pinen	0.29
Δ -3-karen	0.16
1,8-sineol	0.46
Linalol	0.57
β -borbonen	0.55
β -karyofilen	0.18
α -humulen	0.10
Germakren D	0.76
δ -kadinen	0.27

Çizelge 1.15. Crambe orientalis tohum yağına ait sabit yağ asitlerinin bileşimi (Çömlekçioğlu, 2005).

Sabit yağ asitleri	Karbon sayısı	%
Palmitoleik asit	16:1	0.20
Palmitik asit	16:0	3.27
Linoleik asit	18:2	12.42
Linolenik asit	18:3	21.21
Oleik asit	18:1	1.61
Stearik asit	18:0	0.53
cis-11 Eikosenoik asit	20:1	9.95
trans-11 Eikosenoik asit	20:1	1.39
Araşidik asit	20:0	0.42
Erusik asit	22:1	39.39
Behenik asit	22:0	0.45
Nervonik asit	24:1	0.99
Lignoserik asit	24:0	0.20

1.5. Piroliz Ürünlerinin Karakterize Edilmesinde Kullanılan Analitik Yöntemler

Piroliz ürünlerinin karakterize edilmesinde kullanılan analitik yöntemler; infrared spektroskopisi, gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi, sütun kromatografisi ve elementel analiz olarak sıralanabilir.

1.5.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Elektromanyetik spektrumun dalga sayısı $12500-20\text{ cm}^{-1}$ (dalga boyu $0.8-500\text{ }\mu\text{m}$) arasında kalan bölgeye *infrared bölgesi* denir. İnfrared bölgesi, yakın (dalga sayısı $12500-4000\text{ cm}^{-1}$, dalga boyu $0.8-2.5\text{ }\mu\text{m}$), orta (dalga sayısı $4000-400\text{ cm}^{-1}$, dalga boyu $2.5-25\text{ }\mu\text{m}$) ve uzak (dalga sayısı $400-20\text{ cm}^{-1}$, dalga boyu $25-500\text{ }\mu\text{m}$) infrared olarak üçe ayrılmaktadır. Orta infrared bölgesinin dalga sayısı $4000-400\text{ cm}^{-1}$ olarak bilinmektedir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denilebilir. Bunun sebebi infrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır. Çünkü infrared ışıması UV ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Bir molekülün infrared ışımasını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışımasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir

(Williams ve Fleming, 1995). Çizelge 1.16’da bazı titreşimler için gözlenen yüksek şiddetli bazı bantların dalga sayısı ve aralıkları verilmiştir.

Çizelge 1.16. Bazı fonksiyonel grupların infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları (Erdik, 1993).

Bileşikler	Fonksiyonel grup	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
Alkol, asit, fenol	O-H gerilme	3600-3400
Aromatik	C-H gerilme	3040-3000
Alifatik	C-H gerilme	2980-2930 2870-2850
Aldehit, keton, ester, eter	C=O gerilme	1770-1700
Olefinik	C=C gerilme	1625-1590
Aromatik	C=C gerilme	1600, 1580, 1500, 1450
Alifatik	C-H bükülme	1465, 1450, 1380
Birincil ve ikincil alkoller	O-H bükülme	1350-1260
Olefinik ve aromatik viniller	C-O-C gerilme	1275-1070
Alifatik eterler	C-O-C gerilme	1150-1070

Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamakla beraber diğer spektroskopik yöntemlerle destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR spektrumunda 3600-1200 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200-600 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır.

1.5.2. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC/MS)

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi yöntemi kullanılır. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin farklı katı yüzeylerdeki farklı adsorpsiyon ilgilerine göre gerçekleşir. Numunede bulunan bileşenler bir cihazla spektrum haline getirilir ve bu spektrumda bulunan her pik ayrı bir bileşeni gösterir (Yıldız ve ark., 1997).

Gaz kromatografisinde, ilk olarak örneğin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme vardır. Hemen ardından sıcaklığı programlanabilen bir fırın içine yerleştirilmiş olan kolon gelmektedir. Sıvı örnekler bir şırıngayla bir septumdan giriş kısmına enjekte edilirler. Kolon çıkışına yerleştirilen bir detektörden sinyal izlenir ve bir integratör ile kaydedilir.

1.5.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

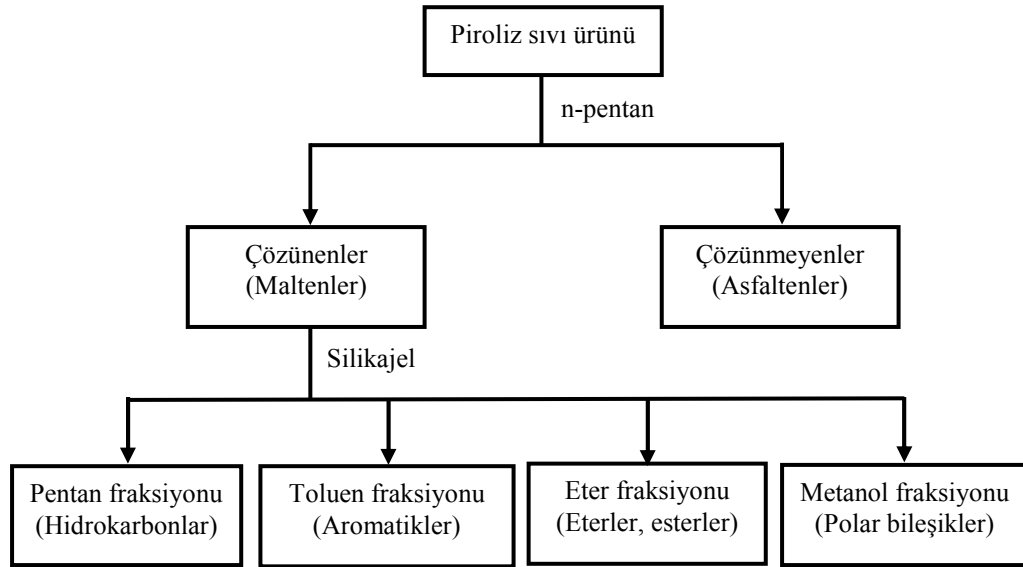
GPC biyopolimerlerin molekül ağırlığının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir yüksek performanslı sıvı kromatografisidir. Poroz bir madde içeren kolon boyunca sıvı hareketli fazın taşınmasına dayanan bir ayırma tekniğidir. Bu teknik sayesinde özellikle polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) ve z-ortalama molekül ağırlığı (M_z) belirlenebilir (Lathe ve Ruthven, 1956).

1.5.4. Sütun Kromatografisi

Kromatografik çalışmaların ortak amacı; madde karışımlarını analitik veya preparatif amaçla birbirlerinden ayırmaktır ve kromatografik metotların bütün farklı modellerinde esas olan; hareketli (mobil) bir fazın, sabit bir faz içerisinde akması veya geçmesidir. Bütün kromatografik metotlar numune içerisindeki maddelerin sabit ve hareketli fazla etkileşimi sonucu ayrışmaları esasına dayanır. Bu ayrışmanın nedeni, maddelerin hareketli veya sabit faza olan farklı ilgileridir. Kolon dolgu maddesi veya sabit faz olarak bağlama kapasitesi farklı çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Bağlanma kapasitesi, adsorban ve ayrılacak maddenin polaritelerine bağlıdır. Polar bir dolgu maddesinde ayrılacak maddenin polaritesi ne kadar fazlaysa bağlanmada o kadar güçlü olacak ve bu maddenin kolon boyunca ilerlemesi zorlaşacaktır. Polaritesi aynı olan maddelerden molekül ağırlığı fazla olan kolonda daha yavaş ilerler (Bartle ve ark., 1978).

Adsorbanla moleküller arasında Van der Waals etkileşimleri, dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağları, koordinasyon kompleksi oluşumu, tuz oluşumu gibi etkileşimler olabilmekte, bu etkileşimlerin varlıkları ve oranları değişik moleküllerin farklı oranlarda adsorbanmasına yol açmaktadır. Bu etkileşimlerden en güçlü olanı tuz oluşumudur. Daha sonra koordinasyon kompleksi oluşumu, hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals etkileşimleri gelmektedir (Bartle ve ark., 1978; Çitiroğlu ve ark, 1990).

Piroliz sıvı ürünün sütun kromatografisi yardımıyla fraksiyonlarına ayrılmasında kullanılan yöntemin şematik gösterimi Şekil 1.19'da verilmiştir.



Şekil 1.19. Piroliz sıvı ürünün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasının şematik gösterimi (Bartle ve ark., 1978).

Sütun kromatografisinde çeşitli adsorbanlar kullanılabilmesine rağmen silikajel (Si_2O) ve alümina (Al_2O_3) en yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Kromatografide yürütücü hareketli faz olarak kullanılacak olan çözücülerin özellikleri şunlardır:

- Adsorbanı çözmemelidir
- Adsorban ve ayrılacak maddelerle reaksiyona girmemelidir
- Ayrılacak maddelerin desorbsiyonu için iyi bir seçiciliği olmalıdır
- Ayrılacak maddeleri yeteri kadar çözebilmelidir
- Ayrımdan sonra kolay uzaklaştırılabilmek için düşük kaynama noktasına sahip olmalıdırlar.

1.5.5. Termal (Isıl) Analiz

Bu yöntemde programlı olarak artırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine *termogram* veya *termal bozunma eğrileri* denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır (Blaine ve ark., 1998).

Termogramlar, tek bir ısıtma hızı veya birden fazla ısıtma hızında kaydedilebilir. Termogramlardan yararlanarak ısı enerjisinin örneğin kütlesine nasıl etki ettiği belirlenebilir ve ayrıca kimyasal reaksiyonların mekanizması ve termodinamiği hesaplanabilir.

Ozawa metodu (Ozawa, 1965) aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılan en yaygın metotlardan biridir. Sıcaklığa bağlı heterojen katı faz reaksiyonlar Arrhenius eşitliği ile tanımlanabilir:

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) g(x) \quad (1)$$

Burada;

dx/dt : Reaksiyon hızı

x : Reaksiyon yüzdesi

A : Frekans faktörü

ΔE : Aktivasyon enerjisi

T : Sıcaklık

R : Gaz sabiti

$g(x)$: x ile belirlenen fonksiyon

Yukarıdaki eşitliğin integrali aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot dt \quad (2)$$

Eğer, eşitlik (2) aşağıdaki gibi kabul edilirse:

$$\theta = \int_0^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot dt \quad (3)$$

Eşitlik (2) aşağıdaki şekle dönüşür:

$$G(x) = A\theta(g(x) = \int_0^x \frac{dx}{g(x)}) \quad (4)$$

Burada; sabit sıcaklık durumunda indirgeniş zamanı ifade eden θ , aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$\theta = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot t \quad (5)$$

Sabit ısıtma hızı durumunda ise:

$$\theta = \frac{1}{\phi} \int_{T_1}^{T_2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot dT \quad (6)$$

p 'nin fonksiyonu olarak ifade edilirse:

$$\theta = \frac{\Delta E}{\phi R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_0}\right) \quad (7)$$

Sabit ısıtma hızında ve sabit sıcaklıkta, sabit bir reaksiyon miktarı gösterildiğinde, θ tüm durumlarda eşittir. Bu yüzden farklı ısıtma hızlarında elde edilen termal analiz eğrilerinde, sabit bir reaksiyon miktarı gösterildiğinde, θ her zaman aynı olacaktır. Dolayısıyla reaksiyon miktarının gösterildiği eğri üzerindeki herhangi bir noktada aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\log \phi_1 + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_1} = \log \phi_2 + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_2} \quad (8)$$

Yukarıdaki eşitlikteki ϕ_1 ve ϕ_2 farklı ısıtma hızlarını temsil etmektedir.

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak uçucu yağları alınmış Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığı, tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesi, kereste fabrikası artığı Avrupa melez (*Larix decidua*) odunu ve *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisi gibi literatürde hiç çalışılmamış ve ekonomik bir değeri olmayan artık hammaddeler kullanılarak, yavaş piroliz metoduyla günümüzde kullanılan sıvı yakıtlara alternatif olabilecek ürünler elde etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği optimum piroliz şartları belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığı, partikül boyutu, sürükleyici gaz (N_2) akış hızı ve iki farklı katalizörün (doğal zeolit ve alümina) piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen sıvı ürünler bazı spektroskopik ve kromatografik yöntemler yardımıyla karakterize edilmiş diğer petrol ürünü sıvı yakıtlarla mukayese edilerek alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Biyokütlenin Pirolizi ve Ürün Karakterizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Pütün ve ark. (1999), sabit yataklı borusal reaktörde fındık kabuklarının pirolizini yapmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimini; 500°C piroliz sıcaklığında, 7K/dak ısıtma hızında ve azot atmosferinde %23.1 olarak bulmuşlardır. Sıvı yakıtı karakterize ederek fosil yakıtlar ile karşılaştırmışlardır.

Şensöz ve ark. (2000), *Brassica napus* L. türünü sabit yatak Heinze reaktörde 500°C sıcaklıkta ve 40°C/dak ısıtma hızında piroliz etmişlerdir. Piroliz ürün dağılımı üzerine parçacık boyutunun etkisini elde ettikleri sıvı ürünün yakıt özelliklerini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini 0.85<Dp<1.8 mm parçacık boyutuna sahip örnekten %46 olarak elde etmişlerdir. Sıvı ürünün ısıl değerini 38.4 MJ/kg ve empirik formülünü $CH_{1.67}O_{0.12}N_{0.046}$ olarak tespit etmişlerdir.

Peng ve ark. (2000), *Chlorella protothecoides* mikroalg hücrelerini farklı sıcaklık ve farklı bekleme sürelerinde piroliz etmişlerdir. Piroliz ürün dağılımı üzerine sıcaklığın ve bekleme süresinin etkilerini incelemişlerdir. Sonuçta maksimum sıvı ürün verimini 500°C’de ve 5 dakika bekleme süresinde %52 olarak elde etmişlerdir. Bekleme süresi arttıkça gaz ürün veriminin arttığını tespit etmişlerdir.

Scholze ve ark. (2001), piroliz sıvısının odun esaslı kaplama endüstrisinde tutkal olarak kullanımı için GPC ve diğer spektroskopik yöntemler ile karakterize etmeye çalışmışlardır. GPC yardımıyla piroliz sıvısının ortalama molekül ağırlığının (M_w) 650-1300 g/mol arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Özbay ve ark. (2001b), pamuk çekirdeği posasının atmosferik basınç altında pirolizi sonucu meydana gelen ürünlerin dağılımları üzerine su buharının etkisini ve ürünlerin yapısal analizlerini incelemişlerdir. Kolon kromatografisi kullanarak sıvı ürünü alt fraksiyonlara ayırmışlar ve spektroskopik yöntemler (GC/MS, FT-IR) ile analiz etmişlerdir.

Garcia-Pérez ve ark. (2002), şeker kamışı posasının vakum pirolizini yapmışlardır. Elde edilen ürünlerin verimlerini ve özelliklerini incelemişlerdir. Sıvı ürünün düşük kül içeriği (%0.05), nispeten düşük viskozitesi (4.1 cSt, 90°C’de), yüksek ısıl değeri (22.4 MJ/kg) ve metanolde çözünmeyen (%0.4) materyallerin düşük içeriğinden dolayı potansiyel değerli bir yakıt olduğu sonucuna varmışlardır.

Gerçel (2002a), preslenmiş ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) posasının sabit yatak borusal reaktörde pirolizini yapmıştır. Piroliz sıcaklığının ve azot akış hızının piroliz ürünlerinin verimi ve bileşenleri üzerine etkisini incelemiştir. Maksimum sıvı ürün verimini; 50 ml/dak azot akış hızında, 550°C piroliz sıcaklığında ve 5°C/sn ısıtma hızında, %52.10 olarak bulmuştur.

Gerçel (2002b), başka bir çalışmada ayçiçeği yağı küspesini sabit yatak borusal reaktörde pirolize tabi tutmuştur. Maksimum sıvı ürün verimini; 100 cm³/dak azot akış hızında, 550°C piroliz sıcaklığında ve 5°C/sn ısıtma hızında, %48.69 olarak bulmuştur.

Pütün ve ark. (2002), farklı atmosferik ortamlarda soya fasulyesi posasını sabit yatak reaktörde yavaş piroliz işlemi uygulamışlardır. Piroliz ürün verimleri üzerine sıcaklık, parçacık boyutu, azot ve su buharının etkilerini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini $0.850 < D_p < 1.250$ mm parçacık boyutuna sahip örneklerin 550°C piroliz sıcaklığında, $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$ sürükleyici gaz akış hızında pirolizi sonucu %33.78 olarak bulmuşlardır. 1.3 cm/sn su buharı hızıyla sıvı ürün verimi %42.79'a çıkmıştır. Elde ettikleri sıvı ürünü spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile karakterize etmişleridir.

Onay ve Koçkar (2003), kolzanın farklı piroliz şartlarında, yavaş, hızlı ve flash pirolizini yapmışlar ve sıvı ürünü spektroskopik ve kromatografik yöntemler yardımıyla karakterize etmişlerdir. Maksimum sıvı ürünü, $550\text{-}600^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında, $0.6 < D_p < 1.25$ mm parçacık boyutunda, $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$ azot akış hızında, flash piroliz şartlarında %73 verimle elde etmişlerdir.

Şensöz (2003), kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) kabuklarının yavaş pirolizini yapmıştır. Sabit yatak reaktörde yapılan deneylerde sıcaklık ve ısıtma hızının ürün verimleri ve bileşenleri üzerine etkisini araştırmıştır. Maksimum sıvı ürünü 450°C 'de elde etmiştir. Ayrıca sıvı ürünün spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile karakterize etmiştir.

Das ve Ganesh (2003), diğer bir çalışmalarında baladur ağacı cevizlerinin kabuklarını vakum pirolizine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri sıvı ürünün ısıl değerini 40 MJ/kg olarak şaşırtıcı derecede petrol yakıtlarının ısıl değerine yakın bulmuşlardır. Ayrıca sıvı ürünün kül miktarını %0.01 ve su içeriğini %3-3.5 olarak bulmuşlardır.

Miao ve ark. (2004), mikroalgleri piroliz işlemine tabi tutarak, elde ettikleri sıvı ürünün yakıt özelliklerini incelemişleridir. Deneyler 500°C sıcaklıkta, 600°C/sn ısıtma hızında, $0.4 \text{ m}^3/\text{saat}$ azot akış hızında tamamlanmıştır. Sıvı ürün verimini %18-24 arasında elde etmişlerdir. Sıvı ürünün ısıl değerini 29 MJ/kg , yoğunluğunu 1.16 kg/l olarak karakterize etmişlerdir.

Pütün ve ark. (2004), başka bir çalışmalarında pirinç sapını farklı piroliz şartlarında buhar ve azot atmosferlerinde piroliz etmişlerdir. Deneylerde ısıtma hızı 7K/dak olarak seçilmiştir. Piroliz sıcaklığı, azot akış hızı, parçacık boyutu ve su buhar hızı parametrelerinin ürün verimleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Sıvı ürünleri daha sonra spektroskopik ve kromatografik yöntemler yardımıyla karakterize etmişlerdir.

Das ve ark. (2004), Hindistan bölgesinde fazla miktarda bulunan baladur ağacı cevizlerinin kabuklarını sabit yatak reaktörde vakum altında piroliz etmişlerdir. Elde edilen sıvı ürünleri spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile analiz etmişlerdir.

Ateş ve ark. (2004), susam saplarını sabit yatak reaktörde azot atmosferinde hızlı piroliz etmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı ve azot akış hızının piroliz ürünleri verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimini, 550°C sıcaklık, 500°C/dak ısıtma hızı ve $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$ azot akış hızı şartlarında, %37.20 olarak bulmuşlardır.

Miao ve Wu (2004), *Chlorella protothecoides* mikroalgin metabolik kontrollü hızlı pirolizini yapmışlardır. %57.9 sıvı ürün verimi elde etmişler ve sıvı ürünü karakterize

etmişlerdir. Sıvı ürününü ısıl değerini 41 MJ/kg, yoğunluğunu ise 0.92 kg/l ve viskozitesini 0.02 Pa sn olarak bulmuşlardır.

Luo ve ark. (2004), *Pterocarpus indicus*, *Cunninghamia lanceolata*, *Fraxinus mandshurica* ve pirinç sapı biyokütlelerini sıvı ürün üretmek için 773K sıcaklıkta, azot atmosferinde, atmosferik basınç altında akışkan yatak reaktörde hızlı piroliz etmişlerdir. En iyi sıvı ürün karakteristiklerini *P.indicus* ve en kötü özellikleri ise pirinç sapından ürettikleri sıvı üründe bulmuşlardır.

Özçimen ve Karaosmaoğlu (2004), alternatif enerji amaçlı katı ve sıvı ürünler üretmek için kolza posasını piroliz etmişlerdir. Statik atmosferik şartlarda üretilen ürünlerin farklı karakteristiklerini spektroskopik ve kromatografik yöntemler yardımıyla incelemişlerdir.

Pütün ve ark. (2005), diğer bir çalışmalarında endüstriyel zeytin atıklarını farklı şartlar altında sıvı ürün üretimi için piroliz etmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve buhar hızının sıvı ürün verimi ve bileşimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Isıtma hızını 7°C/dak olarak seçmişlerdir. Piroliz sıcaklık aralığını 400-700°C olarak belirlemişler ve en yüksek sıvı ürün verimini 500°C'de elde etmişlerdir. Sıvı ürünü spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile karakterize etmişlerdir.

Kang ve ark. (2006), akışkan yatak reaktörde radiata çam tozunu piroliz etmişler ve sıvı ürün verimi üzerine reaksiyon sıcaklığı, parçacık boyutunun etkisi araştırmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimini 474°C sıcaklıkta %67 olarak bulmuşlardır. Üretilen katı ürünün ısıl değeri 26 MJ/kg olarak bulunmuş ve enerji sağlayıcı kaynak olabileceği gösterilmiştir.

Tsai ve ark. (2006), indüksiyon ısıtmalı bir reaktörde pirinç sapı, şekerkamışı posası ve hindistan cevizi kabuklarını hızlı piroliz etmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, piroliz sürelerinin elde ettikleri ürünlerin verimleri üzerine etkilerini ve piroliz ürünlerinin kimyasal bileşimini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini %50 olarak bulmuşlardır. Kimyasal karakterizasyonda, elementel, ısıl değer, FT-IR, GC-MS analizlerini yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar, sıvı ürünün büyük oranda (>%65) su içerdiğini, karbonil gruplarını oluşturan oksijenli hidrokarbonların içeriğinin çok az olduğunu ve sıvı ürünün ısıl değerinin düşük olduğunu göstermiştir.

Stamatov ve ark. (2006), Avustralya'da doğal olarak yetişen *Eucalyptus camaldulensis* ve *Eucalyptus globulus* ağaçlarından yavaş piroliz metodu ile elde ettikleri sıvı ürünün yanma özelliklerini incelemişlerdir. Egzost gaz bileşimini ve emisyon değerlerini tespit etmişlerdir.

Özbay ve ark. (2006), kayısı posasını statik, sürükleyici gaz (N₂) ve buhar atmosferinde piroliz etmişlerdir. Farklı atmosferlerdeki sıvı ürün verimini ve bileşimini mukayese etmişlerdir. Sıvı ürün verimini statik atmosferde %22.4, 100 cm³/dak azot akış hızında %23.2 ve buhar atmosferinde %27.2 olarak bulmuşlardır. Sıvı ürünlerin elementel ve kimyasal bileşimini kromatografik ve spektroskopik teknikler ile analiz etmişlerdir. Sıvı ürün pentan, toluen ve metanol çözücülerini yardımıyla kolon kromatografisinde alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlara ayrılmıştır.

Uzun ve ark. (2006), soya posasını hızlı piroliz etmişler ve ürünlerin verimlerini ve bileşimlerini araştırmışlardır. Deneyler 400-700°C sıcaklık aralığında, farklı azot akış hızlarında ve parçacık boyutlarda yapmışlardır. Maksimum sıvı ürünü, 550°C piroliz sıcaklığında, 200 cm³/dak azot akış hızında, 700°C/dak ısıtma hızında ve 0.425<Dp<0.850 parçacık boyutunda, %42.83 olarak bulmuşlardır. Piroliz sıvı ürünün alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlarının GC-MS, FT-IR ve ¹H-NMR analizlerini yaparak, karakterize etmişlerdir. H/C oranı ve fraksiyonların yapısal analizleri, fraksiyonların günümüzde kullanılan taşıt yakıtları ile oldukça benzer olduğunu göstermiştir.

Şensöz ve ark. (2006), zeytin (*Olea europea* L.) posasını sabit yatak reaktörde piroliz etmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutunun piroliz ürünleri verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Piroliz deneylerini 350-550°C sıcaklık aralığında, 10 ve 50°C/dak ısıtma hızında yapılmışlardır. Parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızlarını, 0.224-1.8 mm ve 50-200 cm³/dak arasında seçmişlerdir. Maksimum sıvı ürünü 500°C piroliz sıcaklığında elde etmişlerdir. Bu şartlarda elde edilen sıvı ürünü temel test metotları ile yapısını aydınlatmışlardır. Sıvı ürünün ısıl değeri ve empirik formülünü 31.8 MJ/kg ve CH_{1.65}O_{0.25}N_{0.03} olarak bulmuşlardır.

Şensöz ve Kaynar (2006), soya (*Glycine max* L.) yağı posasını sabit yatak reaktörde piroliz etmişlerdir. Piroliz şartlarının piroliz ürünlerinin verimi üzerine etkisini ve ürünlerin bileşimini incelemişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimini, 400°C piroliz sıcaklığında, 50°C/dak ısıtma hızında ve 0.425<Dp<0.600 mm parçacık boyutunda, %25.8 olarak bulmuşlardır. Sıvı ürünün ısıl değeri ve empirik formülü 33.6 MJ/kg ve CH_{1.37}O_{0.15}N_{0.14} olarak hesaplamışlardır.

Onay ve Koçkar (2006), piroliz sıvısı elde etmek için kolza tohumunu serbest düşmeli bir reaktörde azot atmosferi altında atmosferik basınçta piroliz etmişlerdir. Sıcaklık, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Piroliz işlemi 400-700°C sıcaklık aralığında, 0.224-1.8 mm parçacık boyutu aralığında ve 50-400°C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün kromatografik ve spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir.

Boateng ve ark. (2007), arpa kabuklarının piroliz sonucu meydana gelen katı ürünlerin (chars) mikro-yapısını, düşük vakum şartları altında taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelemişler ve ayrıca BET yüzey alanlarını belirlemişlerdir. Kontrol örneğinin yüzey alanı 1.2 m²/g iken 1050 °C sıcaklıkta elde edilen katı ürünün yüzey alanı 12.2 m²/g olarak bulunmuştur.

Asadullah ve ark. (2007), şeker kamışı küspesini yenilenebilir enerji kaynağı hammaddesi olarak seçmişlerdir. Piroliz deneyleri 300-600°C sıcaklık aralığında sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Maksimum sıvı ürün verimini %66.0 olarak bulmuşlardır. Gaz bileşimini ise CO, CO₂, metan, etan, eten, propan ve propen olarak tespit etmişlerdir. Farklı soğutuculardan elde ettikleri sıvı ürünün yoğunluğunu 1130-1150 kg/m³, viskozitesini 19.32-4.25 cP ve ısıl değerlerini 17.25-19.91 MJ/kg olarak belirlemişlerdir. Sıvı ürünün pH'sını 3.5 civarında bulmuşlardır.

Apaydın ve ark. (2007), antep fıstığı biyokütlesinin yavaş pirolizini yapmışlardır. 300, 400, 500, 550, 700°C farklı sıcaklıklarda, atmosferik basınç altında ve sabit yatak

reaktörde yapılan piroliz çalışmalarından sonra maksimum sıvı ürün verimini 500-550°C’de %20.5 olarak elde etmişlerdir. Oluşan ürünleri karakterize etmek için kolon kromatografisi, FT-IR, GC/MS ve SEM tekniklerini kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar sıvı ve katı ürünlerin diğer geleneksel yakıtlar ile benzer olduklarını göstermiştir.

Luik ve ark. (2007), çam odunu, çam kabuğu ve ladin iğne yaprakları ile Kukersite bitümlü şisti paralel olarak aynı şartlarda piroliz etmişlerdir. Endüstriyel retort kullanmışlar ve elde edilen sıvı, katı ve gaz piroliz ürünlerinin verim ve kimyasal bileşimini analiz etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, bitümlü şist ile karşılaştırıldığında, biyokütle artıklarının daha az sıvı ve daha fazla gaz ürün meydana getirdiğini göstermiştir.

Ji-lu (2007), pirinç kabuklarını 420-540°C sıcaklık aralığında, akışkan yataklı reaktörde piroliz etmiştir. Deneysel sonuçlar en yüksek sıvı ürün verimini 465°C piroliz sıcaklığında %56 olduğunu göstermiştir. Sıvı ürünün kimyasal bileşimi GC/MS ile analiz edilmiş ve ısıl değeri hesaplanmıştır. Sonuçlara göre elde edilen sıvı ürün herhangi bir iyileştirme işlemi yapılmaksızın direkt olarak fırınlarda fuel-oil olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Uzun ve ark. (2007), zeytin posasının pirolizi üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Piroliz işlemi 300°C/dak sabit ısıtma hızında ve 400-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün ve hammaddenin ısıl değerleri karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda sıvı ürün kromatografik yöntemler ile alt fraksiyonlara ayrılarak yapısı aydınlatılmıştır. Katı ürünün H/C ve O/C oranları belirlenerek Van Krevelen diyagramı çizilmiştir.

Demirbaş (2007), tütün sapı ve sarıçam biyokütlelerini sıvı ürün elde etmek amacıyla piroliz etmiştir. Ürün dağılımı ve verimi üzerine sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Sıvı ürünler GC/MS cihazı ile analiz edilerek kimyasal bileşimi aydınlatılmıştır. Sıvı ürünlerin büyük oranda siklopentanon, metoksifenol, asetik asit, metanol, aseton, furfural, fenol, formik asit, levoglukozan ve alkilenmiş fenol türevlerinden oluştuğunu göstermiştir.

Garcia-Perez ve ark. (2007a), iğne yapraklı ağaç kabuğunu ve yapraklı ağaç liflerini sıvı ürün elde etmek için vakum piroliz yöntemini kullanmışlardır. Kullandıkları hammaddelerin kimyasal içeriğinin ve bileşimini analitik yöntemler ile belirlemişlerdir. Sonrasında elde ettikleri sıvı ürünü silikajel ile fraksiyonladıktan sonra GC/MS ile karakterize etmişler ve GPC metodu ile ortalama molekül ağırlığı tayini yapmışlardır. Ayrıca sıvı ürünün temel yakıt özellikleri belirlenmiştir.

Garcia-Perez ve ark. (2007b), iğne yapraklı ağaç kabuklarından ve yapraklı ağaçlardan piroliz yöntemi ile elde ettikleri piroliz sıvı ürünlerini çözücü ekstraksiyonu ile fraksiyonlayarak GC/MS, termogravimetrik teknikler ve GPC yardımıyla karakterize etmişlerdir.

Onay (2007b), aspir tohumunun piroliz sonucu meydana gelen sıvı ve katı ürünlerin verimi üzerine sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisini incelemiştir. Piroliz deneyleri azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Maksimum sıvı ürün %54 olarak, 600°C’de 100 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızında ve 300°C/dak ısıtma hızında sabit yatak reaktörde elde edilmiştir. Sıvı ürünün elementel analizi ve ısıl değeri belirlenerek kimyasal bileşimi

kromatografik yöntemler ve spektroskopik teknikler (GC/MS ve IR), katı ürün ise elementel analiz, BET yüzey alanı ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

Asadullah ve ark. (2008), akışkan yataklı reaktörde 300-600°C sıcaklık aralığında piroliz sıvı ürün elde etmek için hint kenevirini piroliz etmişlerdir. Sıvı ürün, katı ürün (char) ve gaz ürün verimini sırasıyla, %66.70, 22.60 ve 10.70 olarak bulmuşlardır. Elde ettikleri sıvı ürünün yoğunluğunu 1.11 g/ml, viskozitesini ise 2.34 cP olarak belirlemişlerdir.

Lu ve ark. (2008), piroliz sıvısı üretmek için pirinç kabuklarını piroliz etmişlerdir. Elde ettikleri sıvı ürünün elementel ve kimyasal bileşimini, temel yakıt özelliklerini, distilasyon ve termogravimetrik özelliklerini ve yaşlanma ve yağlanma özelliklerini incelemişlerdir. Analiz sonuçları sıvı ürünün istenmeyen bazı özellikler dışında değerli bir sıvı yakıt olduğunu göstermiştir ve metanol ilavesinin yararlı olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Ji-lu ve ark. (2008), pamuk saplarını 480-530°C sıcaklık aralığında akışkan yataklı bir reaktörde sıvı ürün elde etmek amacıyla piroliz etmişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimi %55 olarak 510°C'de elde etmişlerdir. Elde edilen sıvı ürünün kimyasal bileşimini GC/MS yardımıyla analiz etmişlerdir. Aynı zamanda ısıl değerini ve korozyon karakteristiklerini incelemişlerdir. Sıvı ürünün fuel-oil olarak direkt kullanılabileceği gibi iyileştirme sonrası taşıt yakıtı olarak da kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Özbay ve ark. (2008), piroliz ürün verimleri ve sıvı ürünün kimyasal bileşimi üzerine sıcaklık, sürükleyici gaz akış hızı ve buhar hızının etkisini belirlemek için farklı piroliz ortamlarında 5°C/dak ısıtma hızında sabit yataklı bir reaktörde kayısı posasını piroliz etmişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini 550°C sıcaklıkta elde etmişlerdir. Sıvı ürünü spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile karakterize etmişler ve potansiyel bir yakıt ve kimyasal kaynak olduğu sonucuna varmışlardır.

Demirbaş (2008), zeytin posasından farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında piroliz sıvı ürünü üretmiştir. Sıcaklık olarak 298-1050K ve ısıtma hızı olarak 10, 20 ve 40K/sn seçmiştir. 700K'de 10K/sn ısıtma hızında %31, 20K/sn ısıtma hızında %36 ve 40K/sn ısıtma hızında %41 verimle maksimum sıvı ürün elde etmiştir.

Şensöz ve Angın (2008a), aspir tohum posasını sabit yatak reaktörde piroliz etmişlerdir. Ürün dağılımı üzerine sıcaklık, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırılmıştır. Piroliz işlemi 400-600°C sıcaklıkta ve 10, 30 ve 50°C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Maksimum sıvı ürün 50°C/dak ısıtma hızında 500°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Şensöz ve Angın (2008b), aspir tohumunun pirolizinden elde ettikleri sıvı ürünü karakterize etmeye çalışmışlardır. Sıvı ürünün elementel bileşimini, ısıl değerini belirlemişler ve kimyasal içeriğini belirlemek için spektroskopik ve kromatografik yöntemlerden faydalanmışlardır. Sıvı ürünün yoğunluk, viskozite, parlama noktası, su içeriği ve distilasyonunu ASTM standartlarına göre belirlemişlerdir.

Uçar ve Özkan (2008), kolza yağı posasını sabit yataklı bir reaktörde 400-900°C sıcaklık aralığında piroliz ederek sıcaklığın ürün dağılımı ve kimyasal bileşimine etkisini incelemişlerdir. 500°C sıcaklıkta elde ettikleri sıvı ürünün empirik formülünü $CH_{1.59}O_{0.16}N_{0.116}S_{0.003}$ ve ısıl değerini 24 MJ/kg olarak bulmuşlardır.

Aguiar ve ark. (2008), portakal kabuklarını sabit yatak reaktörde piroliz etmişlerdir ve piroliz ürün verimleri üzerine sıcaklığın ve parçacık boyutunun etkisini araştırmışlardır. 300-600°C sıcaklık aralığının ve $D_p < 300 \mu m$ ve $D_p > 800 \mu m$ parçacık boyutunun katı, sıvı ve gaz ürünlerin dağılımı üzerine etkileri incelenmiştir.

Strezov ve ark. (2008), *Pennisetum Purpureum Schum* bitkisini yüksek kalori değerine sahip hızlı gelişen bir bitki olmasından dolayı biyokütle enerji kaynağı olarak seçmişlerdir. Biyokütleyi 10 ve 50°C/dak ısıtma hızlarında sıvı, katı ve gaz ürünler elde etmek için piroliz etmişlerdir. 500°C'de meydana gelen gaz bileşimini termal analiz teknikleri ve GC/MS yardımıyla belirlemişlerdir. Sıvı ürünün kimyasal içeriğini spektroskopik teknikler yardımıyla analiz etmişlerdir.

Tsai ve ark. (2009), katı kanalizasyon atığını indüksiyon ısıtmalı bir reaktörde piroliz ederek sıvı ürün üretimi gerçekleştirmişlerdir. Kullandıkları atığı analiz ederek, ısıl değerini 15 MJ/kg olarak belirleyerek biyokütle enerji kaynağı potansiyeline sahip olduğunu önermişlerdir. Biyokütle kaynağını 500-800°C piroliz sıcaklığında, 20-500°C/dak ısıtma hızında ve 1-8 dak reaksiyon sürelerinde piroliz etmişlerdir. Elde ettikleri sıvı ürünün elementel bileşimini, su içeriğini, ısıl değerini ve FT-IR ile fonksiyonel gruplarını belirlemişlerdir. Sıvı ürünün çok miktarda su içerdiği, oksijenlenmiş hidrokarbon içeriğinin daha az olduğu, pH'sının ve ısıl değerinin düşük olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

He ve ark. (2009), bir enerji bitkisi olan dallı darıdan (switchgrass) piroliz sıvı ürünü üretmek için piroliz işlemi uygulamışlardır. Sıvı ürün üzerine piroliz şartlarının etkisini ve sıvı ürünün fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Üç farklı nem içeriğini (%5, %10 ve %15) sahip hammaddeyi üç farklı sıcaklıkta (450, 500 ve 550°C) piroliz ederek elde ettikleri sıvı ürünlerin fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. GPC metodu ile sıvı örneklerin ortalama molekül sayılarını ve molekül ağırlıklarını belirlemişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla ortalama molekül ağırlığında (651-752 g/mol) artış kaydedilmiştir.

2.2. Biyokütlenin Katalitik Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Çağlar ve Demirbaş (2000), pamuk kozasını sıvı ürün elde etmek için alkali katalizörler (Na_2CO_3 ve K_2CO_3) eşliğinde piroliz etmişlerdir. Piroliz işlemi 620-820K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Na_2CO_3 ilavesi ile biyokütlenin dönüşümü sıcaklığın artmasıyla %63.8'den %73'e artmıştır. Biyokütlenin K_2CO_3 ilavesi ile sıvı ve gaz ürünlere dönüşümü %65.5'den %73.7'ye yükselmiştir.

Adam ve ark. (2005), Al-MCM-41 tip katalizör ile ladin odununu piroliz etmişlerdir. 500°C'de yapılan piroliz işleminden sonra ürünler piroliz-gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (Py-GC/MS) yardımıyla analiz etmişlerdir. Ayrıca düşük ısıtma hızlarında (20°C/dak) termogravimetre/kütle spektrometre (TG/MS) deneyleri yapmışlardır.

Ateş ve ark. (2005), *Euphorbia rigida* çalışını su buharı atmosferinde katalitik pirolizini yapmışlardır. Katalizör olarak Co-Mo ticari (Criterion-534) katalizörü kullanmışlardır. Deneyler Heinze tipi sabit yatak reaktörde, 7°C/dak ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında ve 0.55 mm partikül boyutu seçilerek yapılmıştır. Katalizör oranları ağırlıkça %0, 5, 10, 20 ve 25 olarak seçilmiş ve buhar hızı 0.0, 0.6, 1.3 ve 2.7 cm/sn olarak seçmişlerdir. Sıvı ürün veriminin fazla katalizör kullanmak ile artmadığı sonucuna ulaşmışlardır. Su buharının ise verimde önemli olduğu sonucuna varmışlardır.

Ateş ve ark. (2006), *Euphorbia rigida* ve susam sapı biyokütlelerini, DHC-32 ve HC-K 1.3Q katalizörleri ile sabit yatak reaktörde ve 500 ve 750°C sıcaklıkta piroliz etmişlerdir. Piroliz ürünü verimini incelemişler ve katalizörün verim üzerine etkisini mukayese etmişlerdir. Sıvı ürün verimi katalizörsüz deneyler ile karşılaştırıldığında arttığı bulunmuş ve sonuçlar petrol fraksiyonları ile karşılaştırılmış ve potansiyel yenilenebilir yakıt kaynağı olabileceği belirlenmiştir.

Pütün ve ark. (2006a), pamuk çekirdeği posasının buhar atmosferi altında zeolit katalizörü ile piroliz etmişlerdir. Piroliz ürünleri verimi üzerine buhar atmosferinin ve katalizörün etkisini incelemişlerdir. Buharın etkisini 0.6, 1.3, 2.7 cm/sn hızlarında ve %20 zeolit varlığında araştırmışlardır. Elde edilen sıvı ürünler sütun kromatografisi yardımıyla fraksiyonlayarak, elementel, FT-IR ve ¹H-NMR analizleri yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar buhar atmosferinde ve zeolit katalizörü ile elde ettikleri sıvı ürünün, statik ve azot atmosferinde katalizörsüz elde edilen sıvı ürünlere göre daha faydalı bir ürün olduğunu göstermiştir.

Park ve ark. (2007), zeolitler üzerinde pirolitik buharların sıvı ürüne dönüşümünü incelemişlerdir. Ürün dağılımı üzerine farklı katalizörlerin, katalizör yatak sıcaklığının ve buhar kalış zamanının etkileri araştırılmıştır. Katalitik işlemde sonra piroliz sıvı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin ise arttığı sonucunu bulmuşlardır.

Onay (2007a), antep fıstığı kabuklarını BP 3189 ve Criterion-424 katalizörleri eşliğinde piroliz etmiştir. Maksimum sıvı ürün elde edildiği optimum piroliz şartlarını ve elde edilen sıvı ürünün karakterize edilmesini araştırmıştır. Criterion-424 katalizörü ile %66.5 ve BP 3189 katalizörü ile %69.2 sıvı ürün elde etmiştir.

Demiral ve Şensöz (2008), zeytin ve fındık küspesini biyokütle kaynağı seçerek iki farklı katalizör eşliğinde sabit yataklı reaktörde piroliz etmişlerdir. Katalizör olarak aktive edilmiş alümina ve sodyum feldspar kullanmışlardır. Hammaddeye farklı oranlarda katalizör ilave ederek elde ettikleri sonuçları katalizör kullanmadan elde ettikleri sonuçlarla mukayese etmişlerdir. Katalizör kullanmadan zeytin küspesinden elde edilen sıvı ürün verimi %37.68 iken alümina kullanıldığında verim %37.07'ye düşmüştür. Aynı şekilde sodyum feldspar katalizörü de verimi düşürmüştür. Fındık küspesinin pirolizinde katalizör kullanımı da sıvı ürün verimini olumsuz şekilde etkilediği sonucuna ulaşmışlardır.

Aho ve ark. (2008), 450°C'de akışkan yataklı bir reaktörde çam odununu katalitik piroliz etmişlerdir. Katalizör olarak asidik zeolitlerin farklı yapılarını kullanmışlardır. Beta, Y, ZSM-5 ve Mordenitlerin proton formlarını kullanmışlardır. Elde ettikleri sıvı ürünün kimyasal bileşimini belirleyerek baskın grupların ketonlar ve fenoller olduğunu bulmuşlardır.

Yorgun ve Şimşek (2008), yeni bir enerji bitkisi olan *Miscanthus x giganteus*'u aktive edilmiş alümina katalizörü eşliğinde piroliz etmişlerdir. Katalitik piroliz deneyleri statik ve azot atmosferinde sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde sıcaklık 550°C olarak belirlenmiş ve piroliz ürün verimleri üzerine katalizörün etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar katalizör kullanımının ürün dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Pütün ve ark. (2008), *Euphorbia rigida* biyokütlesini azot ve buhar atmosferinde katalitik piroliz etmişlerdir. Deneylerde ısıtma hızı 7°C/dak, sıcaklık 550°C ve parçacık boyutu 0.55 mm seçilmiştir. Ürünlerin verimi ve içeriği üzerine aktive edilmiş alümina katalizör oranının etkisi incelenmiştir. 200 cm³/dak azot hızında %32.1 sıvı ürün elde edilirken, 25 cm³/dak su buharı hızında ve %10 katalizör kullanıldığında %38.6 sıvı ürün elde edilmiştir. Aynı zamanda sıvı ürünün kimyasal bileşimi ve içeriği analitik yöntemler ile incelenmiştir.

2.3. Biyokütlenin Termogravimetrik Kinetik Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Vuthaluru (2004), termogravimetrik analiz metodu kullanarak kömür/biyokütle karışımlarının pirolitik davranışını incelemiştir. Biyokütle olarak odun artığı ve buğday sapı kullanılmıştır. Odun artığının aktivasyon enerjisini 118 kJ/mol, buğday sapının aktivasyon enerjisini 114.8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Hu ve ark. (2007), altı farklı biyokütlenin termogravimetrik analiz teknikleri yardımıyla piroliz kinetiğini incelemişlerdir. Kinetik çalışmalarında iki farklı kinetik modelin karşılaştırılmasını yapmışlardır. Ozawa metoduna göre pirinç sapı için aktivasyon enerjisi 158 kJ/mol, pamuk sapı için 171 kJ/mol, pirinç kavuzu için 177 kJ/mol, mısır sapı için 159 kJ/mol, kafur ağacı dalı için 190 kJ/mol ve kiraz ağacı dalı için 184 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Park ve ark. (2008), Japon melezinin termogravimetrik analiz cihazı yardımıyla piroliz kinetiğini incelemişlerdir. Aynı zamanda biyokütlenin kabarcıklı akışkan yatak bir reaktörde farklı reaksiyon şartları altında sıvı ürün elde etmek için pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Sıvı ürün üretiminde optimum reaksiyon sıcaklığını 450°C olarak belirlemişlerdir. Sıvı ürün verimi, aşırı ısınmadan dolayı parçacık boyutunun azalması ile azalmıştır. Sıvı ürün verimi akış hızının ve besleme hızının artmasıyla tedrici bir artış göstermiştir. Biyokütlenin bozunma sıcaklığı 250-380°C arasında meydana gelmiştir. Piroliz dönüşümü %5'den %95'e artmasıyla aktivasyon enerjisi 200-1009 kJ/mol arasında değişmiştir.

Sricharoenchaikul ve Atong (2008), termogravimetrik analiz cihazı yardımıyla *Jatropha curcas* L. atıklarının sabit yatak reaktörde ısı bozunmasını çalışmışlardır. Bozunma aralığını 250-450°C olarak bulmuşlardır. Üç-paralel reaksiyonlar modelini kullanarak selüloz, hemiselüloz ve ligninin aktivasyon enerjisini hesaplamışlardır. Hemiselüloz için 41-68 kJ/mol, selüloz için 187-235 kJ/mol ve lignin için 97-150 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

Otero ve ark. (2008), iki farklı kanalizasyon atığının ve kömürün hava ortamında termogravimetrik analiz yöntemi ile non-isothermal kinetiğini çalışmışlardır. Ozawa-

Flynn-Wall modeline göre yarı antrasitin aktivasyon enerjisi 67.3 kJ/mol, kırsal kesim kanalizasyon ve şehir kanalizasyon atığının aktivasyon enerjileri sırasıyla 138.1 ve 99.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Park ve ark. (2009), meşe ağacının mikro-tüp bir reaktörde termogravimetrik analiz cihazı yardımıyla piroliz karakteristiklerini incelemişlerdir. Isıtma hızı olarak 5-20°C/dak seçmişlerdir. Maddenin 330-370°C arasında bozunduğunu ve ortalama aktivasyon enerjisini 236.2 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

Munir ve ark. (2009), pamuk sapının, şeker kamışı posasının ve tropik bir tür Afrika ağacının azot ve hava ortamında termogravimetrik analiz cihazı ile termal analizini ve piroliz kinetiğini incelemişlerdir. Azot ortamında yapılan kinetik incelemeler sonucunda pamuk sapının aktivasyon enerjisi 77 kJ/mol, şeker kamışı posasının ortalama 65 kJ/mol ve tropik Afrika ağacının aktivasyon enerjisi 67 kJ/mol olarak bulunmuştur. Biyokütlelerin reaksiyon derecesi 0.5 olarak bulunmuştur.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Biyoküteller

Yapılan bu çalışmada, Hatay ili Dörtöyl ilçesinde bulunan özel bir uçucu yağ tesisinden temin edilen uçucu yağ alınmış defne (*Laurus nobilis* L.) artıkları, Hatay ili Dörtöyl bölgesinden 2007 yılı Nisan ayında toplanan tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesi, Trabzon'da özel bir kereste fabrikasından temin edilen Avrupa Melezi (*Larix decidua*) odunu artığı ve Kahramanmaraş'ta doğal yayılış gösterdikleri lokalitelerden 2007 yılı Haziran-Temmuz aylarında Ahırdağı mevkiinden (enlem: 37,36°; boylam: 36,56°), 700-800m yükseklikteki alandan toplanan *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) alternatif enerji kaynağı olarak incelenmek amacıyla, pirolizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen pirolitik sıvı ürünün biyo-yakıt olarak, katı ürünün (char) ise genel özellikleri belirlenerek odun kömürü veya aktif karbon gibi çeşitli alanlarda kullanılabilirliği araştırılmıştır.

3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Katalizörler

3.1.2.1. Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Katalizörü

Dünya genelinde yılda yaklaşık 4 milyon ton zeolit kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan zeolit grubu klinoptilolittir. Başlıca kullanım alanları tarım, yapı ve arıtma alanlarında yaygın olarak kullanılır.

Katalizör amaçlı olarak deneylerde kullanılan doğal zeolit İzmir, Enli Madencilik San. AŞ.'den temin edilmiştir. Kullanılan doğal zeolit fiziksel özellikleri Çizelge 3.1.'de, kimyasal bileşimi ise Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan doğal zeolit fiziksel özellikleri (Anonim, 2009a).

Özellikler	Değerler
Sertlik (Mohs)	3
Yığın yoğunluğu (kg/m ³)	500-1200
Hacimsel ağırlık (kuru) (g/cm ³)	1.4-1.7
Hacimsel ağırlık (doygun) (g/cm ³)	1.8-2.0
Özgül ağırlık (g/cm ³)	2.1
Görünür porozite (%)	35
Su adsorpsiyon kapasitesi (%)	135
Su tutma kapasitesi (%)	20-40
Yüzey alanı (m ² /g)	40.79
Isıl dayanımı (°C)	840
Basınç dayanımı (MPa)	10.10
Kristal boyutu (µm)	5-15
Ortalama gözenek yarıçapı (µm)	0.041
Beyazlık indeksi (%)	64.8-71.7

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan doğal zeolitın kimyasal bileşimi (Anonim, 2009a).

Oksit bileşenleri	Ağırlıkça %
SiO ₂	67.11
Al ₂ O ₃	11.84
Fe ₂ O ₃	1.47
MgO	1.15
CaO	2.18
Na ₂ O	0.38
K ₂ O	3.44
TiO ₂	0.07
P ₂ O ₅	<0.01
MnO	0.02
Cr ₂ O ₃	<0.001
Kızdırma kaybı	12.5

Deneylerde 0-106 µm parçacık boyutunda katalizör tenöründe hazırlanmış olan doğal zeolit 400°C’de 3.5 saat aktive edildikten sonra desikatörde alüminyum folya ile muhafaza edilmiş ve hammaddeye oranla ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50 olmak üzere farklı oranlarda kullanılmıştır.

3.1.2.2. Alümina (Al₂O₃) Katalizörü

Deneyisel çalışmalarda kullanılan alümina katalizörü Seydişehir/Konya, ETİ Alüminyum AŞ.’den temin edilmiştir. Alüminanın fiziksel özellikleri Çizelge 3.3.’de, kimyasal analizi Çizelge 3.4.’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Deneylerde kullanılan alüminanın (Al₂O₃) fiziksel özellikleri (Anonim, 2009b).

Özellikler	Değerler
Yığılma yoğunluğu (g/cm ³)	1.0-1.10
Mutlak yoğunluğu (g/cm ³)	3.30-3.60
Yığılma açısı (°)	32-36
Alfa-Al ₂ O ₃ (%)	15 min.

Çizelge 3.4. Deneylerde kullanılan alüminanın (Al₂O₃) kimyasal bileşimi (Anonim, 2009b).

Oksit bileşenleri	Ağırlıkça %
Al ₂ O ₃	98.5 min.
SiO ₂	0.030 max.
Fe ₂ O ₃	0.035 max.
Na ₂ O	0.50 max.
Kızdırma kaybı (1100 °C)	1 max.

Piroliz deneylerinde $45 < D_p < 150$ µm parçacık boyutuna sahip alümina (Al_2O_3) $400^\circ C$ 'de 3.5 saat aktive edildikten sonra desikatörde alüminyum folya ile muhafaza edilmiş ve hammaddeye oranla ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50 olmak üzere farklı oranlarda kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler toplandıktan veya temin edildikten sonra laboratuvar ortamında gölgede kurumaya bırakılmış ve öğütülerek kapalı saklama kaplarında stoklanmıştır.

3.2.1.1. Boyut Küçültme ve Elek Analizi

Hammaddeler TAPPI T 11 os-75 standardına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülerek, 20, 40 ve 60 mesh'lik sarsak eleklerde elenerek boyutlandırma işlemi yapılmıştır ve 60 mesh'lik (250 mikron) elek üzerinde kalan örneklerden bir miktar alınarak ağzı kapalı cam kavanozlarda saklanarak kimyasal analizlere tabi tutulmuştur. Kimyasal analizler üç tekrarlı yapılmış ve elde edilen verilerin ortalamaları alınmıştır. Piroliz deneylerinde kullanılan örnekler ASTM elek setinde elenerek $1.60 > D_p > 0.850$, $0.850 > D_p > 0.420$ ve $0.420 > D_p > 0.250$ mm olarak üç farklı parçacık boyutunda sınıflandırılmıştır (Anonim, 1998).

3.2.1.2. Nem Tayini

Analiz için hazırlanan örneklerden saat camının üzerine %0.2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103 \pm 2^\circ C$ 'ye ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlanmıştır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$Nem (\%) = \left(\frac{W_1 - W_2}{W_1} \right) \times 100 \quad (9)$$

Burada;

W_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

W_2 : Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlık (g)

3.2.1.3. Kül Tayini

Boş kroze ve kapağı $600^\circ C$ 'deki bir fırına yerleştirilmiş, fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve 0.1 mg doğrulukla tartılmıştır. Yaklaşık 2 g örnek tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş krozeye yerleştirilmiştir. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek $103 \pm 2^\circ C$ 'daki etüvde kurutulmuştur. Yaklaşık 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0.1 mg oluncaya kadar devam edilmiştir. Soğutma ve tartma periyotları süresince havadan nem geçişini önlemek için kroze muhafaza edilmiştir. Kroze ve kapak ağırlığı çıkartılarak tam kuru örnek ağırlığı bulunmuştur. Uzaklaştırılan kapak ile kroze ve içindekiler fırına yerleştirilmiş ve tüm karbon uzaklaştırılınca kadar yakılmıştır. Uçmayı önlemek için

başlangıçta sıcaklık yavaş yavaş artırılmıştır. Uygun görülen fırın sıcaklığı 580-600°C arasındadır. Kroze bir desikatöre alınarak, kapağı kapatılmış halde soğumaya bırakılmış ve hassas bir şekilde tartılmıştır. Tartımlar 0.2 mg hassasiyette olana kadar yarım saatlik periyotlar içinde tekrarlanmıştır.

Kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$Kül (\%) = \left(\frac{W_1}{W_2} \right) \times 100 \quad (10)$$

Burada;

W_1 : Kül ağırlığı (g)

W_2 : Tam kuru örnek ağırlığı (g)

3.2.1.4. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine hava kurusu örnekten ayrı ayrı 0.0001 mg duyarlılıkla yaklaşık 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile kapatılmış ve 950±20°C'deki fırına yerleştirilmiştir. Kroze fırında yaklaşık 7 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılmış ve desikatörde soğutulularak tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$Uçucu madde miktarı (\%) = \left(\frac{W_1 - W_2}{W_1} \right) - M \times 100 \quad (11)$$

Burada;

W_1 : Örneğin ilk ağırlığı (g)

W_2 : Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M : Örneğin nemi (%)

3.2.1.5. Sabit Karbon Tayini

Uçucu madde miktarı belirlendikten sonra sabit karbon miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır:

$$Sabit karbon (\%) = 100 - (nem + kül + uçucu madde) \quad (12)$$

3.2.1.6. Ekstraktif Madde Tayini

Örneklerden yaklaşık 2 g tartılarak, saf selülozdan yapılmış ekstraktör kartuşun içerisine yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sırasında madde kaybını önlemek için kartuşun üstüne adi süzgeç kağıdı yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon balonuna 200 ml alkol-benzen (1:2) karışımı ilave edilerek soxhalet cihazında 6-8 saat ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra örnekler alkol ile yıkanarak açık havada kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra örnekler 103±2°C'ye ayarlanmış etüvde çözücü uzaklaşmaya kadar kurutulmuştur.

Sonuçlar TAPPI T 207 om-88 standardına göre tam kuru örnek ağırlığına oranla aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Anonim, 1998).

$$\text{Ekstraktif madde (\%)} = \left(\frac{W_1 - W_2}{W_1} \right) \times 100 \quad (13)$$

Burada;

W₁: Örneğin başlangıçtaki tam kuru ağırlığı (g)

W₂: Ekstraksiyondan sonraki tam kuru örnek ağırlığı (g)

3.2.1.7. Holoselüloz Tayini

Ekstraksiyona uğratılmış örneklerden yaklaşık 5 g tartılarak bir erlene konulmuş ve üzerine 160 ml su, 1.5 g NaClO₂ ve 10 damla (0.5 ml) buzlu asetik asit ilave edilmiştir. Erlenin ağzı tersine çevrilmiş 50 ml'lik bir erlenmayerle kapatılarak bir saat süre ile 78-80°C'deki su banyosunda tutulmuştur. Reaksiyon süresince zaman zaman erlen çalkalanarak karıştırılmıştır. Bir saat sonra karışıma 1.5 g NaClO₂ ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edilerek bir saat süreyle ısıtmaya devam edilmiştir. Bu işlem üç defa tekrarlandıktan sonra süspansiyon bir buz banyosunda derhal soğutulmuş ve bir cam krozeden (2 nolu) süzölmüştür. Kalıntı önce asetonla daha sonra soğuk bir destile su ile tekrar tekrar yıkanarak 103±2°C'da kurutulmuş ve tartılmıştır. TS 4431 standardına göre başlangıç tam kuru ağırlığına oranlanarak % olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Wise ve Karl, 1962).

$$\text{Holoselüloz (\%)} = \left(\frac{W_1}{W_2} \right) \times 100 \quad (14)$$

Burada;

W₁ : Holoselüloz ağırlığı (g)

W₂ : Tam kuru örnek ağırlığı (g)

3.2.1.8. Selüloz Tayini

Hammaddelerin selüloz oranlarının belirlenmesinde Kurschner-Hoffer "Nitrik Asit" yöntemi kullanılmış ve sonuçta tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır. Bu yöntem gereği; daha önce alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış örneklerden hassas terazide yaklaşık olarak 2 g tartılarak bir balona konulmuştur. Önce bir behere 10 ml %65'lik HNO₃ ile 40 ml %96'lık etil alkol konularak 10 saniye içinde örneğin üzerine dökülmüştür. Balon geri soğutucu altında bir ısıtıcı üzerinde yavaş yavaş kaynamaya bırakılmıştır. Bir saatlik kaynamadan sonra bir kroze (2 nolu) yardımı ile balondaki sıvı süzölmüştür. 10 ml HNO₃ ile 40 ml etil alkolden oluşan 50 ml'lik yeni karışım yardımıyla kroze üzerinde kalan örnekler tekrardan balona alınmıştır. Tekrar bir saat süreyle kaynamaya bırakılmıştır. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Bu tekrarlardan sonra balondaki karışım bir krozeden (2 nolu) süzölmüştür. Sıcak su ile kroze üzerinde kalan kısım yıkanarak 103±2°C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Bir desikatör yardımı ile soğutulduktan sonra tartılmıştır. Elde edilen kalıntı tam kuru örnek ağırlığına oranla % olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Kurschner ve Hoffer, 1969).

$$\text{Selüloz (\%)} = \left(\frac{W_1}{W_2} \right) \times 100 \quad (15)$$

Burada;

W_1 : Selüloz ağırlığı (g)

W_2 : Tam kuru örnek ağırlığı (g)

3.2.1.9. Lignin Tayini

Bitkisel maddelerdeki lignin oranını tayin için birçok yöntem kullanılmakta ise de en çok kullanılan “Klason lignini” yöntemidir. Belirlenmiş koşullarda sülfürik asit karbonhidratları hidroliz ederek lignin kalıntı olarak elde edilir.

Daha önceden ekstrakte edilmiş hava kurusu örnekten 1 g tartılarak bir behere konulmuş ve üzerine yavaşça 15 ml %72’lik H_2SO_4 ilave edilmiştir. Örnek zaman zaman karıştırılarak 20°C sıcaklıkta iki saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda beherdeki materyal yıkanarak bir litrelik erlenmayer içine konulmuştur. Erlendeki sıvı miktarı 560 ml olana kadar saf su ilave edilmiş ve bir geri soğutucu altında 4 saat kaynatılmıştır. Çözünmeyen maddeyi çöktelttikten sonra sabit tartıma getirilmiş bir krozedden (4 nolu) süzümüştür. Serbest asit artıkları 500 ml sıcak saf su ile yıkanarak 103±2°C’de etüvde kurutulup bir desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Sonuçlar TAPPI T 222 om-88 standardına göre tam kuru ağırlığa oranla % olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Anonim, 1998).

$$Lignin (\%) = \left(\frac{W_1}{W_2} \right) \times 100 \quad (16)$$

Burada;

W_1 : Lignin ağırlığı (g)

W_2 : Tam kuru örnek ağırlığı (g)

3.2.1.10. Hammaddelerin Elementel Analizi

Hammaddelerin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla elementel analiz, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında “LECO TruSpec” cihazında yapılmıştır.

3.2.1.11. Hammaddelerin Termogravimetrik Analizi

Hammaddelerin termogravimetrik analizinde “Shimadzu TGA-50” cihazı kullanılmıştır. Azot akış hızı 20 ml/dak ve ısıtma hızı 10°C/dak seçilerek oda sıcaklığından 800°C sıcaklığa ayarlanan sıcaklık programı ile hammaddelerin termal davranışı belirlenmiştir. Ayrıca 5, 10, 20 ve 30°C/dak ısıtma hızlarında ölçümler yapılarak TA 60WS kinetik programı yardımıyla Ozawa metoduna göre hammaddelerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

3.2.1.12. Hammaddelerin İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) Analizi

Hammaddelerden yaklaşık 0.6 g tartılarak yakma tüplerine konulmuş ve üzerlerine 10’ar ml %65’lik HNO_3 ilave edilmiştir. Karışım bu halde 20 dakika bekletildikten sonra kapakları kapatılıp mikrodalga cihazına yerleştirilmiştir. Yakma işlemi KSÜ, Merkez

Laboratuarında “Berghof Speedwave MWS-3” marka mikrodalga cihazında yapılmıştır. Yakma işleminde sıcaklık 5°C/dak ısıtma hızı ile 150°C’ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 15 dakika beklenildikten sonra sıcaklık 5 dakika içerisinde 100°C’ye düşürülmüştür. Bu sıcaklıkta 10 dakika beklenildikten sonra yakma işlemi sonlandırılmıştır. Tüplerin kapakları kontrollü bir şekilde açılarak hacmi 50 ml tamamlanmış ve ICP analizine hazır hale getirilmiştir.

Hammaddelerde bulunan alkali ve toprak alkali elementler (Na, K, Ca ve Mg) Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuarında “Perkin Elmer Optima 2100 DV” marka ICP-OES cihazı ile analiz edilmiştir. Öncelikle dört farklı konsantrasyonda standart çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu kalibrasyon grafiğine göre istenilen elementlerin nicel analizleri yapılmıştır.

3.2.2. Isıl Değerin Belirlenmesi

Hammaddelerin, katı ve sıvı piroliz ürünlerin ısı değerleri Kahramanmaraş Kağıt Fabrikası Laboratuarında “LECO AC-350” kalorimetre cihazında ASTM D 240 standardına göre belirlenmiştir. Aynı zamanda ısı değerler elementel analiz cihazı ile belirlenen elementel bileşiminden yararlanarak Dulong ve Demirbaş formülleri kullanılarak teorik olarak da hesaplanmıştır.

Dulong formülü aşağıda verilmiştir (Uzun, 2005; Apaydın-Varol ve ark., 2007):

$$Isıl\ değer\ (Mj/kg) = 33.83(C) + 144.3(H - \frac{O}{8}) \quad (17)$$

Demirbaş formülü aşağıda gösterilmiştir (Demirbaş, 1997):

$$Isıl\ değer\ (Mj/kg) = 33.5(C) + 142.3(H) - 15.4(O) - 0.145(N) \quad (18)$$

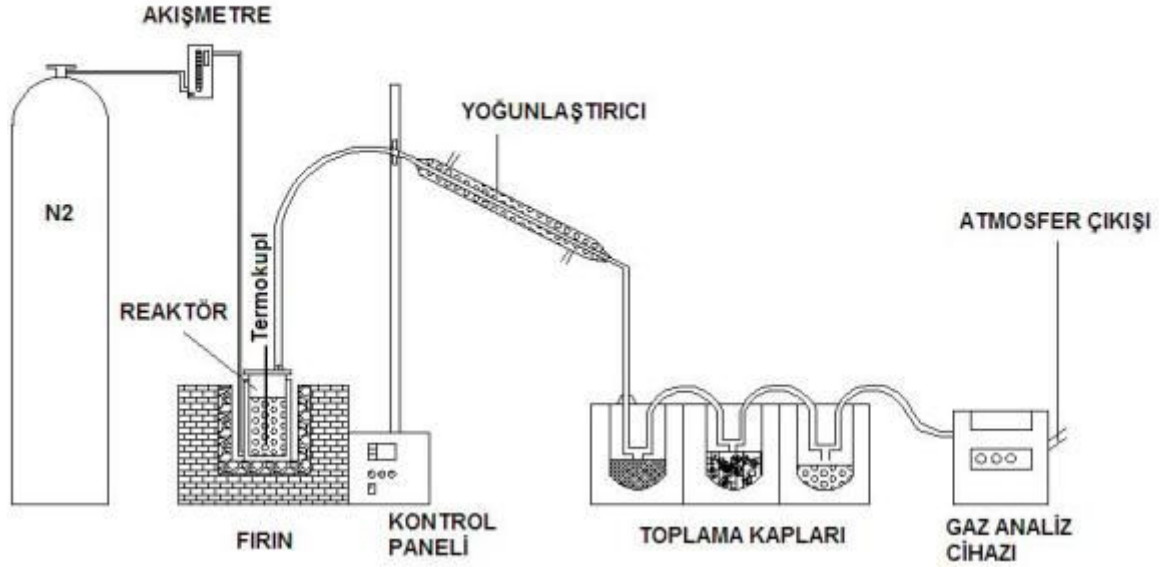
3.2.3. Hammaddelerin Pirolizi

Hammaddelerin alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla piroliz dönüşümü sabit yataklı Heinze reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 1000 cm³ hacmindeki reaktör ve bu reaktörü dıştan çevreleyen 2000 watt gücünde, rezistanslı ve izolasyonu gerçekleştirilmiş bir fırında yapılmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Piroliz deneyleri için yaklaşık 50 g örnek tartılarak reaktöre yerleştirilmiş ve piroliz buharının dışarıya çıkmasını önlemek için reaktörün kapağı sıcaklığa dayanıklı amyant conta ile iyice sıkıştırılmıştır. Düzeneğin diğer birimleri ile bağlantıları yapıldıktan sonra soğutma suyu açılmıştır. Kontrol panelinden ve akış metreden istenilen sıcaklık ve azot akış hızına göre gerekli ayarlamalar yapılmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldiğinde yaklaşık 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş ve gaz çıkışı kontrol edilerek deneye son verilmiştir.

Hammaddelerin pirolizi farklı piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle azot ortamında ve atmosferik basınç altında 1.60>Dp>0.850, 0.850>Dp>0.420 ve 0.420>Dp>0.250 mm olmak üzere üç farklı parçacık boyutundaki örnekler 350, 400, 450,

500, 550 ve 600°C piroliz sıcaklığında 10°C/dak ısıtma hızında, 100 ml/dak azot akış hızında piroliz edilerek parçacık boyutu ve sıcaklığın piroliz ürün verimlerine olan etkileri incelenmiştir.



Şekil 3.1. Piroliz deney düzeneği

Daha sonra sürükleyici gaz (N_2) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla, belirlenen optimum piroliz şartlarında ($0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutu ve 500°C piroliz sıcaklığında), 10°C/dak ısıtma hızında, 50, 100, 200, 300 ve 400 ml/dak azot akış hızında piroliz deneyleri yapılmıştır.

Katalizörlerin piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek için doğal zeolit (klinoptilolit) ve alümina (Al_2O_3) optimum şartlarda ($0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutu ve 500°C piroliz sıcaklığında ve 100 ml/dak azot akış hızında) hammaddeye oranla ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50 olmak üzere farklı oranlarda kullanılıp, piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir.

Tüm piroliz deneylerinde ısıtma hızı 10°C/dak olmak üzere sabit tutulmuştur. Deneyler üç tekrarlı yapılarak elde edilen sonuçların ortalama değerleri alınmış olup deneysel hata %0.5'den daha az bulunmuştur. Sonuçta piroliz dönüşümü, katı, sıvı, gaz ve su ürün verimleri hesaplanmıştır.

Piroliz işleminden sonra, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün (katran ve su) karşımı dikolorometan (DCM) ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış ve su, sıvı üründen faz farkı ile ayrılarak dekantasyon yöntemi ile miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün içerisindeki suyu tamamen uzaklaştırmak için susuz Na_2SO_4 'den süzülerek ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün (char) verimi tartılarak, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkleğinden bulunmuştur. Bu çalışmada tüm verim hesaplamaları kuru-külsüz temel (kkt) biyokütle üzerinden aşağıda gösterilen formüller yardımıyla hesaplanmıştır (Şimşek, 2006).

Kuru ve külsüz biyokütleyi tanımlayan organik madde miktarı (OMM) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır;

$$OMM = \left[MM - \left(\frac{KY+NY}{100} \right) \times MM \right] \quad (19)$$

Sulu faz verimi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır;

$$Sulu\ faz\ (\%) = \left[\frac{SM - \left(\frac{MM \times NY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (20)$$

Katı ürün (char) verimi aşağıda verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır;

$$Katı\ ürün\ (\%) = \left[\frac{KM - \left(\frac{MM \times KY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (21)$$

Sıvı ürün (katran) verimi aşağıda gösterilen formül yardımıyla hesaplanmıştır;

$$Sıvı\ ürün\ (\%) = \left(\frac{BM}{OMM} \right) \times 100 \quad (22)$$

Gaz ürün verimi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır;

$$Gaz\ ürün\ (\%) = [100 - (Sulu\ faz + Katı\ ürün + Sıvı\ ürün)] \quad (23)$$

Piroliz dönüşümü ise aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır;

$$Piroliz\ dönüşümü\ (\%) = 100 - Katı\ ürün\ verimi \quad (24)$$

Burada;

MM: Madde miktarı (g)

SM: Sulu faz miktarı (g)

KM: Katı ürün miktarı (g)

BM: Katran miktarı (g)

KY: Hammaddenin kül içeriği (%)

NY: Hammaddenin nem içeriği (%)

3.2.4. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerinin yapısının belirlenmesi ve bunun yanında günümüzde kullanılan diğer sıvı yakıtlar ile karşılaştırılması amacıyla çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve yakıt özellikleri ASTM standartlarına göre belirlenmiştir.

3.2.4.1. Piroliz Sıvı Ürünlerin Elementel Analizi

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen miktarları Malatya, İnönü Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında “LECO CHNS 932” elementel analiz cihazında belirlenmiştir.

3.2.4.2. Piroliz Sıvı Ürünlerin Fizikokimyasal ve Yakıt Özellikleri Analizi

Piroliz sıvı ürünlerin fizikokimyasal ve yakıt özellikleri Gaziantep Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Yakıt Laboratuvarında incelenmiştir.

3.2.4.2.1. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Renk Tayini

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin L^* , a^* ve b^* renk değerleri K.S.Ü., Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kağıt Fiziksel ve Optik Test Laboratuvarında 457 nm dalga boyuna ayarlı “Datacolor Elrepho” cihazı ile belirlenmiştir. Sıvı ürünler homojen bir tabaka oluşturacak şekilde beyaz kağıt üzerine sürüldükten sonra TAPPI 524-86 test metoduna göre ölçümler yapılmıştır.

3.2.4.2.2. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Yoğunluk Tayini

Piroliz sıvı ürünlerin yoğunluğunun bilinmesi diğer yakıtlar ile karşılaştırma yapabilmek açısından önemlidir. Petrol esaslı yakıtların yoğunluğu 0.8-1.0 g/ml iken piroliz sıvısının yoğunluğu yaklaşık 1.2 g/ml civarındadır. Sıvı ürünlerinin yoğunluk tayini ASTM D4052 standardına göre belirlenmiştir.

3.2.4.2.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Viskozite Tayini

Piroliz sıvı ürünün viskozitesi kullanılan biyokütle ve pirolitik proseslere bağlı olup geniş bir aralıkta değişim gösterir. Piroliz sıvı ürünlerinin akışkanlığının diğer sıvı yakıtlar ile karşılaştırılması amacıyla kinematik viskozite tayini ASTM D88 standardına göre “KOEHLER” marka cihazda yapılmıştır.

3.2.4.2.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Parlama Noktası Tayini

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerinin parlama noktası kapalı kap metodu kullanılarak ASTM D93 standardına göre “KOEHLER” marka cihazda belirlenmiştir.

3.2.4.2.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Su İçeriğinin Belirlenmesi

Piroliz sıvısının su içeriğinin bilinmesi son derece önemlidir. Sıvı ürün içerisindeki su ısı değeri, alevlenme sıcaklığını ve viskoziteyi düşürür. Ayrıca motorda sıvı ürünün tam yanması için gerekli akışkanlığı iyileştirir. Piroliz sıvı ürünlerinin içerisindeki eser miktar su içeriği ASTM D1744 standardına göre “MKC 501 D” Karl Fischer titratörü ile belirlenmiştir.

3.2.4.2.6. Piroliz Sıvı Ürünlerinin pH Değerlerinin Belirlenmesi

Piroliz sıvı ürünleri asetik asit ve formik asit gibi karboksilik asitlerin varlığından dolayı asidik pH gösterirler. Asitlik sıvı ürünü yüksek sıcaklıklarda çok koroziv yapar. Buna göre sıvı ürün taşıt yakıtı olarak kullanmadan önce iyileştirme işlemlerine tabi tutulmalıdır. Piroliz sıvı ürünlerinin pH değeri önceden tampon çözeltiler ile kalibrasyonu yapılmış “WTW pH 320” marka pH metre ile belirlenmiştir.

3.2.4.2.7. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Benzetimli Distilasyonu

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerinin sıcaklığa karşı distillenme hacminin diğer sıvı yakıtlarla karşılaştırılabilmesi amacıyla benzetimli distilasyonu ASTM D86 standardına göre “KOEHLER” marka distilasyon cihazında yapılmıştır.

3.2.4.3. Piroliz Sıvı Ürünlerin Ortalama Molekül Ağırlığı Tayini

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin ortalama molekül ağırlıkları “Shimadzu” marka yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında Nucleogel GPC 103-5 kolon (parçacık boyutu: 5 µm, uzunluk: 300 mm ve iç çapı: 7.7 mm) kullanılarak, RID (refractive index detector) detektör ile tayin edilmiştir. Yaklaşık 50 mg piroliz sıvısı 7 ml tetrahidrofuran (HPLC grade: THF, Merck) çözücüsünde çözülmüştür. Çözelti cihaza verilmeden önce 0.2 µm filtre kağıdı kullanarak süzölmüş ve 20 µl cihaza enjekte edilmiştir. Molekül ağırlıkları 580, 1050, 10680, 30300, 49170 ve 96000 g/mol olan altı farklı polistiren ile kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Analiz işleminde THF mobil faz olarak kullanılmış ve 1 ml/dak akış hızında sıcaklığı 40°C’ye ayarlanmış kolona verilmiştir. Analizler üç defa tekrarlanmış ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir. Elde edilen kromatogramlar GPC 1.03 yazılımı sayesinde yorumlanarak ortalama molekül ağırlıkları belirlenmiştir.

3.2.4.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İnfrared (IR) Spektrumları

Piroliz sıvı ürünlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla IR spektrumları Tokat, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümünde “Jasco” marka FT-IR spektrometrede KBr diskleri yardımıyla alınmıştır.

3.2.4.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Sütun Kromatografisinde Fraksiyonlanması

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği hidrokarbonları (alifatik ve aromatik) ve polar bileşikleri ayırmak için sütun kromatografisi kullanılmıştır.

Sıvı üründen yaklaşık 1 g numune 0.1 g duyarlılıkla tartılarak balona alınmış ve üzerine yaklaşık 50 ml n-pentan ilave edilerek bir gün süreyle çözünmeye bırakılmıştır. Sonra n-pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlar ayrılarak, balonda kalan çözünmeyen kısım (asfalten), tekrar n-pentan ile yıkanarak miktarı belirlenmiştir. Maltenler olarak adlandırılan n-pentanda çözünen kısmın miktarını belirlemek için çözücü döner buharlaştırıcıda kontrollü olarak uzaklaştırılmış ve tartılarak miktarı bulunmuştur.

Cam kolon (boy: 75 cm, iç çapı: 1.5 cm) , 600°C’de sekiz saat süreyle aktive edilmiş ve üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak desikatörde bekletilen 70-230 mesh boyutundaki silikajel ile doldurulmuştur. N-pentanda çözünen kısım bir miktar aktive edilmiş silikajel ile karıştırılarak, çözünen kısmın silikajel üzerine alınması sağlanmış ve karışım hazırlanan sütunun üst kısmına yüklenmiştir. Sütunun üst kısmından artan polariteye göre yaklaşık 250 ml n-pentan, toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve son olarak da polar bileşikler alınmıştır. Fraksiyonların çözücülerini döner buharlaştırıcıda uçurularak verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen fraksiyonların elementel analizi yapılmış ve ısı değerleri belirlenmiştir. Aynı zamanda alt fraksiyonların FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiş ve alifatik alt fraksiyonun kimyasal içeriği GC/MS ile analiz edilmiştir (Özçimen ve Karaosmanoğlu, 2004).

3.2.4.5.1. Piroliz Sıvı Ürünlerin Alt Fraksiyonlarının Elementel Analizi

Kolonda n-pentan ve toluen alt fraksiyonlarına ayrılan ürünlerin içerdiği karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen miktarları Malatya, İnönü Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında “LECO CHNS 932” elementel analiz cihazında belirlenmiştir.

3.2.4.5.2. Piroliz Sıvı Ürünlerin Alt Fraksiyonlarının İnfrared (IR) Spektrumları

Alt fraksiyonların fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla IR spektrumları Tokat, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümünde “Jasco” marka FT-IR spektrometrede KBr diskleri yardımıyla alınmıştır.

3.2.4.5.3. Piroliz Sıvı Ürünlerin Alifatik Alt Fraksiyonlarının GC/MS Analizi

Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonları Tokat, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümünde “Perkin Elmer Clarus500” ve KSÜ Merkez Laboratuvarında “Perkin Elmer Clarus600 T” model GC/MS cihazları ile analiz edilmiştir. Sürükleyici gaz olarak helyum kullanılmıştır. Analizler 30 m uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında, 0.25 µm film kalınlığındaki BPX5 kolonunda gerçekleştirilmiştir. Fırının sıcaklık programı 50°C sıcaklıkta 2 dakika bekleme süresinden sonra 5°C/dak ısıtma hızıyla 140°C’ye ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekleme süresinden sonra 5°C/dak ısıtma hızıyla 300°C’ye ayarlanmıştır. Son sıcaklıktaki bekleme süresi 10 dakika olarak seçilmiştir. Bileşikler, üç farklı kütle spektral veri kütüphanesi yardımıyla karakterize edilmeye çalışılmıştır.

3.2.5. Piroliz Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

Piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin elementel analiz cihazı, X-ray difraktometre (XRD) cihazı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.

3.2.5.1. Piroliz Katı Ürünlerin Elementel Analizi

Katı ürünlerin (chars) içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla elementel analiz, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında “LECO TruSpec” cihazında yapılmıştır.

3.2.5.2. Piroliz Katı Ürünlerin X-ışınları Difraksiyon (XRD) Analizi

Kristal yapı, atomlar ve atom gruplarının belli bir hacimde belli bir düzene sahip olmalarından oluşur. Kristalde X-ışınlarının kırınımına uğraması, kristal yapının özelliklerini incelemeye olanak sağlamıştır. X-ışınlarıyla, kristaldeki atomların dizilimleri ve atomların oluşturdukları düzlemlere karşı gelen bir takım noktaları veya daireleri araştırılabilmektedir. X-ışınları kısa dalga boylu elektro magnetik ışınlardır. X-ışınları tek renkli değildirler. X-ışınları, çekirdek etrafındaki elektronlar tarafından belirli bir saçılmaya uğratılırlar. Yani kristale yöneltilen X-ışınları, kristal içindeki atomlar tarafından yansıtılır. Bragg kanunuyla ilintili olarak da X-ışını hesaplamaları yapılabilmektedir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fizik Bölümünde “Philips X’Pert PRO” marka XRD cihazında, 40kV ve 30mA olarak ayarlı, monokromatik CuK α radyasyonu ($\lambda = 0.154056$ nm) altında X-ışını difraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Analizler oda sıcaklığında 0.2 °/sn artışla 10°-70° arasında yapılmıştır.

3.2.5.3. Piroliz Katı Ürünlerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

SEM, mikroskopun elektron tabancasından çıkan elektron demetini hedefteki numunenin yüzeyinde küçük bir noktaya çarptırarak, numuneden çıkan elektronik sinyalleri toplayan ve çözümleyen bir alettir. Esas olarak, havası boşaltılmış bir kolon içindeki elektron tabancasının meydana getirdiği elektronlar yönlendirilerek kolonun alt kısmına yerleştirilmiş numunenin yüzeyinde küçük bir noktaya çarptırılır. Geri saçılan küçük açılı elektronlar yüzeydeki girinti ve çıkıntılarla girişime uğrayarak, elektron sinyallerini oluşturan ikincil geri saçılma elektronlarını meydana getirirler. SEM yönteminde numunenin yüzey görüntüsü ~10eV’luk düşük enerjilere sahip ikincil elektronlarla elde edilir. Numuneden gelen elektron sayısı ne kadar fazla ise görüntü o kadar parlak olur.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin yüzey morfolojisi Hatay, Mustafa Kemal Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında “Jeol JSM-5500LV” marka vakumlu SEM cihazında 50, 100 ve 500 μ m boyutlarında 35, 100, 200 ve 500 kez büyütülerek incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kullanılan Biyokütlelerin Özellikleri

4.1.1. Akdeniz Defnesinin (*Laurus nobilis* L.) Özellikleri

Piroliz deneylerinde kullanılan defne artığının nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının kaba ve kimyasal analiz sonuçları

Analiz	Ağırlıkça %	Yöntem
Nem	9.95±1.25	ASTM D 2016-74
Kül	10.53±0.95	ASTM D 1102-84
Uçucu madde	69.24±1.47	ASTM E 897-82
Sabit karbon	10.28±3.67	Farktan
Selüloz	22.84±0.61	Kurschner-Hoffer
Holoseküloz	63.35±1.13	TS 4431
Lignin	27.61±1.58	TAPPI T 222 om-88
Hemiseküloz	40.51±0.52	Farktan
Ekstraktif madde *	8.89±1.87	TAPPI T 207 om-88

* Alkol-benzen ekstraktifleri

Çizelge 4.1’de gösterildiği gibi deneysel çalışmalarda kullanılan defne artığının uçucu madde miktarı %69.24 ve nem içeriği %9.95 olarak bulunmuştur. Biyokütlenin sıvı yakıt üretimi için piroliz işleminde kullanılabilmesi için uçucu madde miktarının %65’den fazla nem miktarının ise %10’dan düşük olması gerekmektedir (Angın ve Şensöz, 2006; Quaak ve ark, 1999). Buna göre piroliz deneylerinde kullanılan defne artığının uçucu madde ve nem miktarının bu değerlerin arasında olduğu görülmektedir. Defne artığının kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde selülozik yapının baskın olduğu görülmektedir. Holoseküloz (selüloz ve hemiseküloz) oranı %63.35, lignin oranı %27.61 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu değerlerin literatürde diğer selülozik hammaddeler için verilen değerler ile karşılaştırıldığında, uyumlu olduğu görülmektedir (Demirbaş, 1997). Defne artığı hammaddesinin kül ve ekstraktif madde oranlarına bakıldığında yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise uçucu yağ üretiminde defne ağacının ince dal ve yaprak kısmının beraber kullanılması ve uçucu yağı alındıktan sonra geriye kalan artık kısım dış ortama bırakılmasıyla çevreden toprak, kum vb. gibi etmenlerle kirlenmesi olabilir.

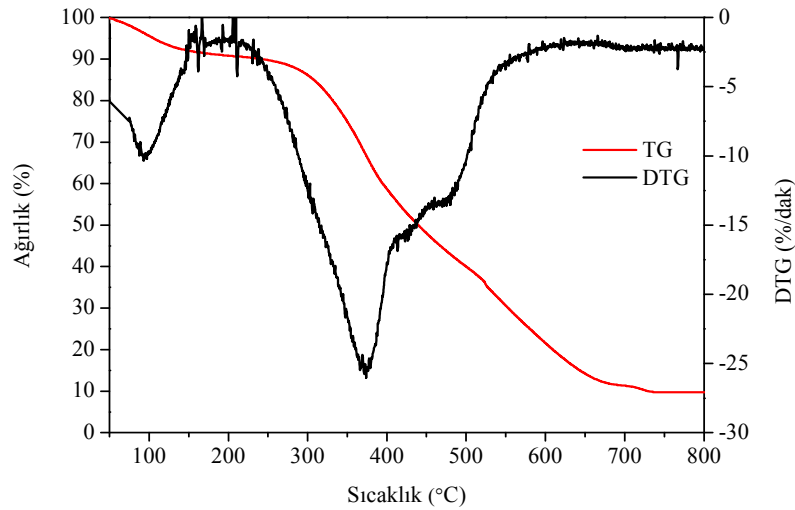
Deneysel çalışmalarda herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılan defne artığının elementel analiz ve ısı değer sonuçları ise Çizelge 4.2’de verilmiştir. Hammaddenin deneysel ve farklı teorik eşitliklerden hesaplanan ısı değerlerine bakıldığında birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Dulong eşitliği ile hesaplanan ısı değer ile deneysel olarak belirlenen ısı değer arasında yaklaşık %8, Demirbaş eşitliği ile hesaplanan ısı değer ile deneysel ısı değer arasında ise yaklaşık %3.6 fark vardır. Demirbaş eşitliği ile hesaplanan ısı değer deneysel olarak belirlenen ısı değere daha yakın olduğu görülmektedir. Deneysel ve teorik ısı değerlerin birbirlerine yakın olması aynı zamanda elementel analiz cihazı ile belirlenen karbon, hidrojen, oksijen

ve azot yüzdelерinin doğruluğunu desteklemektedir. Bulunan ısı değerlerinin literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Demirbaş, 1997).

Çizelge 4.2. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Değerler
C (%)	48.97
H (%)	6.38
N (%)	3.02
O* (%)	41.63
H/C Mol Oranı	1.552
O/C Mol Oranı	0.638
Molar Gösterim	$CH_{1.552}O_{0.638}N_{0.053}$
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	19.77
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	18.26
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	19.07

*Farktan



Şekil 4.1. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının TG-DTG bozunma eğrisi

Hammaddenin ısı davranışını belirlemek amacıyla yapılan TG-DTG eğrileri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Defne artığının termogramı incelendiğinde yaklaşık 150°C'ye kadar olan %9.70'lik ağırlık kaybı hammaddeye absorbe olan nem kaybını göstermektedir. Bu değer Çizelge 4.1'de bulunan nem miktarına oldukça yakındır. Hammaddenin asıl bileşenlerinin bozunmaya başladığı sıcaklık yaklaşık 296°C'dir. Bu sıcaklıkta hammaddenin selülozik bileşenleri bozunmaya başlamıştır. Lignin ise biyokütle bileşenlerinden ilk bozunmaya uğrayan olmasına rağmen bozunma hızı oldukça yavaştır. Bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değeri yaklaşık 368°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta hammaddenin bileşenleri hızlı bir şekilde ısı bozunmaya uğrayarak ağırlık kaybı maksimuma ulaşır. Bozunma olayı yaklaşık 523°C'de sonlanmaya başlar ve ağırlık kaybı tedrici olarak azalarak bozunma işlemi sonuçlanır. Defne artığının 800°C sonrasında kalan madde (kül) miktarı yaklaşık %9.98 olarak TG eğrisinden bulunmuştur

Akdeniz defnesi artığının ICP-OES cihazı ile belirlenen bazı alkali ve toprak alkali elementlerin sayısal değerleri yüzde ve ppm olarak Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Defne artığının ICP-OES analiz sonuçları incelendiğinde en fazla Ca (70.15 ppm) ve en az Na (0.651 ppm) elementlerini içerdiği görülmektedir.

Çizelge 4.3. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının ICP analiz sonuçları

Elementler	%	ppm
Na	0.005±0.0003	0.651±0.0419
K	0.154±0.0000	19.31±0.003
Mg	0.320±0.0016	40.17±0.198
Ca	0.559±0.0006	70.15±0.046
Toplam	1.038	130.281

4.1.2. Tesbih Ağacı (*Melia azedarach* L.) Meyvesinin Özellikleri

Piroliz deneylerinde kullanılan tesbih ağacı meyvesinin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.4’de, elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.4’de tesbih ağacı meyvesinin uçucu madde ve nem içeriği sırasıyla %74.37 ve %8.67 olarak görülmektedir. Bu değerler literatürdeki değerler arasında olup tesbih ağacı meyvesinin piroliz deneylerinde kullanılabileceğini göstermektedir (Angin ve Şensöz, 2006; Quaak ve ark, 1999).

Çizelge 4.4. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin kaba ve kimyasal analiz sonuçları

Analiz	Ağırlıkça %	Yöntem
Nem	8.67±0.68	ASTM D 2016-74
Kül	4.09±1.04	ASTM D 1102-84
Uçucu madde	74.37±1.23	ASTM E 897-82
Sabit karbon	12.87±3.99	Farktan
Selüloz	12.63±1.62	Kurschner-Hoffer
Holoseküloz	22.72±1.08	TS 4431
Lignin	18.10±0.91	TAPPI T 222 om-88
Hemiselüloz	10.09±0.54	Farktan
Ekstraktif madde*	35.21±2.04	TAPPI T 207 om-88

* Alkol-benzen ekstraktifleri

Çizelge 4.5. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Değerler
C (%)	44.72
H (%)	6.94
N (%)	1.91
O* (%)	46.43
H/C Mol Oranı	1.849
O/C Mol Oranı	0.779
Molar Gösterim	CH _{1.849} O _{0.779} N _{0.037}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	20.20
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	16.77
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	17.70

* Farktan

Tesbih ağacı meyvesinin Çizelge 4.4’de verilen kimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında kabuklu meyve olmasından dolayı selülozik bileşenleri diğer hammaddelere göre oldukça düşük olup holoselüloz (selüloz ve hemiselüloz) içeriği %22.72 olarak bulunmuştur. Fakat ekstraktif madde miktarı ise diğerlerine göre oldukça yüksek olup %35.21 civarındadır. Bunun nedeni ise hammaddenin meyve olmasından dolayı diğer hammaddelere göre çok fazla miktarda renk ve koku veren ekstraktif madde içermesidir.

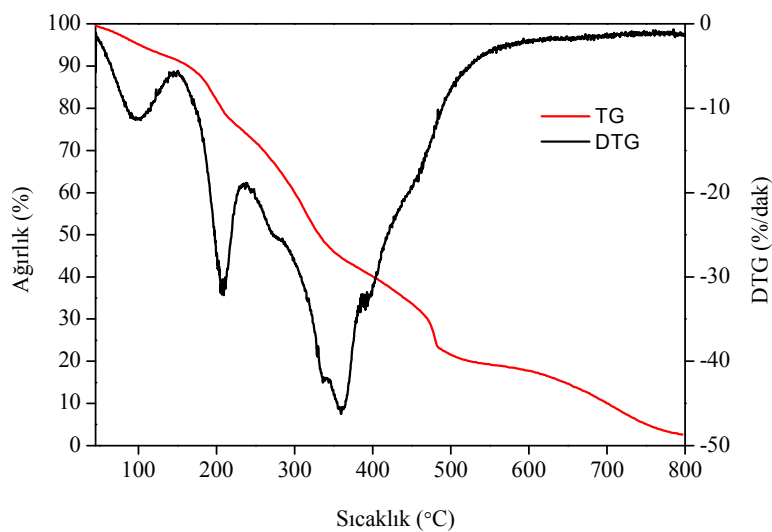
Çizelge 4.5’de tesbih ağacı meyvesinin elementel analiz ve ısıl değerleri sonuçları incelendiğinde karbon içeriğinin *crambe* bitkisinden fazla diğer hammaddelerden düşük olduğu görülmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler içerisinde en fazla ısıl değere (20.20 MJ/kg) sahip olan biyokütle tesbih ağacı meyvesi olarak bulunmuştur. Teorik olarak hesaplanan ısıl değerlerin deneysel ısıl değerden daha düşük olduğu ve Demirbaş formülü ile hesaplanan ısıl değer yaklaşık %12 fark ile deneysel ısıl değere daha yakın olduğu görülmektedir.

Tesbih ağacı meyvesinin ICP-OES cihazı ile belirlenen bazı alkali ve toprak alkali elementlerin sayısal değerleri yüzde ve ppm olarak Çizelge 4.6’da gösterilmiştir. Çizelge 4.6’ya göre tesbih ağacı meyvesi kullanılan diğer hammaddeler içinde 122.5 ppm ile en fazla potasyum elementi içeren biyokütle olmuştur.

Çizelge 4.6. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin ICP analiz sonuçları

Elementler	%	ppm
Na	0.020±0.0002	2.471±0.0226
K	0.988±0.0537	122.5±6.66
Mg	0.089±0.0009	11.00±0.113
Ca	0.230±0.0005	28.56±0.064
Toplam	1.327	164.531

Hammaddenin ısıl davranışını belirlemek amacıyla yapılan TG-DTG eğrileri Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin TG-DTG bozunma eğrisi

Tesbih ağacı meyvesinin ısıl bozunma termogramları incelendiğinde birden fazla bozunma adımının olduğu görülmekte olup 150°C sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı hammadde içerisindeki nemin uzaklaşması anlamına gelmektedir. Uzaklaşan nem miktarı TG eğrisinden %8.94 olarak bulunmuş olup, Çizelge 4.4’de bulunan nem miktarına oldukça yakın olup birbirlerinin desteklemektedirler. Hammaddenin bozunmaya başladığı sıcaklık yaklaşık 234°C olarak belirlenmiş olup, defne artığının bozunma sıcaklığından daha düşüktür. Bunun nedeni ise yüksek oranda ekstraktif madde içermesi olabilir. Bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık ise yaklaşık 355°C olarak tespit edilmiş ve bu sıcaklıkta hammaddenin asıl bileşenleri olan selülozik bileşenler hızlı bir bozunmaya uğrayarak ağırlıkta hızlı bir düşüş meydana getirmişlerdir. Bozunmanın sonlanmaya başladığı sıcaklık ise yaklaşık 469°C olup bu sıcaklıktan sonra ağırlık kaybı düşüşü azalmaya başlamıştır. Hammaddenin 800°C sıcaklıktan sonra geriye kalan kül miktarı yaklaşık %4.15 olarak tespit edilmiştir.

4.1.3. Avrupa Melezi (*Larix decidua*) Odununun Özellikleri

Avrupa melezi odunu kereste artığının nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun kaba ve kimyasal analiz sonuçları

Analiz	Ağırlıkça %	Yöntem
Nem	8.00±1.05	ASTM D 2016-74
Kül	0.11±0.03	ASTM D 1102-84
Uçucu madde	79.10±1.12	ASTM E 897-82
Sabit karbon	12.79±2.20	Farktan
Selüloz	47.10±1.24	Kurschner-Hoffer
Holoseküloz	69.42±1.07	TS 4431
Lignin	29.18±1.18	TAPPI T 222 om-88
Hemiselüloz	22.32±0.17	Farktan
Ekstraktif madde *	1.44±0.58	TAPPI T 207 om-88

* Alkol-benzen ekstraktifleri

Avrupa melezi artığının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Değerler
C (%)	46.29
H (%)	6.50
N (%)	-
O* (%)	47.21
H/C Mol Oranı	1.674
O/C Mol Oranı	0.766
Molar Gösterim	CH _{1.674} O _{0.766}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	17.70
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	16.52
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	17.49

* Farktan

Çizelge 4.7’de gösterildiği gibi Avrupa melezi odununun uçucu madde (%79.10) ve nem (%8.00) içeriği literatürde belirtilen değerlerin (uçucu madde>%65 ve nem<%10) arasında olduğu tespit edilmiştir (Angin ve Şensöz, 2006; Quaak ve ark, 1999).

Avrupa melezi odununun kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde selüloz oranı %47.10, lignin oranı %29.18 ve ekstraktif madde miktarı %1.44 olarak bulunmuş olup hammaddenin yapısında selülozik bileşenlerin baskın olduğu görülmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir (Demirbaş, 1997).

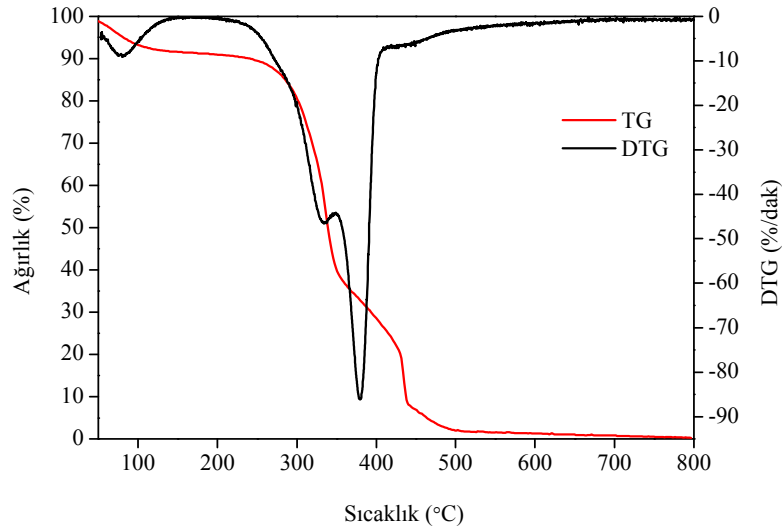
Çizelge 4.8.’de gösterilen hammaddenin elementel analizinde azot elementine rastlanmamıştır. Hammaddenin ısı değeri 17.70 MJ/kg olarak bulunmuş olup teorik hesaplamalar deneysel değere oldukça yakın bulunmuştur. Demirbaş formülüne göre hesaplanan ısı değeri yaklaşık %1.2’lik farkla en yakın teorik ısı değeri olmuştur.

Avrupa melezi odununun ICP-OES cihazı ile belirlenen bazı alkali ve toprak alkali elementlerin sayısal değerleri yüzde ve ppm olarak Çizelge 4.9’da gösterilmiş olup kalsiyum metali 9.368 ppm ile ilk sırada sodyum metali ise 0.214 ppm ile son sırada yer almıştır. Bu çalışmada Avrupa melezi odunu, ICP-OES ile belirlenen alkali ve toprak alkali metalleri toplamda (13.841 ppm) en az içeren biyokütle olmuştur.

Çizelge 4.9. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun ICP analiz sonuçları

Elementler	%	ppm
Na	0.002±0.0001	0.214±0.0132
K	0.022±0.0001	2.741±0.0174
Mg	0.012±0.0000	1.518±0.0035
Ca	0.075±0.0003	9.368±0.0357
Toplam	0.111	13.841

Avrupa melezi odununun ısı bozunması Şekil 4.3’de gösterilmektedir. TG bozunma termogramında 150°C’ye kadar olan ağırlık kaybı hammaddenin absorpladığı nemi göstermektedir. TG bozunma eğrisinden bu değer yaklaşık %8.24 olarak bulunmuş olup Çizelge 4.7’de bulunan nem içeriğine oldukça yakındır. Selülozik bileşenlerin baskın olduğu hammaddenin bozunmaya başladığı sıcaklık yaklaşık 333°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklığın yüksek olması hammaddenin yapısında bulunan selülozik bileşenlerin fazla olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ağırlık kaybının maksimum olduğu bozunma sıcaklığı ise yaklaşık 380°C olarak tespit edilmiş olup diğer hammaddelerin bozunma sıcaklığından daha yüksektir. Bu durumda aynı şekilde Avrupa melezi odunun içerdiği yüksek orandaki selülozik bileşenlerden kaynaklandığı söylenebilir. Bozunmanın sona ermeye başladığı sıcaklık yaklaşık 415°C olarak tespit edilmiştir. Hammaddenin 800°C sıcaklıktan sonra geriye kalan kül miktarı yaklaşık %0.18 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun TG-DTG bozunma eğrisi

4.1.4. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) Bitkisinin Özellikleri

Piroliz deneylerinde kullanılan *crambe* bitkisinin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir. *Crambe* bitkisinin uçucu madde ve nem içerikleri sırasıyla %72.15 ve %6.25 olarak bulunmuş olup literatürde belirtilen değerlerin arasında yer almaktadır (Angın ve Şensöz, 2006; Quaak ve ark, 1999).

Çizelge 4.10. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin kaba ve kimyasal analiz sonuçları

Analiz	Ağırlıkça %	Yöntem
Nem	6.25±0.46	ASTM D 2016-74
Kül	8.93±1.01	ASTM D 1102-84
Uçucu madde	72.15±0.95	ASTM E 897-82
Sabit karbon	12.67±2.42	Farktan
Selüloz	30.35±1.42	Kurschner-Hoffer
Holoselüloz	63.20±1.19	TS 4431
Lignin	27.60±0.87	TAPPI T 222 om-88
Hemiselüloz	32.85±0.23	Farktan
Ekstraktif madde*	9.25±1.23	TAPPI T 207 om-88

* Alkol-benzen ekstraktifleri

Crambe yıllık bir bitki olduğundan dolayı kül içeriği oldukça yüksek bulunmuştur. Bu değer Çömlekçioğlu (2005)’nin bulmuş olduğu değere oldukça yakındır. *Crambe* bitkisinin kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde selülozik bileşenlerin baskın olduğu ve yapısında %63.20 holoselüloz olduğu bulunmuştur. Ekstraktif madde oranı ise %9.25 gibi oldukça yüksek oranda bulunmuştur. Bunun nedeni ise bitkinin tohumlarında bulunan ve endüstride kullanılan uçucu ve sabit yağların varlığından olabilir.

Crambe bitkisinin elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir. Hammaddenin ısı değeri incelendiğinde diğer hammaddelere göre ısı değeri daha düşük bulunmuştur. Elementel analiz sonuçlarından faydalanılarak hesaplanan teorik ısı değerler deneysel ölçülen değerden daha düşük bulunmuş olup yaklaşık %15 gibi bir farkla Demirbaş formülü ile hesaplanan ısı değeri deneysel ısı değere daha yakın bulunmuştur.

Çizelge 4.11. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Değerler
C (%)	42.24
H (%)	6.04
N (%)	1.61
O* (%)	50.11
H/C Mol Oranı	1.704
O/C Mol Oranı	0.891
Molar Gösterim	CH _{1.704} O _{0.891} N _{0.033}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	17.33
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	13.97
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	15.03

*Farktan

Crambe bitkisinin ICP-OES cihazı ile belirlenen bazı alkali ve toprak alkali elementlerin sayısal değerleri % ve ppm olarak Çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

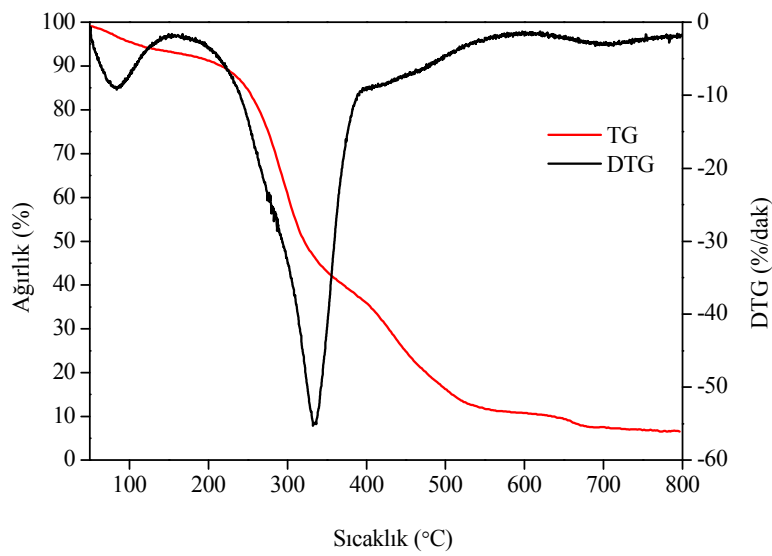
Çizelge 4.12. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin ICP analiz sonuçları

Elementler	%	ppm
Na	0.005±0.0000	0.622±0.0057
K	0.958±0.0037	116.3±0.45
Mg	0.045±0.0008	5.488±0.0982
Ca	1.331±0.0453	161.6±5.50
Si*	2.335±0.265	-
Toplam	4.674	284.01

*Kaynak: (Çömlekçioğlu, 2005)

Crambe bitkisinin ICP-OES ile belirlenen metal içeriği incelendiğinde bu çalışmada kullanılan diğer hammaddeler göre toplamda en fazla içeriği sahip olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda kalsiyum içeriği de diğer hammaddelerinkinden daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni *crambe* bitkisinin yıllık bir bitki olmasından dolayı yapısında daha fazla inorganik madde barındırması olabilir. Yıllık bitkilerde silis içeriği önemli olup endüstride olumsuz etkilerinden dolayı istenmeyen bir elementtir. Çömlekçioğlu (2005), yaptığı çalışmada *crambe* bitkisinin silis içeriğini %2.335 olarak bulmuştur.

Crambe bitkisinin azot ortamındaki ısıl bozunması Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Şekil 4.4’deki termogramlar incelendiğinde 150°C’ye kadar olan ağırlık kaybının hammadde içerisindeki nemin uzaklaşmasından dolayı olduğu ve bu kaybın yaklaşık %6.72 olduğu bulunmuştur. TG eğrisinden bulunan bu değerin Çizelge 4.10’da verilen nem içeriğine oldukça yakın olup birbirlerini desteklemektedirler. Hammaddenin ısıl bozunması yaklaşık 289°C’de başlayıp 332°C’de maksimuma ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta hammaddenin asıl bileşenleri hızlı bir şekilde bozunmaya maruz kalması ağırlık kaybında keskin bir düşüş meydana getirmiştir. Bozunmanın yavaşladığı ve ağırlık kaybının azaldığı sıcaklık 380°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra selülozik bileşenlerin bozunması tedrici olarak azalırken ligninin bozunması düşük hızda devam etmiştir. *Crambe* bitkisinden 800°C sonrasında geriye kalan madde miktarı %8.79 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin TG-DTG bozunma eğrisi

4.2. Piroliz Deneylerinin Sonuçları

4.2.1. Piroliz Sıcaklığı ve Parçacık Boyutunun Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri üzerine sıcaklığın ve parçacık boyutunun etkisini belirlemek amacıyla, piroliz deneyleri 100 ml/dak sabit azot hızında ve 10°C/dak ısıtma hızında, 1.60>Dp>0.850, 0.850>Dp>0.420 ve 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutundaki biyokütle örnekleri 350, 400, 450, 500, 550 ve 600°C piroliz sıcaklıklarında yapılmıştır. Hesaplamalar kuru-külsüz temel üzerinden hesaplanmış olup, üç tekrarlı deneylerden elde edilen verilerin ortalama değerleri alınmıştır.

Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının piroliz deneyleri sonucu meydana gelen ürün dağılımı Çizelge 4.13, 4.14 ve 4.15’de ve bunların grafiksel gösterimi ise Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

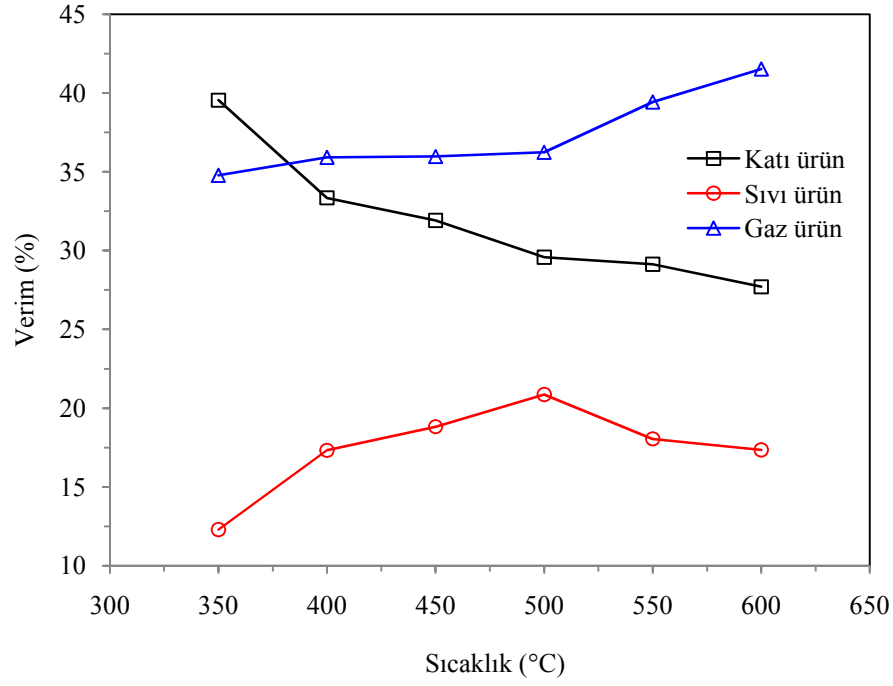
Isıtma hızı: 10°C/dak		Azot akış hızı: 100 ml/dak			
Parçacık boyutu: 1.60>Dp>0.850 mm		Reaksiyon süresi: 30 dak			
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	60.45±0.42	39.55±0.42	12.29±0.22	13.38±0.16	34.78±0.72
400	66.65±0.06	33.35±0.06	17.32±0.14	13.41±0.13	35.92±0.06
450	68.08±0.16	31.92±0.16	18.82±0.29	13.28±0.01	35.97±0.21
500	70.43±0.06	29.57±0.06	20.86±0.80	13.33±0.01	36.24±0.73
550	70.86±0.10	29.14±0.10	18.05±0.08	13.38±0.04	39.44±0.20
600	72.30±0.07	27.70±0.07	17.35±0.46	13.43±0.01	41.52±0.39

Çizelge 4.14. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

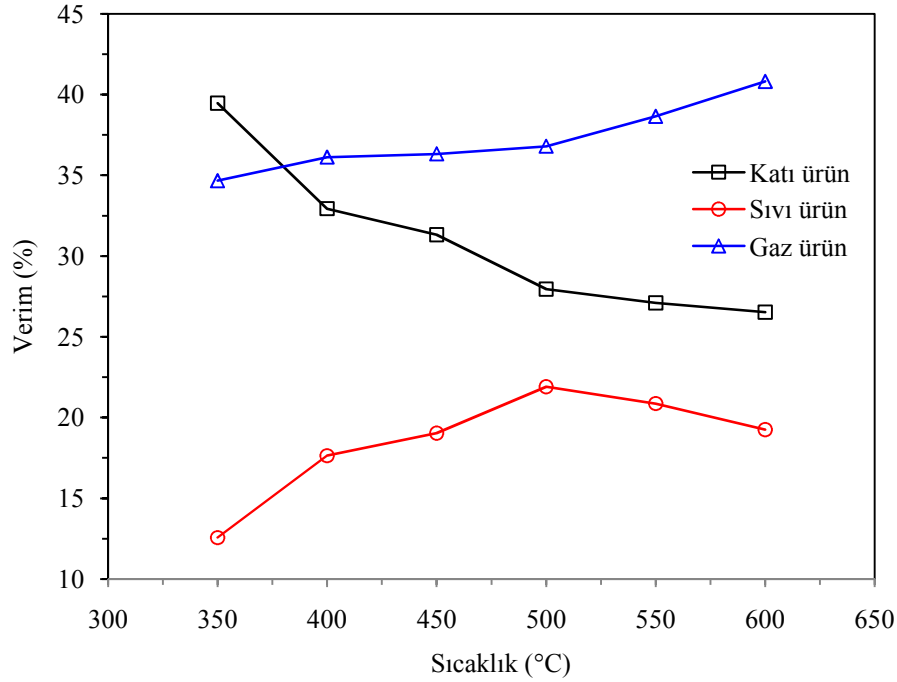
Isıtma hızı: 10°C/dak		Azot akış hızı: 100 ml/dak			
Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm		Reaksiyon süresi: 30 dak			
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	60.53±0.02	39.47±0.02	12.57±0.20	13.29±0.04	34.67±0.23
400	67.06±0.09	32.94±0.09	17.64±0.12	13.30±0.01	36.13±0.07
450	68.68±0.26	31.32±0.26	19.03±0.08	13.33±0.03	36.33±0.36
500	72.04±0.07	27.96±0.07	21.91±0.08	13.33±0.01	36.80±0.02
550	72.90±0.13	27.10±0.13	20.87±0.07	13.38±0.02	38.65±0.21
600	73.47±0.12	26.53±0.12	19.26±0.15	13.40±0.01	40.81±0.17

Çizelge 4.15. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

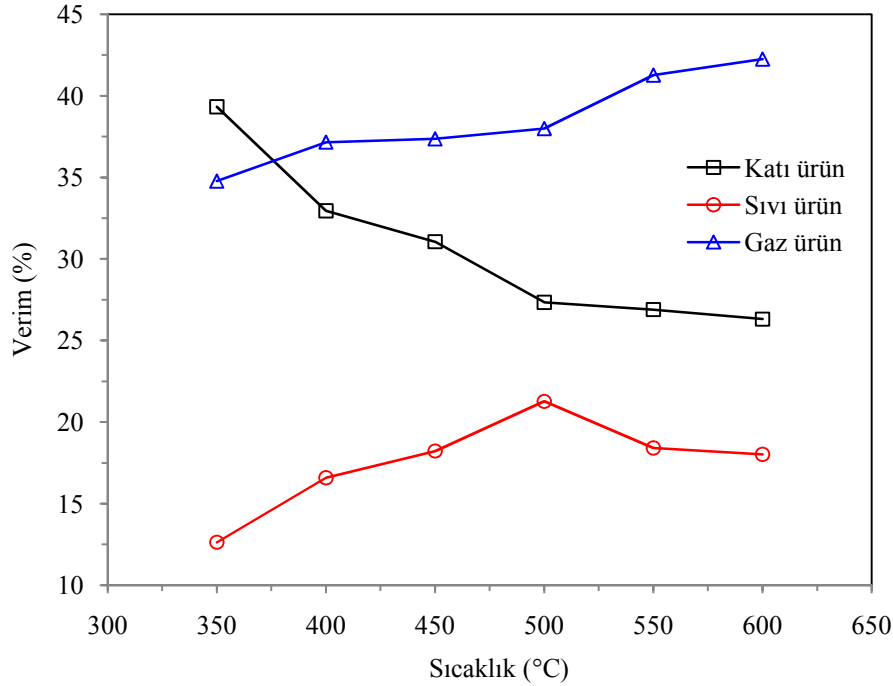
Isıtma hızı: 10°C/dak		Azot akış hızı: 100 ml/dak			
Parçacık boyutu: 0.420>Dp>0.250 mm		Reaksiyon süresi: 30 dak			
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	60.67±0.04	39.33±0.04	12.63±0.06	13.27±0.04	34.77±0.01
400	67.05±0.05	32.95±0.05	16.59±0.12	13.30±0.01	37.16±0.16
450	68.94±0.20	31.06±0.20	18.23±0.11	13.36±0.01	37.36±0.14
500	72.66±0.21	27.34±0.21	21.27±0.21	13.39±0.03	37.99±0.05
550	73.10±0.11	26.90±0.11	18.42±0.06	13.41±0.01	41.27±0.09
600	73.69±0.06	26.31±0.06	18.02±0.20	13.42±0.02	42.25±0.12



Şekil 4.5. $1.60 > D_p > 0.850$ mm parçacık boyutuna sahip defne artığının farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.6. $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutuna sahip defne artığının farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.7. $0.420 > D_p > 0.250$ mm parçacık boyutuna sahip defne artığının farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri

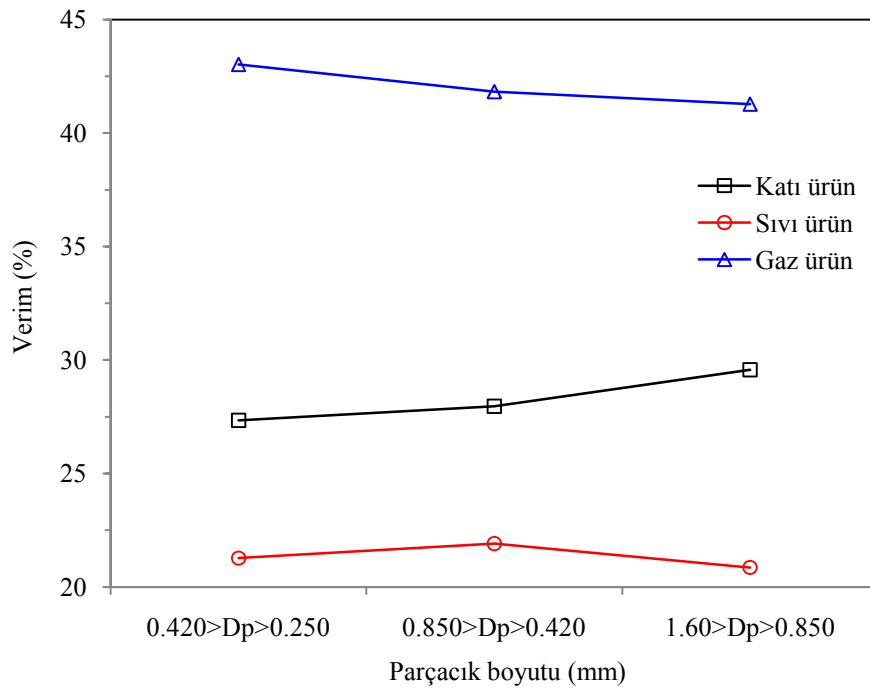
Parçacık boyutu $1.60 > D_p > 0.850$ mm olan defne artığının piroliz deney sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümü artış göstermiştir ve piroliz dönüşümü 350°C 'de %60.45 olup 600°C 'de %72.30 değerine ulaşmıştır. Katı ürün verimi ise Şekil 4.5'de gösterildiği gibi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Katı ürün verimi 350°C 'de %39.55 olup 600°C 'de %27.70 değerine düşmüştür. Piroliz sırasında meydana gelen su verimi ise sıcaklıkla çok fazla bir değişme göstermeyip %13.28-13.43 arasında değişim göstermiştir. Gaz ürün verimi incelendiğinde yine Şekil 4.5'de gösterildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak bir artış göstermiştir. Gaz ürün verimi 350°C 'de %34.78 olup 600°C 'de %41.52 değerine yükselmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.5'de gösterildiği gibi 350°C 'de %12.29 iken 500°C 'de %20.86 maksimum değere ulaşmış ve 600°C 'de %17.35 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C 'deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %29.57 ve %36.24 olarak bulunmuştur.

Parçacık boyutu $0.850 > D_p > 0.420$ mm olan hammaddenin piroliz deney sonuçları sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.6'da gösterildiği gibi 350°C 'de %12.57 iken 500°C 'de %21.91 maksimum değere ulaşmış ve 600°C 'de %19.26 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C 'deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %27.96 ve %36.80 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar piroliz dönüşümü açısından incelendiğinde 350°C 'de %60.53 iken 600°C 'de %73.47 değerine yükselmiş olup sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümü artmıştır. Şekil 4.6'da gösterildiği gibi katı ürün verimi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Katı ürün verimi 350°C 'de %39.47 iken 600°C 'de %26.53 değerine düşmüştür. Su verimi ise sıcaklığın değişmesiyle kayda değer bir değişme göstermeyip %13.29-13.40 arasında değişim sergilemiştir. Şekil 4.6 gaz ürün

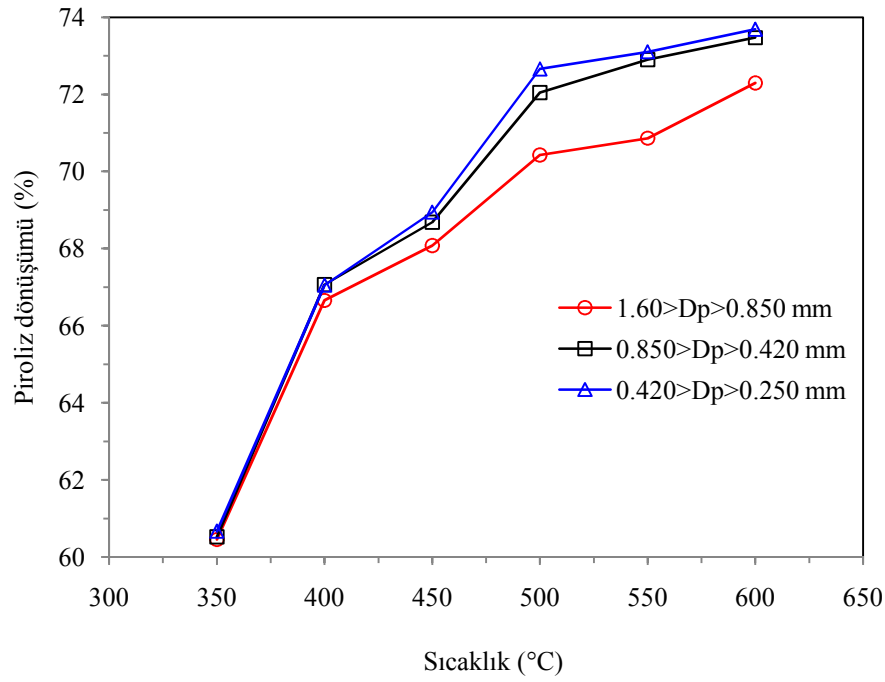
verimi açısından incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiş olup 350°C’de %34.67 iken 600°C’de %41.81’e yükselmiştir.

Parçacık boyutu $0.420 > D_p > 0.250$ mm olan defne artığının piroliz deney sonuçları sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde Şekil 4.7’de gösterildiği gibi 350°C’de %12.63 olup 500°C’de %21.27 maksimum değere ulaşmış ve 600°C’de %18.02 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C’deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %27.34 ve %37.99 olarak bulunmuştur. Deney sonuçları piroliz dönüşümü açısından incelendiğinde 350°C’de %60.67 iken 600°C’de %73.69 değerine yükselmiş olup sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümü artmıştır. Katı ürün verimi incelendiğinde Şekil 4.7’de gösterildiği gibi 350°C’de %39.33 iken 600°C’de %26.31 değerine düşmüş olup sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Oluşan su veriminde kayda değer bir değişiklik olmazken gaz ürün verimi sıcaklığın artmasıyla artmış olup 350°C’de %34.77 iken 600°C’de %42.25 değerine yükselmiştir.

Her bir parçacık boyutu için maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri Şekil 4.8’de ve piroliz sıcaklığına karşın piroliz dönüşümleri Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı parçacık boyutlarına sahip defne artığının 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.9. Farklı parçacık boyutlarına sahip defne artığının farklı piroliz sıcaklıklarındaki piroliz dönüşümleri

Defne artığı parçacık boyutunun maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimlerine etkisi incelendiğinde Şekil 4.8’de gösterildiği gibi maksimum sıvı ürün %21.91 oranla 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutundaki hammaddeden elde edilmiş olup elde edilen katı ürün verimi ise %27.96 olarak bulunmuştur. Büyük parçacık boyutundaki (1.60>Dp>0.850 mm) hammaddenin 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün ve katı ürün (char) verimleri sırasıyla %20.86 ve %29.57 olarak bulunmuştur. En küçük parçacık boyutundaki (0.420>Dp>0.250 mm) hammaddenin 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün ve katı ürün (char) verimleri sırasıyla %21.27 ve %27.34 olarak bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise parçacık boyutunun küçülmesi ile çok azda olsa bir artış göstermiş olup her bir parçacık boyutu için %41.28-43.02 arasında bulunmuştur.

Defne artığının piroliz dönüşümlerine sıcaklığın ve parçacık boyutunun etkisi incelendiğinde Şekil 4.9’da gösterildiği gibi sıcaklık artışı ile piroliz dönüşümü önemli ölçüde artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen gazlaştırma reaksiyonları sonucu gaz ürün verimi artarken katı ürün verimi azalmıştır. Dolayısıyla piroliz dönüşümü de aynı oranda artmıştır. Parçacık boyutunun piroliz dönüşümüne olan etkisi ise kayda değer olmamakla beraber parçacık boyutunun küçülmesi ile artmıştır. Küçük parçacıklarda ısı transferinin daha kolay olmasından dolayı dönüşüm artış göstermiş olabilir.

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin piroliz deneyleri sonucu meydana gelen ürün dağılımı Çizelge 4.16, 4.17 ve 4.18’de ve bunların grafiksel gösterimi ise Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.16. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

Isıtma hızı: 10°C/dak

Parçacık boyutu: 1.60>Dp>0.850 mm

Azot akış hızı: 100 ml/dak

Reaksiyon süresi: 30 dak

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	69.73	30.27	22.24	24.45	23.04
400	70.68	29.32	22.66	24.56	23.46
450	71.64	28.36	23.02	24.60	24.01
500	72.78	27.22	23.31	24.72	24.75
550	74.16	25.84	23.08	24.76	26.33
600	75.00	25.00	22.70	24.77	27.53

Çizelge 4.17. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

Isıtma hızı: 10°C/dak

Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm

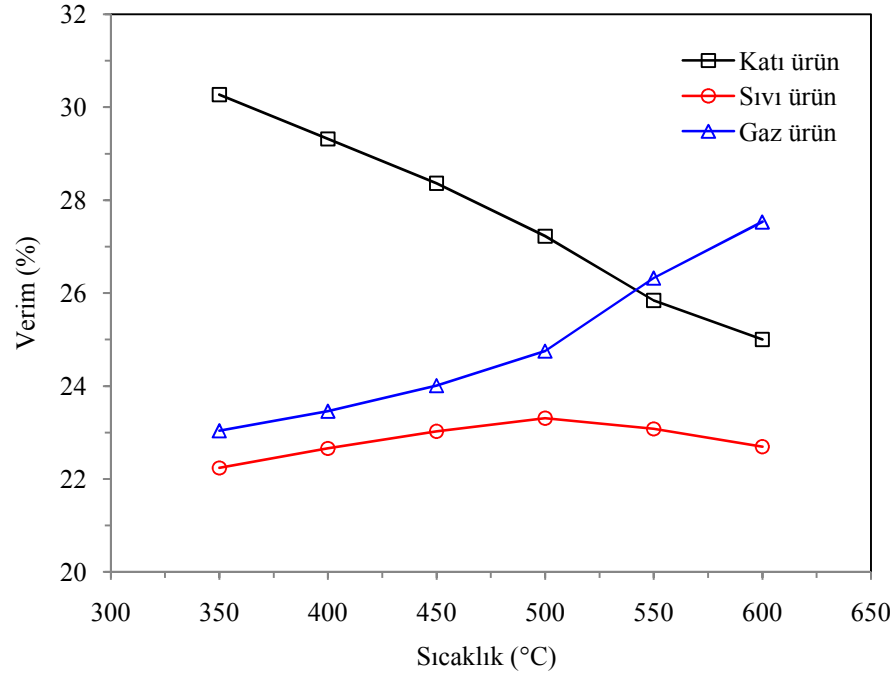
Azot akış hızı: 100 ml/dak

Reaksiyon süresi: 30 dak

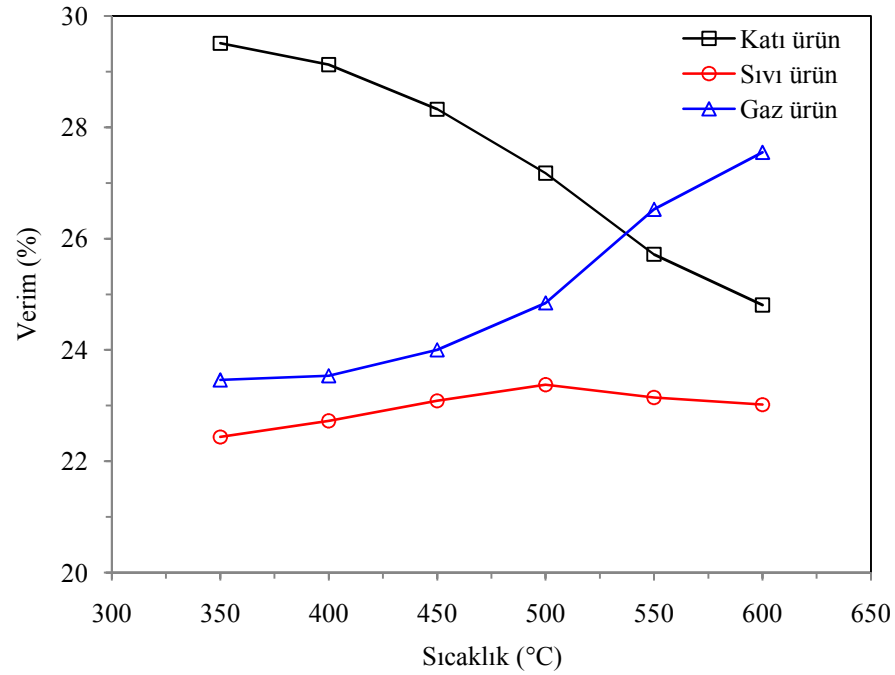
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	70.49	29.51	22.44	24.59	23.46
400	70.87	29.13	22.73	24.61	23.54
450	71.68	28.32	23.09	24.59	24.00
500	72.82	27.18	23.38	24.60	24.84
550	74.28	25.72	23.15	24.61	26.52
600	75.19	24.81	23.02	24.63	27.55

Çizelge 4.18. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

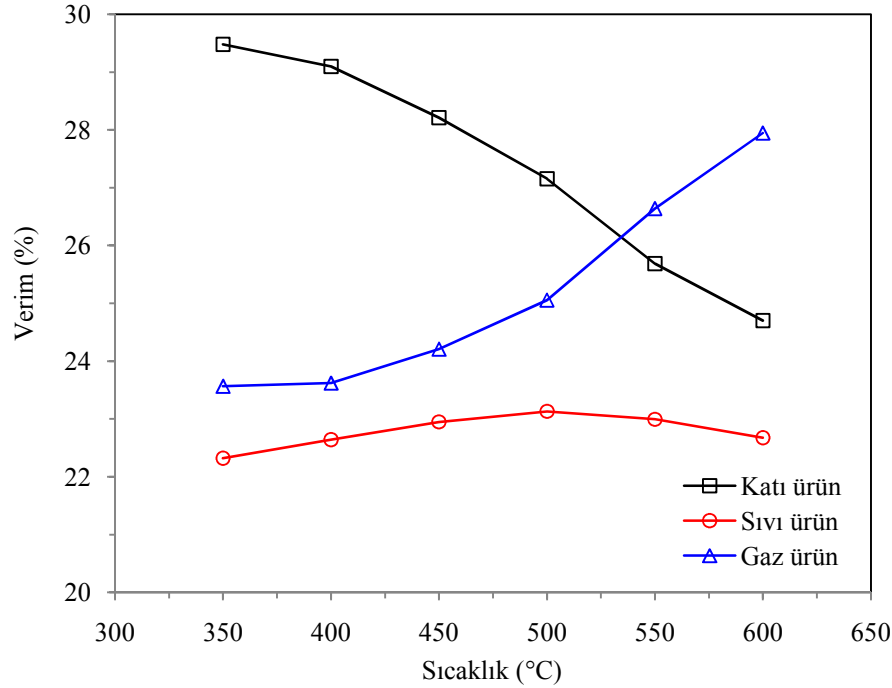
Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.420>Dp>0.250 mm				Azot akış hızı: 100 ml/dak Reaksiyon süresi: 30 dak	
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	70.52	29.48	22.32	24.63	23.57
400	70.90	29.10	22.64	24.64	23.62
450	71.79	28.21	22.95	24.63	24.21
500	72.85	27.15	23.13	24.66	25.06
550	74.31	25.69	22.99	24.68	26.64
600	75.30	24.70	22.67	24.68	27.95



Şekil 4.10. $1.60 > D_p > 0.850$ mm parçacık boyutuna sahip tesbih ağacı meyvesinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.11. $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutuna sahip tesbih ağacı meyvesinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.12. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip tesbih ağacı meyvesinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri

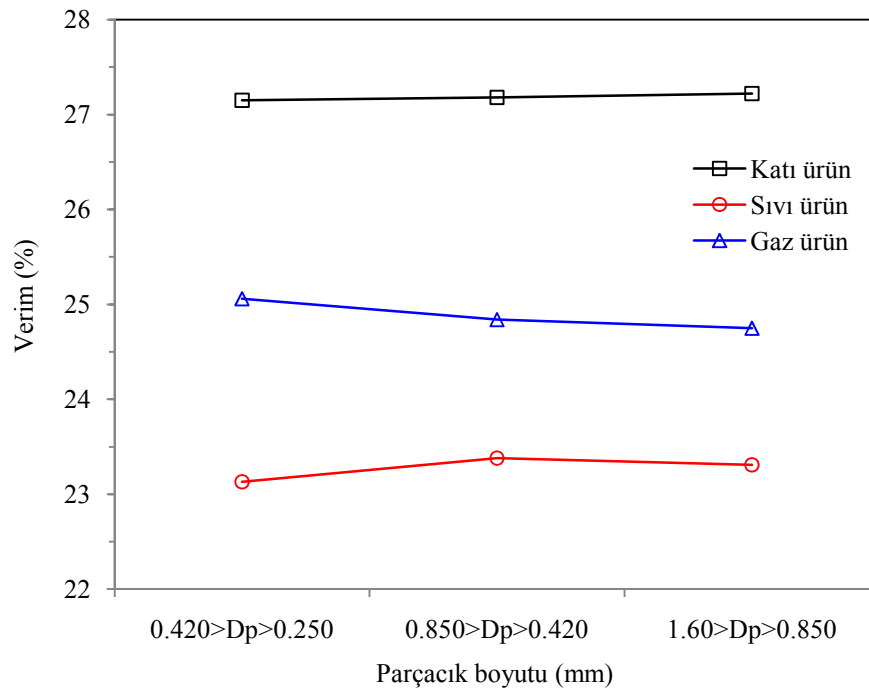
Parçacık boyutu 1.60>Dp>0.850 mm olan tesbih ağacı meyvesinin piroliz deney sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümü artış göstermiştir ve piroliz dönüşümü 350°C’de %69.73 olup 600°C’de %75.00 değerine ulaşmıştır. Katı ürün verimi ise Şekil 4.10’da gösterildiği gibi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Katı ürün verimi 350°C’de %30.27 olup 600°C’de %25.00 değerine düşmüştür. Piroliz sırasında meydana gelen su verimi ise sıcaklıkla çok fazla bir değişme göstermeyip %24.45-24.77 arasında değişim göstermiştir. Gaz ürün verimi incelendiğinde yine Şekil 4.10’da gösterildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak bir artış göstermiştir. Gaz ürün verimi 350°C’de %23.04 olup 600°C’de %27.53 değerine yükselmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.10’da gösterildiği gibi 350°C’de %22.24 iken 500°C’de %23.31 maksimum değere ulaşmış ve 600°C’de %22.70 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C’deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %27.22 ve %24.75 olarak bulunmuştur.

Parçacık boyutu 0.850>Dp>0.420 mm olan tesbih ağacı meyvesinin piroliz deney sonuçları sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.11’de gösterildiği gibi 350°C’de %22.44 iken 500°C’de %23.38 maksimum değere ulaşmış ve 600°C’de %23.02 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C’deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %27.18 ve %24.84 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar piroliz dönüşümü açısından incelendiğinde 350°C’de %70.49 iken 600°C’de %75.19 değerine yükselmiş olup sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümü artmıştır. Şekil 4.11’de gösterildiği gibi katı ürün verimi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Katı ürün verimi 350°C’de %29.51 iken 600°C’de %24.81 değerine düşmüştür. Su verimi ise sıcaklığın değişmesiyle kayda değer bir değişme göstermeyip %24.59-24.63 arasında değişim

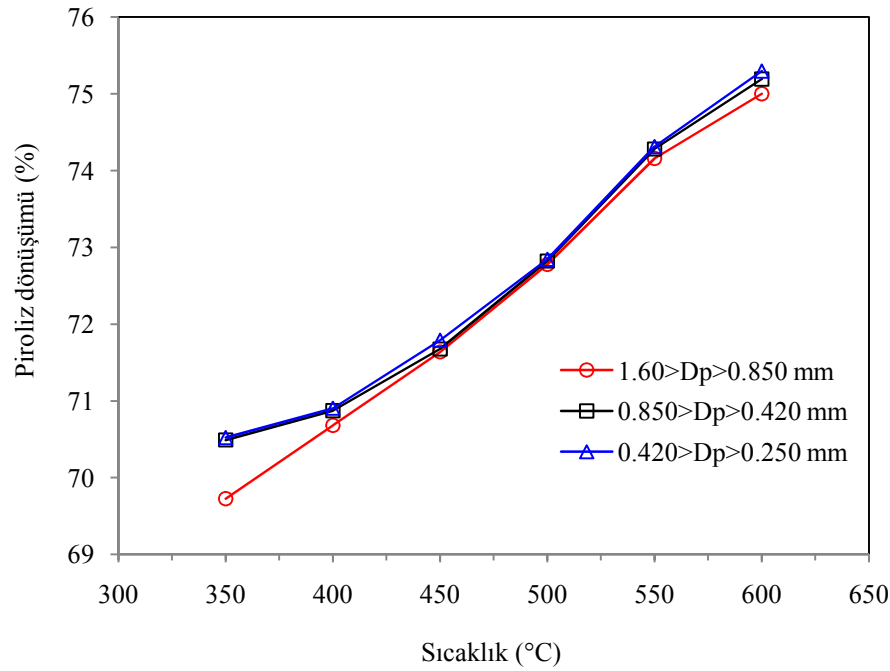
sergilemiştir. Şekil 4.11 gaz ürün verimi açısından incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiş olup 350°C’de %23.46 iken 600°C’de %27.55 değerine yükselmiştir.

Parçacık boyutu $0.420 > D_p > 0.250$ mm olan tesbih ağacı meyvesinin piroliz deney sonuçları sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde Şekil 4.12’de gösterildiği gibi 350°C’de %22.32 olup 500°C’de %23.13 maksimum değere ulaşmış ve 600°C’de %22.67 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C’deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %27.15 ve %25.06 olarak bulunmuştur. Deney sonuçları piroliz dönüşümü açısından incelendiğinde 350°C’de %70.52 iken 600°C’de %75.30 değerine yükselmiş olup sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümü artmıştır. Katı ürün verimi incelendiğinde Şekil 4.12’de gösterildiği gibi 350°C’de %29.48 iken 600°C’de %24.70 değerine düşmüş olup sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Oluşan su veriminde kayda değer bir değişiklik olmazken gaz ürün verimi sıcaklığın artmasıyla artmış olup 350°C’de %23.57 iken 600°C’de %27.95 değerine yükselmiştir.

Tesbih ağacı meyvesinin her bir parçacık boyutu için maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri Şekil 4.13’de ve piroliz sıcaklığına karşın piroliz dönüşümleri Şekil 4.14’de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı parçacık boyutlarına sahip tesbih ağacı meyvesinin 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.14. Farklı parçacık boyutlarına sahip tesbih ağacı meyvesinin farklı piroliz sıcaklıklarındaki piroliz dönüşümleri

Tesbih ağacı meyvesi parçacık boyutunun 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimlerine etkisi incelendiğinde Şekil 4.13’de gösterildiği gibi maksimum sıvı ürün %23.38 oranla 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutundaki hammaddeden elde edilmiş olup elde edilen katı ürün verimi ise %27.18 olarak bulunmuştur. Büyük parçacık boyutundaki (1.60>Dp>0.850 mm) hammaddenin 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün ve katı ürün (char) verimleri sırasıyla %23.31 ve %27.22 olarak bulunmuştur. En küçük parçacık boyutundaki (0.420>Dp>0.250 mm) hammaddenin 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün ve katı ürün (char) verimleri sırasıyla %23.13 ve %27.15 olarak bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise parçacık boyutunun küçülmesi ile çok azda olsa bir artış göstermiş olup her bir parçacık boyutu için %24.75-25.06 arasında bulunmuştur.

Tesbih ağacı meyvesinin piroliz dönüşümlerine sıcaklığın ve parçacık boyutunun etkisi incelendiğinde Şekil 4.14’de gösterildiği gibi sıcaklık artışı ile piroliz dönüşümü önemli ölçüde artış göstermiştir. Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen gazlaştırma reaksiyonları sonucu gaz ürün verimi artarken katı ürün verimi azalmıştır. Dolayısıyla piroliz dönüşümü de yaklaşık %7’lik bir artış gözlemlenmiştir. Parçacık boyutunun piroliz dönüşümüne olan etkisi ise kayda değer olmamakla beraber parçacık boyutunun küçülmesi ile çok az bir artış sergilemiştir.

Avrupa melez (*Larix decidua*) odununun piroliz deneyleri sonucu meydana gelen ürün dağılımı Çizelge 4.19, 4.20 ve 4.21’de ve bunların grafiksel gösterimi ise Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.19. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

Isıtma hızı: 10°C/dak

Parçacık boyutu: 1.60>Dp>0.850 mm

Azot akış hızı: 100 ml/dak

Reaksiyon süresi: 30 dak

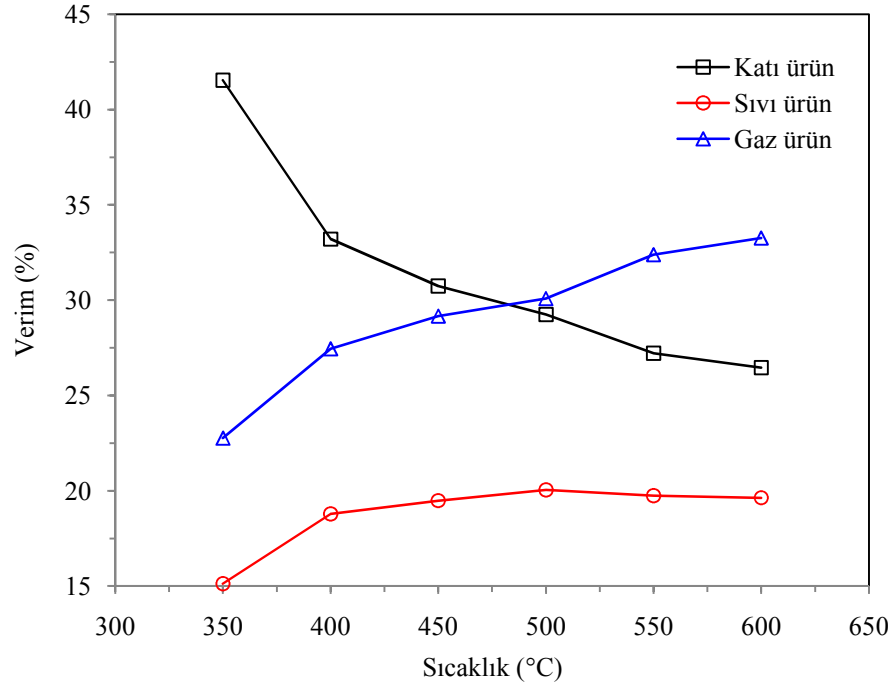
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	58.46	41.54	15.13	20.57	22.77
400	66.80	33.20	18.78	20.57	27.45
450	69.26	30.74	19.48	20.61	29.17
500	70.76	29.24	20.05	20.63	30.08
550	72.78	27.22	19.74	20.66	32.39
600	73.54	26.46	19.63	20.66	33.26

Çizelge 4.20. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

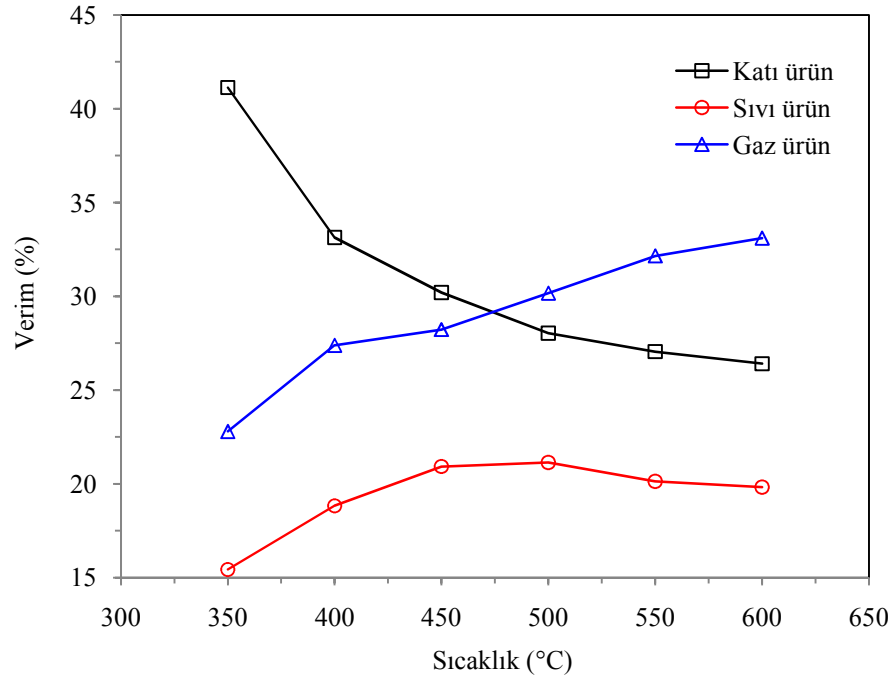
Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm				Azot akış hızı: 100 ml/dak Reaksiyon süresi: 30 dak	
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	58.87	41.13	15.43	20.64	22.80
400	66.86	33.14	18.83	20.65	27.39
450	69.80	30.20	20.92	20.65	28.23
500	71.96	28.04	21.14	20.66	30.17
550	72.95	27.05	20.13	20.67	32.15
600	73.60	26.40	19.82	20.68	33.10

Çizelge 4.21. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

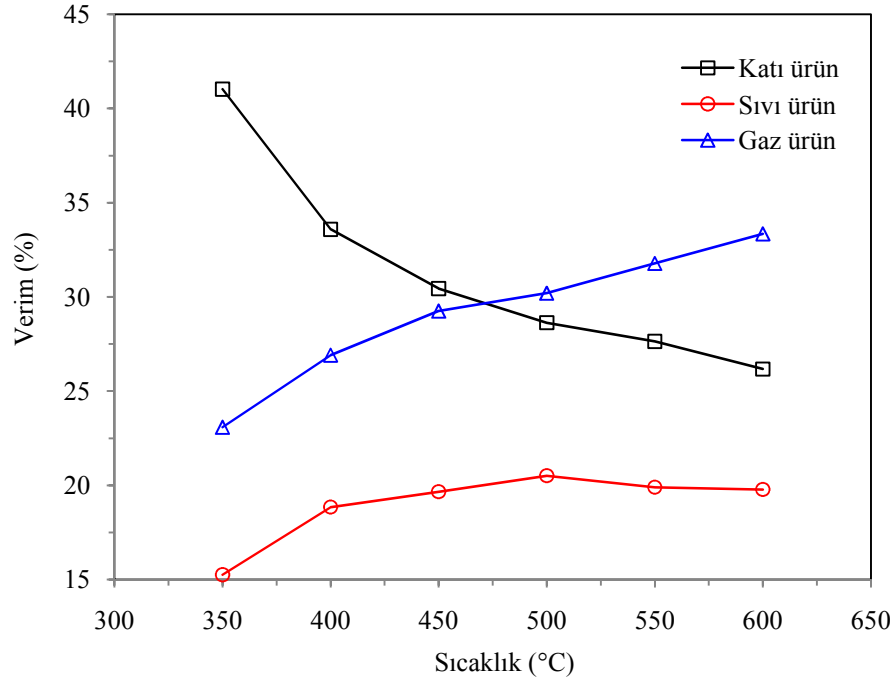
Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.420>Dp>0.250 mm				Azot akış hızı: 100 ml/dak Reaksiyon süresi: 30 dak	
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	58.97	41.03	15.26	20.63	23.08
400	66.42	33.58	18.85	20.66	26.91
450	69.56	30.44	19.66	20.64	29.25
500	71.37	28.63	20.51	20.66	30.20
550	72.36	27.64	19.90	20.68	31.78
600	73.83	26.17	19.78	20.69	33.36



Şekil 4.15. $1.60 > D_p > 0.850$ mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi odununun farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.16. $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi odununun farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.17. $0.420 > D_p > 0.250$ mm parçacık boyutuna sahip Avrupa melezi odununun farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri

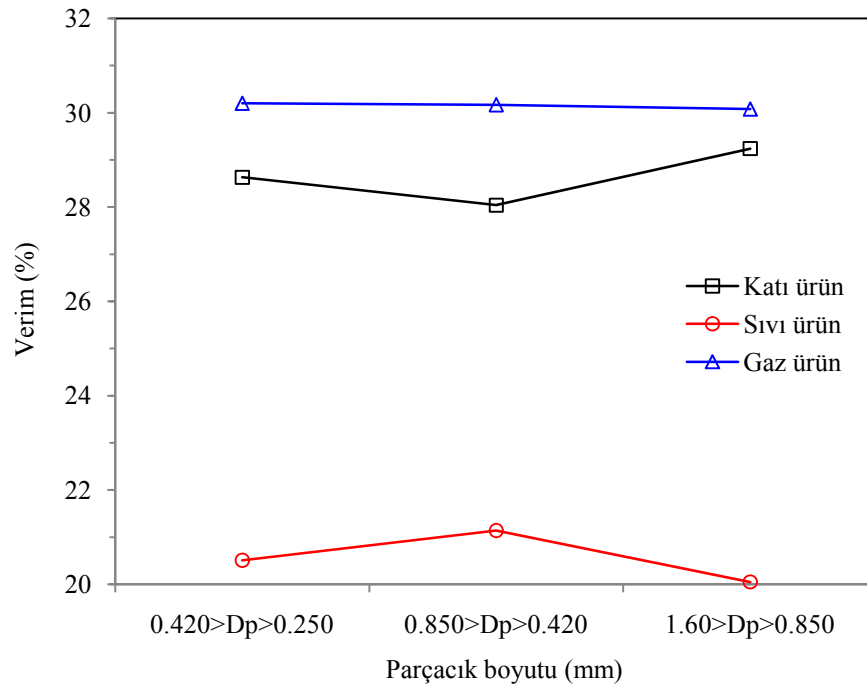
Parçacık boyutu $1.60 > D_p > 0.850$ mm olan Avrupa melezi odununun piroliz deney sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümü artış göstermiştir ve piroliz dönüşümü 350°C 'de %58.46 olup 600°C 'de %73.54 değerine ulaşmıştır. Katı ürün verimi ise Şekil 4.15'de gösterildiği gibi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Katı ürün verimi 350°C 'de %41.54 olup 600°C 'de %26.46 değerine düşmüştür. Piroliz sırasında meydana gelen su verimi ise sıcaklıkla çok fazla bir değişme göstermeyip %20.57-20.66 arasında değişim göstermiştir. Gaz ürün verimi incelendiğinde yine Şekil 4.15'de gösterildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. Gaz ürün verimi 350°C 'de %22.77 olup 600°C 'de %33.26 değerine yükselmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.15'de gösterildiği gibi 350°C 'de %15.13 iken 500°C 'de %20.05 maksimum değere ulaşmış ve 600°C 'de %19.63 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C 'deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %29.24 ve %30.08 olarak bulunmuştur.

Parçacık boyutu $0.850 > D_p > 0.420$ mm olan Avrupa melezi odununun piroliz deney sonuçları sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.16'da gösterildiği gibi 350°C 'de %15.43 iken 500°C 'de %21.14 maksimum değere ulaşmış ve 600°C 'de %19.82 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C 'deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %28.04 ve %30.17 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar piroliz dönüşümü açısından incelendiğinde 350°C 'de %58.87 iken 600°C 'de %73.60 değerine yükselmiş olup sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümü artmıştır. Şekil 4.16'da gösterildiği gibi katı ürün verimi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Katı ürün verimi 350°C 'de %41.13 iken 600°C 'de %26.40 değerine düşmüştür. Su verimi ise sıcaklığın değişmesiyle kayda değer bir değişme göstermeyip %20.64-20.68 arasında değişim

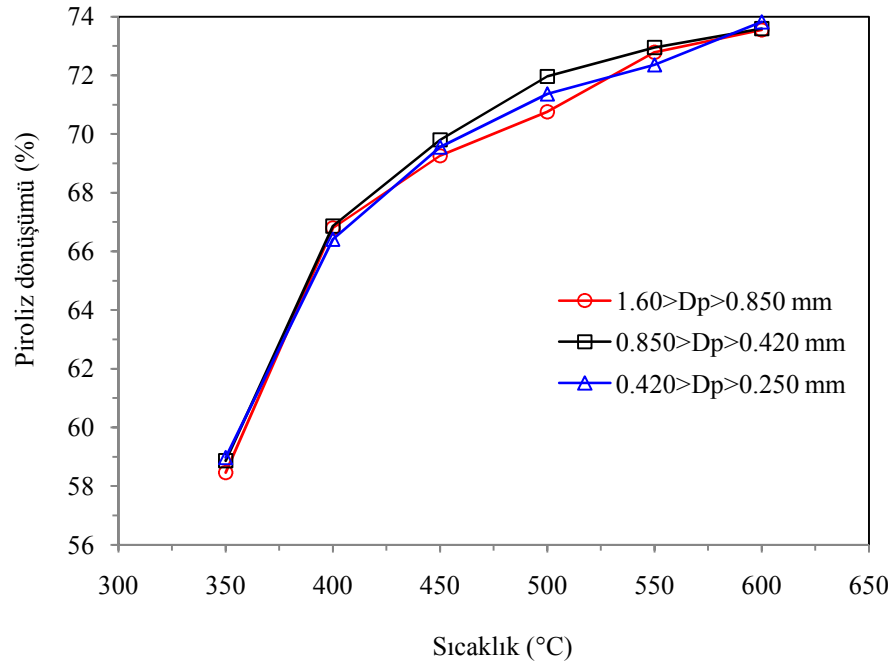
sergilemiştir. Şekil 4.16 gaz ürün verimi açısından incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiş olup 350°C’de %22.80 iken 600°C’de %33.10 değerine yükselmiştir.

Parçacık boyutu $0.420 > D_p > 0.250$ mm olan Avrupa melezi odununun piroliz deney sonuçları sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde Şekil 4.17’de gösterildiği gibi 350°C’de %15.26 olup 500°C’de %20.51 maksimum değere ulaşmış ve 600°C’de %19.78 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C’deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %28.63 ve %30.20 olarak bulunmuştur. Deney sonuçları piroliz dönüşümü açısından incelendiğinde 350°C’de %58.97 iken 600°C’de %73.83 değerine yükselmiş olup sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümü önemli ölçüde artmıştır. Katı ürün verimi incelendiğinde Şekil 4.17’de gösterildiği gibi 350°C’de %41.03 iken 600°C’de %26.17 değerine düşmüş olup sıcaklığın artmasıyla kayda değer ölçüde azalmıştır. Oluşan su veriminde kayda değer bir değişiklik olmazken gaz ürün verimi sıcaklığın artmasıyla artmış olup 350°C’de %23.08 iken 600°C’de %33.36 değerine yükselmiştir.

Avrupa melezi odununun her bir parçacık boyutu için maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri Şekil 4.18’de ve piroliz sıcaklığına karşın piroliz dönüşümleri Şekil 4.19’da gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı parçacık boyutlarına sahip Avrupa melezi odununun 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.19. Farklı parçacık boyutlarına sahip Avrupa melezi odununun farklı piroliz sıcaklıklarındaki piroliz dönüşümleri

Avrupa melezi odunu parçacık boyutunun 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimlerine etkisi incelendiğinde Şekil 4.18’de gösterildiği gibi maksimum sıvı ürün %21.14 oranla 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutundaki hammaddeden elde edilmiş olup elde edilen katı ürün verimi ise %28.04 olarak bulunmuştur. Büyük parçacık boyutundaki (1.60>Dp>0.850 mm) hammaddenin 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün ve katı ürün (char) verimleri sırasıyla %20.05 ve %29.24 olarak bulunmuştur. En küçük parçacık boyutundaki (0.420>Dp>0.250 mm) hammaddenin 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün ve katı ürün (char) verimleri sırasıyla %20.51 ve %28.63 olarak bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise parçacık boyutunun küçülmesi ile çok azda olsa bir artış göstermiş olup her bir parçacık boyutu için %30.08-30.20 arasında bulunmuştur.

Avrupa melezi odununun piroliz dönüşümlerine sıcaklığın ve parçacık boyutunun etkisi incelendiğinde Şekil 4.19’da gösterildiği gibi sıcaklık artışı ile piroliz dönüşümü önemli ölçüde artış göstermiştir. Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen gazlaştırma reaksiyonları sonucu gaz ürün verimi artarken katı ürün verimi azalmıştır. Dolayısıyla 350-600°C sıcaklık arasında piroliz dönüşümü de yaklaşık %25’lik bir artış gözlemlenmiştir. Parçacık boyutunun piroliz dönüşümüne olan etkisi ise kayda değer ölçüde olmamıştır.

Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin piroliz deneyleri sonucu meydana gelen ürün dağılımı Çizelge 4.22, 4.23 ve 4.24’de ve bunların grafiksel gösterimi ise Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. 1.60>Dp>0.850 mm parçacık boyutuna sahip *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

Isıtma hızı: 10°C/dak

Parçacık boyutu: 1.60>Dp>0.850 mm

Azot akış hızı: 100 ml/dak

Reaksiyon süresi: 30 dak

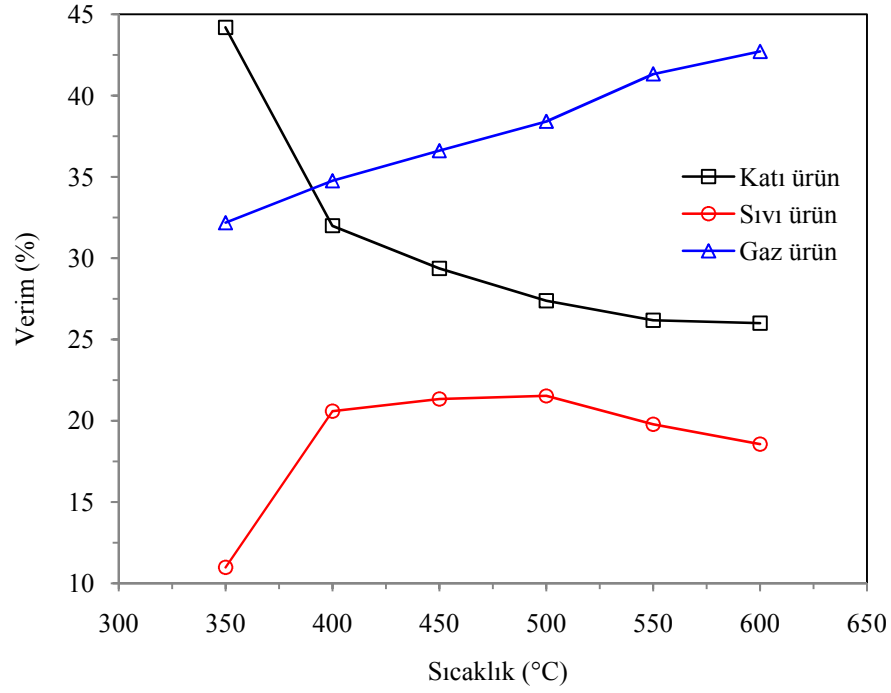
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	55.80	44.20	10.98	12.64	32.18
400	68.01	31.99	20.59	12.66	34.76
450	70.63	29.37	21.33	12.69	36.61
500	72.63	27.37	21.52	12.69	38.41
550	73.82	26.18	19.79	12.71	41.33
600	74.00	26.00	18.56	12.72	42.71

Çizelge 4.23. 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

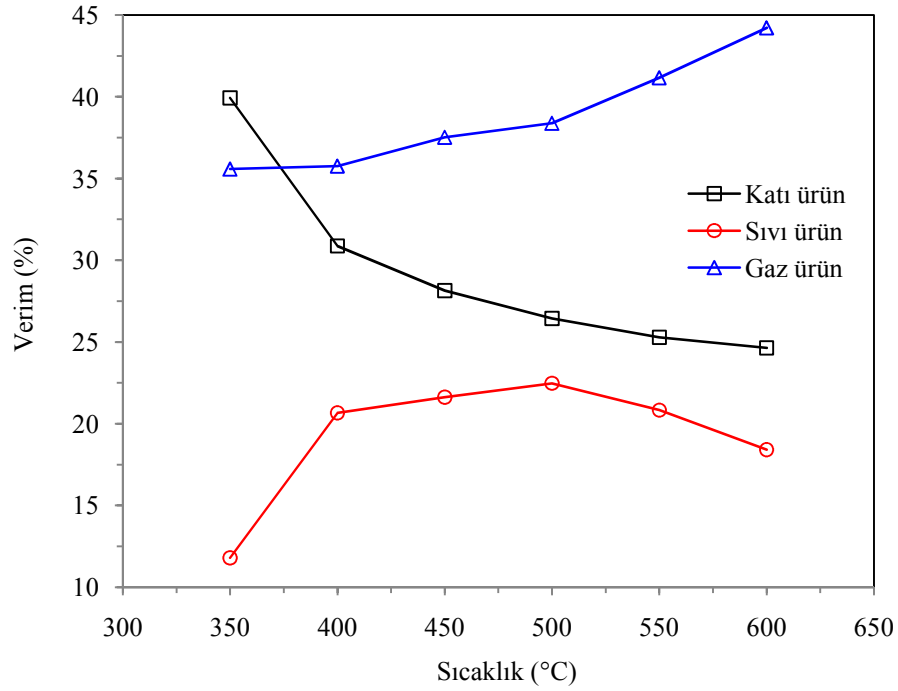
Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm				Azot akış hızı: 100 ml/dak Reaksiyon süresi: 30 dak	
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	60.07	39.93	11.80	12.69	35.58
400	69.13	30.87	20.66	12.70	35.76
450	71.85	28.15	21.62	12.71	37.53
500	73.56	26.44	22.47	12.71	38.38
550	74.72	25.28	20.83	12.72	41.17
600	75.36	24.64	18.42	12.72	44.22

Çizelge 4.24. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin piroliz ürün dağılımına sıcaklığın etkisi

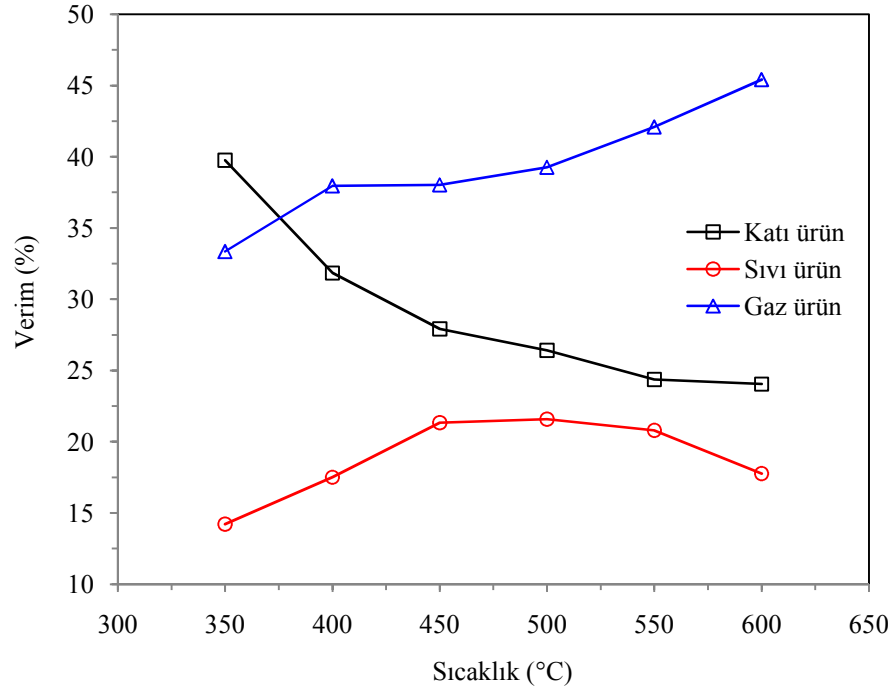
Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.420>Dp>0.250 mm				Azot akış hızı: 100 ml/dak Reaksiyon süresi: 30 dak	
Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
350	60.25	39.75	14.22	12.68	33.36
400	68.16	31.84	17.51	12.69	37.96
450	72.08	27.92	21.34	12.71	38.03
500	73.59	26.41	21.58	12.74	39.27
550	75.63	24.37	20.79	12.74	42.10
600	75.95	24.05	17.76	12.77	45.43



Şekil 4.20. $1.60 > D_p > 0.850$ mm parçacık boyutuna sahip *crambe* bitkisinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.21. $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutuna sahip *crambe* bitkisinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.22. 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutuna sahip *crambe* bitkisinin farklı sıcaklıklardaki piroliz ürün verimleri

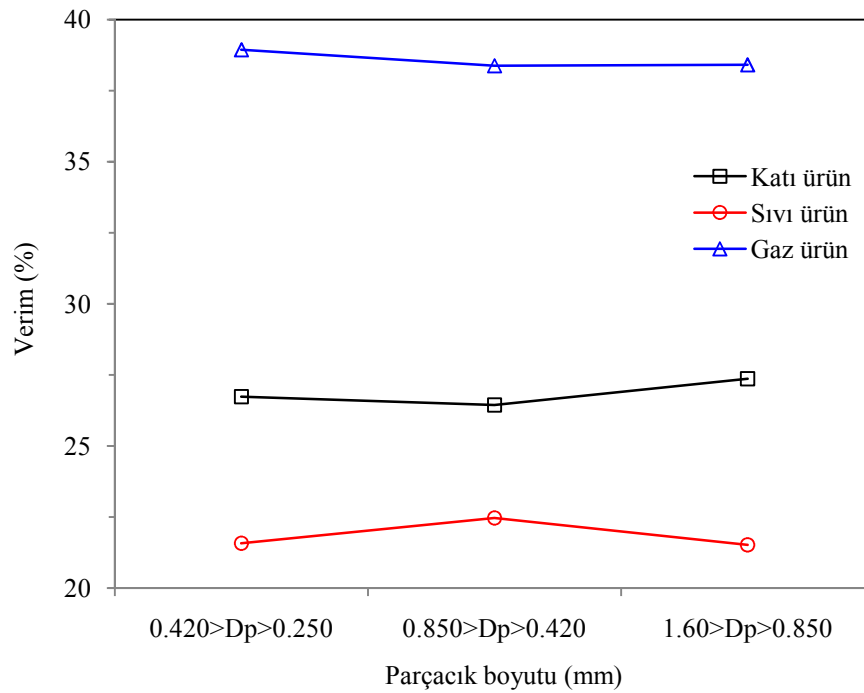
Parçacık boyutu 1.60>Dp>0.850 mm olan *crambe* bitkisinin piroliz deney sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümü artış göstermiştir ve piroliz dönüşümü 350°C’de %55.80 olup 600°C’de %74.00 değerine ulaşmıştır. Katı ürün verimi ise Şekil 4.20’de gösterildiği gibi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Katı ürün verimi 350°C’de %44.20 olup 600°C’de %26.00 değerine düşmüştür. Piroliz sırasında meydana gelen su verimi ise sıcaklıkla çok fazla bir değişme göstermeyip %12.64-12.72 arasında değişim göstermiştir. Gaz ürün verimi incelendiğinde yine Şekil 4.20’de gösterildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık %33 oranında artmıştır. Gaz ürün verimi 350°C’de %32.18 olup 600°C’de %42.71 değerine yükselmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.20’de gösterildiği gibi 350°C’de %10.98 iken 500°C’de %21.52 maksimum değere ulaşmış ve 600°C’de %18.56 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C’deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %27.37 ve %38.41 olarak bulunmuştur.

Parçacık boyutu 0.850>Dp>0.420 mm olan *crambe* bitkisinin piroliz deney sonuçları sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.21’de gösterildiği gibi 350°C’de %11.80 iken 500°C’de %22.47 maksimum değere ulaşmış ve 600°C’de %18.42 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C’deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %26.44 ve %38.38 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar piroliz dönüşümü açısından incelendiğinde 350°C’de %60.07 iken 600°C’de %75.36 değerine yükselmiş olup sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümü artmıştır. Şekil 4.21’de gösterildiği gibi katı ürün verimi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Katı ürün verimi 350°C’de %39.93 iken 600°C’de %24.64 değerine düşmüştür. Su verimi ise sıcaklığın değişmesiyle kayda değer bir değişme göstermeyip %12.69-12.72 arasında değişim sergilemiştir. Şekil 4.21 gaz ürün

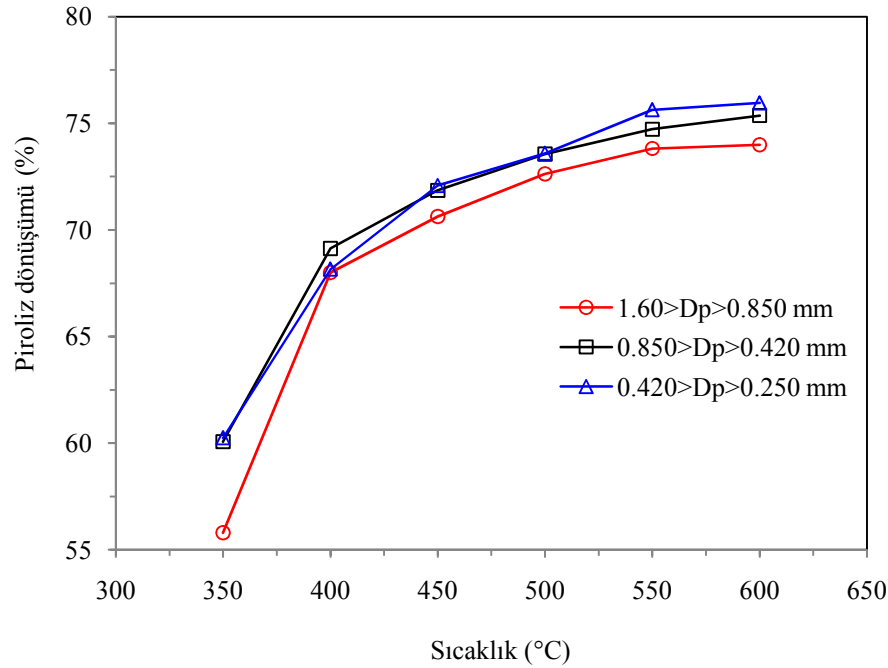
verimi açısından incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiş olup 350°C’de %35.58 iken 600°C’de %44.22 değerine yükselmiştir.

Parçacık boyutu 0.420>Dp>0.250 mm olan *crambe* bitkisinin piroliz deney sonuçları sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde Şekil 4.22’de gösterildiği gibi 350°C’de %14.22 olup 500°C’de %21.58 maksimum değere ulaşmış ve 600°C’de %17.76 değerine düşmüştür. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 500°C’deki katı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %26.41 ve %39.27 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar piroliz dönüşümü açısından incelendiğinde 350°C’de %60.25 iken 600°C’de %75.95 değerine yükselmiş olup sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümü önemli ölçüde artmıştır. Katı ürün verimi incelendiğinde Şekil 4.22’de gösterildiği gibi 350°C’de %39.75 iken 600°C’de %24.05 değerine düşmüş olup sıcaklığın artmasıyla kayda değer ölçüde azalmıştır. Oluşan su veriminde kayda değer bir değişiklik olmazken gaz ürün verimi sıcaklığın artmasıyla artmış olup 350°C’de %33.36 iken 600°C’de %45.43 değerine yükselmiştir.

Crambe bitkisinin her bir parçacık boyutu için maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri Şekil 4.23’de ve piroliz sıcaklığına karşın piroliz dönüşümleri Şekil 4.24’de gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Farklı parçacık boyutlarına sahip *crambe* bitkisinin 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimleri



Şekil 4.24. Farklı parçacık boyutlarına sahip *crambe* bitkisinin farklı piroliz sıcaklıklarındaki piroliz dönüşümleri

Crambe bitkisi parçacık boyutunun 500°C sıcaklıktaki piroliz ürün verimlerine etkisi incelendiğinde Şekil 4.23’de gösterildiği gibi maksimum sıvı ürün %22.47 oranla 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutundaki hammaddeden elde edilmiş olup elde edilen katı ürün verimi ise %26.44 olarak bulunmuştur. Büyük parçacık boyutundaki (1.60>Dp>0.850 mm) hammaddenin 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün ve katı ürün (char) verimleri sırasıyla %21.52 ve %27.37 olarak bulunmuştur. En küçük parçacık boyutundaki (0.420>Dp>0.250 mm) hammaddenin 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün ve katı ürün (char) verimleri sırasıyla %21.58 ve %26.41 olarak bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise parçacık boyutunun küçülmesi ile çok azda olsa bir artış göstermiş olup her bir parçacık boyutu için %38.41-39.27 arasında bulunmuştur.

Crambe bitkisinin piroliz dönüşümlerine sıcaklığın ve parçacık boyutunun etkisi incelendiğinde Şekil 4.24’de gösterildiği gibi sıcaklığın 350°C’den 600°C’ye artması ile piroliz dönüşümü yaklaşık %25.46’lık bir artış ile %60.07’den %75.36’ya yükselmiştir. Parçacık boyutunun piroliz dönüşümüne olan etkisi ise kayda değer ölçüde olmayıp 600°C sıcaklıkta en küçük ve en büyük parçacık boyutunun piroliz dönüşümü arasında %2.65’lik bir fark meydana gelmiştir.

Sıcaklığın piroliz ürün dağılımı üzerine etkisini belirlemek için yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular literatür ile uyum göstermektedir. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımında önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Hammadde yüksek sıcaklıklara ulaştıkça farklı kimyasal bileşenler dönüşüm verimini ve ürün kalitesini etkileyen ısıl bozunmalara maruz kalmaktadır. Nispeten düşük sıcaklıklarda hammaddeye absorbe olan nem uzaklaştırılırken CO₂ gibi yanıcı olmayan gazlar meydana gelir ve hammadde kayda değer oranda karbonhidrat kaybı olmayan depolimerizasyon reaksiyonlarına maruz kalır.

Biyokütlenin asıl bileşenleri arasındaki kimyasal bağlar 200°C'den daha yüksek sıcaklıklarda kopmaya başlar. Biyokütlenin bileşenlerinden hemiselüloz en az termal stabiliteye sahip olduğundan bozunması 300°C'ye kadar olan düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve bozunma sonunda CO ve CO₂ gibi gazlar oluşur. Selüloz ise termal stabilitesinden dolayı 350-500°C arasında bozunmaya uğramaktadır. Lignin sıcaklığın etkisiyle katı ürün (char), su ve katran (sıvı ürün) oluşturmak üzere termal bozunmaya uğrar. Aynı zamanda bu sıcaklıklar arasında katran daha hafif gazlara parçalanmaya maruz kalmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda hidrojen bakımından zengin gazlar oluşturan gazlaştırma reaksiyonları meydana gelir ve katı ürün yüksek sıcaklıklarda daha fazla bozunmaya maruz kalır. 550°C'ye kadar olan sıcaklıklar sıvı ürün üretimi için optimum sıcaklıktır ve 700°C üzeri sıcaklıklar ise katı ürün verimini minimize eden gaz ürün verimini maksimize eden sıcaklıklardır. Farklı biyokütle örnekleri için en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği sıcaklık aralığı 500°C-550°C olarak belirlenmiştir (Pütün ve ark., 2005; Bridgewater, 1991; Williams ve Beşler, 1993; Encinar ve ark., 2000; Özbay ve ark., 2001a; Zabaniotou ve ark., 2000; Apaydın ve ark., 2003; Pütün ve ark., 2002). Buna göre sıvı ürün veriminin belirli bir sıcaklıktan sonra azalması yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ikincil reaksiyonlardan (ısıl parçalanma, polimerizasyon ve yoğunlaşma) dolayı sıvı ürüne dönüşebilen piroliz buharlarının gaz ürünlere dönüşmesidir.

Parçacık boyutunun piroliz ürün dağılımı üzerine etkisi irdelendiğinde, literatürde parçacık boyutunun kömür ve bitümlü şistlerin pirolizinde önemli rol oynadığı gözlemlenmiştir (Gavalas, 1982) ve sıvı ürün verimi muhtemel geri kazanmadaki zorluklardan dolayı inmeli çıkmalı bir eğilim sergilemiştir. Gaz ürün verimi ise parçacık boyutu ile bir artış göstermiştir. Kömür ve bitümlü şistlerin aksine bu çalışmada yapılan deneysel sonuçlar piroliz ürün verimlerinin örneklerin parçacık boyutundan neredeyse bağımsız olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, parçacık içerisinde meydana gelen uçucu bileşenlerin sızmasına ve bu bileşenlerin oluşumuna uygulanan kütle transferi sınırlamaları göz önüne alındığında bu çalışmada kullanılan biyokütleler için kömür ve bitümlü şistlere kıyasla daha az önemli olduğunu göstermektedir (Ekinci ve ark., 1991; Şensöz ve ark., 2000). Bu fark biyokütlelerin düşük yığın yoğunluğuna ve yüksek oksijen içeriğine sahip olmalarına atfedilebilir (Şensöz ve ark., 2000). Literatürde benzer sonuçlar ayçekirdeği posası (Pütün ve ark., 1996) ve üzüm posasında (Encinar ve ark., 1996) gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak maksimum sıvı ürün verimi 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip örneklerden elde edilmiştir ve Heinze reaktöründe 10°C/dak ısıtma hızında yapılan deneysel sonuçlar piroliz dönüşümü ve sıvı ürün verimi üzerine parçacık boyutunun önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Benzer sonuçlar farklı biyokütle örneklerinin pirolizinde İslam ve ark. (1999) tarafından elde edilmiştir.

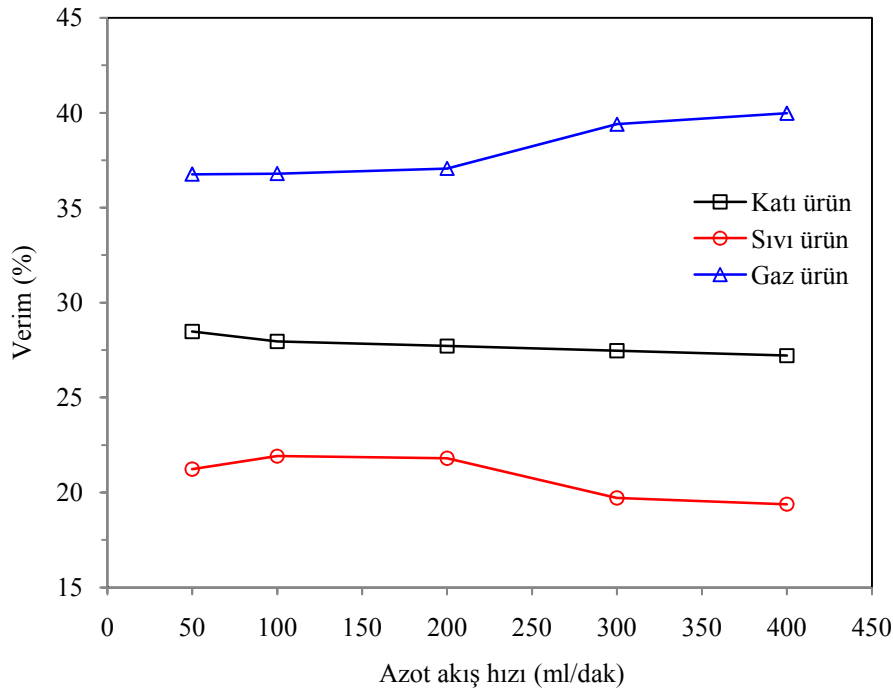
4.2.2. Sürükleyici Gaz (N₂) Akış Hızının Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini belirlemek için hammaddeler maksimum sıvı ürünün elde edildiği optimum koşullarda (500°C piroliz sıcaklığı ve 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutu) farklı azot akış hızlarında piroliz edilmiştir.

Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının farklı sürükleyici gaz akış hızlarında gerçekleştirilmiş olan deneyler sonucu meydana gelen ürün dağılımı Çizelge 4.25’de ve grafiksel gösterimi ise Şekil 4.25’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.25. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm		Piroliz sıcaklığı: 500°C Reaksiyon süresi: 30 dak			
Sürükleyici gaz akış hızı (ml/dak)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
50	71.52±0.09	28.48±0.09	21.23±0.04	13.53±0.01	36.76±0.08
100	72.04±0.07	27.96±0.07	21.91±0.08	13.33±0.01	36.80±0.02
200	72.29±0.01	27.71±0.01	21.81±0.05	13.42±0.02	37.06±0.07
300	72.53±0.08	27.47±0.08	19.71±0.08	13.43±0.05	39.39±0.11
400	72.79±0.08	27.21±0.08	19.38±0.07	13.43±0.04	39.98±0.04



Şekil 4.25. Defne artığının farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz ürün verimleri

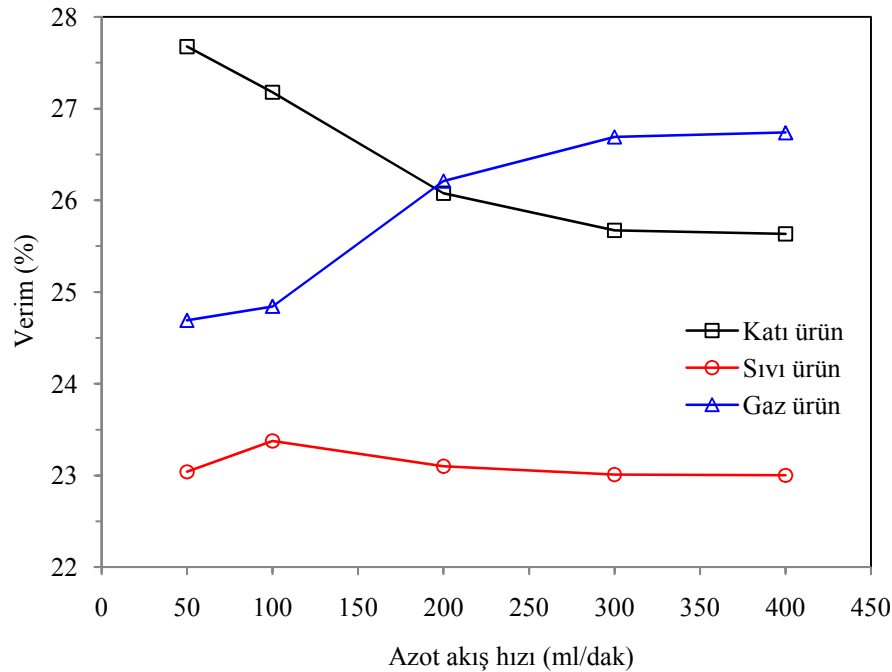
Çizelge 4.25 ve Şekil 4.25’de gösterildiği gibi, defne artığı için farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan deneyler sonucunda piroliz ürün dağılımında farklılıklar olduğu bulunmuştur. Azot akış hızının 50 ml/dak’dan 400 ml/dak değerine artmasıyla piroliz dönüşümü %1.78’lik bir artış ile %71.52’den %72.79 değerine artış gösterirken katı ürün verimi ise %4.46’lık bir azalma ile %28.48’den %27.21 değerine düşmüştür. Gaz ürün verimi azot hızı artışına paralel olarak artış göstermiş olup %8.76’lık bir artış ile %36.76’dan %39.98’e yükselmiştir. Oluşan su verimi ise karışık bir eğilim göstermiş olup

%13.33-13.53 arasında değişmiştir. Çizelge 4.25 ve Şekil 4.25 sıvı ürün açısından irdelendiğinde 50 ml/dak azot akış hızında %21.23 olan sıvı ürün verimi, 100 ml/dak azot akış hızında %3.20'lik bir artış ile %21.91 maksimum değerine yükselmiş, 400 ml/dak azot akış hızında %11.55'lik bir azalma ile %19.38 değerine düşmüştür.

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarında gerçekleştirilmiş olan deneyler sonucu meydana gelen ürün dağılımı Çizelge 4.26'da ve grafiksel gösterimi ise Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.26. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm		Piroliz sıcaklığı: 500°C Reaksiyon süresi: 30 dak			
Sürükleyici gaz akış hızı (ml/dak)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
50	72.33	27.67	23.04	24.59	24.69
100	72.82	27.18	23.38	24.60	24.84
200	73.92	26.08	23.10	24.61	26.21
300	74.33	25.67	23.01	24.63	26.69
400	74.37	25.63	23.00	24.63	26.74



Şekil 4.26. Tesbih ağacı meyvesinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz ürün verimleri

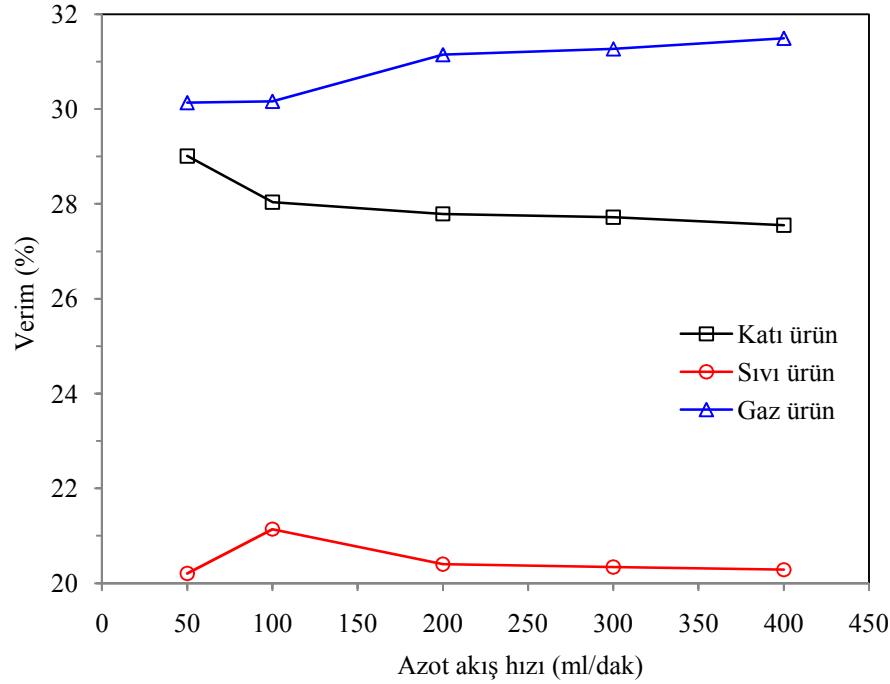
Çizelge 4.26 ve Şekil 4.26’da gösterildiği gibi, tesbih ağacı meyvesi için farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan deneyler sonucunda piroliz ürün dağılımında farklılıklar olduğu bulunmuştur. Azot akış hızının 50 ml/dak’dan 400 ml/dak değerine artmasıyla piroliz dönüşümü %2.82’lik bir artış ile %72.33’den %74.37 değerine artış gösterirken katı ürün verimi ise %7.37’lik bir azalma ile %27.67’den %25.63 değerine düşmüştür. Gaz ürün verimi azot hızı artışına paralel olarak artış göstermiş olup %8.30’luk bir artış ile %24.69’dan %26.74’e yükselmiştir. Oluşan su verimi ise karışık bir eğilim göstermiş olup %23.00-23.38 arasında değişmiştir. Çizelge 4.26 ve Şekil 4.26 sıvı ürün açısından incelendiğinde 50 ml/dak azot akış hızında %23.04 olan sıvı ürün verimi, 100 ml/dak azot akış hızında %1.48’lik bir artış ile %23.38 maksimum değerine yükselmiş, 400 ml/dak azot akış hızında %1.62’lik bir azalma ile %23.00 değerine düşmüştür.

Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun farklı sürükleyici gaz akış hızlarında gerçekleştirilmiş olan deneyler sonucu meydana gelen ürün dağılımı Çizelge 4.27’de ve grafiksel gösterimi ise Şekil 4.27’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.27. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm		Piroliz sıcaklığı: 500°C Reaksiyon süresi: 30 dak			
Sürükleyici gaz akış hızı (ml/dak)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
50	70.99	29.01	20.21	20.65	30.14
100	71.96	28.04	21.14	20.66	30.17
200	72.21	27.79	20.40	20.66	31.15
300	72.28	27.72	20.34	20.67	31.27
400	72.45	27.55	20.29	20.67	31.49

Çizelge 4.27 ve Şekil 4.27’de gösterildiği gibi, Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunu için farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan deneyler sonucunda piroliz ürün dağılımında farklılıklar olduğu bulunmuştur. Azot akış hızının 50 ml/dak’dan 400 ml/dak değerine artmasıyla piroliz dönüşümü %2.06’lık bir artış ile %70.99’dan %72.45 değerine artış gösterirken katı ürün verimi ise %5.03’lük bir azalma ile %29.01’den %27.55 değerine düşmüştür. Gaz ürün verimi azot hızı artışına paralel olarak artış göstermiş olup %4.48’lik bir artış ile %30.14’den %31.49’a yükselmiştir. Oluşan su verimi ise kayda değer bir farklılık göstermeyip %20.65-20.67 arasında değişmiştir. Çizelge 4.27 ve Şekil 4.27 sıvı ürün açısından incelendiğinde 50 ml/dak azot akış hızında %20.21 olan sıvı ürün verimi, 100 ml/dak azot akış hızında %4.60’lık bir artış ile %21.14 maksimum değerine yükselmiş, 400 ml/dak azot akış hızında %4.02’lik bir azalma ile %20.29 değerine düşmüştür.



Şekil 4.27. Avrupa melezi odununun farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz ürün verimleri

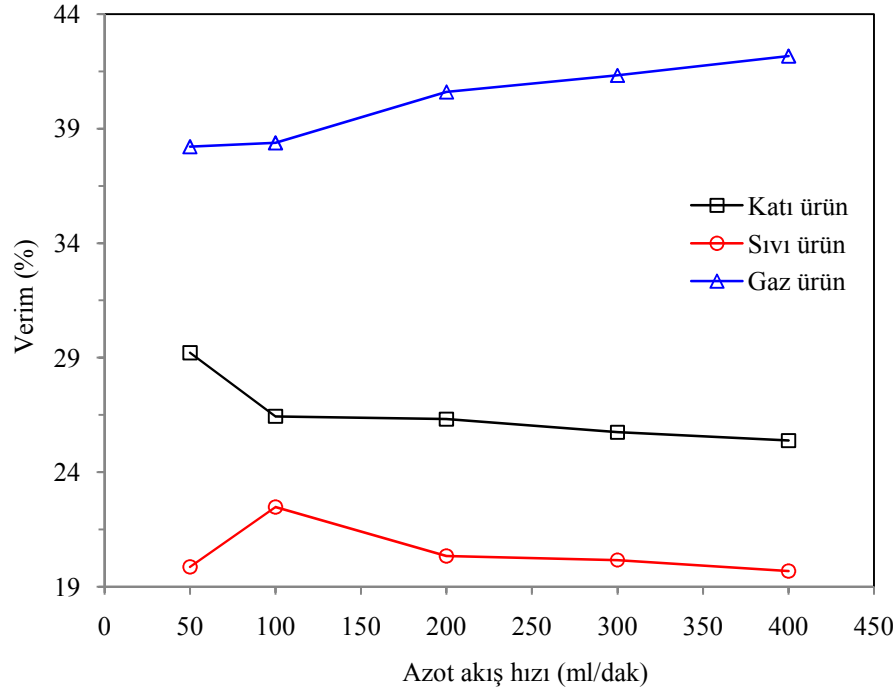
Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarında gerçekleştirilmiş olan deneyler sonucu meydana gelen ürün dağılımı Çizelge 4.28'de ve grafiksel gösterimi ise Şekil 4.28'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.28. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak		Piroliz sıcaklığı: 500°C			
Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm		Reaksiyon süresi: 30 dak			
Sürükleyici gaz akış hızı (ml/dak)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
50	70.79	29.21	19.86	12.71	38.22
100	73.56	26.44	22.47	12.71	38.38
200	73.68	26.32	20.35	12.74	40.60
300	74.26	25.74	20.16	12.77	41.32
400	74.62	25.38	19.68	12.77	42.17

Çizelge 4.28 ve Şekil 4.28'de gösterildiği gibi, *crambe* bitkisi için farklı sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan deneyler sonucunda piroliz ürün dağılımında farklılıklar olduğu bulunmuştur. Azot akış hızının 50 ml/dak'dan 400 ml/dak değerine artmasıyla piroliz dönüşümü %5.41'lik bir artış ile %70.79'dan %74.62 değerine artış gösterirken katı ürün verimi ise %13.11'lik bir azalma ile %29.21'den %25.38 değerine düşmüştür. Gaz ürün verimi azot hızı artışına paralel olarak artış göstermiş olup %10.33'lük bir artış ile

%38.22'den %42.17 değerine yükselmiştir. Oluşan su verimi ise kayda değer bir farklılık göstermeyip %12.71-12.77 arasında değişmiştir. Çizelge 4.28 ve Şekil 4.28 sıvı ürün açısından incelendiğinde 50 ml/dak azot akış hızında %19.86 olan sıvı ürün verimi, 100 ml/dak azot akış hızında %13.14'lük bir artış ile %22.47 maksimum değerine yükselmiş, 400 ml/dak azot akış hızında %12.42'lik bir azalma ile %19.68 değerine düşmüştür.



Şekil 4.28. *Crambe* bitkisinin farklı sürükleyici gaz akış hızlarındaki piroliz ürün verimleri

Yüksek sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz buharları ortamdan anında uzaklaştırılır ve çıkan buharlar yeterli oranda soğutma işlemine tabi tutulursa sıvı ürün veriminde artış sağlanabilir. Fakat bu çalışmada kullanılan her bir hammadde için maksimum sıvı ürün deneysel şartlardan özellikle soğutma işleminin yeterli olmamasından dolayı 100 ml/dak azot akış hızında elde edilmiştir. Sıvı ürün verimi için benzer eğilim Özbay ve ark. (2008) tarafından bulunmuştur.

Literatürde azot akışının piroliz sonucu meydana gelen buharların reaktörde kalma süresinin etkilediği bildirilmiştir. Akış hızının artması reaktörde meydana gelen ürünleri anında sıcak bölgeden soğuk bölgeye taşıyarak ısı parçalanma, polimerizasyon ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonları minimize ve sıvı ürün verimini maksimize etmektedir. Gaz ürün verimi azot akış hızı arttıkça artarken katı ürün (char) verimi yoğunlaşmayan uçucuların azot akışı ile reaksiyon bölgesinden uzaklaştırıldığı için azalmaktadır (Özbay ve ark., 2006; Pütün ve ark., 2006a; Pütün ve ark., 2006b).

4.2.3. Katalizörlerin Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Piroliz ürün dağılımına katalizörün etkisini incelemek amacıyla iki farklı katalizör kullanılmıştır. Aktive edilmiş doğal zeolit (klinoptilolit) ve alümina (Al_2O_3) katalizörleri her bir hammadde için ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50 oranında optimum piroliz

şartlarında (500°C piroliz sıcaklığı ve 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutu, 100 ml/dak azot akış hızında) kullanılmıştır.

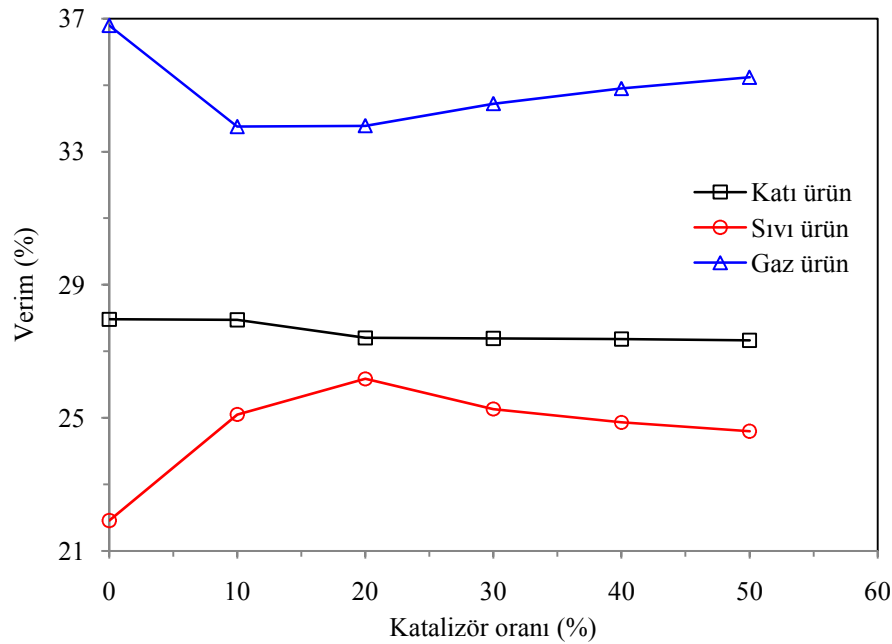
Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının farklı oranlarda katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiş olan deneysel sonuçlar Çizelge 4.29 ve 4.30'da grafiksel gösterimi ise Şekil 4.29 ve 4.30'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.29. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak
Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm
Azot akış hızı: 100 ml/dak

Piroliz sıcaklığı: 500°C
Reaksiyon süresi: 30 dak
Katalizör: Doğal zeolit

Katalizör oranı (ağırlıkça %)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
10	72.06	27.94	25.10	13.20	33.75
20	72.60	27.40	26.17	12.65	33.78
30	72.61	27.39	25.26	12.90	34.44
40	72.64	27.36	24.86	12.88	34.90
50	72.67	27.33	24.60	12.84	35.24



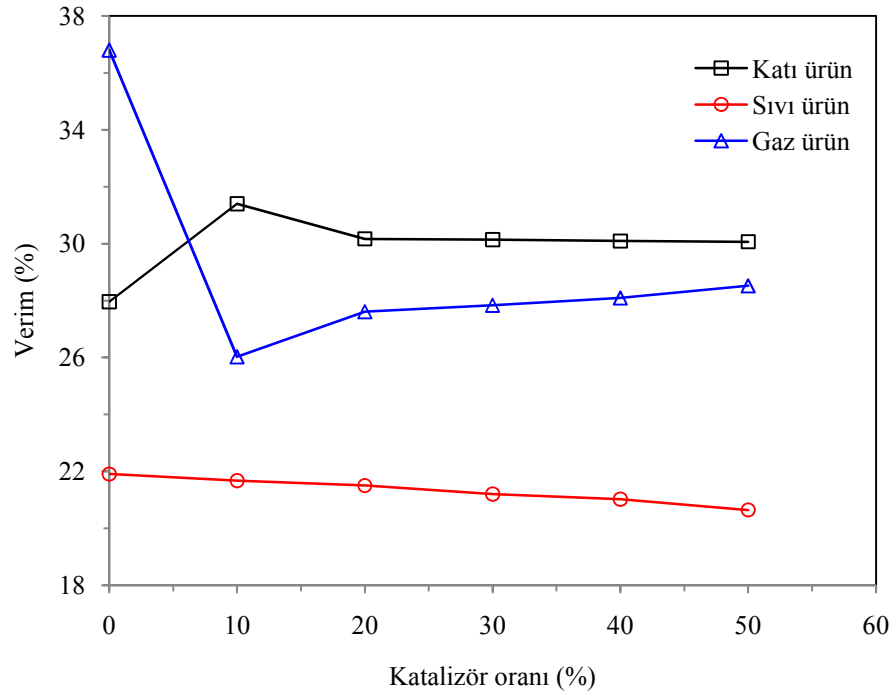
Şekil 4.29. Akdeniz defnesi artığının doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı

Çizelge 4.30. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak
Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm
Azot akış hızı: 100 ml/dak

Piroliz sıcaklığı: 500°C
Reaksiyon süresi: 30 dak
Katalizör: Alümina

Katalizör oranı (ağırlıkça %)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
10	68.60	31.40	21.68	20.89	26.03
20	69.83	30.17	21.50	20.71	27.62
30	69.86	30.14	21.20	20.81	27.84
40	69.91	30.09	21.03	20.79	28.09
50	69.93	30.07	20.65	20.76	28.52

Şekil 4.30. Akdeniz defnesi artığının alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı

Akdeniz defnesi artığının doğal zeolit katalizörü eşliğinde elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, Çizelge 4.29 ve Şekil 4.29'da gösterildiği gibi piroliz dönüşümünde çok fazla bir değişim olmayıp hammaddeye oranla ağırlıkça %10 doğal zeolit katalizöründe piroliz dönüşümü %72.06 iken %50 katalizör kullanımında %0.85'lik bir artış ile %72.67 değerine yükselmiştir. Katı ürün verimi katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %2.18'lik bir azalmayla %27.94'den %27.33 değerine düşmüştür. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün verimi %21.91 iken %20 doğal zeolit katalizörü ile %19.44'lük artışla %26.17 maksimum

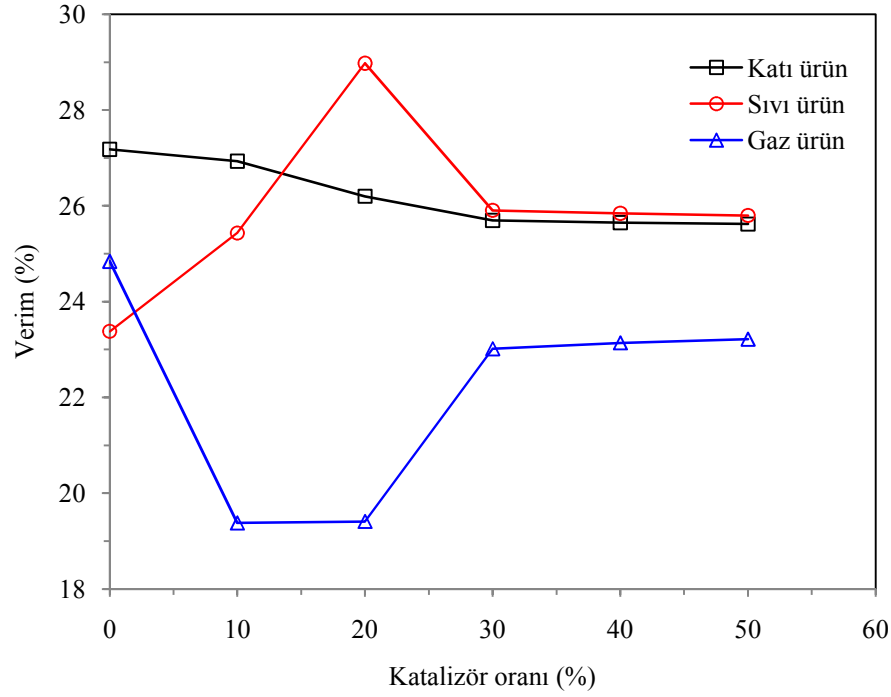
değerine ulaşmış ve %50 katalizör kullanımı ile %5.60'lık bir azalmayla %24.60 değerine düşmüştür. Buna rağmen, %50 katalizör eşliğinde elde edilen sıvı ürün verimi katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün veriminden daha yüksek bulunmuştur. Su veriminde kayda değer bir değişiklik meydana gelmemiştir. Gaz ürün verimi ise katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %4.41'lik bir artışla %33.75'den %35.24'e yükselmiştir.

Akdeniz defnesi artığının alümina (Al_2O_3) katalizörü eşliğinde elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, Çizelge 4.30 ve Şekil 4.30'da gösterildiği gibi piroliz dönüşümü hammaddeye oranla ağırlıkça %10 alümina katalizörü eşliğinde %68.60 iken %50 katalizör kullanımında %1.94'lük bir artış ile %69.93 değerine yükselmiştir. Katı ürün verimi katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %4.24'lük bir azalmayla %31.40'dan %30.07 değerine düşmüştür. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün verimi %21.91 iken alümina katalizörü oranı arttıkça sıvı ürün verimi düşmüştür. %50 katalizör kullanımı ile sıvı ürün verimi %5.75'lik bir azalmayla %20.65 değerine düşmüştür. Su verimi alümina katalizörü kullanımında %56.71 artışla %13.33'den %20.89 değerine yükselmiştir. Gaz ürün verimi ise katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %9.57'lik bir artışla %26.03'den %28.52'ye yükselmiştir.

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin farklı oranlarda katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiş olan deneysel sonuçlar Çizelge 4.31 ve 4.32'de grafiksel gösterimi ise Şekil 4.31 ve 4.32'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.31. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm Azot akış hızı: 100 ml/dak				Piroliz sıcaklığı: 500°C Reaksiyon süresi: 30 dak Katalizör: Doğal zeolit	
Katalizör oranı (ağırlıkça %)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
10	73.07	26.93	25.43	28.26	19.38
20	73.80	26.20	28.98	25.41	19.41
30	74.30	25.70	25.91	25.38	23.02
40	74.35	25.65	25.84	25.37	23.14
50	74.38	25.62	25.80	25.37	23.22



Şekil 4.31. Tesbih ağacı meyvesinin doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı

Çizelge 4.32. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak

Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm

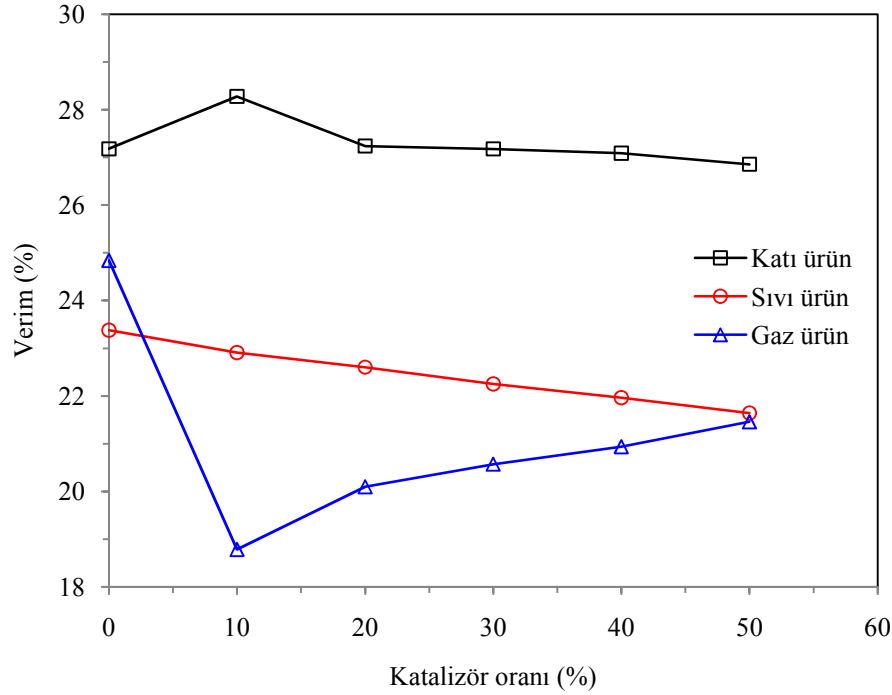
Azot akış hızı: 100 ml/dak

Piroliz sıcaklığı: 500°C

Reaksiyon süresi: 30 dak

Katalizör: Alümina

Katalizör oranı (ağırlıkça %)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
10	71.72	28.28	22.91	30.03	18.78
20	72.76	27.24	22.60	30.06	20.10
30	72.82	27.18	22.25	30.00	20.57
40	72.91	27.09	21.96	30.01	20.94
50	73.14	26.86	21.64	30.04	21.46



Şekil 4.32. Tesbih ağacı meyvesinin alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı

Tesbih ağacı meyvesinin doğal zeolit katalizörü eşliğinde elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, Çizelge 4.31 ve Şekil 4.31'de gösterildiği gibi piroliz dönüşümü hammaddeye oranla ağırlıkça %10 doğal zeolit katalizörü eşliğinde %73.07 iken %50 katalizör kullanımında %1.79'luk bir artış ile %74.38 değerine yükselmiştir. Katı ürün verimi katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %4.86'lık bir azalmayla %26.93'den %25.62 değerine düşmüştür. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün verimi %23.38 iken %20 doğal zeolit katalizörü ile %23.95'lik artışla %28.98 maksimum değerine ulaşmış ve %50 katalizör kullanımı ile %10.97'lik bir azalmayla %25.80 değerine düşmüştür. Buna rağmen, %50 katalizör eşliğinde elde edilen sıvı ürün verimi katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün veriminden daha yüksek bulunmuştur. Su veriminde kayda değer bir değişiklik meydana gelmemiştir. Gaz ürün verimi ise katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %19.81'lik bir artışla %19.38'den %23.22 değerine yükselmiştir.

Tesbih ağacı meyvesinin alümina (Al_2O_3) katalizörü eşliğinde elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, Çizelge 4.32 ve Şekil 4.32'de gösterildiği gibi piroliz dönüşümü hammaddeye oranla ağırlıkça %10 alümina katalizörü eşliğinde %71.72 iken %50 katalizör kullanımında %1.98'lik bir artış ile %73.14 değerine yükselmiştir. Katı ürün verimi katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %5.02'lik bir azalmayla %28.28'den %26.86 değerine düşmüştür. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün verimi %23.38 iken alümina katalizörü oranı arttıkça sıvı ürün verimi düşmüştür. %50 katalizör kullanımı ile sıvı ürün verimi %7.44'lük bir azalmayla %21.64 değerine düşmüştür. Su verimi alümina katalizörü kullanımında katalizör kullanılmadan oluşan su verimine göre ortalama %22.07'lik bir artış ile %30

değerine yükselmiştir. Gaz ürün verimi ise katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %14.27'lik bir artışla %18.78'den %21.46 değerine yükselmiştir.

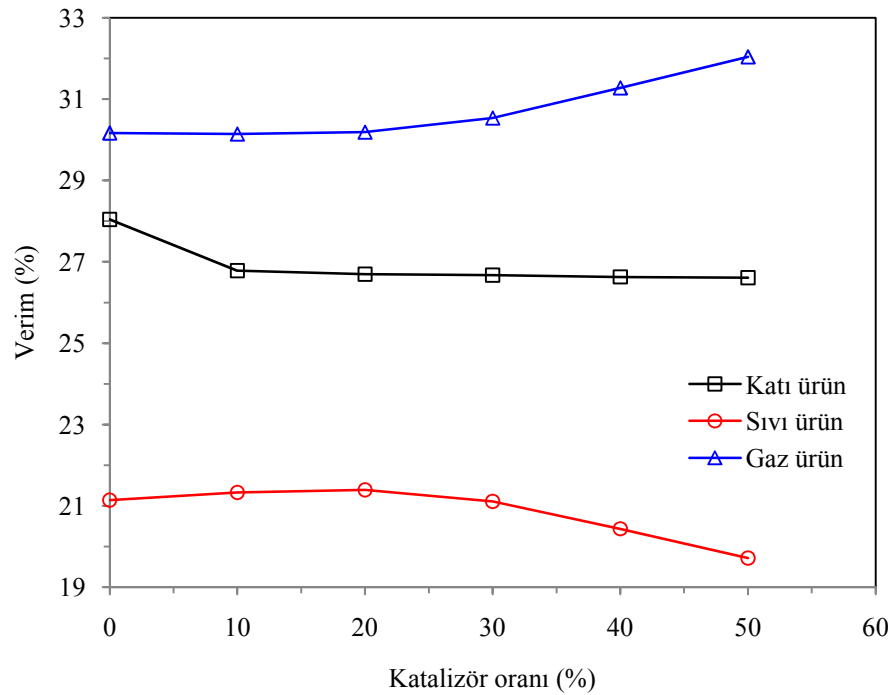
Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun farklı oranlarda katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiş olan deneysel sonuçlar Çizelge 4.33 ve 4.34'de grafiksel gösterimi ise Şekil 4.33 ve 4.34'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.33. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak
Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm
Azot akış hızı: 100 ml/dak

Piroliz sıcaklığı: 500°C
Reaksiyon süresi: 30 dak
Katalizör: Doğal zeolit

Katalizör oranı (ağırlıkça %)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
10	73.22	26.78	21.33	21.74	30.14
20	73.31	26.69	21.40	21.72	30.19
30	73.33	26.67	21.11	21.68	30.54
40	73.37	26.63	20.44	21.66	31.28
50	73.39	26.61	19.72	21.63	32.04



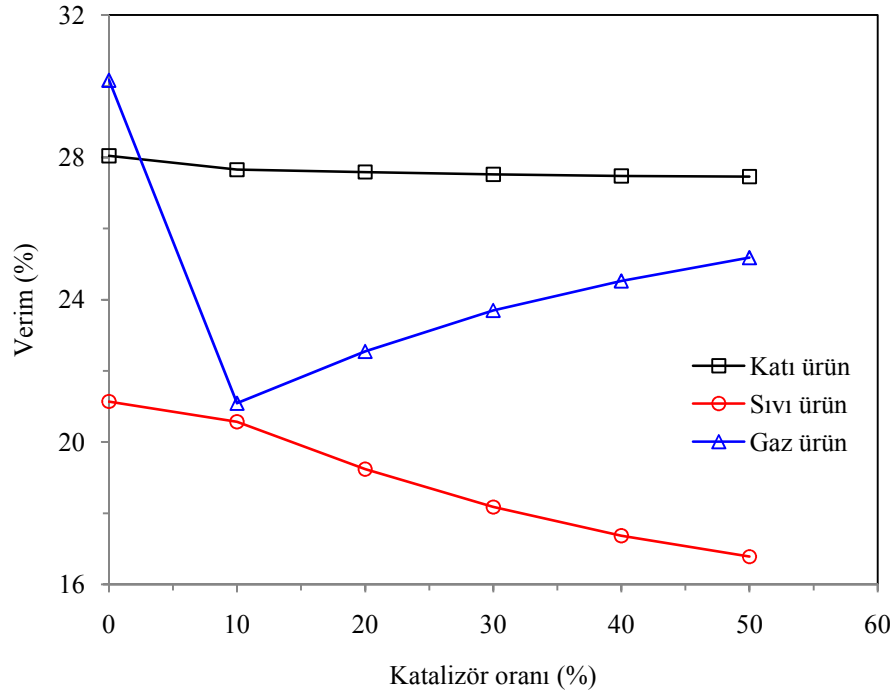
Şekil 4.33. Avrupa melezi odununun doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı

Çizelge 4.34. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak
Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm
Azot akış hızı: 100 ml/dak

Piroliz sıcaklığı: 500°C
Reaksiyon süresi: 30 dak
Katalizör: Alümina

Katalizör oranı (ağırlıkça %)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
10	72.35	27.65	20.57	30.69	21.09
20	72.41	27.59	19.24	30.62	22.55
30	72.48	27.52	18.17	30.60	23.70
40	72.52	27.48	17.37	30.62	24.53
50	72.54	27.46	16.78	30.58	25.18



Şekil 4.34. Avrupa melezi odununun alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı

Avrupa melezi odununun doğal zeolit katalizörü eşliğinde elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, Çizelge 4.33 ve Şekil 4.33’de gösterildiği gibi piroliz dönüşümü hammaddeye oranla ağırlıkça %10 doğal zeolit katalizörü eşliğinde %73.22 iken %50 katalizör kullanımında %0.23’lük bir artış ile %73.39 değerine yükselmiştir. Katı ürün verimi katalizör oranının %10’dan %50’ye artmasıyla %0.63’lük bir azalmayla %26.78’den %26.61 değerine düşmüştür. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün verimi %21.14 iken %20 doğal zeolit katalizörü ile %1.23’lük artışla %21.40 maksimum değerine ulaşmış ve %50 katalizör

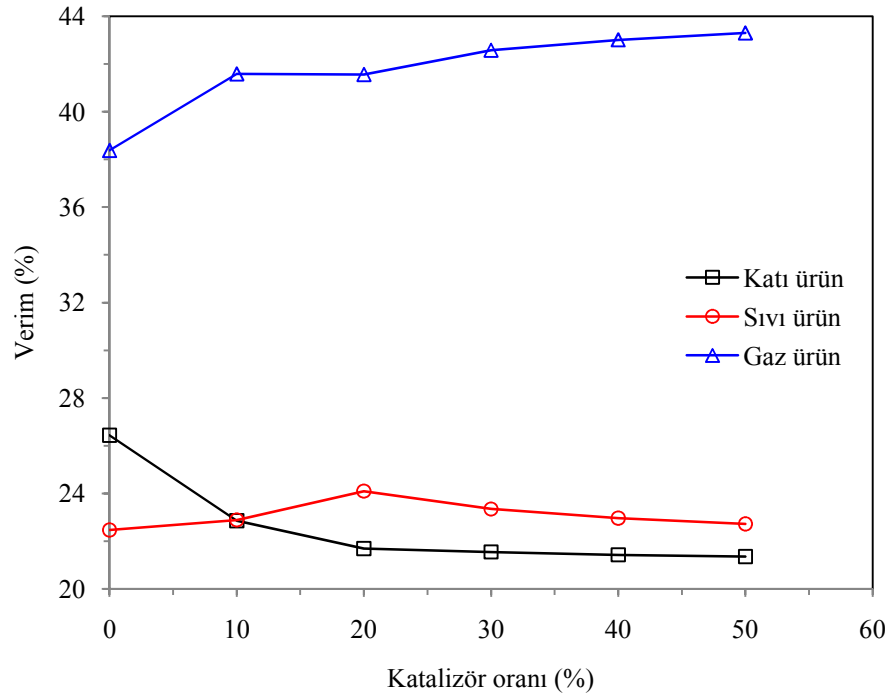
kullanımı ile %7.85'lik bir azalmayla %19.72 değerine düşmüştür. Su veriminde kayda değer bir değişiklik meydana gelmemiştir. Gaz ürün verimi ise katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %6.30'luk bir artışla %30.14'den %32.04 değerine yükselmiştir.

Avrupa melezi odununun alümina (Al_2O_3) katalizörü eşliğinde elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, Çizelge 4.34 ve Şekil 4.34'de gösterildiği gibi piroliz dönüşümü hammaddeye oranla ağırlıkça %10 alümina katalizörü eşliğinde %72.35 iken %50 katalizör kullanımında %0.26'lık bir artış ile %72.54 değerine yükselmiştir. Katı ürün verimi katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %0.69'luk bir azalmayla %27.65'den %27.46 değerine düşmüştür. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün verimi %21.14 iken katalizör oranı arttıkça sıvı ürün verimi azalmış olup %50 katalizör kullanımı ile %20.62'lik bir azalmayla %16.78 değerine düşmüştür. Su verimi alümina katalizörü kullanımında katalizör kullanılmadan oluşan su verimine göre ortalama %48.55'lik bir artış ile ortalama %30.62'ye yükselmiştir. Gaz ürün verimi ise katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %19.39'luk bir artışla %21.09'dan %25.18'e yükselmiştir.

Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin farklı oranlarda katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiş olan deneysel sonuçlar Çizelge 4.35 ve 4.36'de grafiksel gösterimi ise Şekil 4.35 ve 4.36'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.35. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları

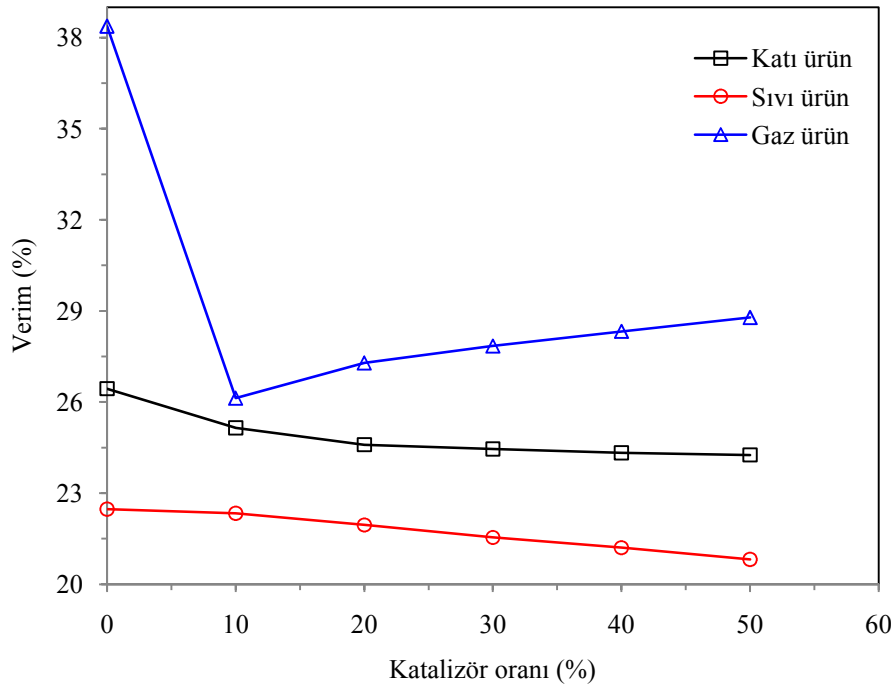
Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm Azot akış hızı: 100 ml/dak				Piroliz sıcaklığı: 500°C Reaksiyon süresi: 30 dak Katalizör: Doğal zeolit	
Katalizör oranı (ağırlıkça %)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
10	77.14	22.86	22.89	12.67	41.58
20	78.30	21.70	24.10	12.64	41.56
30	78.45	21.55	23.35	12.52	42.57
40	78.57	21.43	22.97	12.59	43.01
50	78.64	21.36	22.72	12.62	43.30



Şekil 4.35. *Crambe* bitkisinin doğal zeolit (klinoptilolit) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı

Çizelge 4.36. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 10°C/dak Parçacık boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm Azot akış hızı: 100 ml/dak				Piroliz sıcaklığı: 500°C Reaksiyon süresi: 30 dak Katalizör: Alümina	
Katalizör oranı (ağırlıkça %)	Piroliz dönüşümü (%)	Verim (%)			
		Katı ürün (Char)	Sıvı ürün (Katran)	Su	Gaz ürün
10	74.85	25.15	22.34	26.38	26.13
20	75.40	24.60	21.95	26.17	27.29
30	75.55	24.45	21.54	26.17	27.84
40	75.67	24.33	21.20	26.14	28.33
50	75.74	24.26	20.82	26.14	28.79



Şekil 4.36. *Crambe* bitkisinin alümina (Al_2O_3) katalizörü ile yapılan piroliz ürün dağılımı

Crambe bitkisinin doğal zeolit katalizörü eşliğinde elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, Çizelge 4.35 ve Şekil 4.35'de gösterildiği gibi piroliz dönüşümü hammaddeye oranla ağırlıkça %10 doğal zeolit katalizörü eşliğinde %77.14 iken %50 katalizör kullanımında %1.94'lük bir artış ile %78.64 değerine yükselmiştir. Katı ürün verimi katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %6.56'lık bir azalmayla %22.86'dan %21.36 değerine düşmüştür. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün verimi %22.47 iken %20 doğal zeolit katalizörü ile %7.25'lik artışla %24.10 maksimum değerine ulaşmış ve %50 katalizör kullanımı ile %5.73'lük bir azalmayla %22.72 değerine düşmüştür. Su verimi doğal zeolit katalizörü ile kayda değer bir değişim göstermemiştir. Gaz ürün verimi ise katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %4.14'lük bir artışla %41.58'den %43.30 değerine yükselmiştir.

Crambe bitkisinin alümina (Al_2O_3) katalizörü eşliğinde elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, Çizelge 4.36 ve Şekil 4.36'da gösterildiği gibi piroliz dönüşümü hammaddeye oranla ağırlıkça %10 alümina katalizörü eşliğinde %74.85 iken %50 katalizör kullanımında %1.19'lük bir artış ile %75.74 değerine yükselmiştir. Katı ürün verimi katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %3.54'lük bir azalmayla %25.15'den %24.26 değerine düşmüştür. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürün verimi %22.47 iken katalizör oranı arttıkça sıvı ürün verimi azalmış olup %50 katalizör kullanımı ile %7.34'lük bir azalmayla %20.82 değerine düşmüştür. Su verimi alümina katalizörü kullanımında katalizör kullanılmadan oluşan su verimine göre ortalama %100'ün üzerinde bir artış ile ortalama %26.17 değerine yükselmiştir. Gaz ürün verimi ise katalizör oranının %10'dan %50'ye artmasıyla %10.18'lik bir artışla %26.13'den %28.79 değerine yükselmiştir.

Üretilen sıvı ürün büyük oranda organik bileşiklerden oluşmaktadır. Fenoller ve hidrokarbonlar yüksek ticari değere sahip kimyasallar olduğu için istenilen bir fraksiyondur fakat asitler, karboniller ve ağır bileşikler gibi yüksek oksijen içerikli bileşikler istenilmeyen fraksiyon olarak düşünülmektedir. Gelecek vadeden katalizörlerden sıvı ürün içerisinde daha fazla istenilen fraksiyon ve daha az istenilmeyen fraksiyon meydana getirmesi beklenilmektedir. Yüksek oranda oksijenli bileşikler sıvı ürünün ısıl değerini düşürmektedir. Ayrıca asitlerin azalması sıvı ürünün korozivitesi açısından sıvı ürünün kalitesi, karbonillerin azalması sıvı ürünün stabilitesi ve ağır bileşenlerin azalması sıvı ürünün kullanımı ve iyileştirilmesi için önemli faktörlerdir. Bu faktörlerin tamamı sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi için gereklidir (Onay, 2007a; Antonakou ve ark., 2006).

Deneyler sonucunda kullanılan katalizörlerin piroliz ürün dağılımı önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Katalizör kullanımının katı ürün verimini azalttığı, piroliz dönüşümünü ve gaz ürün verimini artırdığı, alümina katalizörü ile oluşan su veriminin artarken doğal zeolitın su verimini çok fazla değiştirmedeği, alümina katalizörü ile sıvı ürün verimi azalırken doğal zeolitın sıvı ürün verimini artırdığı bulunmuştur. 500°C’de aktive edilen zeolit katalizöründe Brönsted asidik bölgeleri baskındır ve bu bölgeler tercihen iyileştirme reaksiyonlarında asidik bölge gibi hareket ederler. Bu gerçek zeolitlerdeki güçlü asidik bölgelerin Brönsted asidik bölgeler tarafından baskın hale geldiğini göstermektedir. Eğer zeolitler 500°C sıcaklıkta ısıtıldığında hidroksil gurupları ve H⁺ iyonu su olarak uzaklaştırılır ve Lewis asit bölgelerinin sayısı artar. Bundan dolayı 500°C’deki iyileştirme reaksiyonları parçalanmada yer alan karbonyum iyonlarının oluşumunu önleyerek Brönsted asit bölgelerinin H⁺ sayılarını azaltabilir, böylece sıvı ürün verimi artar (Park ve ark., 2007; Vitolo ve ark., 2001). Alümina katalizörünün oranı arttıkça katalizördeki aktif asidik bölgelerin sayısı artmaktadır. Alümina katalizörünün aktif asidik bölgeleri biyokütlenin pirolizi esnasında meydana gelen polimerizasyon, depolimerizasyon, dekarboksilasyon, hidrojen üreten ve hidrojen tüketen reaksiyonları katalize etmektedir (Corma ve Garcia, 2003; Huber ve ark., 2006; Yorgun ve Şimşek, 2008). Meydana gelen dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları gaz ürün bileşenlerinden CO ve H₂ gazlarının oluşmasına öncülük etmektedirler (Samolada ve ark., 2000). Katalitik pirolizde asidik bölgelerin sayısındaki artış depolimerizasyon reaksiyonlarının oranını artırmaktadır. Bundan dolayı gaz ürün verimi artarken, katı ürün verimi azalır ve bunun sonucu olarak piroliz dönüşümü artar. Aynı zamanda katalizör hammadde içerisindeki karbon ve hidrojeni sırasıyla CO ve H₂ gazlarına dönüştürür (Yorgun ve Şimşek, 2008). Alümina katalizörü ile sıvı ürün verimindeki azalma oksijenin H₂O, CO ve CO₂ olarak uzaklaştırılmasının sonucudur (Samolada ve ark., 2000). Böylece, piroliz buharındaki oksijen suya dönüşerek su verimini de artırmaktadır. Literatürde katalizörlerin sıvı ürün verimini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir (Samolada ve ark., 2000; Güllü, 2003; Ateş ve ark., 2005; Adam ve ark., 2006; Antonakou ve ark., 2006; Yorgun ve Şimşek, 2008). Bazı çalışmalarda katalizörlerin sıvı ürün verimini, katalizörlerin yüksek oranda karbonlaşma ve sıvı faz parçalanması meydana getiren depolimerizasyon reaksiyonlarını katalize ettiğinden dolayı düşürdüğünü bildirilmiştir (Encinar ve ark., 1998; Lappas ve ark., 2002; Antonakou ve ark., 2006; Demiral ve Şensöz, 2008; Yorgun ve Şimşek, 2008). Bazı araştırmacılar ise katalizörlerin sıvı ürün verimini artırdığını bildirmişleridir (Ateş ve ark., 2005; Ateş ve ark., 2006; Onay, 2007a).

4.3. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) katalizörsüz ve iki farklı katalizör (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünlerin ASTM standartlarına göre bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri belirlenmiş olup aynı zamanda sıvı ürünler spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile karakterize edilmeye çalışılmıştır.

4.3.1. Sıvı Ürünlerin Elementel Analiz ve Isıl Değer Sonuçları

Optimum koşullarda farklı ortamlarda Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.37. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Sıvı ürün ^a	Sıvı ürün ^b	Sıvı ürün ^c
C (%)	69.65	71.32	64.33
H (%)	8.10	8.83	7.64
N (%)	5.00	3.86	3.71
S (%)	-	0.58	0.36
O* (%)	17.25	15.41	23.96
H/C Mol Oranı	1.386	1.475	1.415
O/C Mol Oranı	0.186	0.162	0.280
Molar Gösterim	CH _{1.386} O _{0.186} N _{0.062}	CH _{1.475} O _{0.162} N _{0.046} S _{0.003}	CH _{1.415} O _{0.280} N _{0.049} S _{0.002}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	31.04	34.16	29.02
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	32.14	34.09	28.47
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	32.20	34.08	28.73

*Farktan

^aKatalizörsüz ortam

^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam

^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Katalizörsüz ve iki farklı katalizör ortamında Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, Çizelge 4.37’de gösterildiği gibi karbon içeriği katalizörsüz ortama göre doğal zeolit kullanımında %2.40’lık artışla %69.65’den %71.32’ye yükselirken alümina katalizörü kullanımında karbon içeriği %7.64’lük azalmayla %64.33 değerine düşmüştür. Hidrojen içeriği doğal zeolit ortamında %8.10’dan %8.83 değerine yükselirken alümina kullanımında %7.64 değerine düşmüştür. Oksijen içeriği doğal zeolit kullanımında %17.25’den %15.41 değerine düşerken alümina kullanımında %23.96 değerine yükselmiştir. Benzer sonuçlar DHC-32, HC-K 1.3Q ticari katalizörler ve aktive edilmiş alümina katalizörü kullanılarak yapılan katalitik pirolizden oluşan sıvı ürünler için elde edilmiştir (Ateş ve ark., 2006; Yorgun ve Şimşek 2008). Elementel içeriklere bağlı olarak katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri 31.04 MJ/kg iken doğal zeolit kullanımında %10.05’lik artışla 34.16 MJ/kg değerine yükselirken alümina kullanımında %6.51’lik azalmayla 29.02 MJ/kg değerine düşmüştür. Sıvı ürünlerin ısıl değeri petrol esaslı yakıtların ısıl değerinden (40

MJ/kg) nispeten daha düşük olduğu fakat etanol (27-29 MJ/kg), metanolden (19-22 MJ/kg) yüksek olduğu ve biyo yakıtlar için (≈ 32 MJ/kg) ortalama ısı değerlerine sahip olduğu bulunmuştur (Mohan ve ark., 2006; Şimşek, 2006). Sıvı ürünlerin H/C oranları (1.39-1.48) geleneksel hafif petrol ürünlerinin H/C oranları (1.50-1.90) ile karşılaştırıldığında yakın sonuçlar elde edilmiştir (Ateş ve ark., 2006).

Optimum koşullarda farklı ortamlarda Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.38’de verilmiştir.

Çizelge 4.38. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Sıvı ürün ^a	Sıvı ürün ^b	Sıvı ürün ^c
C (%)	68.69	72.00	73.06
H (%)	8.59	8.88	8.92
N (%)	3.11	3.16	3.07
S (%)	0.35	-	0.33
O* (%)	19.26	15.96	14.62
H/C Mol Oranı	1.491	1.470	1.455
O/C Mol Oranı	0.210	0.166	0.150
Molar Gösterim	CH _{1.491} O _{0.210} N _{0.039} S _{0.002}	CH _{1.470} O _{0.166} N _{0.038}	CH _{1.455} O _{0.150} N _{0.036} S _{0.002}
Isıl Değer (ASTM D240) (MJ/kg)	32.91	35.04	35.12
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	32.17	34.29	34.95
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	32.27	34.30	34.91

*Farktan

^aKatalizörsüz ortam

^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam

^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Katalizörsüz ve iki farklı katalizör ortamında Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, Çizelge 4.38’de gösterildiği gibi karbon içeriği katalizörsüz ortama göre doğal zeolit kullanımında %4.82’lik artışla %68.69’dan %72.00, alümina katalizörü kullanımında %6.36’lık artışla %73.06 değerine yükselmiştir. Hidrojen içeriği doğal zeolit ortamında %8.59’dan %8.88, alümina kullanımında %8.92 değerine yükselmiştir. Oksijen içeriği doğal zeolit kullanımında %19.26’dan %15.96, alümina kullanımında %14.62 değerine düşmüştür. Benzer sonuçlar pirininin ve fındık küspesinin aktive edilmiş alümina katalizörü eşliğinde pirolizi sonucu meydana gelen sıvı ürünler için elde edilmiştir (Demiral ve Şensöz, 2008). Elementel içeriklere bağlı olarak katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 32.91 MJ/kg iken doğal zeolit kullanımında %6.47’lik artışla 35.04 MJ/kg, alümina kullanımında %6.71’lik artışla 35.12 MJ/kg değerine yükselmiştir. Literatürde oksijenin uzaklaştırılmasına neden olan katalitik muamelenin ısı değeri ve stabiliteyi artırdığı bildirilmiştir (Vitolo ve ark., 1999). Sıvı ürünlerin ısı değeri petrol esaslı yakıtların ısı değerinden (40 MJ/kg) nispeten daha düşük olmasına rağmen yakın olduğu fakat yukarıda belirtilen diğer sıvı yakıtlardan daha yüksek ısı değerlere sahip olduğu bulunmuştur (Mohan ve ark., 2006; Şimşek, 2006). Sıvı ürünlerin H/C oranları (1.46-1.49) geleneksel

hafif petrol ürünlerinin H/C oranlarına (1.50-1.90) oldukça yakın olduğu belirlenmiştir (Ateş ve ark., 2006).

Optimum koşullarda farklı ortamlarda Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.39’da verilmiştir.

Çizelge 4.39. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Sıvı ürün ^a	Sıvı ürün ^b	Sıvı ürün ^c
C (%)	57.80	59.55	59.99
H (%)	6.33	6.36	6.45
N (%)	-	0.38	0.433
S (%)	-	-	-
O* (%)	35.87	33.71	33.13
H/C Mol Oranı	1.306	1.273	1.281
O/C Mol Oranı	0.466	0.425	0.415
Molar Gösterim	CH _{1.306} O _{0.466}	CH _{1.273} O _{0.425} N _{0.005}	CH _{1.281} O _{0.415} N _{0.006}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	22.35	23.83	24.35
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	22.22	23.24	23.63
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	22.85	23.81	24.17

*Farktan

^aKatalizörsüz ortam

^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam

^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Katalizörsüz ve iki farklı katalizör ortamında Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, Çizelge 4.39’da gösterildiği gibi karbon içeriği katalizörsüz ortama göre doğal zeolit kullanımında %3.03’lük artışla %57.80’den %59.55, alümina katalizörü kullanımında %3.79’luk artışla %59.99 değerine yükselmiştir. Hidrojen içeriği doğal zeolit ortamında %6.33’den %6.36, alümina kullanımında %6.45 değerine yükselmiştir. Oksijen içeriği doğal zeolit kullanımında %35.87’den %33.71, alümina kullanımında %33.13 değerine düşmüştür. Oksijen içeriğinin yüksek olmasından dolayı katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 22.35 MJ/kg iken oksijen içeriğinin azalmasına bağlı olarak doğal zeolit kullanımında %6.62’lik artışla 23.83 MJ/kg, alümina kullanımında %8.95’lik artışla 24.35 MJ/kg değerine yükselmiştir. Sıvı ürünlerin ısı değeri petrol esaslı yakıtların ısı değerinden (40 MJ/kg) oldukça düşük olduğu fakat metanol (19-22 MJ/kg) ısı değerinden yüksek olduğu bulunmuştur (Mohan ve ark., 2006; Şimşek, 2006). Aynı şekilde sıvı ürünlerin H/C oranları da petrol ürünlerinin H/C oranlarından oldukça düşük olduğu bulunmuştur. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oksijen içeriğinden dolayı ısı değerleri ve H/C oranları, diğer hammaddelerden elde edilen sıvı ürünlerin ve geleneksel petrol ürünlerin ısı değeri ve H/C oranlarından daha düşük bulunmuştur.

Optimum koşullarda farklı ortamlarda *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.40’da verilmiştir.

Çizelge 4.40. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Sıvı ürün ^a	Sıvı ürün ^b	Sıvı ürün ^c
C (%)	66.63	67.55	67.57
H (%)	8.14	7.92	7.95
N (%)	3.34	3.01	3.32
S (%)	0.76	0.41	0.77
O* (%)	21.13	21.12	20.39
H/C Mol Oranı	1.456	1.397	1.401
O/C Mol Oranı	0.238	0.235	0.226
Molar Gösterim	CH _{1.456} O _{0.238} N _{0.043} S _{0.004}	CH _{1.397} O _{0.235} N _{0.038} S _{0.002}	CH _{1.401} O _{0.226} N _{0.042} S _{0.004}
Isıl Değer(ASTMD240) (MJ/kg)	29.32	29.76	30.94
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	30.48	30.47	30.65
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	30.65	30.64	30.80

* Farktan

^aKatalizörsüz ortam^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Katalizörsüz ve iki farklı katalizör ortamında *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, Çizelge 4.40'da gösterildiği gibi karbon içeriği katalizörsüz ortama göre doğal zeolit kullanımında %1.38'lik artışla %66.63'den %67.55, alümina katalizörü kullanımında %1.41'lik artışla %67.57 değerine yükselmiştir. Hidrojen içeriği doğal zeolit ortamında %8.14'den %7.92, alümina kullanımında %7.95 değerine düşmüştür. Oksijen içeriği doğal zeolit kullanımında %21.13'den %21.12, alümina kullanımında %20.39 değerine düşmüştür. Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 29.32 MJ/kg iken oksijen içeriğinin azalmasına bağlı olarak doğal zeolit kullanımında %1.50'lik artışla 29.76 MJ/kg, alümina kullanımında %5.52'lik artışla 30.94 MJ/kg değerine yükselmiştir. Sıvı ürünlerin ısı değeri petrol esaslı yakıtların ısı değerinden (40 MJ/kg) nispeten düşük olmasına rağmen etanol (27-29 MJ/kg), metanolden (19-22 MJ/kg) yüksek ısı değerlerine sahip olduğu bulunmuştur (Mohan ve ark., 2006; Şimşek, 2006). Sıvı ürünlerin H/C oranları (1.40-1.46) petrol ürünlerinin H/C oranlarına (1.50-1.90) nispeten yakın olduğu bulunmuştur (Ateş ve ark., 2006).

Sonuç olarak katalizörlerin sıvı ürünlerin elementel bileşimi ve ısı değerleri üzerinde farklılıklara neden olduğu bulunmuştur. Katalizörler genelde sıvı ürün içerisindeki oksijeni uzaklaştırarak hem sıvı ürün oksijen içeriğini azaltıcı hemde buna bağlı olarak ısı değeri artırıcı olarak rol oynamaktadır. Literatürde farklı biyokütle kaynaklarının katalitik pirolizi sonucu meydana gelen sıvı ürünlerin elementel analizinde katalizörsüz ortama göre elementel bileşenlerin (C, H, O) arttığı (Ateş ve ark., 2006; Onay, 2007a; Demiral ve Şensöz, 2008) ve azaldığı (Ateş ve ark., 2006; Yorgun ve Şimşek, 2008) bildirilmiştir.

4.3.2. Sıvı Ürünlerin Bazı Fizikokimyasal ve Temel Yakıt Özellikleri

Optimum koşullarda farklı ortamlarda Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından, Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden, Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri sırasıyla Çizelge 4.41, 4.42, 4.43 ve 4.44'de verilmiştir.

Çizelge 4.41. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri

Özellikler	Sıvı ürün ^a	Sıvı ürün ^b	Sıvı ürün ^c	Standart
Renk, L* ; a* ; b*	28.74;1.56;-1.03	22.35;2.17;0.33	23.46;2.04;0.16	Elrepho
Yoğunluk, 15°C (kg/m ³)	1133	1075	1069	ASTMD 4052
Su içeriği (%V)	-	-	0.002	ASTMD 1744
Kinematik viskozite, 40 °C (mm ² /sn)	61	59	58	ASTM D 88
Parlama noktası (°C)	65	63	61	ASTM D 93
pH değeri	3.12	3.46	3.34	pH metre

Çizelge 4.42. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri

Özellikler	Sıvı ürün ^a	Sıvı ürün ^b	Sıvı ürün ^c	Standart
Renk, L* ; a* ; b*	22.92;0.94;-1.05	25.83;1.18;-1.90	23.64;1.49;-1.24	Elrepho
Yoğunluk, 15°C (kg/m ³)	1068	1012	998	ASTMD 4052
Su içeriği (%V)	0.001	-	-	ASTMD 1744
Kinematik viskozite, 40 °C (mm ² /sn)	35	33	32	ASTM D 88
Parlama noktası (°C)	75	71	73	ASTM D 93
pH değeri	2.95	3.21	3.18	pH metre

Çizelge 4.43. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri

Özellikler	Sıvı ürün ^a	Sıvı ürün ^b	Sıvı ürün ^c	Standart
Renk, L* ; a* ; b*	30.45;17.70;16.38	27.19;5.30;2.89	18.51;9.30;7.79	Elrepho
Yoğunluk, 15°C (kg/m ³)	1154	1096	1083	ASTMD 4052
Su içeriği (%V)	-	-	0.001	ASTMD 1744
Kinematik viskozite, 40 °C (mm ² /sn)	83	81	76	ASTM D 88
Parlama noktası (°C)	78	75	79	ASTM D 93
pH değeri	3.35	3.48	3.42	pH metre

Çizelge 4.44. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri

Özellikler	Sıvı ürün ^a	Sıvı ürün ^b	Sıvı ürün ^c	Standart
Renk, L* ; a* ; b*	24.08;0.98;-1.26	19.87;1.19;-0.59	25.38;1.10;-1.58	Elrepho
Yoğunluk, 15°C (kg/m ³)	1112	1037	1019	ASTMD 4052
Su içeriği (%V)	-	-	-	ASTMD 1744
Kinematik viskozite, 40 °C (mm ² /sn)	56	55	54	ASTM D 88
Parlama noktası (°C)	82	77	79	ASTM D 93
pH değeri	3.04	3.15	3.26	pH metre

^aKatalizörsüz ortam^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Çizelge 4.41, 4.42, 4.43 ve 4.44’de verilen sıvı ürünlerin yoğunlukları incelendiğinde, sıvı ürünlerin yoğunluğu $998-1154 \text{ kg/m}^3$ arasında değişmekte olup katalizör kullanımı ile yoğunlukta bir azalma meydana gelmiştir. Literatürde piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu ortalama 1220 kg/m^3 olarak bildirilmiş olup dizel yakıtı göre (854 kg/m^3) sıvı ürün ağır fraksiyon içerdiğinden dolayı nispeten yüksektir (Bridgwater ve ark. 2002).

Sıvı ürünün viskozitesi yağ asidi zincirlerinin uzunluğu ve doymamış bağların sayısı ile ilgilidir (Şensöz ve ark., 2000; Şensöz ve ark., 2006; Şensöz ve Angın 2008). Yakıt enjeksiyon sisteminin dizaynında ve çalışmasında ayrıca yakıtın tam yanmasında viskozite önemli rol oynamaktadır (Lu ve ark., 2009). Sıvı ürünlerin viskozite değerleri katalizör kullanımı ile çok az düşmesine rağmen dizel (3.05 cSt) yakıttan daha viskozdur (Peterson ve ark., 1983; Şensöz ve ark., 2006).

Parlama noktasının yüksek olması ise sıvı ürünün oda sıcaklığında güvenli bir şekilde saklanabilmesini ve taşınmasını sağlamaktadır. Sıvı ürünlerde suya hemen hemen hiç rastlanmamıştır. Sıvı ürün içerisindeki su ısı değeri düşürür, faz ayırma neden olabilir ve ateşleme süresini artırır. Diğer taraftan viskoziteyi düşürmeye ve yanma esnasında oluşan emisyon kirliliklerini azaltmaya yardımcı olur (Lu ve ark., 2009). Sıvı ürünler su içermediği için yakıt olarak kullanımda avantaj sağlamaktadır (Şensöz ve Angın, 2008).

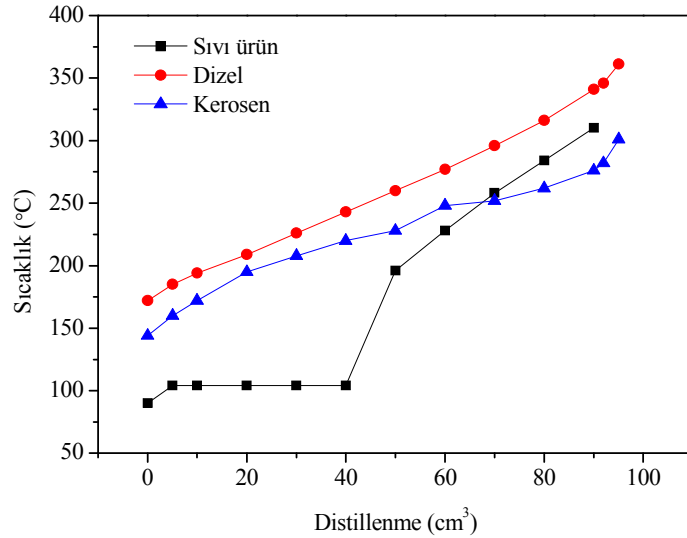
Piroliz sıvı ürünün rengi kullanılan biyokütle ve kullanılan piroliz tekniğine bağlı olarak siyah, koyu kırmızı-kahverengi ve koyu yeşil olabilir. Koyu yeşil renkli olmasının nedeni yüksek azot içeriğinden dolayıdır (Bridgwater, 2003). L^* renk değeri, 0’dan 100’e doğru siyahtan beyaza geçişi göstermektedir. a^* değerinin pozitif olması kırmızılığı, negatif olması yeşil rengi ifade eder. b^* değerinin pozitif olması sarı, negatif olması mavi rengi ve sıfır olması griliği göstermektedir (Hunterlab, 2008). Çizelge 4.41, 4.42, 4.43 ve 4.44’de verilen L^* renk değerleri incelendiğinde sıvı ürünlerin siyah renge daha yakın oldukları, a^* renk değerleri irdelendiğinde kırmızımsı renk gösterdikleri ve b^* renk değerleri incelendiğinde ise defne artığından katalizör ortamlarında elde edilen sıvı ürünler ile Avrupa melezi odunundan katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin sarımsı renk göstermelerine karşın diğer sıvı ürünlerin mavimsi renk gösterdikleri söylenebilir.

4.3.3. Sıvı Ürünlerin Benzetimli Distilasyonu

Günümüzde kullanılan taşıt yakıtları ile piroliz sıvı ürünün uyumunu belirlemek için benzetimli distilasyon deneyleri yapılmıştır. Farklı hammaddelerden piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünleri günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan fosil kaynaklı yakıtlarla uyumunu görmek için elde edilen ham piroliz sıvı ürünler ASTM D 86 standardına göre distile edilerek dizel ve kerosen yakıtları ile karşılaştırılmıştır.

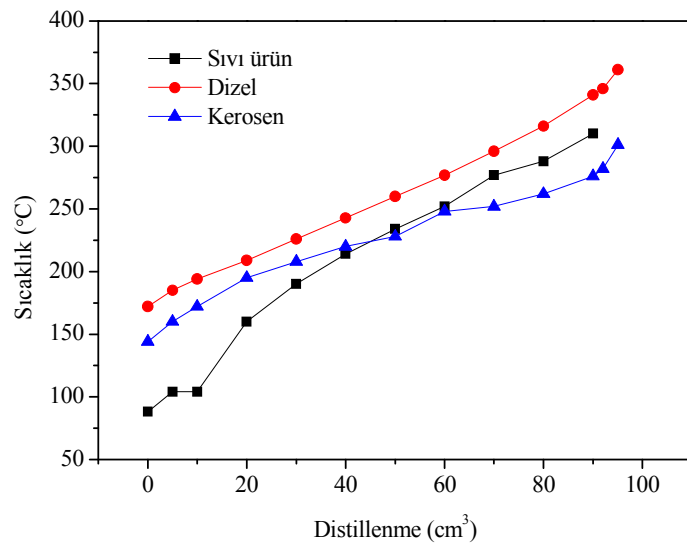
Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından elde edilen sıvı ürünün ve dizel ve kerosen yakıtlarının benzetimli distilasyon eğrileri Şekil 4.37’de verilmiştir. Defne artığından elde edilen sıvı ürünün distillenme hacmi %90 ve kalıntı miktarı ise %10 olarak belirlenmiştir. Distillenme başlangıç sıcaklığı 90°C ve son nokta 310°C olarak bulunmuştur. Şekil 4.37’de gösterildiği gibi diğer yakıtlarla karşılaştırma sonuçlarına göre

sıvı ürünün %50'lik kısmı 104-196°C kaynama noktaları arasında kolaylıkla distillenebilen fraksiyon olmuştur. Geri kalan %50'lik kısım ise ticari fuel-oil yakıtları ile karıştırılarak kullanılabilir. Dizel ve kerosen yakıtlarının ilk distilasyon fraksiyonları sıvı ürünün distilasyon fraksiyonundan çok daha yüksek olması sıvı ürünün daha küçük molekül ağırlıklı bileşenlerden meydana geldiğini göstermektedir (Şensöz ve Angın, 2008). Sıvı ürünün %70 distillenme noktasından (258°C) sonra kerosen ve dizel yakıt arasında bir eğilim göstermiştir.



Şekil 4.37. Akdeniz defnesi artığından elde edilen sıvı ürünün distillenme eğrisi

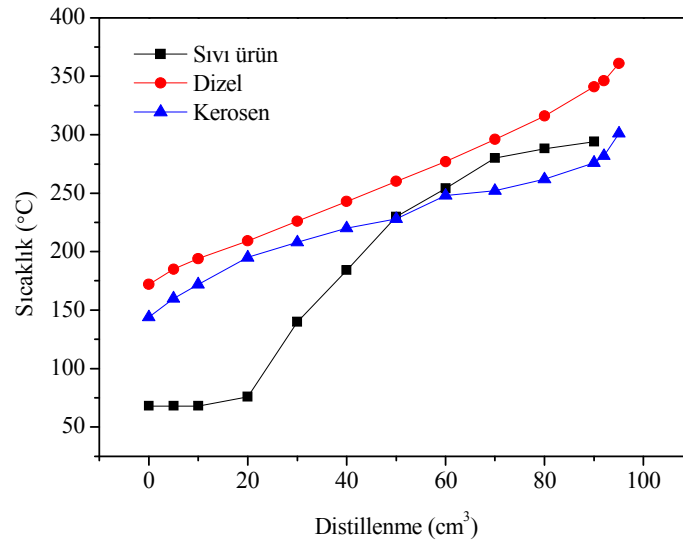
Tesbih ağacı (*Melia azaderach* L.) meyvesinden elde edilen sıvı ürünün ve dizel ve kerosen yakıtlarının benzetimli distilasyon eğrileri Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38. Tesbih ağacı meyvesinden elde edilen sıvı ürünün distillenme eğrisi

Tesbih ağacı meyvesinden elde edilen sıvı ürünün distillenme hacmi %87 ve kalıntı miktarı ise %13 olarak belirlenmiştir. Distillenme başlangıç sıcaklığı 88°C ve son nokta 310°C olarak bulunmuştur. Sıvı ürün yaklaşık %40'lık fraksiyonu 104-214°C arasında kolaylıkla distile olmuştur. Geri kalan kısım ise dizel ve kerosen arasında benzer bir eğilim göstermiş olup sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilecek fraksiyona sahip olduğu belirlenmiştir.

Avrupa melez (Larix decidua) odunundan elde edilen sıvı ürünün ve dizel ve kerosen yakıtlarının benzetimli distilasyon eğrileri Şekil 4.39'da verilmiştir.



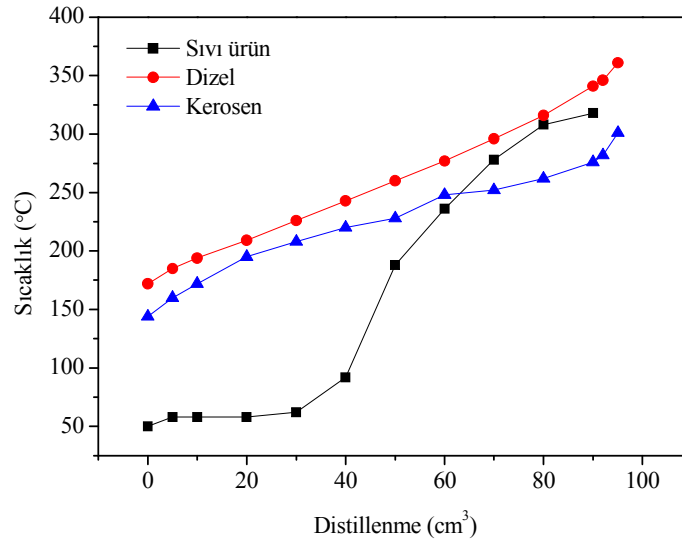
Şekil 4.39. Avrupa melez odunundan elde edilen sıvı ürünün distillenme eğrisi

Avrupa melez odunundan elde edilen sıvı ürünün distillenme hacmi %90 ve kalıntı miktarı ise %10 olarak belirlenmiştir. Distillenme başlangıç sıcaklığı 68°C ve son nokta 294°C olarak bulunmuştur. Sıvı ürün yaklaşık %50'lik fraksiyonu 68-230°C arasında kolaylıkla distile olmuştur. Geri kalan %50'lik fraksiyon ise dizel ve kerosen arasında benzer bir eğilim göstermiş olup sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilecek fraksiyona sahip olduğu belirlenmiştir.

Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden elde edilen sıvı ürünün ve dizel ve kerosen yakıtlarının benzetimli distilasyon eğrileri Şekil 4.40'da verilmiştir. Şekil 4.40'da gösterildiği gibi *crambe* bitkisinden elde edilen sıvı ürünün distillenme hacmi %90 ve kalıntı miktarı ise %10 olarak belirlenmiştir. Distillenme başlangıç sıcaklığı 50°C ve son nokta 318°C olarak bulunmuştur. Sıvı ürün yaklaşık %60'lık fraksiyonu 58-236°C arasında kolaylıkla distile olmuştur. Geri kalan %40'lık fraksiyon ise dizel ve kerosen arasında dizel yakıtı oldukça benzer bir eğilim göstermiş olup sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilecek fraksiyona sahip olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak karşılaştırılmalı benzetimli distilasyon eğrileri elde edilen sıvı ürünlerin belirli fraksiyonlarının yakıt olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu fraksiyonların

distilasyon eğrileri kerosen ve dizel yakıt arasında bir eğilim göstermiş olup kerosenden daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



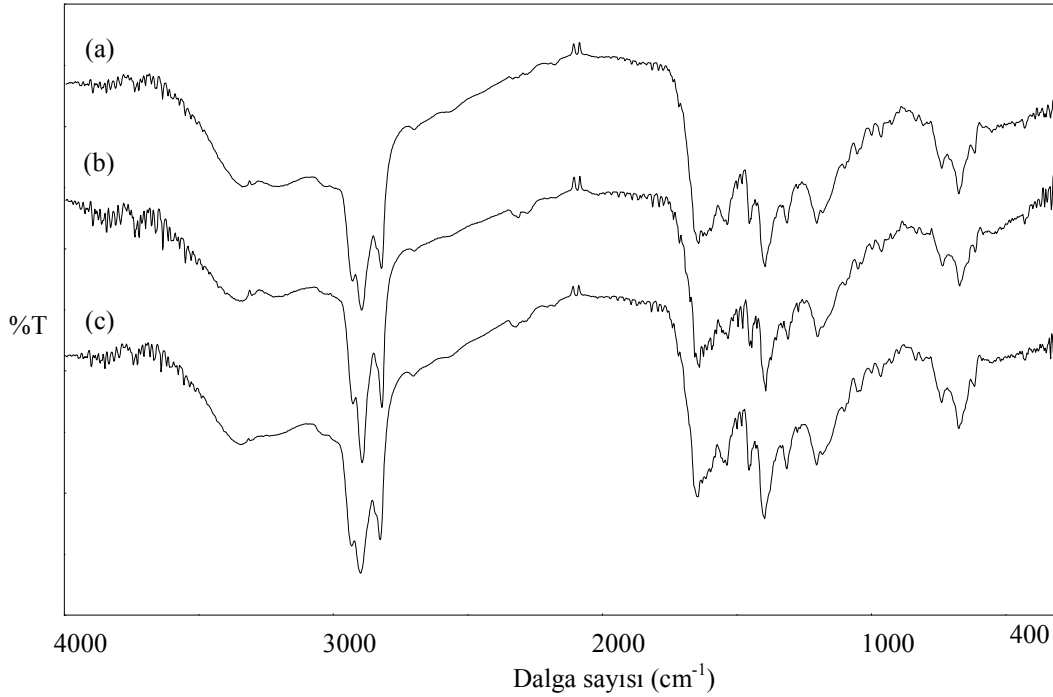
Şekil 4.40. *Crambe* bitkisinden elde edilen sıvı ürünün distillenme eğrisi

4.3.4. Sıvı Ürünlerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrumları

Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) farklı ortamlardan elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmeye çalışılmıştır.

Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından, tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden, Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan ve *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden katalizörsüz ve iki farklı katalizör (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.41, 4.42, 4.43 ve 4.44'de, spektrumların değerlendirilmesi ise Çizelge 4.45'de verilmiştir. Her bir hammaddeden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin spektrumları incelendiğinde yapıların birbirlerine oldukça benzer olduğu söylenebilir. Bu yüzden spektrumlar için benzer yorumlar yapılabilir. Buna göre katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerin spektrumları oksijenli bileşiklerin varlığını göstermektedir. Örneğin, $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen polimerik O-H bağını ve alkollerini temsil eden bant O-H gerilme titreşim; $1650-1761\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen keton, aldehit ve karboksilik asitleri temsil eden C=O gerilme titreşim; $950-1300\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen birincil, ikincil ve üçüncül alkollerini temsil eden C-O gerilme titreşim ve fenol, ester ve eter bileşiklerini temsil eden O-H bükülme titreşim pikleri katalizörsüz sıvı ürünün spektrumlarında vardır. Oksijenli bileşiklerini temsil eden bu pikler aynı zamanda katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünlerin spektrumunda da mevcuttur. Bu durum, her bir hammadde için elde edilen sıvı ürünlerin oksijen içeriğini gösteren Çizelge 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40'de anlaşılabileceği üzere katalizörlerin sıvı üründeki oksijeni tamamen uzaklaştıramamasının bir sonucudur. Diğer taraftan spektrumlarda $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen alkanlardaki $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ kimyasal fonksiyonel grupları temsil eden C-H gerilme titreşim, $1950-2200\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen alkinleri temsil eden $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme

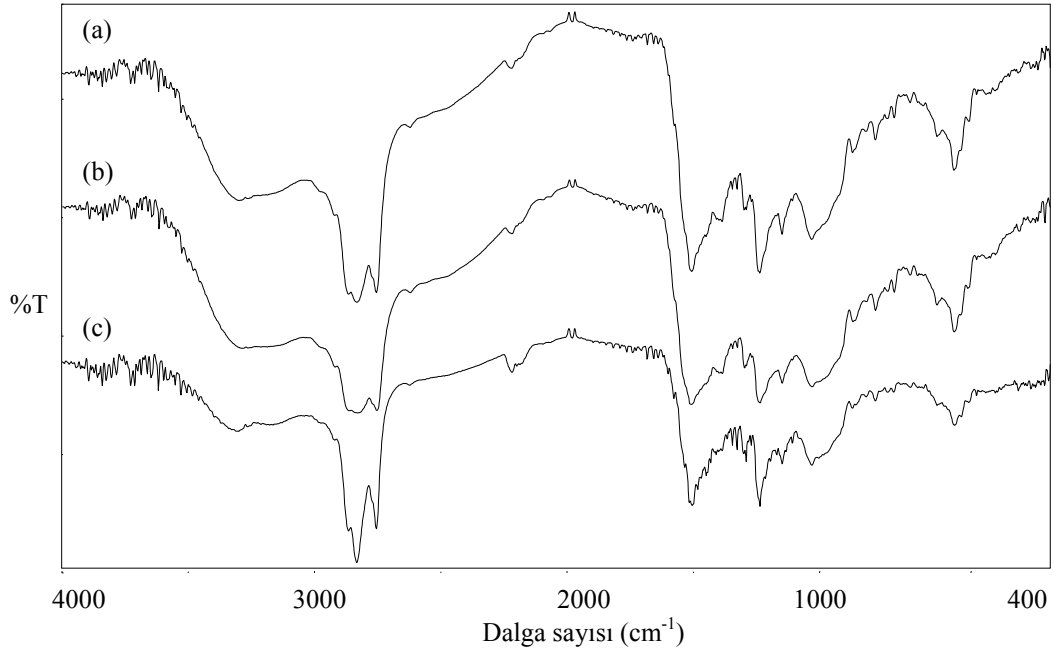
titreşim, 1575-1670 cm^{-1} 'deki aklenleri temsil eden C=C gerilme titreşim ve 1300-1450 cm^{-1} 'de görülen alkanları temsil eden C-H deformasyon pikleri gösterilmektedir (Williams ve Nugranad, 2000; Das ve ark., 2004; Onay, 2007a; Onay, 2007b). Aynı zamanda 750-950 ve 1450-1550 cm^{-1} 'de absorpsiyon pikleri tek halka ve polisiklik aromatik bileşiklerin karakteristik pikleridir (Serrano ve ark., 1996; Şensöz ve Angın, 2008).



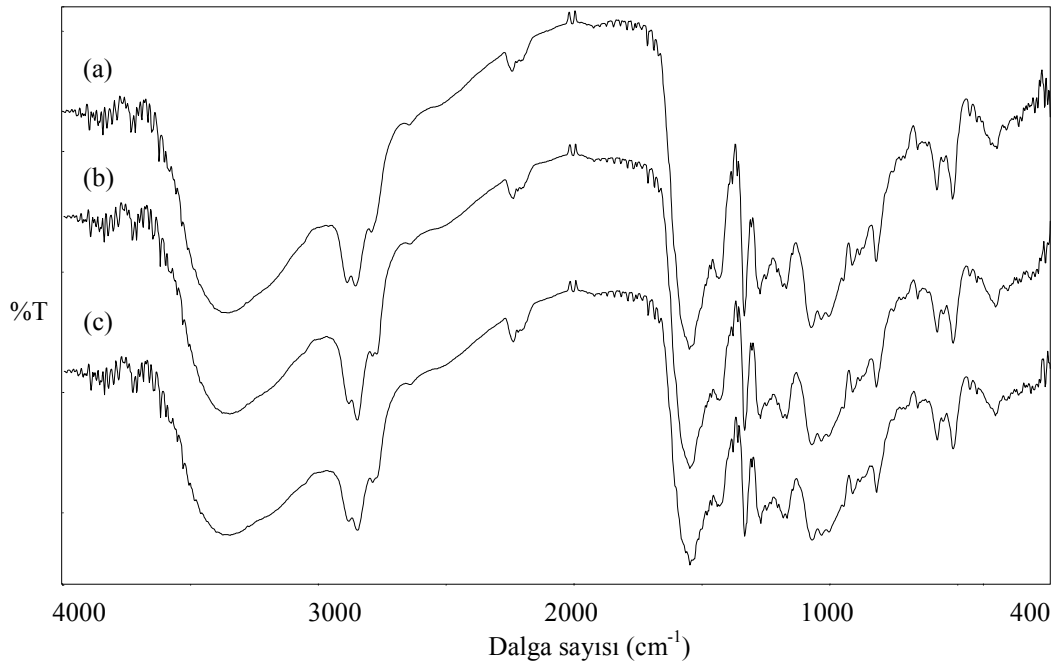
Şekil 4.41. Akdeniz defnesi artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina(%20) katalizör ortamı)

Çizelge 4.45. Farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

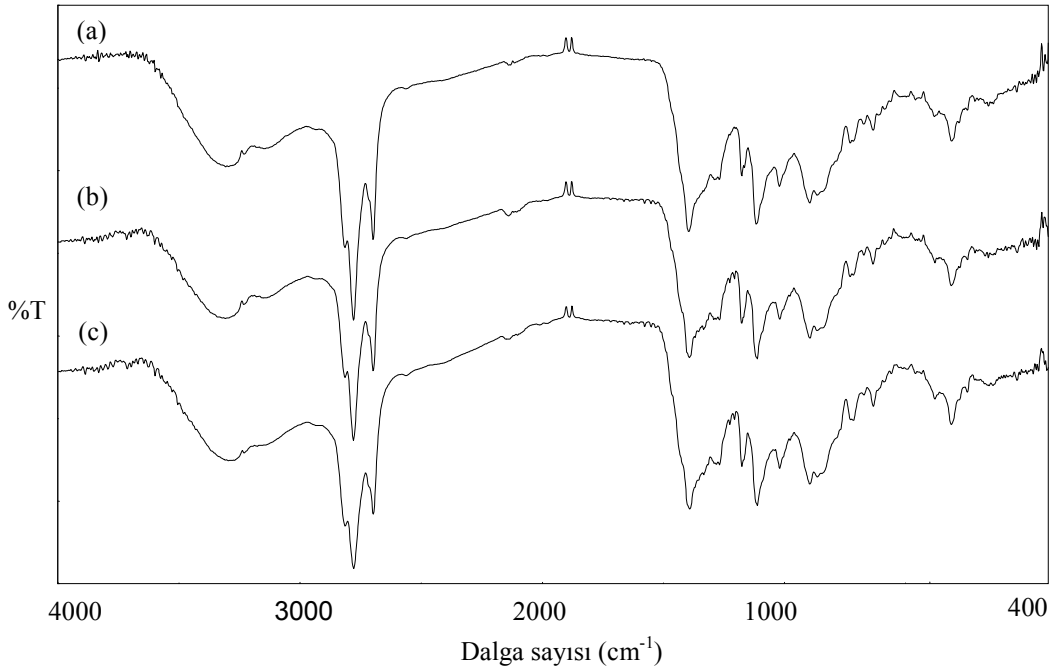
Frekans aralığı (cm^{-1})	Fonksiyonel grup	Bileşik sınıfları
3100-3600	O-H gerilme	Polimerik O-H ve alkoller
2850-2950	C-H gerilme	Alkanlar
1950-2200	C≡C gerilme	Alkinler
1650-1761	C=O gerilme	Keton, aldehit ve karboksilik asitler
1575-1670	C=C gerilme	Alkenler
1300-1450	C-H gerilme	Alkanlar
950-1300	C-O gerilme O-H bükülme	Birincil, ikincil ve üçüncül alkoller Fenoller, esterler ve eterler
750-950 ve 1540-1550		Aromatikler



Şekil 4.42. Tesbih ağacı meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina(%20) katalizör ortamı)



Şekil 4.43. Avrupa melezi odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina(%20) katalizör ortamı)



Şekil 4.44. *Crambe* bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina(%20) katalizör ortamı)

4.3.5. Sıvı Ürünlerin Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları

Piroliz sıcaklığının sıvı ürünlerin ortalama molekül ağırlığına ve dağılımına etkisini belirlemek için $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutuna sahip her bir hammadde 100 ml/dak azot akış hızında 350, 400, 450, 500, 550 ve 600°C’de piroliz edilerek üretilen sıvı ürünler Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) metoduna göre analiz edilmiştir.

Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından, Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden, Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin ortalama molekül ağırlıkları ve dağılımları sırasıyla Çizelge 4.46, 4.47, 4.48 ve 4.49’da verilmiştir.

Çizelge 4.46. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin molekül ağırlığı ve dağılımı

	Piroliz sıcaklığı					
	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
M_w (g/mol)	493	518	552	664	728	735
M_n (g/mol)	408	420	433	437	486	505
MWD (M_w/M_n)	1.21	1.23	1.27	1.52	1.50	1.46

Çizelge 4.47. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin molekül ağırlığı ve dağılımı

	Piroliz sıcaklığı					
	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
M _w (g/mol)	330	353	429	465	523	547
M _n (g/mol)	318	321	330	352	402	411
MWD (M _w /M _n)	1.04	1.10	1.30	1.32	1.30	1.33

Çizelge 4.48. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin molekül ağırlığı ve dağılımı

	Piroliz sıcaklığı					
	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
M _w (g/mol)	457	618	675	763	806	829
M _n (g/mol)	282	354	535	494	539	541
MWD (M _w /M _n)	1.62	1.75	1.26	1.54	1.49	1.53

Çizelge 4.49. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin molekül ağırlığı ve dağılımı

	Piroliz sıcaklığı					
	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
M _w (g/mol)	376	418	474	482	619	688
M _n (g/mol)	326	327	358	324	417	549
MWD (M _w /M _n)	1.15	1.28	1.32	1.49	1.48	1.25

Piroliz sıcaklığının 350°C'den 600°C'ye yükselmesiyle Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından elde edilen sıvı ürünün ortalama molekül ağırlığı 457 g/mol'den 829 g/mol, Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden elde edilen sıvı ürünün ortalama molekül ağırlığı 330 g/mol'den 547 g/mol, Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan elde edilen sıvı ürünün ortalama molekül ağırlığı 457 g/mol'den 829 g/mol ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden elde edilen sıvı ürünün ortalama molekül ağırlığı 376 g/mol'den 688 g/mol değerine artmıştır. Sıcaklıkla ilgili benzer eğilim dallı darıdan (*Panicum virgatum* L.) farklı sıcaklıklarda (450-550°C) üretilen sıvı ürünlerin ortalama molekül ağırlıkları için (598-752 g/mol) bulunmuştur (He ve ark., 2009). Bu çalışmada 500°C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünlerin ortalama molekül ağırlığı değerleri, dallı darı sıvı ürünün (658 g/mol) ve çam sıvı ürünün (607.8 g/mol) ortalama molekül ağırlığı değerlerine yakın bulunmuştur (Britta, 2002; He ve ark., 2009).

Literatürde molekül ağırlığı ve viskozite arasında doğrusal bir ilişki olduğu ve molekül ağırlığının artmasına paralel olarak viskoziteninde arttığı bildirilmiştir. Buna göre her bir hammadde için optimum sıcaklıktaki sıvı ürün için belirlenen ortalama molekül ağırlığı değerleri ile viskozite değerleri (Çizelge 4.41, 4.42, 4.43 ve 4.44) arasında böyle bir uyumdan söz edilebilir. Aynı zamanda hammaddenin lignin içeriğinin artması sıvı ürünün molekül ağırlığının ve viskozitesinin artması neden olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, sıcaklık ve reaksiyon süresi ligninin daha fazla depolimerizasyonuna katkıda bulunarak

sıvı ürünün ortalama molekül ağırlığını etkileyebileceği rapor edilmiştir (Fahmi ve ark., 2008).

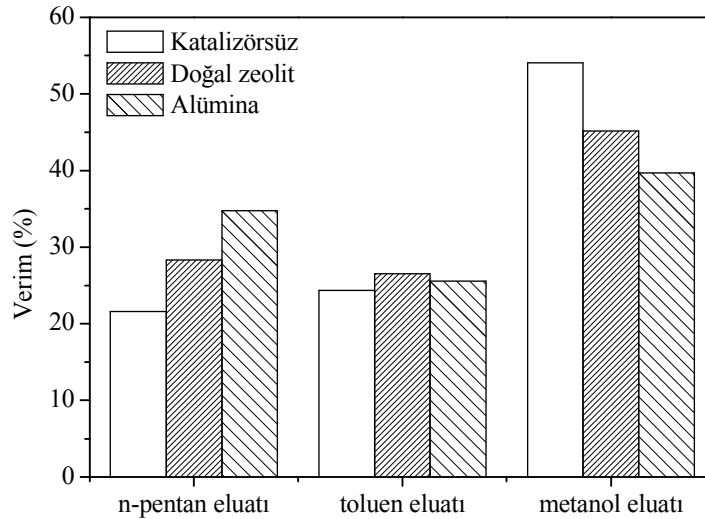
4.3.6. Sıvı Ürünlerin Sütun Kromatografisi Sonuçları

Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) her bir hammadde için farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulanarak hidrokarbon içeriklerinin yüzdeleri belirlenmiştir.

Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 4.50’de ve grafiksel olarak gösterimi ise Şekil 4.45’de verilmiştir.

Çizelge 4.50. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 500°C Isıtma Hızı: 10°C/dak Parçacık Boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm Azot Akış Hızı: 100 ml/dak	n-pentanda çözünenler (Maltenler) (%)	n-pentanda çözünmeyenler (Asfaltenler) (%)	Verim (ağırlıkça %)		
			n-pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
Piroliz ortamı					
Katalizörsüz	47.76	52.24	21.60	24.35	54.05
Doğal zeolit katalizörlü (%20)	48.35	51.65	28.34	26.51	45.15
Alümina katalizörlü (%20)	47.63	52.37	34.74	25.55	39.71



Şekil 4.45. Akdeniz defnesi artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimi

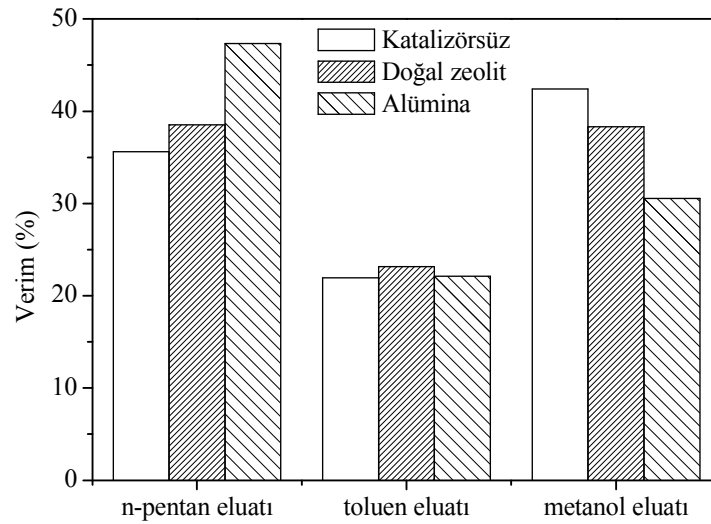
Katalizörlerin sütun kromatografisi alt fraksiyon yüzdelerine etkisini incelemek amacıyla Çizelge 4.50 ve Şekil 4.45 incelendiğinde katalizörlerin n-pentanda çözünebilir

fraksiyon yüzdesi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Fakat katalizörler n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdeleri üzerinde önemli ölçüde etkilemiştir. Çoğunlukla parafinleri ve olefinleri içeren alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonu doğal zeolit ile %21.60'dan %28.34'e ve alümina ile %34.74'e yükselmiştir. Genellikle benzen veya türevleri gibi düşük molekül ağırlıklı aromatik bileşikler içeren aromatik fraksiyonu temsil eden toluen alt fraksiyonu doğal zeolit ile %24.35'den %26.51'e ve alümina ile %25.55'e artmıştır. Oksijenli bileşikler içeren polar fraksiyonu temsil eden metanol alt fraksiyonu ise doğal zeolit ile %54.05'den %45.15'e ve alümina ile %39.71'e düşmüştür.

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 4.51'de ve grafiksel olarak gösterimi ise Şekil 4.46'da verilmiştir.

Çizelge 4.51. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz ortamı	n-pentanda çözünenler (Maltenler) (%)	n-pentanda çözünmeyenler (Asfaltenler) (%)	Verim (ağırlıkça %)		
			n-pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
Katalizörsüz	66.96	33.04	35.62	21.95	42.43
Doğal zeolit katalizörlü (%20)	68.77	31.23	38.53	23.16	38.31
Alümina katalizörlü (%20)	66.42	33.58	47.34	22.12	30.54



Şekil 4.46. Tesbih ağacı meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimi

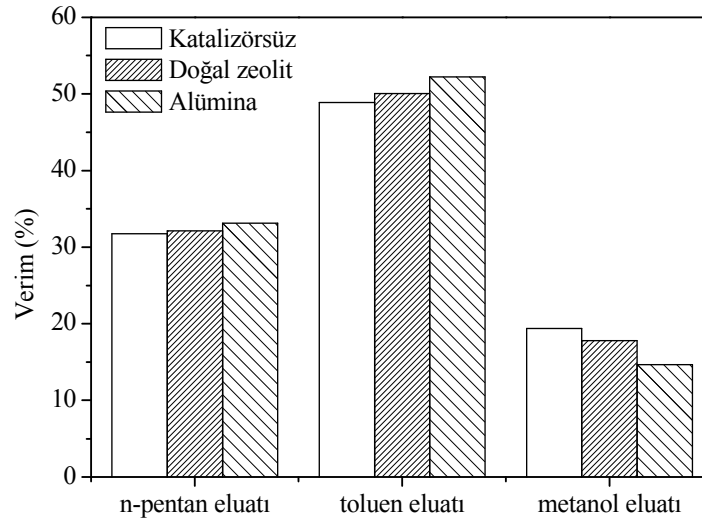
Tesbih ağacı meyvesinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyon yüzdeleri üzerine katalizörlerin etkisini incelemek amacıyla Çizelge 4.51 ve Şekil 4.46 değerlendirildiğinde katalizörlerin n-pentanda çözünebilen fraksiyon yüzdesi

(%66.42-68.77) üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Fakat kullanılan katalizörler n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdeleri önemli ölçüde etkilemiştir. Çoğunlukla parafinleri ve olefinleri içeren alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonu doğal zeolit ile %35.62'den %38.53'e ve alümina ile %47.34'e yükselmiştir. Genellikle benzen veya türevleri gibi düşük molekül ağırlıklı aromatik bileşikler içeren aromatik fraksiyonu temsil eden toluen alt fraksiyonu doğal zeolit ile %21.95'den %23.16'ya ve alümina ile %22.12'ye artmıştır. Oksijenli bileşikler içeren polar fraksiyonu temsil eden metanol alt fraksiyonu ise doğal zeolit ile %42.43'den %38.31'e ve alümina ile %30.54'e düşmüştür.

Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 4.52'de ve grafiksel olarak gösterimi ise Şekil 4.47'de verilmiştir.

Çizelge 4.52. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 500°C Isıtma Hızı: 10°C/dak Parçacık Boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm Azot Akış Hızı: 100 ml/dak Piroliz ortamı	n-pentanda çözünenler (Maltenler) (%)	n-pentanda çözünmeyenler (Asfaltenler) (%)	Verim (ağırlıkça %)		
			n-pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
Katalizörsüz	49.83	50.17	31.74	48.88	19.38
Doğal zeolit katalizörlü (%20)	56.43	43.57	32.13	50.06	17.81
Alümina katalizörlü (%20)	49.24	50.76	33.09	52.23	14.68



Şekil 4.47. Avrupa melezi odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimi

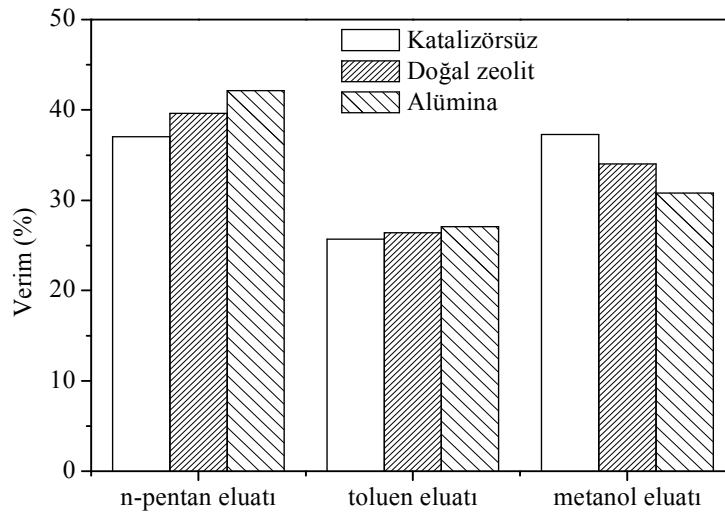
Avrupa melezi odunundan elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyon yüzdeleri üzerine katalizörlerin etkisini incelemek amacıyla Çizelge 4.52 ve

Şekil 4.47 değerlendirildiğinde doğal zeolit ile n-pentanda çözünebilen fraksiyon yüzdesi %49.83'den %56.43'e artarken alümina ile %49.24'e azalmıştır. Aynı zamanda kullanılan katalizörler n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdeleri önemli ölçüde etkilemiştir. Çoğunlukla parafinleri ve olefinleri içeren alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonu doğal zeolit ile %31.74'den %32.13'e ve alümina ile %33.09'a yükselmiştir. Genellikle benzen veya türevleri gibi düşük molekül ağırlıklı aromatik bileşikler içeren aromatik fraksiyonu temsil eden toluen alt fraksiyonu doğal zeolit ile %48.88'den %50.06'ya ve alümina ile %52.23'e artmıştır. Oksijenli bileşikler içeren polar fraksiyonu temsil eden metanol alt fraksiyonu ise doğal zeolit ile %19.38'den %17.81'e ve alümina ile %14.68'e düşmüştür.

Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 4.53'de ve grafiksel olarak gösterimi ise Şekil 4.48'de verilmiştir.

Çizelge 4.53. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 500°C Isıtma Hızı: 10°C/dak Parçacık Boyutu: 0.850>Dp>0.420 mm Azot Akış Hızı: 100 ml/dak	n-pentanda çözünenler (Maltenler) (%)	n-pentanda çözünmeyenler (Asfaltenler) (%)	Verim (ağırlıkça %)		
			n-pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
Piroliz ortamı					
Katalizörsüz	58.74	41.26	37.03	25.70	37.27
Doğal zeolit katalizörlü (%20)	65.48	34.52	39.60	26.38	34.02
Alümina katalizörlü (%20)	59.15	40.85	42.14	27.06	30.80



Şekil 4.48. *Crambe* bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının verimi

Crambe bitkisinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi alt fraksiyon yüzdeleri üzerine katalizörlerin etkisini incelemek amacıyla Çizelge 4.53 ve Şekil 4.48

değerlendirildiğinde doğal zeolit ile n-pentanda çözünebilen fraksiyon yüzdesi %58.74'den %65.48'e alümina ile %59.15'e artmıştır. Aynı zamanda kullanılan katalizörler n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdelerini önemli ölçüde etkilemiştir. Çoğunlukla parafinleri ve olefinleri içeren alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonu doğal zeolit ile %37.03'den %39.60'a ve alümina ile %42.14'e yükselmiştir. Genellikle benzen veya türevleri gibi düşük molekül ağırlıklı aromatik bileşikler içeren aromatik fraksiyonu temsil eden toluen alt fraksiyonu doğal zeolit ile %25.70'den %26.38'e ve alümina ile %27.06'ya artmıştır. Oksijenli bileşikler içeren polar fraksiyonu temsil eden metanol alt fraksiyonu ise doğal zeolit ile %37.27'den %34.02'ye ve alümina ile %30.80'e düşmüştür.

Sonuç olarak doğal zeolit katalizörü n-pentan çözünebilen fraksiyonda artış sağlarken alümina katalizörü çok fazla etkili olmamıştır. Buna rağmen her iki katalizör n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdeleri üzerinde etkili olmuşlardır. Katalizörler, n-pentan ve toluen alt fraksiyonlarının yüzdelerinde artışa neden olurlarken oksijenli bileşikler içeren metanol alt fraksiyon yüzdelerinde düşüşe neden olmuşlardır. Literatürde katalizörlü ortamdan elde edilen piroliz sıvı ürünler katalizörsüz ortamdan elde edilen sıvı ürünler ile karşılaştırıldığında, katalitik piroliz sıvı ürünlerin daha fazla alifatik ve aromatik fraksiyonlar içerdiği bildirilmiştir (Horne ve Williams, 1994; Williams ve Brindle, 2002; Demiral ve Şensöz, 2008; Yorgun ve Şimlek, 2008). Sütun kromatografisi sonuçları bu açıdan değerlendirildiğinde literatür ile uyum içerisinde.

Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerin alifatik ve aromatik fraksiyon yüzdeleri düşük olmasına rağmen polar fraksiyon yüzdeleri yüksektir. Polar fraksiyon çoğunlukla oksijenli bileşiklerden oluşmaktadır. Katalizör kullanımı ile bu fraksiyonun azalması elementel analiz sonuçları ile uyum göstermektedir.

4.3.6.1. Sütun Kromatografisi Alt Fraksiyonlarının Elementel Analiz Sonuçları

Optimum koşullarda (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan ve toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.54 ve 4.55'de verilmiştir.

Çizelge 4.54. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
C (%)	82.73	83.04	84.36
H (%)	10.14	11.18	11.02
N (%)	-	-	-
O* (%)	7.13	5.78	4.62
H/C Mol Oranı	1.460	1.604	1.556
O/C Mol Oranı	0.065	0.052	0.041
Molar Gösterim	CH _{1.460} O _{0.065}	CH _{1.604} O _{0.052}	CH _{1.556} O _{0.041}

*Farktan

Çizelge 4.55. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin tolüen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
C (%)	81.62	82.86	81.79
H (%)	8.83	9.08	9.17
N (%)	1.84	1.72	1.95
O* (%)	7.71	6.34	7.09
H/C Mol Oranı	1.289	1.306	1.336
O/C Mol Oranı	0.071	0.057	0.065
Molar Gösterim	CH _{1.289} O _{0.071} N _{0.019}	CH _{1.306} O _{0.057} N _{0.018}	CH _{1.336} O _{0.065} N _{0.020}

*Farktan

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan ve tolüen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.56 ve 4.57’de verilmiştir.

Çizelge 4.56. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
C (%)	85.06	85.12	85.94
H (%)	10.77	11.16	11.83
N (%)	-	-	-
O* (%)	4.17	3.72	3.23
H/C Mol Oranı	1.509	1.562	1.501
O/C Mol Oranı	0.037	0.033	0.028
Molar Gösterim	CH _{1.509} O _{0.037}	CH _{1.562} O _{0.033}	CH _{1.501} O _{0.028}

*Farktan

Çizelge 4.57. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin tolüen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
C (%)	77.94	79.52	80.24
H (%)	9.86	10.06	10.16
N (%)	1.81	1.43	1.27
O* (%)	10.39	8.99	8.33
H/C Mol Oranı	1.507	1.507	1.509
O/C Mol Oranı	0.085	0.085	0.078
Molar Gösterim	CH _{1.507} O _{0.085} N _{0.015}	CH _{1.507} O _{0.085} N _{0.015}	CH _{1.509} O _{0.078} N _{0.014}

*Farktan

Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan ve toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.58 ve 4.59’da verilmiştir.

Çizelge 4.58. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
C (%)	79.59	79.96	81.48
H (%)	11.34	12.04	12.17
N (%)	-	-	-
O* (%)	9.07	8.00	6.35
H/C Mol Oranı	1.698	1.794	1.780
O/C Mol Oranı	0.086	0.075	0.059
Molar Gösterim	CH _{1.698} O _{0.086}	CH _{1.794} O _{0.075}	CH _{1.780} O _{0.059}

*Farktan

Çizelge 4.59. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
C (%)	72.71	74.27	75.89
H (%)	7.70	7.82	8.06
N (%)	-	-	-
O* (%)	20.01	17.91	16.05
H/C Mol Oranı	1.271	1.255	1.265
O/C Mol Oranı	0.209	0.181	0.159
Molar Gösterim	CH _{1.271} O _{0.209}	CH _{1.255} O _{0.181}	CH _{1.265} O _{0.159}

*Farktan

Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan ve toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.60 ve 4.61’de verilmiştir.

Çizelge 4.60. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
C (%)	74.50	77.69	80.05
H (%)	10.59	11.74	11.90
N (%)	-	-	-
O* (%)	14.91	10.57	8.05
H/C Mol Oranı	1.694	1.800	1.771
O/C Mol Oranı	0.150	0.102	0.075
Molar Gösterim	CH _{1.694} O _{0.150}	CH _{1.800} O _{0.102}	CH _{1.771} O _{0.075}

*Farktan

Çizelge 4.61. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin tolüen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
C (%)	72.53	75.37	77.86
H (%)	9.98	10.15	10.39
N (%)	0.62	0.27	0.21
O* (%)	16.87	14.21	11.54
H/C Mol Oranı	1.639	1.605	1.590
O/C Mol Oranı	0.175	0.142	0.111
Molar Gösterim	CH _{1.639} O _{0.175} N _{0.007}	CH _{1.605} O _{0.142} N _{0.003}	CH _{1.590} O _{0.111} N _{0.002}

* Farktan

Her bir hammadde için sütun kromatografisi sonucu elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun karbon içeriği incelendiğinde, katalizör kullanımı karbon içeriğini artırmış olup Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) için %82.73-84.36, tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesi için %85.06-85.94, Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunu için %79.59-81.48 ve *crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisi için %74.50-80.05 arasında değişmiştir. Aynı zamanda katalizör kullanımı sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonunun hidrojen içeriğini artırırken oksijen içeriğini düşürmüştür.

Farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin tolüen alt fraksiyonları incelendiğinde, n-pentan eluatına göre daha az karbon ve hidrojen içermesine rağmen daha fazla oksijen içerdiği yukarıda verilen çizelgelerden anlaşılmaktadır. Katalitik sıvı ürünlerin tolüen eluatı katalizörsüz ortamda elde edilen tolüen eluatına göre daha yüksek karbon ve hidrojen içermesine rağmen daha az oksijen içerdiği sonucuna ulaşılmıştır.

4.3.6.2. Sütun Kromatografisi Alt Fraksiyonlarının FT-IR Spektrumları

Optimum koşullarda (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik), tolüen (aromatik) ve metanol (polar) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51’de verilmiştir.

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik), tolüen (aromatik) ve metanol (polar) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.52, 4.53 ve 4.54’de verilmiştir.

Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik), tolüen (aromatik) ve metanol (polar) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.55, 4.56 ve 4.57’de verilmiştir.

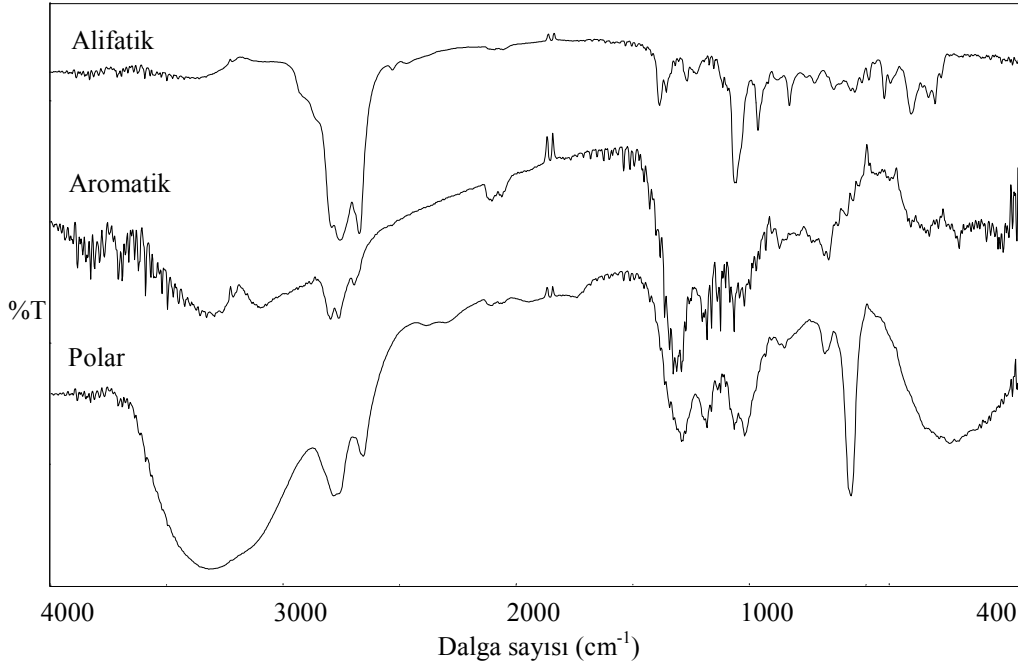
Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik), toluen (aromatik) ve metanol (polar) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.58, 4.59 ve 4.60'da verilmiştir.

Her bir hammadde için alt fraksiyonların spektrumları incelendiğinde birbirlerine benzer oldukları söylenebilir. Bu yüzden spektrumlar için benzer yorumlar yapılabilir. Buna göre farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonlarının spektrumları incelendiğinde, 2850-2950 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H gerilme titreşim bantları, 1575-1670 cm^{-1} 'de zayıf pik C=C olefinik gerilme titreşim bantları, 1300-1450 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_3$ gruplarının C-H bükülme bantları, 1460-1474 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$ gruplarının bükülme titreşim bantları ve 900-980 cm^{-1} 'de olefinik düzlem dışı C-H bükülme titreşim bantları gözlenmiştir.

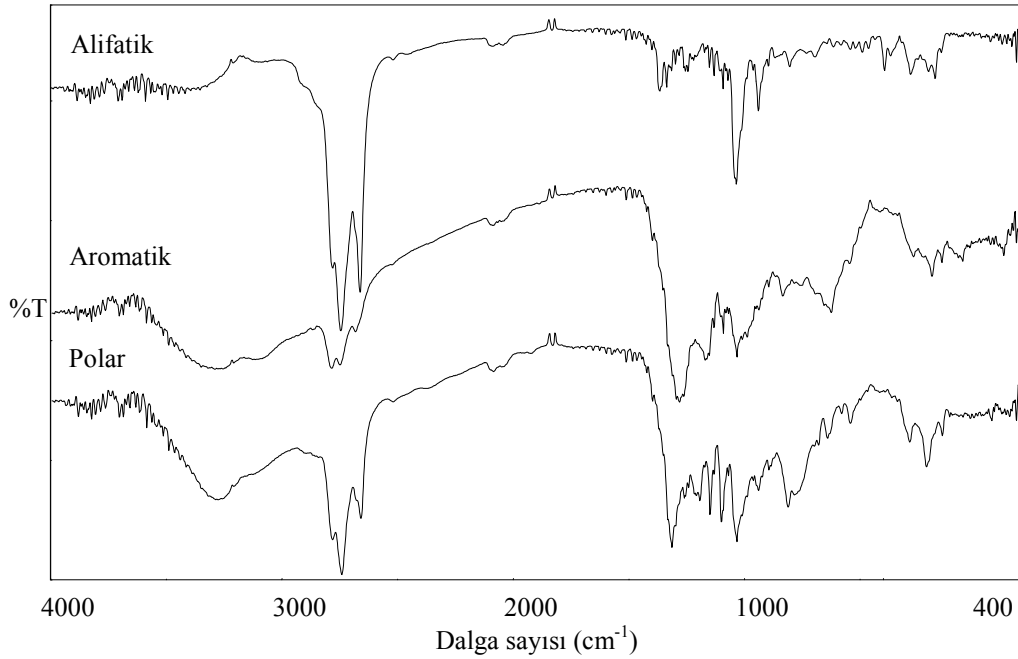
Sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonları incelendiğinde 3100-3600 cm^{-1} 'de O-H gerilme titreşimleri, 2850-2950 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H gerilme titreşim bantları gözlenmiştir. 1810 cm^{-1} , 1925 cm^{-1} ve 2062 cm^{-1} 'deki oldukça zayıf pikler overton ve kombinasyon bantlarının varlığını kanıtlamakta olup sadece aromatik halka varlığında gözlenmektedir. 1575-1670 cm^{-1} 'de C=C olefinik gerilme titreşim bantları, 1460 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_3$ gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, 1460-1475 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$ gruplarının bükülme titreşim bantları, 900-980 cm^{-1} 'de olefinik düzlem dışı C-H bükülme titreşim bantları, 950-1300 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşim bantları gözlenmiştir. Ayrıca 1500-1700 cm^{-1} 'deki pikler ester karbonilin varlığını göstermektedir.

Sıvı ürünlerin polar fraksiyonunu temsil eden metanol alt fraksiyonlarının IR spektrumları incelendiğinde 3200-3600 cm^{-1} arasında gözlenen yayvan pikler O-H veya N-H gruplarının varlığının kanıtıdır. 2850-2950 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H gerilme titreşim bantları, 1629-1682 cm^{-1} 'de aromatik kinon veya ketonların karbonil bantları, 1000-1200 cm^{-1} 'de alkollerin varlığını gösteren C-O titreşim bantları ve 500-750 cm^{-1} 'de fenol, ester ve aromatik bileşikler gösteren O-H titreşim bantları gözlenmiştir (Das ve ark., 2004).

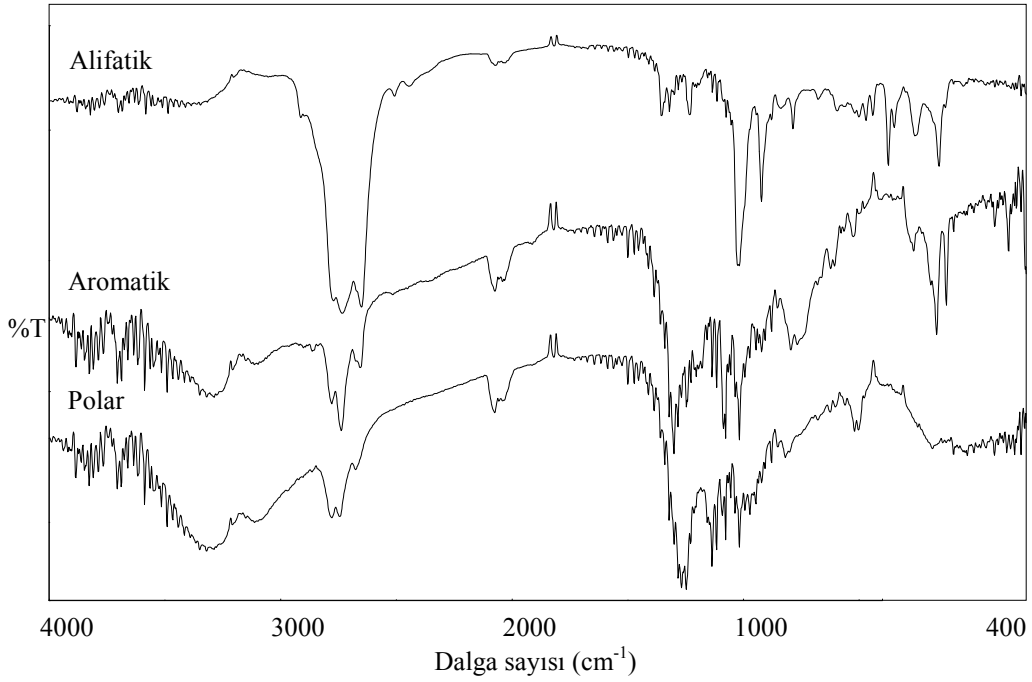
Sonuç olarak alt fraksiyonların IR spektrumları değerlendirildiğinde, her bir alt fraksiyonun karakteristik pikleri gözlenmiş olup fraksiyonda bulunması gereken bileşik gruplarının varlığını kanıtlamıştır. Fenollerin ve alkollerin varlığını gösteren O-H titreşim bandı, aromatik ve polar alt fraksiyonlarda gözlenirken alifatik alt fraksiyon spektrumlarında gözlenmemiştir. Ayrıca 2850-2950 cm^{-1} 'de gözlenen ve alkanların varlığını kanıtlayan C-H titreşim bandı alifatik alt fraksiyonlarda açıkça gözlenmiştir.



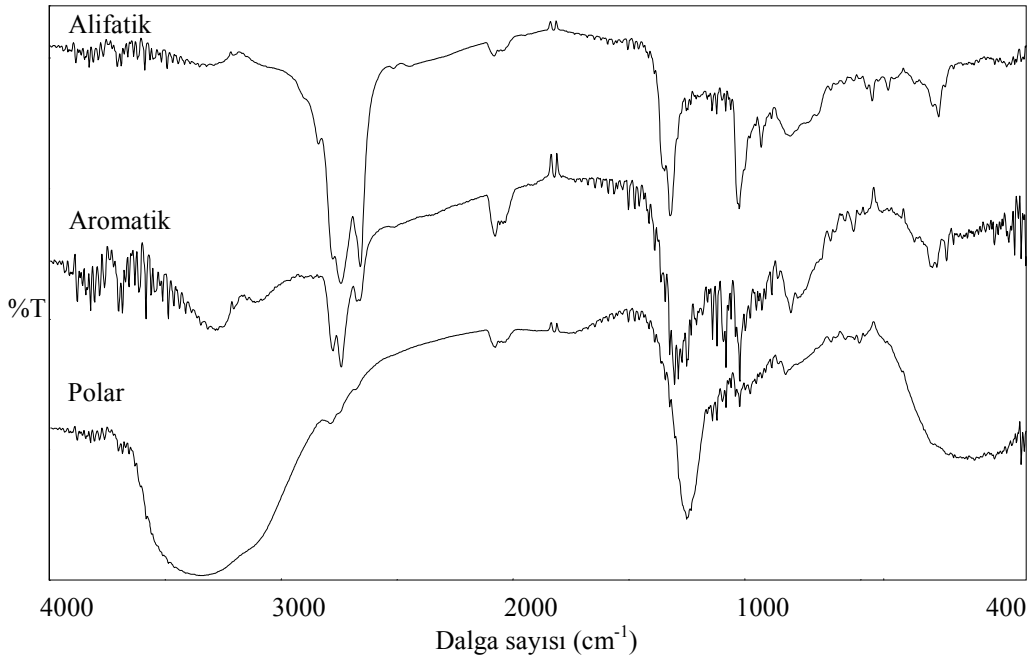
Şekil 4.49. Akdeniz defnesi artığından katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



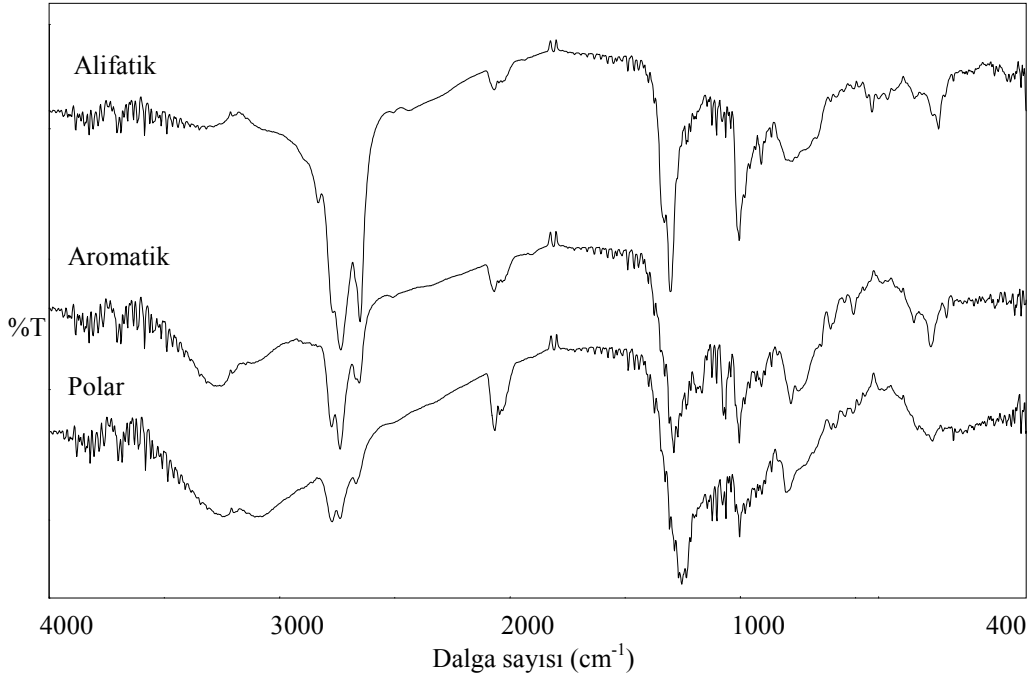
Şekil 4.50. Akdeniz defnesi artığından doğal zeolit (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



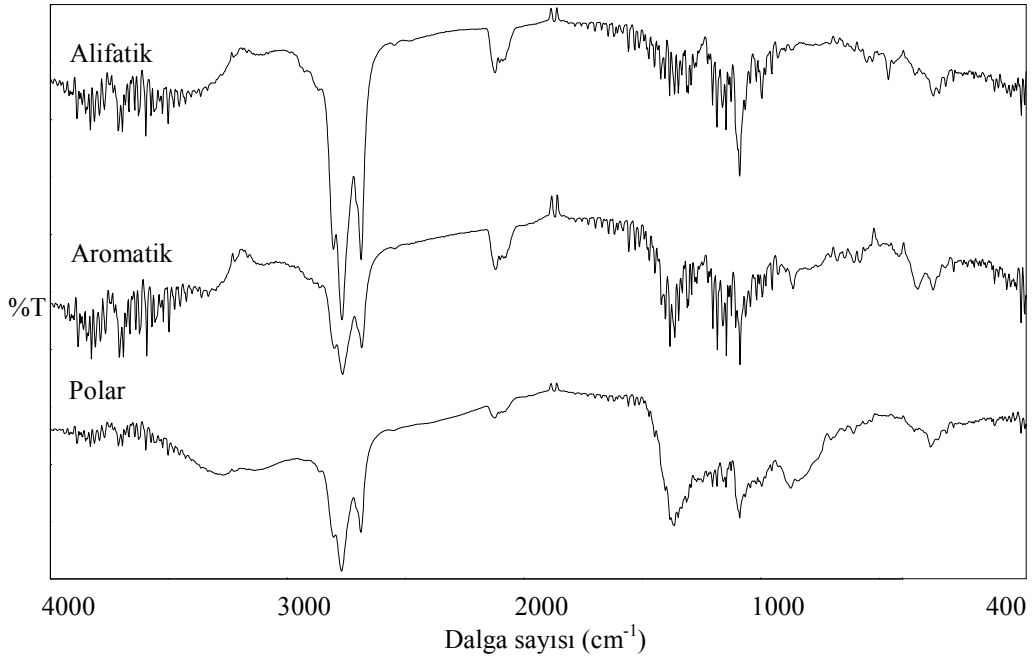
Şekil 4.51. Akdeniz defnesi artığından alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



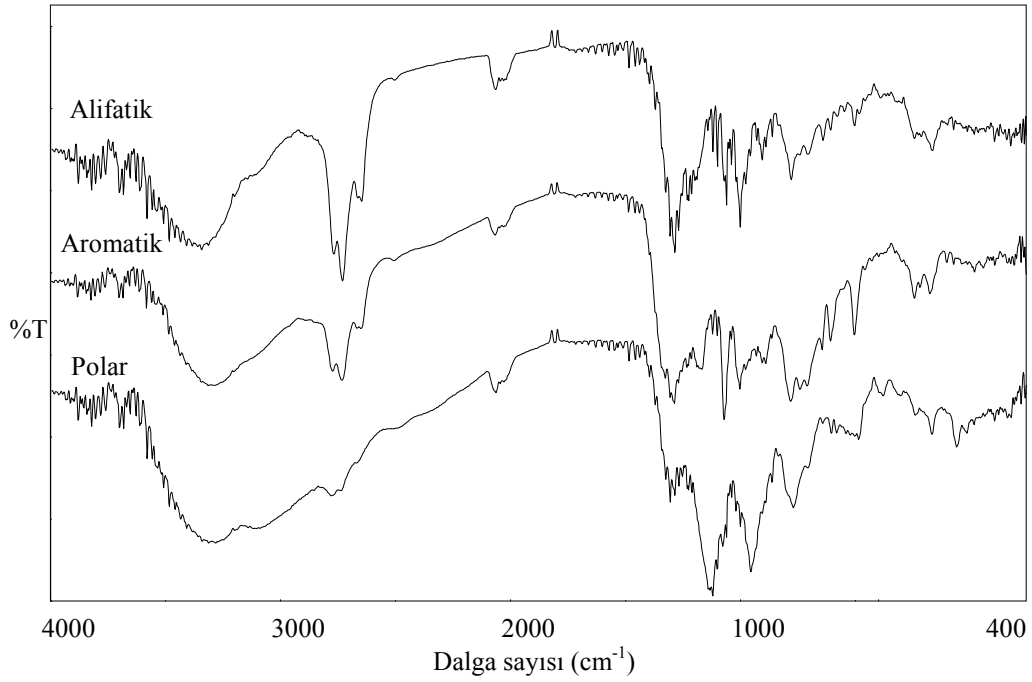
Şekil 4.52. Tesbih ağacı meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



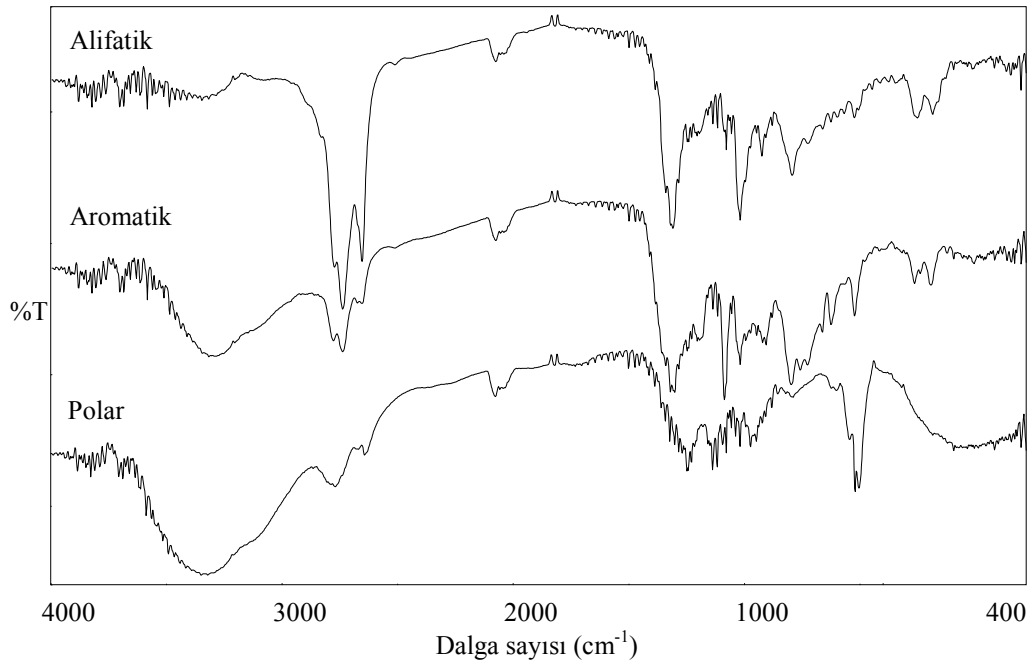
Şekil 4.53. Tesbih ağacı meyvesinden doğal zeolit (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



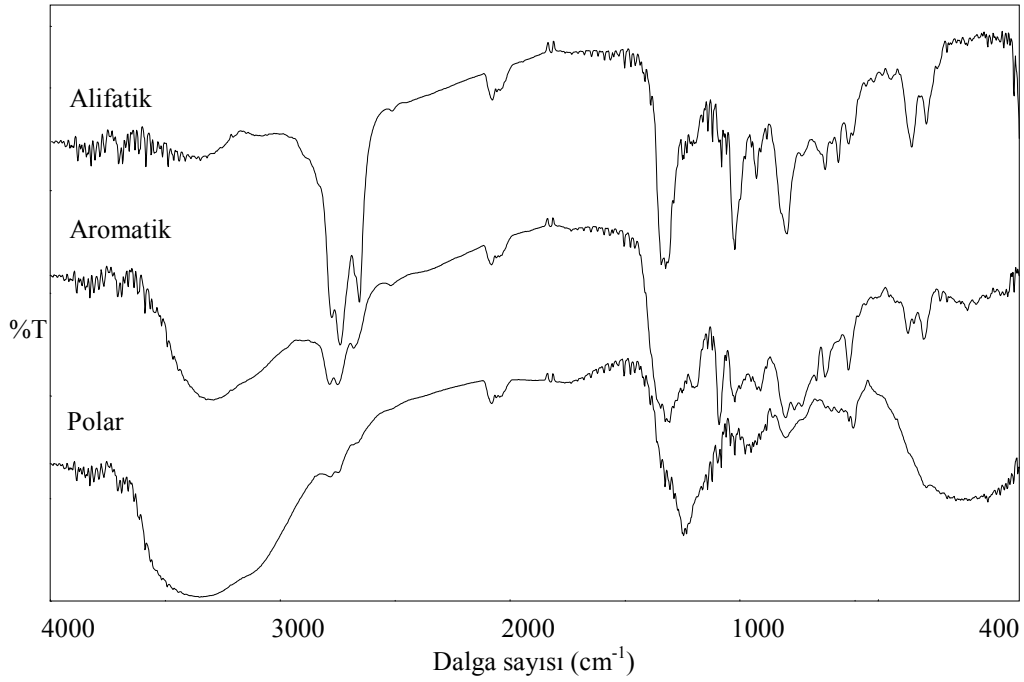
Şekil 4.54. Tesbih ağacı meyvesinden alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



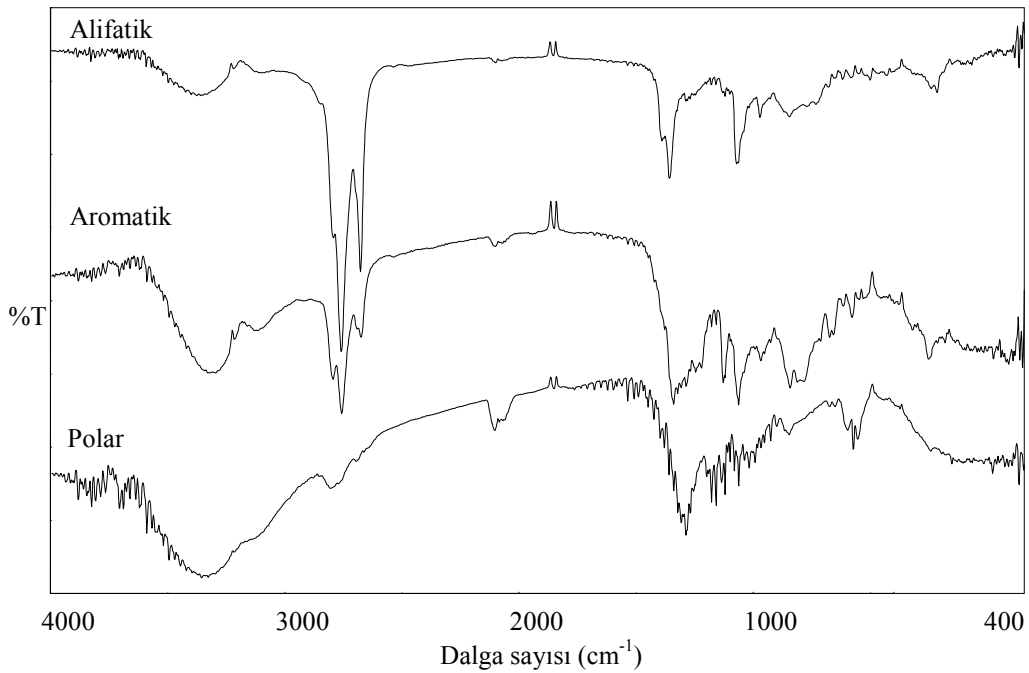
Şekil 4.55. Avrupa melezi odunundan katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



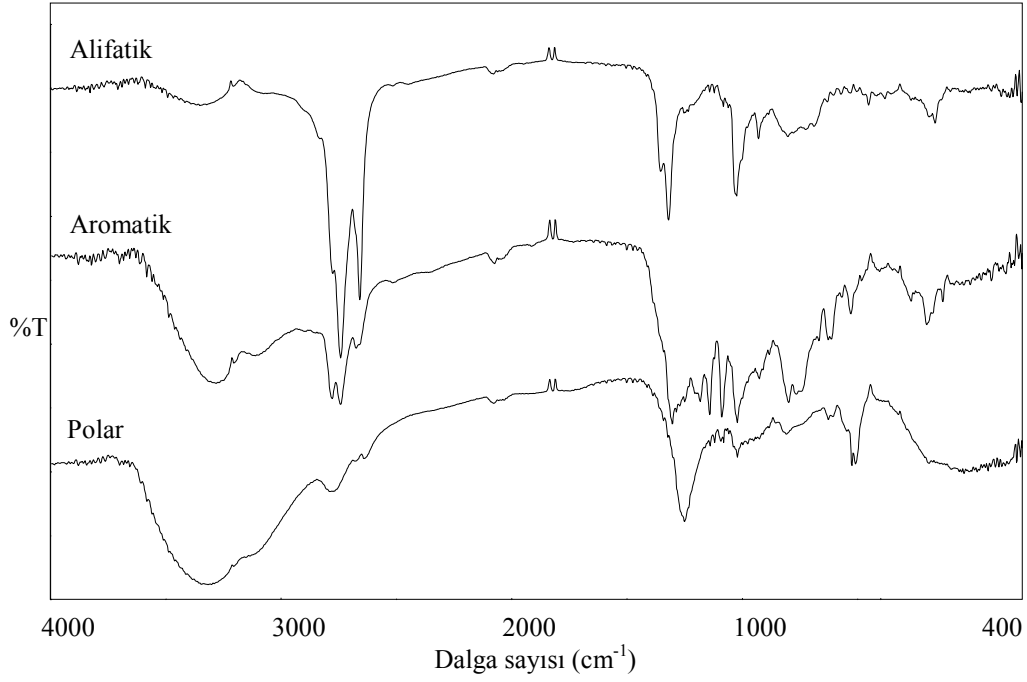
Şekil 4.56. Avrupa melezi odunundan doğal zeolit (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



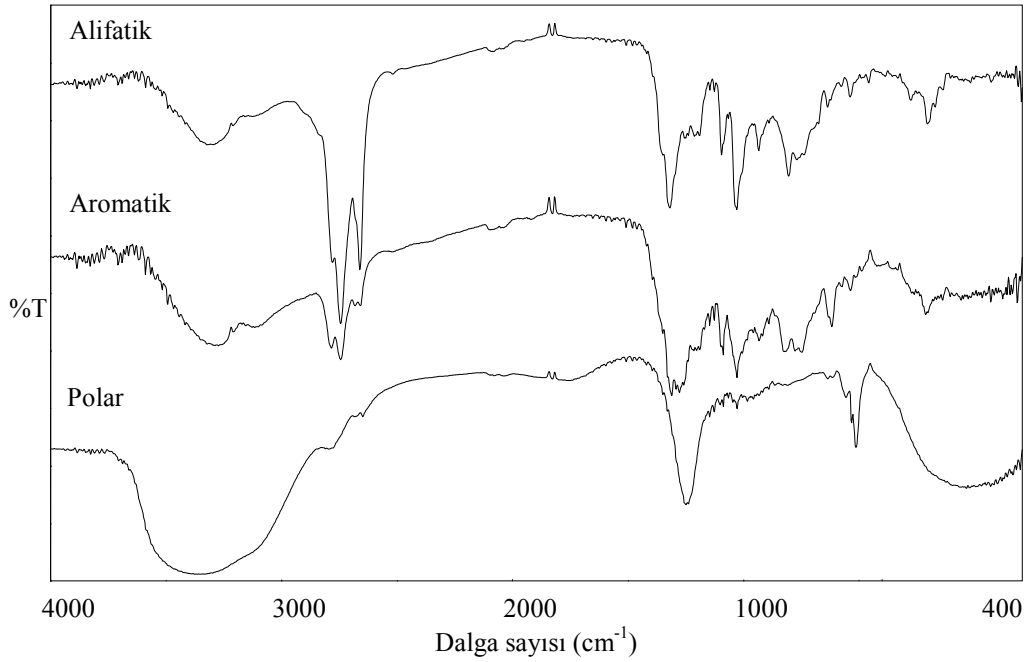
Şekil 4.57. Avrupa melezi odunundan alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



Şekil 4.58. *Crambe* bitkisinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



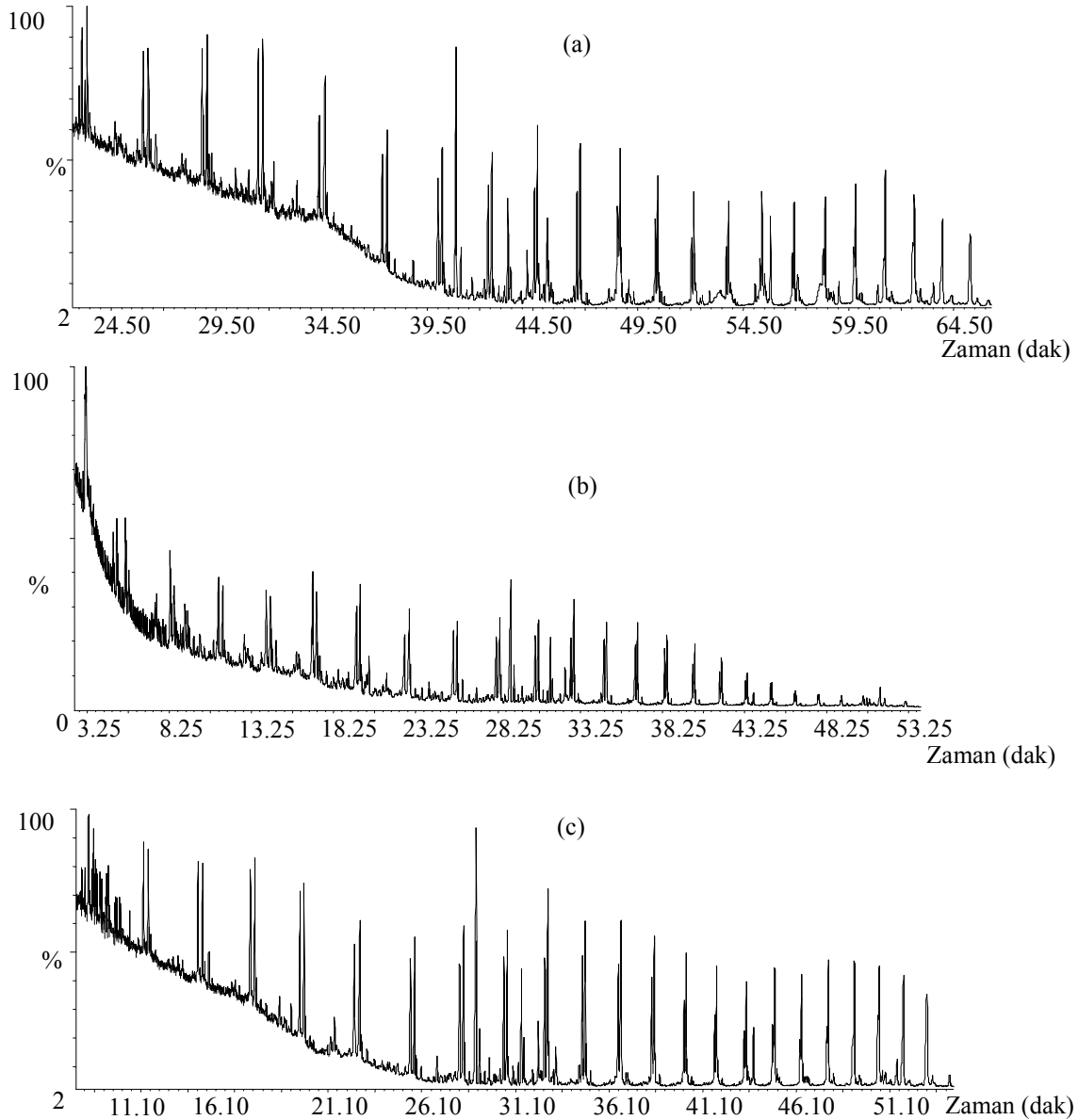
Şekil 4.59. *Crambe* bitkisinden doğal zeolit (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



Şekil 4.60. *Crambe* bitkisinden alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu

4.3.6.3. Sıvı Ürünlerin N-Pentan Alt Fraksiyonlarının GC/MS Kromatogramları

Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) her bir hammaddeden katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının kimyasal bileşimleri GC/MS yardımıyla belirlenmiştir. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları Şekil 4.61’de verilmiştir.



Şekil 4.61. Akdeniz defnesi artığından farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina (%20) katalizör ortamı)

Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan

(alifatik) alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları sırasıyla Çizelge 4.62, 4.63’de verilmiştir. Çizelge ve kromatogramlarda gösterildiği gibi katalizör kullanımı sıvı ürünlerin verimini etkilediği gibi aynı zamanda n-pentan alt fraksiyonun kimyasal içeriğinde önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. Bu farksiyon beklenildiği gibi alkan, alken ve dallanmış hidrokarbonlardan meydana gelmiştir. Katalizörsüz ortamda elde edilen n-pentan alt fraksiyonda hidrokarbon dağılımı C_{18} - C_{44} arasında olup, C_{13} - C_{20} arasındaki hidrokarbonların daha baskın olduğu gözlenmiştir. Katalizörsüz ortamda elde edilen alifatik fraksiyondaki en baskın bileşik $C_{16}H_{34}$ molekül formülüne sahip hekzadekan (%4.80) olarak belirlenmiştir. Katalizör ortamlarında elde edilen alifatik alt fraksiyonların GC/MS sonuçları incelendiğinde fraksiyonların karbon dağılımı C_9 - C_{24} arasında olup, doğal zeolit katalizör ortamında elde edilen fraksiyonda en baskın bileşik $C_{19}H_{38}$ molekül formülüne sahip 1-Nonadeken (%4.70) tespit edilmiştir. Alümina ortamında elde edilen alifatik fraksiyondaki en baskın bileşik ise $C_{24}H_{50}$ molekül formülüne sahip Tetrakosan (%3.81) olarak belirlenmiştir. Ayrıca katalizör ortamında elde edilen alifatik alt fraksiyonlarda halkalı hidrokarbonlar olan D-Limonen ve İnden bileşikleri tespit edilmiştir.

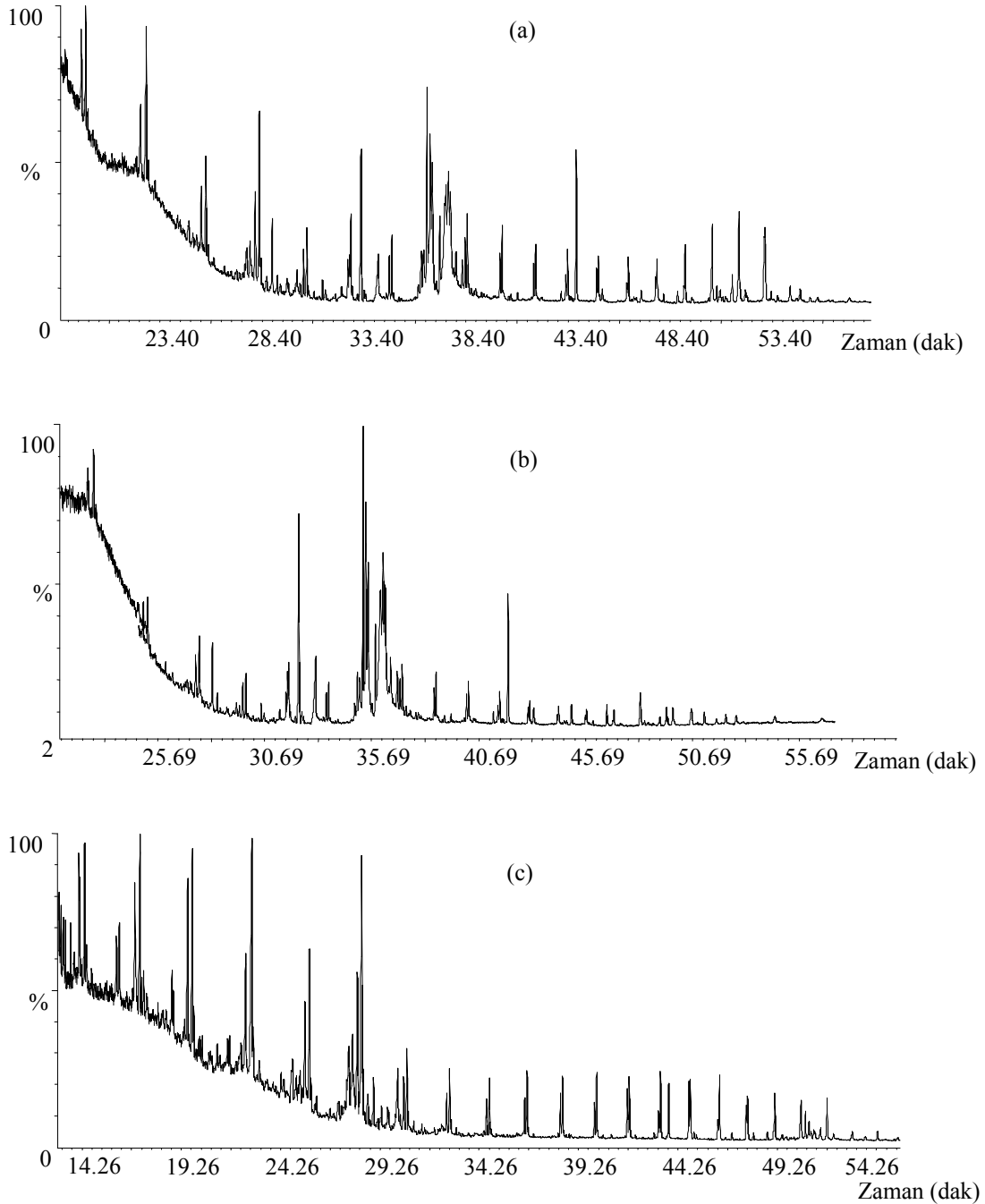
Çizelge 4.62. Akdeniz defnesi artığından katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC/MS sonuçları

Bileşik adı	Alıkonma zamanı (dak)	Molekül formülü	% Alan
5,5-dimetil-1-hekzen	5.623	$C_{18}H_{16}$	1.10
4-propil-heptadekan	5.705	$C_{20}H_{42}$	2.62
1,2-Nonadien	6.329	C_9H_{16}	0.30
2-metil-6-etil-dekan	8.418	$C_{13}H_{28}$	2.33
2,5,6-trimetil-dekan	11.36	$C_{13}H_{28}$	1.48
1-Dodeken	14.03	$C_{12}H_{24}$	2.40
Tridekan	14.28	$C_{13}H_{28}$	1.11
1-Tetradeken	19.49	$C_{14}H_{28}$	2.71
Hekzadekan	19.71	$C_{16}H_{34}$	1.31
1-Pentadeken	22.39	$C_{15}H_{30}$	1.62
Pentadekan	22.66	$C_{15}H_{32}$	1.35
3-Hekzadeken (Z)	25.39	$C_{16}H_{32}$	2.56
Hekzadekan	25.62	$C_{16}H_{34}$	4.80
3,7,11,15-tetrametil 2-hekzadeken	31.48	$C_{20}H_{40}$	1.20
1-Oktadekin	32.26	$C_{18}H_{34}$	0.05
Eikosan	32.75	$C_{20}H_{42}$	2.23
3-Eikosen	38.34	$C_{20}H_{40}$	1.16
Oktadekan	41.81	$C_{18}H_{38}$	1.42
7-hekzil-eikosan	43.40	$C_{26}H_{54}$	0.66
1-Dokosen	44.83	$C_{22}H_{44}$	1.21
Heptakosan	46.40	$C_{27}H_{56}$	2.09
Tetratetrakontan	50.62	$C_{44}H_{90}$	1.03

Çizelge 4.63. Akdeniz defnesi artığından katalizör ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları

Bileşik adı	Alıkonma zamanı (dak)	Molekül formülü	% Alan	
			Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
Nonan	5.75	C ₉ H ₂₀	1.68	1.15
2,6,7-Trimetil-dekan	6.62	C ₁₃ H ₂₈	1.33	1.44
4-Propil-heptan	6.79	C ₁₀ H ₂₂	1.28	1.16
1,1'-Oksibis-heptan	7.37	C ₁₄ H ₃₀ O	0.30	0.23
1-Deken	8.28	C ₁₀ H ₂₀	1.39	1.84
Dekan	8.54	C ₁₀ H ₂₂	2.87	2.28
D-Limonen	9.35	C ₁₀ H ₁₆	1.40	1.74
İnden	9.72	C ₉ H ₈	0.29	0.16
6-Trideken	11.23	C ₁₃ H ₂₆	1.18	1.24
Undekan	11.49	C ₁₁ H ₂₄	1.08	0.24
1-Dodeken	14.15	C ₁₂ H ₂₄	2.26	2.17
Dodekan	14.41	C ₁₂ H ₂₆	2.07	2.00
5,8-Dietil-dodekan	14.73	C ₁₆ H ₃₄	1.54	1.01
Tridekan	17.21	C ₁₃ H ₂₈	2.36	2.16
8-Metilen-pentadekan	18.51	C ₁₆ H ₃₃	0.34	0.19
Tetradekan	19.87	C ₁₄ H ₃₀	2.54	2.17
2,6,10-Trimetil-dodekan	21.26	C ₁₅ H ₃₂	0.38	0.19
Hekzadekan	21.46	C ₁₆ H ₃₄	2.73	2.69
1-Trideken	22.56	C ₁₃ H ₂₆	2.31	2.13
Pentadekan	22.85	C ₁₅ H ₃₂	2.78	2.18
1-Heptadeken	22.92	C ₁₇ H ₃₄	1.37	1.72
1-Pentadeken	28.16	C ₁₅ H ₃₀	1.10	0.33
Heptadekan	28.36	C ₁₇ H ₃₆	1.41	2.88
1-Tetradeken	29.04	C ₁₄ H ₂₈	2.69	1.15
Oktadekan	30.72	C ₁₈ H ₃₈	1.60	1.88
1-Oktadekin	31.46	C ₁₈ H ₃₄	0.90	0.97
1-Nonadeken	32.71	C ₁₉ H ₃₈	4.70	1.38
Nonadekan	32.88	C ₁₉ H ₄₀	1.55	0.79
3-Eikosen	34.72	C ₂₀ H ₄₀	1.60	0.43
Eikosan	34.88	C ₂₀ H ₄₂	1.26	1.87
Heneikosan	36.76	C ₂₁ H ₄₄	1.13	0.43
Dokosan	38.55	C ₂₂ H ₄₆	0.96	0.34
Tetrakosan	40.24	C ₂₄ H ₅₀	1.86	3.81

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) ve farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları Şekil 4.62’de verilmiştir.



Şekil 4.62. Tesbih ağacı meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina (%20) katalizör ortamı)

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik), alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları sırasıyla Çizelge 4.64, 4.65 ve 4.66'de verilmiştir.

Çizelge 4.64. Tesbih ağacı meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC/MS sonuçları

Bileşik adı	Alıkonma zamanı (dak)	Molekül formülü	% Alan
Nonan	5.77	C ₉ H ₂₀	7.55
2,6,7-trimetil-dekan	6.62	C ₁₃ H ₂₈	2.94
4-propil-heptan	6.79	C ₁₀ H ₂₂	0.56
1,1'-oksibis-heptan	7.37	C ₁₄ H ₃₀ O	0.68
1-Deken	8.28	C ₁₀ H ₂₀	2.85
Dekan	8.54	C ₁₀ H ₂₂	2.40
D-Limonen	9.35	C ₁₀ H ₁₆	0.04
İnden	9.72	C ₉ H ₈	0.04
6-Trideken	11.23	C ₁₃ H ₂₆	1.10
Undekan	11.49	C ₁₁ H ₂₄	2.03
1-Dodeken	14.15	C ₁₂ H ₂₄	1.02
Dodekan	14.41	C ₁₂ H ₂₆	2.02
5,8-dietil-dodekan	14.73	C ₁₆ H ₃₄	0.07
Tridekan	17.21	C ₁₃ H ₂₈	2.05
8-metilen-pentadekan	18.51	C ₁₆ H ₃₃	0.04
Tetradekan	19.87	C ₁₄ H ₃₀	2.17
2,6,10-trimetil-dodekan	21.26	C ₁₅ H ₃₂	1.06
Hekzadekan	21.46	C ₁₆ H ₃₄	1.05
1-Trideken	22.56	C ₁₃ H ₂₆	2.05
Pentadekan	22.85	C ₁₅ H ₃₂	3.16
1-Heptadeken	22.92	C ₁₇ H ₃₄	1.20
1-Pentadeken	28.16	C ₁₅ H ₃₀	1.17
Heptadekan	28.36	C ₁₇ H ₃₆	3.02
1-Tetradeken	29.04	C ₁₄ H ₂₈	2.05
Oktadekan	30.72	C ₁₈ H ₃₈	1.09
1-Oktadekin	31.46	C ₁₈ H ₃₄	0.04
1-Nonadeken	32.71	C ₁₉ H ₃₈	2.07
Nonadekan	32.88	C ₁₉ H ₄₀	2.02
3-Eikosen	34.72	C ₂₀ H ₄₀	0.04
Eikosan	34.88	C ₂₀ H ₄₂	2.16
Heneikosan	36.76	C ₂₁ H ₄₄	1.03
Dokosan	38.55	C ₂₂ H ₄₆	2.03
Tetrakosan	40.24	C ₂₄ H ₅₀	0.24
Heptakosan	46.38	C ₂₇ H ₅₆	1.53
Tetrakontan	49.13	C ₄₀ H ₈₂	0.26
Tetratetrakontan	49.14	C ₄₄ H ₉₀	1.06

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun kimyasal içeriği incelendiğinde Çizelge 4.64’de gösterildiği gibi fraksiyon alkan, alken, alkin ve dallanmış hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Ayrıca D-Limonen ve İnden gibi halkalı hidrokarbon bileşikler de tespit edilmiştir. Bu fraksiyondaki hidrokarbon dağılımı C₉-C₄₄ arasında olup, Nonan (%7.55) fraksiyondaki en baskın bileşik olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.65. Tesbih ağacı meyvesinden doğal zeolit (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC/MS sonuçları

Bileşik adı	Alıkonma zamanı (dak)	Molekül formülü	% Alan
2,6,10,14-tetrametil-heptadekan	17.11	C ₂₁ H ₄₄	12.23
Tetradekan	19.74	C ₁₄ H ₃₀	8.01
1-Pentadeken	22.42	C ₁₅ H ₃₀	1.69
Pentadekan	22.69	C ₁₅ H ₃₂	4.06
1-Hekzadeken	25.42	C ₁₆ H ₃₂	1.25
Hekzadekan	25.63	C ₁₆ H ₃₄	2.56
2,6,10,14-tetrametil-pentadekan	26.88	C ₁₉ H ₄₀	0.06
2-metil-4-tetradeken	27.27	C ₁₅ H ₃₀	1.02
8-Heptadeken	27.63	C ₁₇ H ₃₄	0.02
1-Heptadeken	27.80	C ₁₇ H ₃₄	1.06
1-Tetradeken	28.88	C ₁₄ H ₂₈	2.04
3-Hekzadeken	29.13	C ₁₆ H ₃₂	1.01
1-Oktadeken	30.42	C ₁₈ H ₃₆	1.02
Oktadekan	30.58	C ₁₈ H ₃₈	2.03
3-Eikosin	31.35	C ₂₀ H ₃₈	0.01
Nonadekan	32.73	C ₁₉ H ₄₀	2.04
Eikosan	34.75	C ₂₀ H ₄₂	2.02
1-Dokosen	38.34	C ₂₂ H ₄₄	0.02
Tetrakosan	38.45	C ₂₄ H ₅₀	2.03
Heptakosan	40.15	C ₂₈ H ₅₈	1.07
Oktakosan	41.79	C ₂₇ H ₅₆	1.02
Heneikosan	43.36	C ₂₁ H ₄₄	2.02
1-Nonadeken	44.79	C ₁₉ H ₃₈	1.01
Tetrakontan	51.75	C ₄₀ H ₈₂	0.03

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden doğal zeolit (%20) eşliğinde elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun kimyasal içeriği incelendiğinde Çizelge 4.65’de gösterildiği gibi karakterize edilen fraksiyon kimyasal içerik bakımından katalizörsüz ortama göre farklılıklar içermektedir. Doğal zeolit katalizörlü alt fraksiyonun

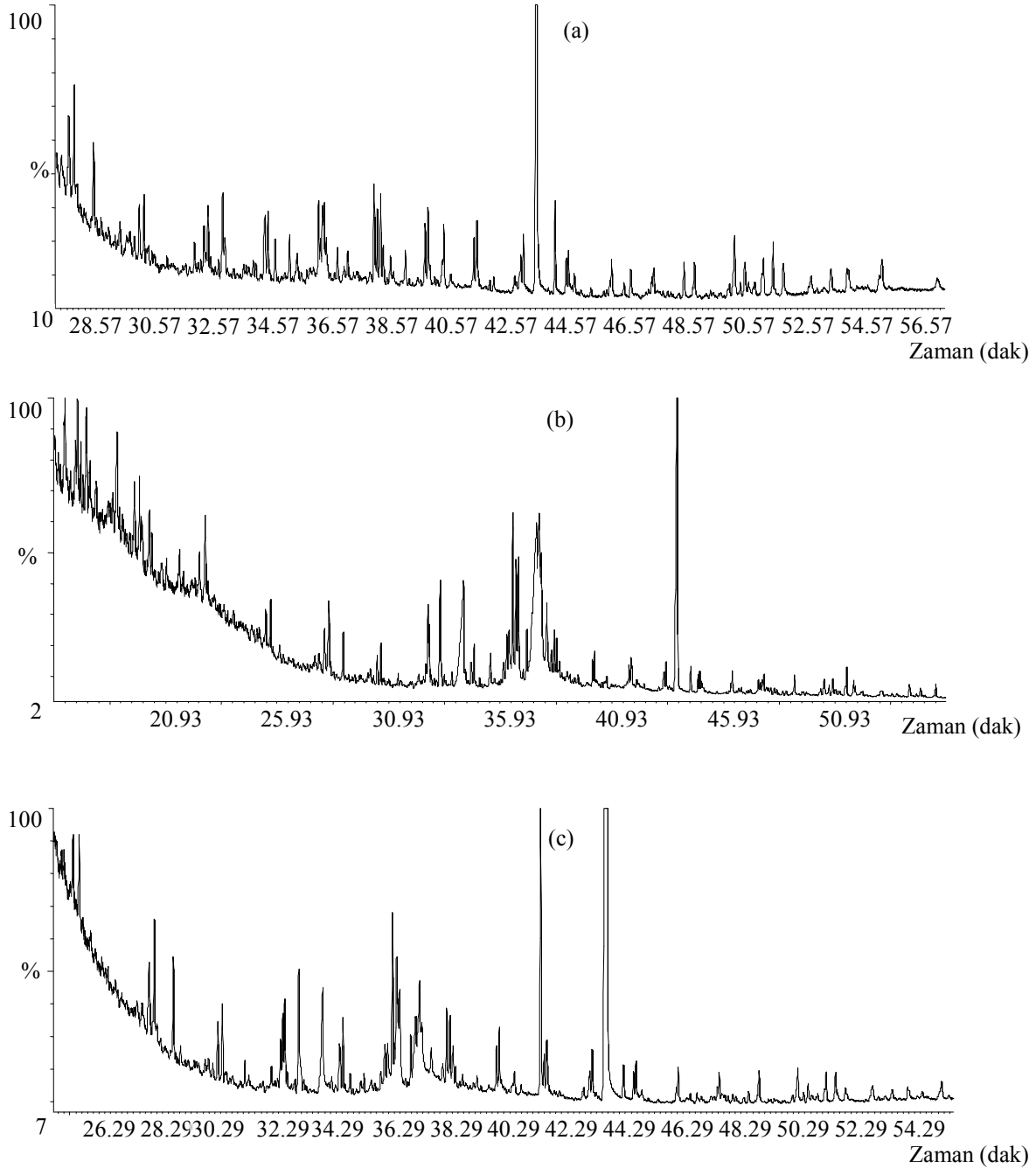
hidrokarbon dağılımı C_{14} - C_{40} arasında olup, 2,6,10,14-tetrametil-heptadekan (%12.23) ve Tetradekan (%8.01) en baskın bileşikler olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.66. Tesbih ağacı meyvesinden alümina (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC/MS sonuçları

Bileşik adı	Alıkonma zamanı (dak)	Molekül formülü	% Alan
2,6,7-trimetil-dekan	8.57	$C_{13}H_{28}$	0.70
1-Dekan	8.70	$C_{10}H_{20}$	2.25
6-Tridekan	11.21	$C_{13}H_{26}$	1.62
2,6,8-trimetil-dekan	11.48	$C_{13}H_{28}$	2.81
5-Undekan	11.62	$C_{11}H_{22}$	0.27
1-Dodekan	14.12	$C_{12}H_{24}$	0.71
Dodekan	14.39	$C_{12}H_{26}$	1.80
1-Tridekan	16.93	$C_{13}H_{26}$	0.24
Tridekan	17.18	$C_{13}H_{28}$	2.03
7-Tetradekan	19.42	$C_{14}H_{28}$	0.53
Tetradekan	19.81	$C_{14}H_{30}$	2.22
Pentadekan	22.81	$C_{15}H_{32}$	5.99
1-Pentadekan	22.88	$C_{15}H_{30}$	1.28
3-Hekzadekan	25.23	$C_{16}H_{32}$	2.28
1-Hekzadekan	25.48	$C_{16}H_{32}$	0.69
Hekzadekan	25.71	$C_{16}H_{34}$	2.90
1-Oktadekin	27.19	$C_{18}H_{34}$	0.26
1-Heptadekan	27.69	$C_{17}H_{34}$	1.67
8-Heptadekan	27.87	$C_{17}H_{34}$	0.80
Heptadekan	28.34	$C_{17}H_{36}$	2.72
1-Tetradekan	28.92	$C_{14}H_{28}$	0.28
1-Oktadekan	30.45	$C_{18}H_{36}$	0.34
Oktadekan	30.62	$C_{18}H_{38}$	2.40
Nonadekan	32.77	$C_{19}H_{40}$	1.32
Eikosan	34.77	$C_{20}H_{42}$	2.29
Heneikosan	36.67	$C_{21}H_{44}$	1.31
Dokosan	38.46	$C_{22}H_{46}$	2.52
Tetrakosan	40.17	$C_{24}H_{50}$	1.92
Heptakosan	44.90	$C_{28}H_{58}$	2.51
Nonakosan	46.35	$C_{29}H_{60}$	1.38
Tetratetrakontan	49.14	$C_{44}H_{90}$	1.34

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden alümina (%20) eşliğinde elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun kimyasal içeriği incelendiğinde Çizelge 4.66'da gösterildiği gibi karakterize edilen fraksiyon kimyasal içerik bakımından katalizörsüz ortama göre farklılıklar içermektedir. Fraksiyon alkan, alken, alkin ve dallanmış hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Fraksiyonun hidrokarbon dağılımı C_{10} - C_{44} arasında olup, Pentadekan (%5.99) fraksiyondaki en baskın bileşik olarak tespit edilmiştir.

Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) ve farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları Şekil 4.63’de verilmiştir.



Şekil 4.63. Avrupa melezi odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina (%20) katalizör ortamı)

Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik), alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları Çizelge 4.67’de verilmiştir.

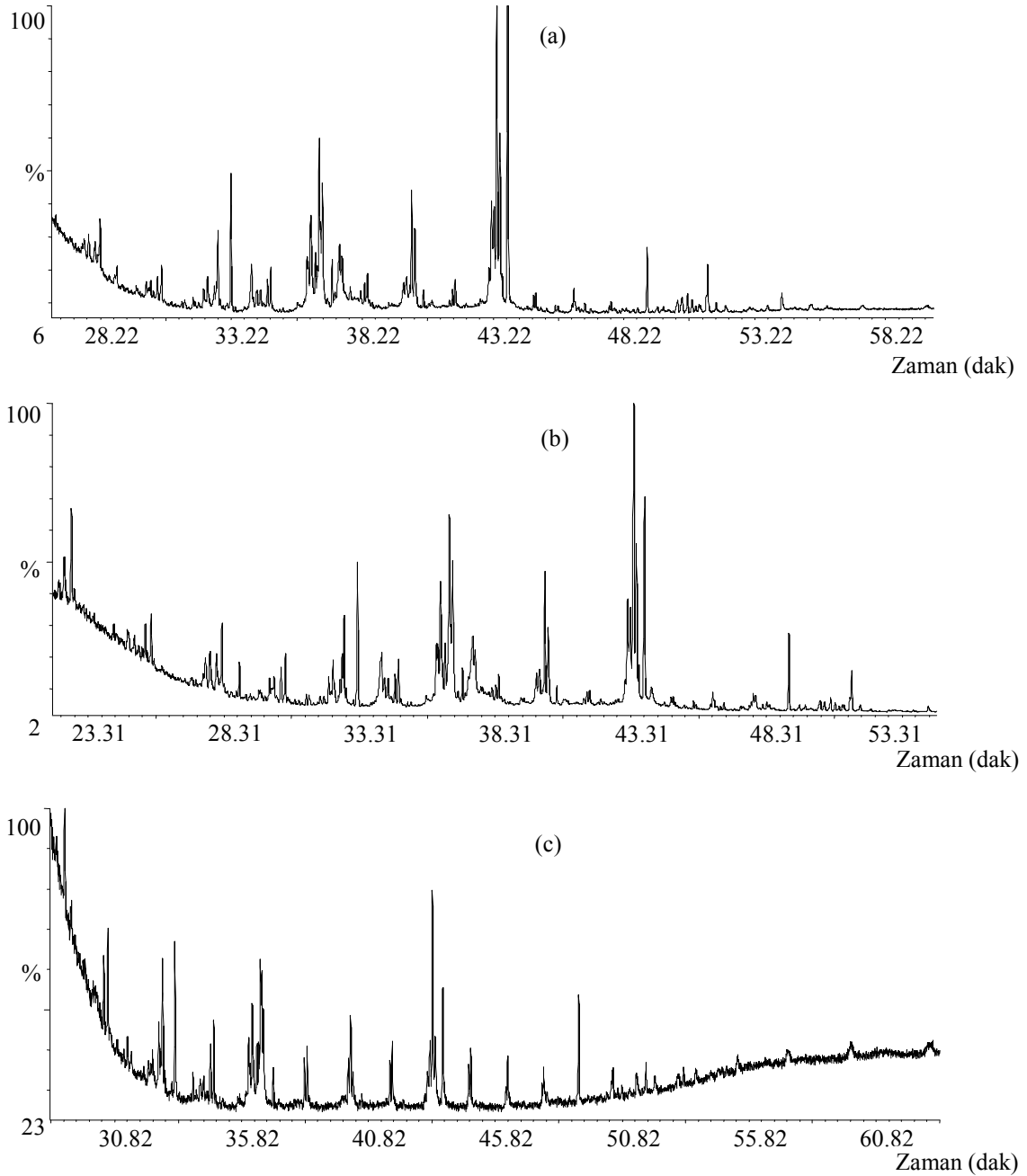
Çizelge 4.67. Avrupa melezi odunundan farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları

Bileşik adı	Alıkonma zamanı (dak)	Molekül formülü	% Alan		
			Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
1-Deken	8.28	C ₁₀ H ₂₀	0.37	0.21	0.15
Dekan	8.54	C ₁₀ H ₂₂	0.29	0.38	0.33
D-Limonen	9.35	C ₁₀ H ₁₆	-	0.41	0.65
İnden	9.72	C ₉ H ₈	-	0.37	0.28
6-Trideken	11.23	C ₁₃ H ₂₆	0.96	0.51	0.62
Undekan	11.49	C ₁₁ H ₂₄	0.12	0.23	0.17
1-Dodeken	14.15	C ₁₂ H ₂₄	1.02	1.55	1.31
Dodekan	14.41	C ₁₂ H ₂₆	1.36	1.24	1.09
5,8-dietil-dodekan	14.73	C ₁₆ H ₃₄	0.54	0.39	0.41
Tridekan	17.21	C ₁₃ H ₂₈	1.14	1.85	1.46
8-metilen-pentadekan	18.51	C ₁₆ H ₃₃	1.65	2.08	2.12
Tetradekan	19.87	C ₁₄ H ₃₀	0.97	1.08	1.01
2,6,10-trimetil-dodekan	21.26	C ₁₅ H ₃₂	0.08	0.10	0.09
Hekzadekan	21.46	C ₁₆ H ₃₄	0.84	1.09	1.18
1-Trideken	22.56	C ₁₃ H ₂₆	1.33	1.52	1.39
Pentadekan	22.85	C ₁₅ H ₃₂	2.45	2.81	2.96
1-Heptadeken	22.92	C ₁₇ H ₃₄	1.74	1.63	1.52
1-Pentadeken	28.16	C ₁₅ H ₃₀	1.81	1.40	1.65
Heptadekan	28.36	C ₁₇ H ₃₆	2.95	3.17	3.08
1-Tetradeken	29.04	C ₁₄ H ₂₈	1.73	1.76	1.62
Oktadekan	30.72	C ₁₈ H ₃₈	2.06	2.29	2.48
1-Oktadekin	31.46	C ₁₈ H ₃₄	0.23	0.04	0.12
1-Nonadeken	32.71	C ₁₉ H ₃₈	0.68	0.35	0.28
Nonadekan	32.88	C ₁₉ H ₄₀	1.55	1.69	1.87
3-Eikosen	34.72	C ₂₀ H ₄₀	2.79	2.04	2.16
Eikosan	34.88	C ₂₀ H ₄₂	2.93	2.42	2.15
Heneikosan	36.76	C ₂₁ H ₄₄	1.46	1.65	1.55
Dokosan	38.55	C ₂₂ H ₄₆	1.34	0.96	0.74
Tetrakosan	40.24	C ₂₄ H ₅₀	0.88	0.51	0.38
Heptakosan	46.38	C ₂₇ H ₅₆	1.54	1.08	0.91

Çizelge 4.67’de verilen GC/MS sonuçları incelendiğinde Avrupa melezi odunundan katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun hidrokarbon dağılımı C₁₀-C₂₇ arasında olup, Heptadekan (%2.95) ve Eikosan (%2.93) fraksiyondaki en baskın bileşikler olarak tespit edilmiştir. Katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünlerin alifatik alt fraksiyonların karbon dağılımı C₉-C₂₇ arasında olup, doğal zeolit ve alümina katalizörleri

eşliğinde elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonlarında, Heptadekan en baskın bileşik olarak tespit edilmiştir.

Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) ve farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları Şekil 4.64’de verilmiştir.



Şekil 4.64. *Crambe* bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS kromatogramları (a: katalizörsüz ortam, b: doğal zeolit (%20) katalizör ortamı, c: alümina (%20) katalizör ortamı)

Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik), alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları Çizelge 4.68’de verilmiştir.

Çizelge 4.68. *Crambe* bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları

Bileşik adı	Alıkonma zamanı (dak)	Molekül formülü	% Alan		
			Katalizörsüz	Doğal zeolit (%20)	Alümina (%20)
Nonan	5.77	C ₉ H ₂₀	-	3.16	2.96
2,6,7-trimetil-dekan	6.62	C ₁₃ H ₂₈	-	1.10	0.56
4-propil-heptan	6.79	C ₁₀ H ₂₂	-	1.75	1.27
1,1’-oksibis-heptan	7.37	C ₁₄ H ₃₀ O	-	1.88	1.76
1-Deken	8.28	C ₁₀ H ₂₀	1.05	1.25	1.32
Dekan	8.54	C ₁₀ H ₂₂	0.94	0.90	0.96
D-Limonen	9.35	C ₁₀ H ₁₆	-	0.82	0.63
İnden	9.72	C ₉ H ₈	-	1.44	1.32
6-Trideken	11.23	C ₁₃ H ₂₆	0.98	0.71	0.84
Undekan	11.49	C ₁₁ H ₂₄	1.76	1.47	1.19
1-Dodeken	14.15	C ₁₂ H ₂₄	1.53	1.41	1.53
Dodekan	14.41	C ₁₂ H ₂₆	0.96	0.89	0.64
5,8-dietil-dodekan	14.73	C ₁₆ H ₃₄	0.87	0.71	0.56
Tridekan	17.21	C ₁₃ H ₂₈	0.74	0.77	0.79
8-metilen-pentadekan	18.51	C ₁₆ H ₃₃	0.92	0.83	0.65
Tetradekan	19.87	C ₁₄ H ₃₀	1.03	0.73	0.74
2,6,10-trimetil-dodekan	21.26	C ₁₅ H ₃₂	0.89	0.99	0.50
Hekzadekan	21.46	C ₁₆ H ₃₄	2.14	2.08	1.96
1-Trideken	22.56	C ₁₃ H ₂₆	0.87	0.85	0.89
Pentadekan	22.85	C ₁₅ H ₃₂	0.74	0.83	1.02
1-Heptadeken	22.92	C ₁₇ H ₃₄	1.18	1.87	1.66
1-Pentadeken	28.16	C ₁₅ H ₃₀	2.14	1.90	1.88
Heptadekan	28.36	C ₁₇ H ₃₆	1.45	1.76	1.23
1-Tetradeken	29.04	C ₁₄ H ₂₈	0.25	0.92	1.06
Oktadekan	30.72	C ₁₈ H ₃₈	4.98	4.83	4.35
1-Oktadekin	31.46	C ₁₈ H ₃₄	1.25	1.15	1.17
1-Nonadeken	32.71	C ₁₉ H ₃₈	3.84	3.61	3.46
Nonadekan	32.88	C ₁₉ H ₄₀	5.45	5.08	5.15
3-Eikosen	34.72	C ₂₀ H ₄₀	2.12	2.16	1.74
Eikosan	34.88	C ₂₀ H ₄₂	1.28	1.45	1.19
Heneikosan	36.76	C ₂₁ H ₄₄	4.26	4.17	3.78
Dokosan	38.55	C ₂₂ H ₄₆	0.95	1.01	0.58
Tetrakosan	40.24	C ₂₄ H ₅₀	3.28	3.95	3.87

Çizelge 4.68’de verilen GC/MS sonuçları incelendiğinde *crambe* bitkisinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C₁₀-C₂₄ arasında olup, Nonadekan (%5.45) ve Oktadekan (%4.98) en baskın bileşikler olarak belirlenmiştir. Doğal zeolit katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C₉-C₂₄ arasında olup, Nonadekan (%5.08) ve Oktadekan (%4.83) en baskın bileşikler olarak belirlenmiştir. Alümina katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C₉-C₂₄ arasında olup, Nonadekan (%5.15) ve Oktadekan (%4.35) en baskın bileşikler olarak belirlenmiştir. Ayrıca katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünlerin alifatik alt fraksiyonlarında D-Limonen ve İnden gibi halkalı hidrokarbon bileşikleri tespit edilmiştir.

4.4. Piroliz Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) katalizörsüz ve iki farklı katalizör ortamında elde edilen katı ürünlerin elementel analiz ve ısı değerleri ile farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin XRD cihazı yardımıyla kristal yapısı ve SEM cihazı yardımıyla yüzey yapısı incelenmiştir.

4.4.1. Katı Ürünlerin Elementel Analiz ve Isıl Değer Sonuçları

Optimum koşullarda farklı ortamlarda Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.69’da verilmiştir.

Çizelge 4.69. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Katı ürün ^a	Katı ürün ^b	Katı ürün ^c
C (%)	56.29	55.92	54.53
H (%)	3.57	2.69	3.03
N (%)	3.13	3.21	3.51
O* (%)	37.01	38.18	38.93
H/C Mol Oranı	0.756	0.573	0.662
O/C Mol Oranı	0.494	0.513	0.536
Molar Gösterim	CH _{0.756} O _{0.494} N _{0.048}	CH _{0.573} O _{0.513} N _{0.049}	CH _{0.662} O _{0.536} N _{0.055}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	20.75	17.06	17.84
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	17.52	15.91	15.80
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	18.23	16.68	16.58

*Farktan

^aKatalizörsüz ortam

^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam

^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından optimum şartlarda farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin elementel bileşimi ve ısı değeri incelendiğinde Çizelge 4.69’da gösterildiği gibi en yüksek karbon miktarı ağırlıkça %56.29 katalizörsüz ortamda elde edilen katı üründe bulunmuştur. Katalizör kullanımı karbon ve hidrojen miktarını düşürmüştür. Doğal zeolit ortamında elde edilen katı ürünün karbon miktarı ağırlıkça %56.29’dan %55.92’ye ve hidrojen miktarı %3.57’den %3.21’e düşerken alümina ortamında elde edilen katı ürünün karbon miktarı ağırlıkça %54.53 ve hidrojen miktarı ise

%3.03 değerine düşmüştür. Katı ürünlerin oksijen içerikleri incelendiğinde katalizörsüz ortamdaki katı ürünün oksijen miktarı ağırlıkça %37.01 iken doğal zeolit ve alümina ortamındaki katı ürünlerin oksijen miktarları sırasıyla %38.18'e ve 38.93'e yükselmiştir. Katı ürünlerin H/C oranı 0.662-0.756 arasında değişmiştir. En yüksek H/C mol oranı katalizörsüz ortamda 0.756 iken alümina katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünlerdeki bu oran 0.662'ye düşmüştür. Çizelge 4.69'da verilen ve ASTM D 240 standardına göre belirlenen ısı değer sonuçları incelendiğinde en yüksek ısı değeri katalizörsüz ortamda 20.75 MJ/kg iken doğal zeolit katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünün ısı değeri 17.06 MJ/kg değerine düşmüştür. Katalizör kullanımı katı ürünlerin ısı değerini düşürmüştür. Dulong ve Demirbaş formüllerine göre teorik olarak hesaplanan ısı değer sonuçları deneysel olarak belirlenen ısı değer sonuçlarına yakın olduğu bulunmuştur.

Optimum koşullarda farklı ortamlarda Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.70'de verilmiştir.

Çizelge 4.70. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Katı ürün ^a	Katı ürün ^b	Katı ürün ^c
C (%)	63.80	58.34	56.75
H (%)	2.87	2.37	2.46
N (%)	2.35	2.25	2.14
O* (%)	30.98	37.04	38.65
H/C Mol Oranı	0.536	0.484	0.516
O/C Mol Oranı	0.365	0.477	0.511
Molar Gösterim	CH _{0.536} O _{0.365} N _{0.032}	CH _{0.484} O _{0.477} N _{0.033}	CH _{0.516} O _{0.511} N _{0.032}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	21.12	17.66	17.25
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	20.14	16.48	15.78
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	20.68	17.21	16.56

*Farktan

^aKatalizörsüz ortam

^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam

^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden optimum şartlarda farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin elementel bileşimi ve ısı değeri incelendiğinde Çizelge 4.70'de gösterildiği gibi en yüksek karbon miktarı ağırlıkça %63.80 katalizörsüz ortamda elde edilen katı üründe bulunmuştur. Katalizör kullanımı karbon ve hidrojen miktarını düşürmüştür. Doğal zeolit ortamında elde edilen katı ürünün karbon miktarı ağırlıkça %63.80'den %58.34'e ve hidrojen miktarı %2.87'den %2.37'ye düşerken alümina ortamında elde edilen katı ürünün karbon miktarı ağırlıkça %56.75 ve hidrojen miktarı ise %2.46 değerine düşmüştür. Katı ürünlerin oksijen içerikleri incelendiğinde katalizörsüz ortamdaki katı ürünün oksijen miktarı ağırlıkça %30.98 iken doğal zeolit ve alümina ortamındaki katı ürünlerin oksijen miktarları sırasıyla %37.04'e ve 38.65'e yükselmiştir. Katı ürünlerin H/C oranı 0.484-0.536 arasında değişmiştir. En yüksek H/C mol oranı katalizörsüz ortamda 0.536 iken doğal zeolit ve alümina katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünlerdeki bu oran sırasıyla 0.484 ve 0.516 değerine düşmüştür. Çizelge

4.70’de gösterilen ve ASTM D 240 standardına göre belirlenen ısı değer sonuçları incelendiğinde en yüksek ısı değeri katalizörsüz ortamda 21.12 MJ/kg iken doğal zeolit ve alümina katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünlerin ısı değerleri sırasıyla 17.66 ve 17.25 MJ/kg değerine düşmüştür. Katalizör kullanımı katı ürünlerin ısı değerini düşürmüştür. Dulong ve Demirbaş formüllerine göre teorik olarak hesaplanan ısı değeri sonuçları deneysel olarak belirlenen ısı değeri sonuçlarına yakın olduğu bulunmuştur.

Optimum koşullarda farklı ortamlarda Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değeri sonuçları Çizelge 4.71’de verilmiştir.

Çizelge 4.71. Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değeri sonuçları

Bileşen	Katı ürün ^a	Katı ürün ^b	Katı ürün ^c
C (%)	70.82	66.95	63.22
H (%)	3.37	3.20	3.13
N (%)	-	-	-
O* (%)	25.81	29.85	33.65
H/C Mol Oranı	0.567	0.569	0.590
O/C Mol Oranı	0.274	0.335	0.400
Molar Gösterim	CH _{0.567} O _{0.274}	CH _{0.569} O _{0.335}	CH _{0.590} O _{0.400}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	23.79	22.52	20.61
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	24.17	21.88	19.83
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	24.55	22.38	20.45

*Farktan

^aKatalizörsüz ortam

^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam

^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan optimum şartlarda farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin elementel bileşimi ve ısı değeri incelendiğinde Çizelge 4.71’de gösterildiği gibi en yüksek karbon miktarı ağırlıkça %70.82 katalizörsüz ortamda elde edilen katı üründe bulunmuştur. Katalizör kullanımı karbon ve hidrojen miktarını düşürmüştür. Doğal zeolit ortamında elde edilen katı ürünün karbon miktarı ağırlıkça %70.82’den %66.95’e ve hidrojen miktarı %3.37’den %3.20’ye düşerken alümina ortamında elde edilen katı ürünün karbon miktarı ağırlıkça %63.22 ve hidrojen miktarı ise %3.13 değerine düşmüştür. Katı ürünlerin oksijen içerikleri incelendiğinde katalizörsüz ortamdaki katı ürünün oksijen miktarı ağırlıkça %25.81 iken doğal zeolit ve alümina ortamlarındaki katı ürünlerin oksijen miktarları sırasıyla %29.85’e ve %33.65’e yükselmiştir. Katı ürünlerin H/C oranlarında belirgin bir değişim gözlenmemiş olup 0.567-0.590 arasında değişmiştir. En yüksek H/C mol oranı katalizörsüz ortamda 0.567 iken doğal zeolit ve alümina katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünlerdeki bu oran sırasıyla 0.569 ve 0.590 değerine yükselmiştir. Çizelge 4.71’de gösterilen ve ASTM D 240 standardına göre belirlenen ısı değeri sonuçları incelendiğinde en yüksek ısı değeri katalizörsüz ortamda 23.79 MJ/kg iken doğal zeolit ve alümina katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünlerin ısı değerleri sırasıyla 22.52 ve 20.61 MJ/kg değerine düşmüştür. Katalizör kullanımı katı ürünlerin ısı değerini düşürmüştür. Dulong ve Demirbaş

formüllerine göre teorik olarak hesaplanan ısı değer sonuçları deneysel olarak belirlenen ısı değer sonuçlarına oldukça yakın olduğu bulunmuştur.

Optimum koşullarda farklı ortamlarda *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.72’de verilmiştir.

Çizelge 4.72. *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin (char) elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Katı ürün ^a	Katı ürün ^b	Katı ürün ^c
C (%)	61.45	54.59	57.01
H (%)	2.80	2.41	2.39
N (%)	2.31	2.00	1.75
O* (%)	33.44	41.00	38.85
H/C Mol Oranı	0.543	0.526	0.499
O/C Mol Oranı	0.408	0.564	0.512
Molar Gösterim	CH _{0.543} O _{0.408} N _{0.032}	CH _{0.526} O _{0.564} N _{0.031}	CH _{0.499} O _{0.512} N _{0.026}
Isıl Değer (ASTM D 240) (MJ/kg)	19.63	15.89	17.11
Dulong (Eş. 17) (MJ/kg)	18.80	14.55	15.73
Demirbaş (Eş. 18) (MJ/kg)	19.42	15.40	16.51

*Farktan

^aKatalizörsüz ortam

^bDoğal zeolit (%20) katalizörlü ortam

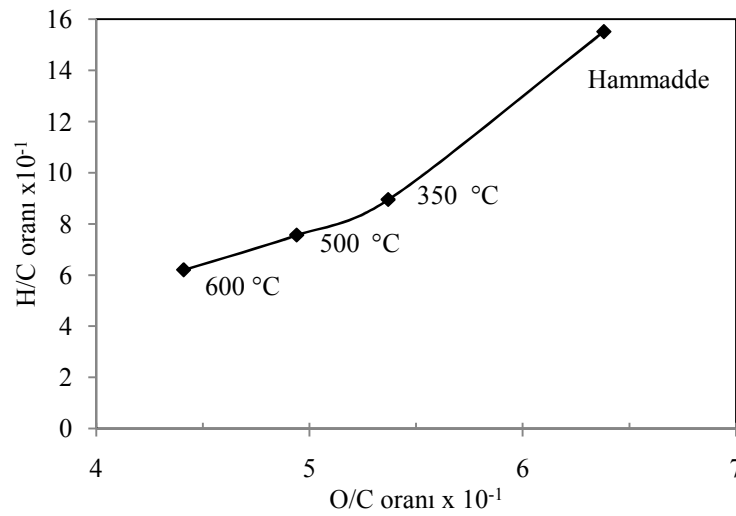
^cAlümina (%20) katalizörlü ortam

Crambe (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden optimum şartlarda farklı ortamlarda elde edilen katı ürünlerin elementel bileşimi ve ısı değeri incelendiğinde Çizelge 4.72’de gösterildiği gibi en yüksek karbon miktarı ağırlıkça %61.45 katalizörsüz ortamda elde edilen katı üründe bulunmuştur. Katalizör kullanımı karbon ve hidrojen miktarını düşürmüştür. Doğal zeolit ortamında elde edilen katı ürünün karbon miktarı ağırlıkça %61.45’den %54.59’a ve hidrojen miktarı %2.80’den %2.41’e düşerken alümina ortamında elde edilen katı ürünün karbon miktarı ağırlıkça %57.01 ve hidrojen miktarı ise %2.39 değerine düşmüştür. Katı ürünlerin oksijen içerikleri incelendiğinde katalizörsüz ortamdaki katı ürünün oksijen miktarı ağırlıkça %33.44 iken doğal zeolit ve alümina ortamdaki katı ürünlerin oksijen miktarları sırasıyla %41.00’a ve 38.85’e yükselmiştir. Katı ürünlerin H/C oranları 0.408-0.564 arasında değişmiştir. En yüksek H/C mol oranı doğal zeolit katalitik ortamda 0.564 iken katalizörsüz ve alümina katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünlerdeki bu oran sırasıyla 0.408 ve 0.512 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.72’de gösterilen ve ASTM D 240 standardına göre belirlenen ısı değer sonuçları incelendiğinde en yüksek ısı değer katalizörsüz ortamda 19.63 MJ/kg iken doğal zeolit ve alümina katalitik piroliz ortamında elde edilen katı ürünlerin ısı değerleri sırasıyla 15.89 ve 17.11 MJ/kg değerine düşmüştür. Katalizör kullanımı katı ürünlerin ısı değerini düşürmüştür. Dulong ve Demirbaş formüllerine göre teorik olarak hesaplanan ısı değer sonuçları deneysel olarak belirlenen ısı değer sonuçlarına oldukça yakın olduğu bulunmuştur.

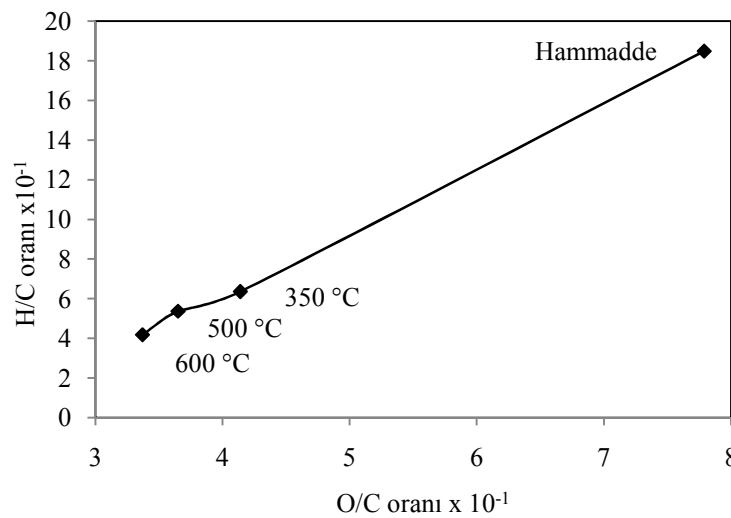
Katı ürünler aktif karbon veya katı yakıt olarak kullanıldıklarında katı ürünlerin karbon içeriği ve ısı değeri bilinmesi gereken en önemli parametrelerdir. Yavaş piroliz

teknîği karbon içeriği yüksek katı ürün (char) üretimi için uygun bir tekniktir. Elde edilen katı ürünler direkt yakıt olarak kullanılabilir veya aktif karbon gibi değerli kimyasallar üretmek için hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Literatürde katı ürünlerin farklı piroliz ortamlarındaki ısı değerleri yaklaşık 20 MJ/kg olarak bulunmuştur. Elde ettiğimiz sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile uyum içerisindedir (Encinar ve ark., 2002).

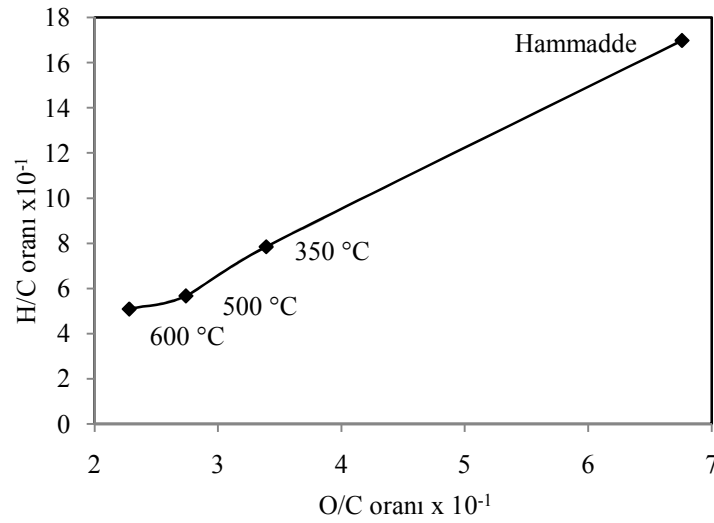
Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçlarından hesaplanan H/C ve O/C oranlarının gösterildiği Van Krevelen diyagramları; Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.), Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.), Avrupa melezî (*Larix decidua*) ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) hammaddeleri için sırasıyla Şekil 4.65, 4.66, 4.67 ve 4.68’de gösterilmiştir.



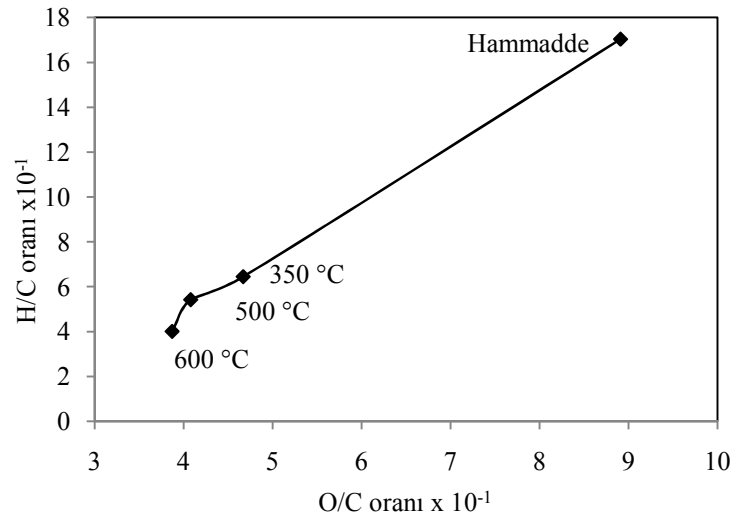
Şekil 4.65. Akdeniz defnesi artığından farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı



Şekil 4.66. Tesbih ağacı meyvesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı



Şekil 4.67. Avrupa melezi odunundan farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı



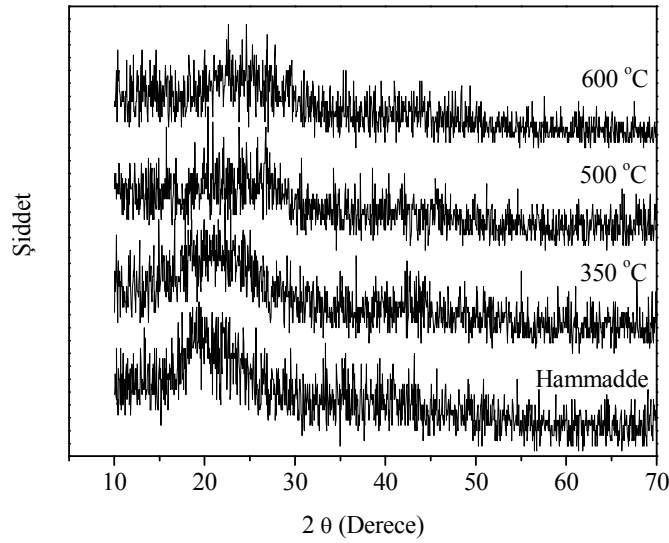
Şekil 4.68. *Crambe* bitkisinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı

Her bir hammaddeden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin Van Krevelen diyagramlarından anlaşılacağı gibi sıcaklık yükseldikçe karbon içeriğinin artması sonucu H/C ve O/C oranları düşmüştür.

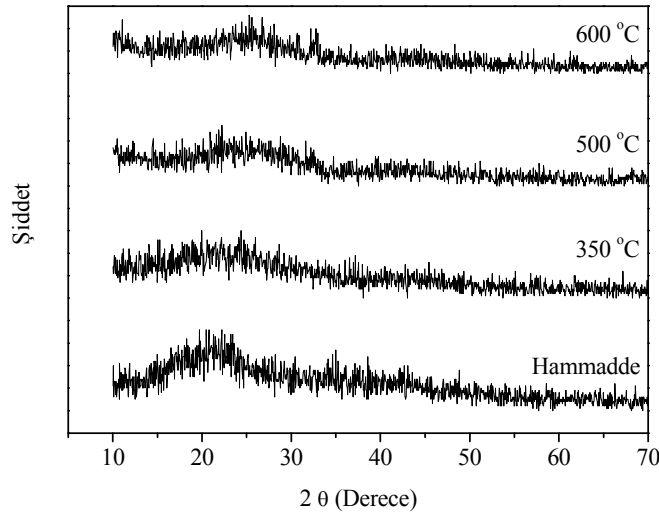
Literatürde H/C ve O/C arasında sıcaklıkla doğrusal bir ilişki olduğu ve dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilizasyon reaksiyonlarının meydana geldiği bildirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen dehidrojenasyon reaksiyonları katı ürünün (char) hidrojen içeriğini düşürdüğü gibi katı ürünün yapısını da aromatikleştirmektedir (Sharma ve ark., 2001).

4.4.2. Katı Ürünlerin X-Işını Difraksiyon Sonuçları

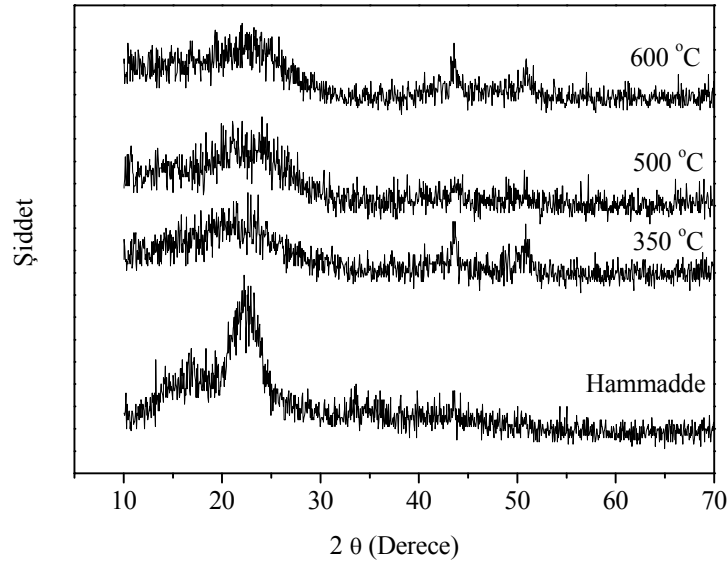
Her bir hammadde için farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin kristal ve amorf yapısı X-ışını difraksiyonu ile belirlenmiştir. Sıcaklığın katı ürünlerin kristal yapısına olan etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.), Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.), Avrupa melezi (*Larix decidua*) ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) hammaddelerinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.69, 4.70, 4.71 ve 4.72’de gösterilmiştir.



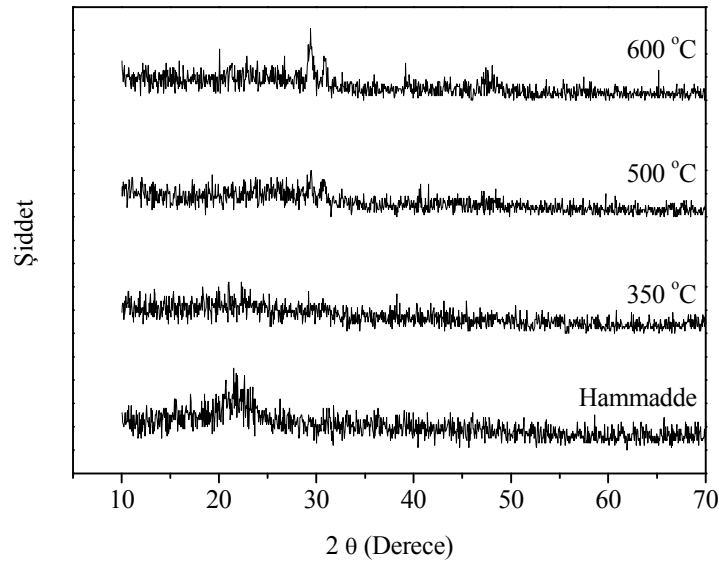
Şekil 4.69. Akdeniz defnesi artığından farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.70. Tesbih ağacı meyvesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.71. Avrupa melezi odunundan farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım deseni



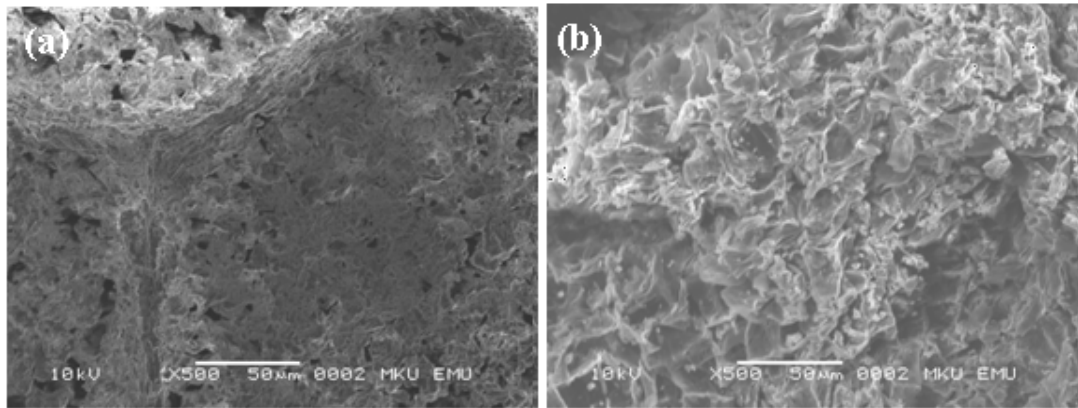
Şekil 4.72. *Crambe* bitkisinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin X-ışını kırınım deseni

Her bir hammadde için yukarıda verilen X-ışını kırınım grafikleri incelendiğinde farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin başlangıçtaki hammaddenin yapısını ve bileşimini içermediği anlaşılmaktadır. Hammaddelerde 16°-22° arasında meydana gelen selüloz kırınım pikleri katı ürünlerde (char) nispeten geniş amorf bantlara dönüşmektedir (Tserk ve ark., 2005). Sıcaklığın etkisiyle hammaddedeki selülozdan ileri gelen kristal yapı

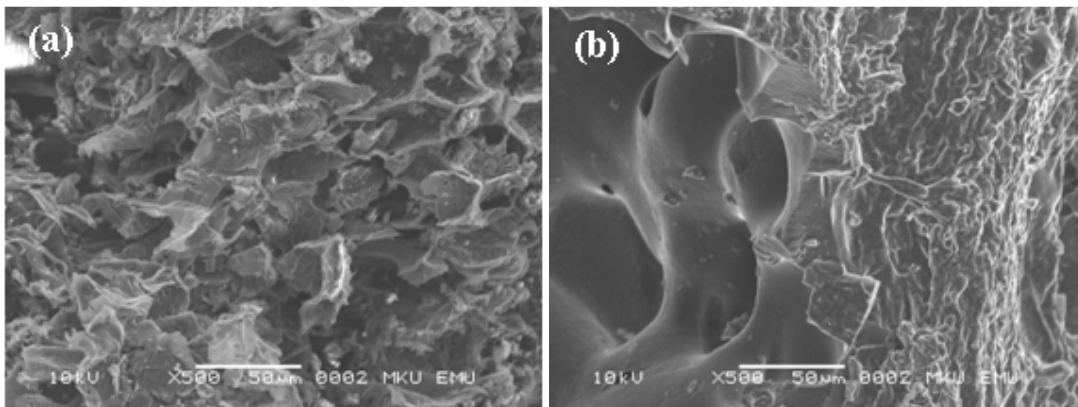
amorf yapıya dönüşmesi sonucu kristal pikler kaybolmuştur. Benzer sonuçlar testere talaşından farklı ısıtma hızlarında hazırlanan karbon örneklerinde elde edilmiştir (Kurosaki ve ark., 2007). Aynı zamanda X-ışını kırınım grafikleri hammaddenin selüloz içeriği hakkında da bilgi vermektedir. Selüloz oranı ne kadar fazla olursa selülozun kristal pik şiddeti de o derece fazla olmaktadır. Buna göre Avrupa melezi odununun X-ışını kırınım grafiği incelendiğinde selüloz kristal pikinin diğer hammaddelere göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum Avrupa melezi odununun Çizelge 4.7’de verilen selüloz miktarını desteklemektedir.

4.4.3. Katı Ürünlerin SEM Analiz Sonuçları

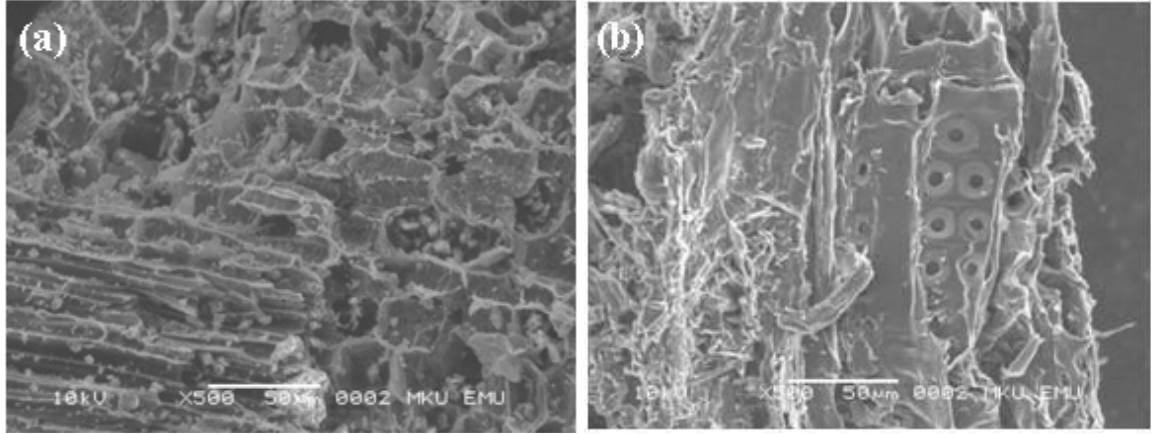
Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin poroz yüzey yapısını, şeklini karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi uygulanmıştır. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.), Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.), Avrupa melezi (*Larix decidua*) ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) hammaddelerinden farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin 500 kez büyütülmüş SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.73, 4.74, 4.75 ve 4.76’da gösterilmiştir.



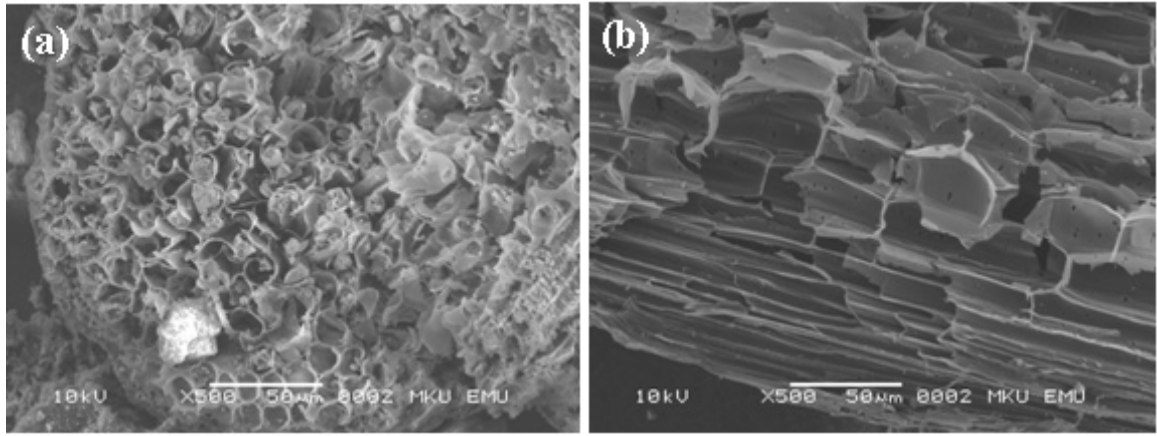
Şekil 4.73. Akdeniz defnesi artığından 350°C (a) ve 500°C (b) piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüsü



Şekil 4.74. Tesbih ağacı meyvesinden 350°C (a) ve 500°C (b) piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüsü



Şekil 4.75. Avrupa melezi odunundan 350°C (a) ve 500°C (b) piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüsü



Şekil 4.76. *Crambe* bitkisinden 350°C (a) ve 500°C (b) piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüsü

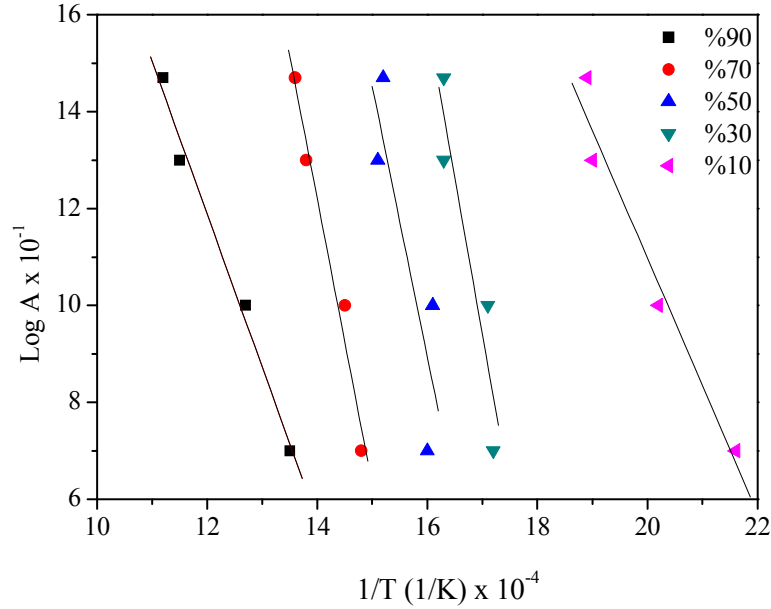
Piroliz sırasında farklı uçucu bileşiklerin aşamalı olarak hammaddeden çıkması sıcaklık artışı ile meydana gelmektedir. Piroliz sıcaklığı katı ürünün parçacık boyutunu ve şeklini etkilemektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak genelde boşlukların boyutunda ve oranında artış olurken hücre duvarı kalınlığında azalma meydana gelmektedir (Onay, 2007b).

Düşük sıcaklıklarda (350°C) elde edilen katı ürün parçacıklarının hücre duvarlarının kalın ve katran aglomeratları ile kaplı olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda (500°C) elde edilen katı ürünler daha poroz ve boşluklu bir yapıya sahiptir. Ayrıca sıcaklığın etkisiyle katı ürünlerin hücre duvarları çok ince ve kırılğan bir hal almıştır. Elde edilen SEM sonuçlarına göre sıcaklık arttıkça SEM porozitesinin arttığı söylenebilir.

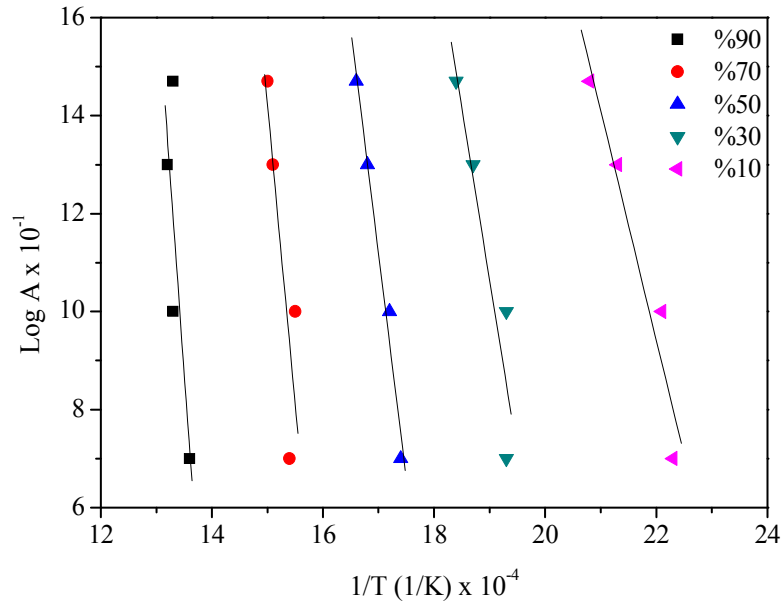
4.5. Termogravimetrik Analizin Kinetik Sonuçları

Deneyisel çalışmalarda kullanılan her bir hammaddenin dört farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 ve 30°C/dak) termogravimetrik analizi yapılarak Ozawa metoduna göre TA60 WS kinetik analiz yazılımı yardımıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır. Akdeniz

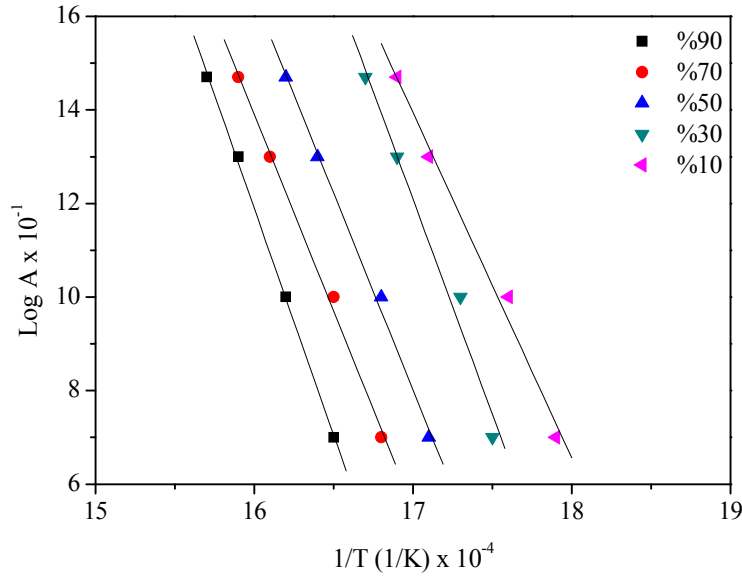
defnesi (*Laurus nobilis* L.), Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.), Avrupa melezi (*Larix decidua*) ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) hammaddelerinin Ozawa grafikleri sırasıyla Şekil 4.77, 4.78, 4.79 ve 4.80’de gösterilmiştir.



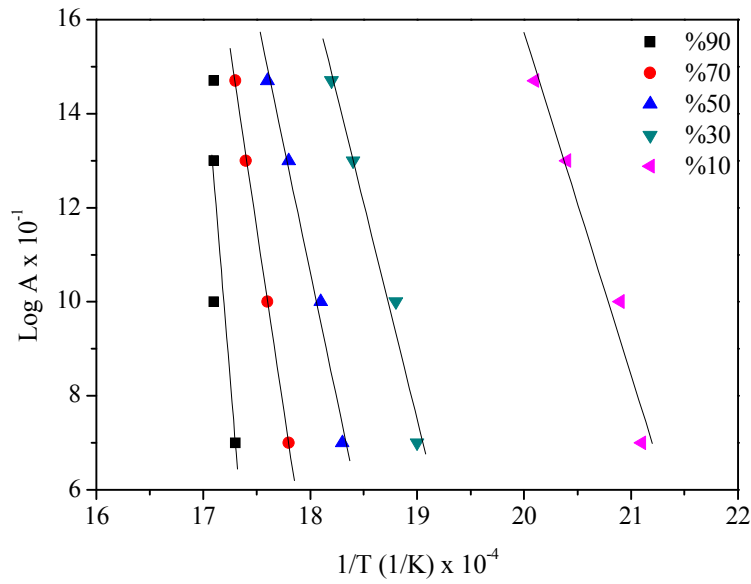
Şekil 4.77. Akdeniz defnesi hammaddesinin farklı dönüşüm oranlarında pirolizi için Ozawa kinetik metodunun uygulanması



Şekil 4.78. Tesbih ağacı hammaddesinin farklı dönüşüm oranlarında pirolizi için Ozawa kinetik metodunun uygulanması



Şekil 4.79. Avrupa melezi hammaddesinin farklı dönüşüm oranlarında pirolizi için Ozawa kinetik metodunun uygulanması



Şekil 4.80. *Crambe* hammaddesinin farklı dönüşüm oranlarında pirolizi için Ozawa kinetik metodunun uygulanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin termal analiz sonuçlarından elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.73’de verilmiştir. Çizelge 4.73’de gösterildiği gibi Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.), Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.), Avrupa melezi (*Larix decidua*) ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) hammaddelerinin piroliz esnasındaki ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla yaklaşık 104, 122, 171 ve 254 kJ/mol

olarak bulunmuştur. En yüksek ve en düşük aktivasyon enerjisine sahip hammaddeler sırasıyla *crambe* ve Akdeniz defnesi olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.73. Deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütlelerin termal analiz sonuçlarından elde edilen kinetik parametreler

Hammadde	Aktivasyon enerjisi E (kJ/mol)	Frekans faktörü (dak^{-1})	Korelasyon katsayısı (R^2)
Akdeniz defnesi artığı	103.62	1.354×10^7	0.908
Tesbih ağacı meyvesi	121.60	4.241×10^9	0.899
Avrupa melezi odunu	170.94	3.346×10^{13}	0.992
<i>Crambe</i> bitkisi	253.89	1.977×10^{19}	0.920

Literatürde, Ozawa metoduna göre pirinç sapı için aktivasyon enerjisi 158 kJ/mol, pamuk sapı için 171 kJ/mol, pirinç kavuzu için 177 kJ/mol, mısır sapı için 159 kJ/mol, kafur ağacı dalı için 190 kJ/mol ve kiraz ağacı dalı için 184 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Hu ve ark. 2007). Ayrıca, buğday sapı ve odun yongasının piroliz ortamındaki aktivasyon enerjileri sırasıyla 70.52 ve 85.39 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Zhang ve ark., 2006; Li ve ark., 2008; Munir ve ark., 2009).

SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Piroliz deneylerinde kullanılan biyokütlelerin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kimyasal analizleri yapılmıştır:
 - Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığında %9.95 nem, %10.53 kül, %69.24 uçucu madde, %10.28 sabit karbon, %22.84 selüloz, %27.61 lignin, %40.51 hemiselüloz, %63.35 holoselüloz ve %8.89 ekstraktif madde içeriği saptanmıştır.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinde %8.67 nem, %4.09 kül, %74.37 uçucu madde, %12.87 sabit karbon, %12.63 selüloz, %18.10 lignin, %10.09 hemiselüloz, %22.72 holoselüloz ve %35.21 ekstraktif madde içeriği saptanmıştır.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununda %8.00 nem, %0.11 kül, %79.10 uçucu madde, %12.79 sabit karbon, %47.10 selüloz, %29.18 lignin, %22.32 hemiselüloz, %69.42 holoselüloz ve %1.44 ekstraktif madde içeriği saptanmıştır.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinde %6.25 nem, %8.93 kül, %72.15 uçucu madde, %12.67 sabit karbon, %30.35 selüloz, %27.60 lignin, %32.85 hemiselüloz, %63.20 holoselüloz ve %9.25 ekstraktif madde içeriği saptanmıştır.
2. Piroliz deneylerinde kullanılan biyokütlelerin elementel ve ısı değer analizleri yapılmıştır:
 - Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının karbon içeriği %48.97, hidrojen içeriği %6.38, azot içeriği %3.02, oksijen içeriği %41.63, H/C oranı 1.552 ve ısı değeri 19.77 MJ/kg olarak bulunmuştur.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin karbon içeriği %44.72, hidrojen içeriği %6.94, azot içeriği %1.91, oksijen içeriği %46.43, H/C oranı 1.849 ve ısı değeri 20.20 MJ/kg olarak bulunmuştur.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun karbon içeriği %46.29, hidrojen içeriği %6.50, oksijen içeriği %47.21, H/C oranı 1.674 ve ısı değeri 17.70 MJ/kg olarak bulunmuştur.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin karbon içeriği %42.24, hidrojen içeriği %6.04, azot içeriği %1.61, oksijen içeriği %50.11, H/C oranı 1.704 ve ısı değeri 17.33 MJ/kg olarak bulunmuştur.
3. Piroliz deneylerinde kullanılan biyokütlelerin inert ortamdaki ısı (termal) davranışları termogravimetrik analiz cihazı ile oda sıcaklığı-800°C sıcaklık aralığında TG-DTG eğrileri yardımıyla belirlenmiştir:
 - Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının bozunmaya başladığı sıcaklık 296°C, maksimum bozunma sıcaklığı 368°C ve bozunmanın sonlanmaya başladığı sıcaklık 523°C olarak bulunmuştur. Hammaddeden 800°C sıcaklık sonrasında geriye kalan miktar %9.98 olarak saptanmıştır.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin bozunmaya başladığı sıcaklık 234°C, maksimum bozunma sıcaklığı 355°C ve bozunmanın sonlanmaya başladığı sıcaklık 469°C olarak bulunmuştur. Hammaddeden 800°C sıcaklık sonrasında geriye kalan miktar %4.15 olarak saptanmıştır.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun bozunmaya başladığı sıcaklık 333°C, maksimum bozunma sıcaklığı 380°C ve bozunmanın sonlanmaya başladığı sıcaklık 415°C olarak bulunmuştur. Hammaddeden 800°C sıcaklık sonrasında geriye kalan miktar %0.18 olarak saptanmıştır.

- *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin bozunmaya başladığı sıcaklık 289°C, maksimum bozunma sıcaklığı 332°C ve bozunmanın sonlanmaya başladığı sıcaklık 380°C olarak bulunmuştur. Hammaddeden 800°C sıcaklık sonrasında geriye kalan miktar %8.79 olarak saptanmıştır.
4. Piroliz deneylerinde kullanılan biyokütlelerin ICP-OES cihazı ile Na, K, Mg ve Ca içerikleri belirlenmiştir:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının Na içeriği 0.651 ppm, K içeriği 19.31 ppm, Mg içeriği 40.17 ppm ve Ca içeriği 70.15 ppm olarak bulunmuştur.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin Na içeriği 2.471 ppm, K içeriği 122.5 ppm, Mg içeriği 11.00 ppm ve Ca içeriği 28.56 ppm olarak bulunmuştur.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun Na içeriği 0.214 ppm, K içeriği 2.741 ppm, Mg içeriği 1.518 ppm ve Ca içeriği 9.368 ppm olarak bulunmuştur.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin Na içeriği 0.622 ppm, K içeriği 116.3 ppm, Mg içeriği 5.488 ppm ve Ca içeriği 161.6 ppm olarak bulunmuştur.
5. Piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri üzerine sıcaklığın ve parçacık boyutunun etkisini belirlemek amacıyla, her bir hammadde için piroliz deneyleri 100 ml/dak sabit azot akış hızında ve 10°C/dak ısıtma hızında, 1.60>Dp>0.850, 0.850>Dp>0.420 ve 0.420>Dp>0.250 mm parçacık boyutundaki biyokütle örnekleri 350, 400, 450, 500, 550 ve 600°C piroliz sıcaklıklarında sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar kuru-külsüz temel üzerinden hesaplanmıştır:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığı için maksimum sıvı ürün 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda 500°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen maksimum sıvı ürün verimi %21.91, katı ürün (char) verimi %27.96, oluşan su miktarı %13.33 ve gaz ürün verimi %36.80 olarak bulunmuştur.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesi için maksimum sıvı ürün 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda 500°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen maksimum sıvı ürün verimi %23.38, katı ürün (char) verimi %27.18, oluşan su miktarı %24.60 ve gaz ürün verimi %24.84 olarak bulunmuştur.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunu için maksimum sıvı ürün 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda 500°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen maksimum sıvı ürün verimi %21.14, katı ürün (char) verimi %28.04, oluşan su miktarı %20.66 ve gaz ürün verimi %30.17 olarak bulunmuştur.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisi için maksimum sıvı ürün 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda 500°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen maksimum sıvı ürün verimi %22.47, katı ürün (char) verimi %26.44, oluşan su miktarı %12.71 ve gaz ürün verimi %38.38 olarak bulunmuştur.
6. Sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini belirlemek için hammaddeler maksimum sıvı ürünün elde edildiği optimum koşullarda (500°C piroliz sıcaklığı ve 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutu) farklı azot akış hızlarında (50, 100, 200, 300 ve 400 ml/dak) piroliz edilmiştir:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığı için maksimum sıvı ürün verimi (%21.91) 100 ml/dak sürükleyici gaz (azot) akış hızında bulunmuştur.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesi için maksimum sıvı ürün verimi (%23.38) 100 ml/dak sürükleyici gaz (azot) akış hızında bulunmuştur.

- Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunu için maksimum sıvı ürün verimi (%21.14) 100 ml/dak sürükleyici gaz (azot) akış hızında bulunmuştur.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisi için maksimum sıvı ürün verimi (%22.47) 100 ml/dak sürükleyici gaz (azot) akış hızında bulunmuştur.
7. Piroliz ürün dağılımına katalizörün etkisini incelemek amacıyla iki farklı katalizör kullanılmıştır. Doğal zeolit (klinoptilolit) ve alümina (Al_2O_3) katalizörleri her bir hammadde için hammaddeye oranla ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50 oranında optimum şartlarda (500°C piroliz sıcaklığı ve $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutu, 100 ml/dak azot akış hızında) kullanılmıştır:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığının katalizörsüz ortamdaki maksimum sıvı ürün verimi %21.91 iken ağırlıkça %20 doğal zeolit katalizör ortamında katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi %26.17 maksimum değere ulaşmıştır. Katı ürün (char) verimi katalizörsüz ortamda %27.96 iken %50 doğal zeolit kullanımında %27.33 değerine düşmüştür. Doğal zeolit oranının %10'dan %50'ye artmasıyla gaz ürün verimi %33.75'den %35.24 değerine yükselmiştir. Oluşan su miktarında kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. Alümina ortamında ise sıvı ürün verimi katalizör oranı artışına bağlı olarak düşmüştür. Alümina oranının %0'dan %50'ye artmasıyla sıvı ürün verimi %21.91'den 20.65'e düşmüştür. Alümina oranının %10'dan %50'ye artmasıyla katı ürün (char) verimi %31.40'dan %30.07'ye düşerken gaz ürün verimi %26.03'den %28.52'ye yükselmiştir. Oluşan su miktarı ise katalizörsüz ortama göre alümina ortamında %13.33'den yaklaşık %20.80 değerine yükselmiştir.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinin katalizörsüz ortamdaki maksimum sıvı ürün verimi %23.38 iken ağırlıkça %20 doğal zeolit katalizör ortamında katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi %28.98 maksimum değere ulaşmıştır. Katı ürün (char) verimi katalizörsüz ortamda %27.18 iken %50 doğal zeolit kullanımında %25.62 değerine düşmüştür. Doğal zeolit oranının %10'dan %50'ye artmasıyla gaz ürün verimi %19.38'den %23.22 değerine yükselmiştir. Oluşan su miktarında kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. Alümina ortamında ise sıvı ürün verimi katalizör oranı artışına bağlı olarak düşmüştür. Alümina oranının %0'dan %50'ye artmasıyla sıvı ürün verimi %23.38'den 21.64'e düşmüştür. Alümina oranının %10'dan %50'ye artmasıyla katı ürün (char) verimi %28.28'den %26.86'ya düşerken gaz ürün verimi %18.78'den %21.46'ya yükselmiştir. Oluşan su miktarı ise katalizörsüz ortama göre alümina ortamında %24.60'dan yaklaşık %30.00 değerine yükselmiştir.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odununun katalizörsüz ortamdaki maksimum sıvı ürün verimi %21.14 iken ağırlıkça %20 doğal zeolit katalizör ortamında katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi %21.40 maksimum değere ulaşmıştır. Katı ürün (char) verimi katalizörsüz ortamda %28.04 iken %50 doğal zeolit kullanımında %26.61 değerine düşmüştür. Doğal zeolit oranının %10'dan %50'ye artmasıyla gaz ürün verimi %30.14'den %32.04 değerine yükselmiştir. Oluşan su miktarında kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. Alümina ortamında ise sıvı ürün verimi katalizör oranı artışına bağlı olarak düşmüştür. Alümina oranının %0'dan %50'ye artmasıyla sıvı ürün verimi %21.14'den 16.78'e düşmüştür. Alümina oranının %10'dan %50'ye artmasıyla katı ürün (char) verimi %27.65'den %27.46'ya düşerken gaz ürün verimi %21.09'dan %25.18'e yükselmiştir. Oluşan su miktarı ise katalizörsüz ortama göre alümina ortamında %20.66'dan yaklaşık %30.60 değerine yükselmiştir.

- *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinin katalizörsüz ortamdaki maksimum sıvı ürün verimi %22.47 iken ağırlıkça %20 doğal zeolit katalizör ortamında katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi %24.10 maksimum değere ulaşmıştır. Katı ürün (char) verimi katalizörsüz ortamda %26.44 iken %50 doğal zeolit kullanımında %21.36 değerine düşmüştür. Doğal zeolit oranının %10'dan %50'ye artmasıyla gaz ürün verimi %41.58'den %43.30 değerine yükselmiştir. Oluşan su miktarında kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. Alümina ortamında ise sıvı ürün verimi katalizör oranı artışına bağlı olarak düşmüştür. Alümina oranının %0'dan %50'ye artmasıyla sıvı ürün verimi %22.47'den 20.82'ye düşmüştür. Alümina oranının %10'dan %50'ye artmasıyla katı ürün (char) verimi %25.15'den %24.26'ya düşerken gaz ürün verimi %26.13'den %28.79'a yükselmiştir. Oluşan su miktarı ise katalizörsüz ortama göre alümina ortamında %12.71'den yaklaşık %26.15 değerine yükselmiştir.
8. Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) katalizörsüz ve iki farklı katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları belirlenmiştir:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %69.65, hidrojen içeriği %8.10, azot içeriği %5.00, oksijen içeriği %17.25, H/C oranı 1.386 ve ısıl değeri 31.04 MJ/kg olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %71.32, hidrojen içeriği %8.83, azot içeriği %3.86, kükürt içeriği %0.58, oksijen içeriği %15.41, H/C oranı 1.475 ve ısıl değeri 34.16 MJ/kg olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %64.33, hidrojen içeriği %7.64, azot içeriği %3.71, kükürt içeriği %0.36, oksijen içeriği %23.96, H/C oranı 1.415 ve ısıl değeri 29.02 MJ/kg olarak saptanmıştır.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %68.69, hidrojen içeriği %8.59, azot içeriği %3.11, kükürt içeriği %0.35, oksijen içeriği %19.26, H/C oranı 1.491 ve ısıl değeri 32.91 MJ/kg olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %72.00, hidrojen içeriği %8.88, azot içeriği %3.16, oksijen içeriği %15.96, H/C oranı 1.470 ve ısıl değeri 35.04 MJ/kg olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %73.06, hidrojen içeriği %8.92, azot içeriği %3.07, kükürt içeriği %0.33, oksijen içeriği %14.62, H/C oranı 1.455 ve ısıl değeri 35.12 MJ/kg olarak saptanmıştır.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %57.80, hidrojen içeriği %6.33, oksijen içeriği %35.87, H/C oranı 1.306 ve ısıl değeri 22.35 MJ/kg olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %59.55, hidrojen içeriği %6.36, azot içeriği %0.38, oksijen içeriği %33.71, H/C oranı 1.273 ve ısıl değeri 23.83 MJ/kg olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %59.99, hidrojen içeriği %6.45, azot içeriği %0.43, oksijen içeriği %33.13, H/C oranı 1.281 ve ısıl değeri 24.35 MJ/kg olarak saptanmıştır.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %66.63, hidrojen içeriği %8.14, azot içeriği %3.34, kükürt içeriği %0.76, oksijen içeriği %21.13, H/C oranı 1.456 ve ısıl değeri 29.32 MJ/kg olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde

edilen sıvı ürünün karbon içeriği %67.55, hidrojen içeriği %7.92, azot içeriği %3.01, kükürt içeriği %0.41, oksijen içeriği %21.12, H/C oranı 1.397 ve ısı değeri 29.76 MJ/kg olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün karbon içeriği %67.57, hidrojen içeriği %7.95, azot içeriği %3.32, kükürt içeriği %0.77, oksijen içeriği %20.39, H/C oranı 1.401 ve ısı değeri 30.94 MJ/kg olarak saptanmıştır.

9. Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) katalizörsüz ve iki farklı katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünlerin ASTM standartlarına göre bazı fizikokimyasal ve temel yakıt özellikleri belirlenmiştir:
 - Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1133 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $61 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 65°C ve pH değeri 3.12 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1075 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $59 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 63°C ve pH değeri 3.46 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1069 kg/m^3 , su içeriği %0.002, kinematik viskozite değeri $58 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 61°C ve pH değeri 3.34 olarak saptanmıştır.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1068 kg/m^3 , su içeriği %0.001, kinematik viskozite değeri $35 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 75°C ve pH değeri 2.95 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1012 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $33 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 71°C ve pH değeri 3.21 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 998 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $32 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 73°C ve pH değeri 3.18 olarak saptanmıştır.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1154 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $83 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 78°C ve pH değeri 3.35 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1096 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $81 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 75°C ve pH değeri 3.48 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1083 kg/m^3 , su içeriği %0.001, kinematik viskozite değeri $76 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 79°C ve pH değeri 3.42 olarak saptanmıştır.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1112 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $56 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 82°C ve pH değeri 3.04 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1037 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $55 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 77°C ve pH değeri 3.15 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 1019 kg/m^3 , su içeriği %0, kinematik viskozite değeri $54 \text{ mm}^2/\text{sn}$, parlama noktası 79°C ve pH değeri 3.26 olarak saptanmıştır.
10. Günümüzde kullanılan taşıt yakıtları ile piroliz sıvı ürünün uyumunu belirlemek için benzetimli distilasyon deneyleri yapılmıştır. Farklı hammaddelerden piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünleri günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan fosil kaynaklı yakıtlarla uyumunu görmek için elde edilen ham piroliz sıvı ürünler ASTM D 86 standardına göre distile edilmiştir:

- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından elde edilen sıvı ürünün distillenme hacmi %90 ve kalıntı miktarı ise %10 olarak belirlenmiştir. Distillenme başlangıç sıcaklığı 90°C ve son nokta 310°C olarak bulunmuştur.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden elde edilen sıvı ürünün distillenme hacmi %87 ve kalıntı miktarı ise %13 olarak belirlenmiştir. Distillenme başlangıç sıcaklığı 88°C ve son nokta 310°C olarak bulunmuştur.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan elde edilen sıvı ürünün distillenme hacmi %90 ve kalıntı miktarı ise %10 olarak belirlenmiştir. Distillenme başlangıç sıcaklığı 68°C ve son nokta 294°C olarak bulunmuştur.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden elde edilen sıvı ürünün distillenme hacmi %90 ve kalıntı miktarı ise %10 olarak belirlenmiştir. Distillenme başlangıç sıcaklığı 50°C ve son nokta 318°C olarak bulunmuştur.
11. Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) farklı ortamlardan elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir:
- Her bir hammaddeden farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin spektrumları birbirlerine oldukça benzer olup 3100-3600 cm⁻¹'de O-H bağını ve alkoller temsil eden bant O-H gerilme titreşimi, 1650-1761 cm⁻¹'de keton, aldehit ve karboksilik asitleri temsil eden C=O gerilme titreşimi, 950-1300 cm⁻¹'de birincil, ikincil ve üçüncül alkoller temsil eden C-O gerilme titreşimi ve fenol, ester ve eter bileşikler temsil eden O-H bükülme titreşim pikleri katalizörsüz ve %20 katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünün spektrumlarında belirlenmiştir. Diğer taraftan spektrumlarda 2850-2950 cm⁻¹'de alkanlardaki -CH₃, -CH₂ ve -CH kimyasal fonksiyonel grupları temsil eden C-H gerilme titreşim, 1950-2200 cm⁻¹'de alkinleri temsil eden C≡C gerilme titreşim, 1575-1670 cm⁻¹'deki aklenleri temsil eden C=C gerilme titreşim ve 1300-145 cm⁻¹'de alkanları temsil eden C-H deformasyon pikleri belirlenmiştir. Aynı zamanda 750-950 ve 1450-1550 cm⁻¹'de absorpsiyon pikleri tek halka ve polisiklik aromatik bileşiklerin karakteristik pikleri tespit edilmiştir.
12. Piroliz sıcaklığının sıvı ürünlerin ortalama molekül ağırlığına ve dağılımına etkisini belirlemek için 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutuna sahip her bir hammadde 100 ml/dak azot akış hızında 350, 400, 450, 500, 550 ve 600°C'de piroliz edilerek üretilen sıvı ürünler Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) metoduna göre analiz edilmiştir:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından 500°C sıcaklıkta elde sıvı ürünün M_w, M_n ve MWD (M_w/M_n) değerleri sırasıyla 664, 437 g/mol ve 1.52 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 350°C'den 600°C'ye artmasıyla M_w değeri 493 g/mol'den 735 g/mol değerine yükselmiştir.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden 500°C sıcaklıkta elde sıvı ürünün M_w, M_n ve MWD (M_w/M_n) değerleri sırasıyla 465, 352 g/mol ve 1.32 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 350°C'den 600°C'ye artmasıyla M_w değeri 330 g/mol'den 547 g/mol değerine yükselmiştir.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan 500°C sıcaklıkta elde sıvı ürünün M_w, M_n ve MWD (M_w/M_n) değerleri sırasıyla 763, 494 g/mol ve 1.54 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 350°C'den 600°C'ye artmasıyla M_w değeri 457 g/mol'den 829 g/mol değerine yükselmiştir.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden 500°C sıcaklıkta elde sıvı ürünün M_w, M_n ve MWD (M_w/M_n) değerleri sırasıyla 482, 324 g/mol ve 1.49 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 350°C'den 600°C'ye artmasıyla M_w değeri 376 g/mol'den 688 g/mol değerine yükselmiştir.

13. Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) her bir hammadde için farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulanarak hidrokarbon içeriklerinin yüzdeleri belirlenmiştir:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığı için katalizörler sıvı ürünün n-pentanda çözünebilen fraksiyon yüzdesi üzerinde önemli bir etkisi göstermeyip %47.63-48.35 arasında değişmiştir. Fakat katalizörler n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdelerini önemli ölçüde etkilemiştir. Alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonu doğal zeolit (%20) ile %21.60'dan %28.34'e ve alümina (%20) ile %34.74'e yükselmiştir. Aromatik fraksiyonu temsil eden toluen alt fraksiyonu doğal zeolit ile %24.35'den %26.51'e ve alümina ile %25.55'e artmıştır. Polar fraksiyonu temsil eden metanol alt fraksiyonu ise doğal zeolit ile %54.05'den %45.15'e ve alümina ile %39.71'e düşmüştür.
 - Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesi için katalizörler sıvı ürünün n-pentanda çözünebilen fraksiyon yüzdesi üzerinde önemli bir etkisi göstermeyip %66.42-68.77 arasında değişmiştir. Fakat katalizörler n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdelerini önemli ölçüde etkilemiştir. Alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonu doğal zeolit (%20) ile %35.62'den %38.53'e ve alümina (%20) ile %47.34'e yükselmiştir. Aromatik fraksiyonu temsil eden toluen alt fraksiyonu doğal zeolit ile %21.95'den %23.16'ya ve alümina ile %22.12'ye artmıştır. Polar fraksiyonu temsil eden metanol alt fraksiyonu ise doğal zeolit ile %42.43'den %38.31'e ve alümina ile %30.54'e düşmüştür.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunu için doğal zeolit (%20) ile n-pentanda çözünebilen fraksiyon yüzdesi %49.83'den %56.43'e artarken alümina (%20) ile %49.24'e azalmıştır. Aynı zamanda kullanılan katalizörler n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdelerini önemli ölçüde etkilemiştir. Alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonu doğal zeolit ile %31.74'den %32.13'e ve alümina ile %33.09'a yükselmiştir. Aromatik fraksiyonu temsil eden toluen alt fraksiyonu doğal zeolit ile %48.88'den %50.06'ya ve alümina ile %52.23'e artmıştır. Polar fraksiyonu temsil eden metanol alt fraksiyonu ise doğal zeolit ile %19.38'den %17.81'e ve alümina ile %14.68'e düşmüştür.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisi için doğal zeolit (%20) ile n-pentanda çözünebilen fraksiyon yüzdesi %58.74'den %65.48'e alümina (%20) ile %59.15'e artmıştır. Aynı zamanda kullanılan katalizörler n-pentan, toluen ve metanol alt fraksiyon yüzdelerini önemli ölçüde etkilemiştir. Alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonu doğal zeolit ile %37.03'den %39.60'a ve alümina ile %42.14'e yükselmiştir. Aromatik fraksiyonu temsil eden toluen alt fraksiyonu doğal zeolit ile %25.70'den %26.38'e ve alümina ile %27.06'ya artmıştır. Polar fraksiyonu temsil eden metanol alt fraksiyonu ise doğal zeolit ile %37.27'den %34.02'ye ve alümina ile %30.80'e düşmüştür.
14. Optimum koşullarda (500°C sıcaklıkta, 0.850>Dp>0.420 mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) her bir hammadde için farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan ve toluen alt fraksiyonlarının elementel analizi yapılmıştır:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun karbon içeriği %82.73, hidrojen içeriği %10.14, oksijen içeriği %7.13 ve H/C oranı 1.460 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun karbon içeriği %83.04, hidrojen içeriği %11.18, oksijen içeriği %5.78 ve H/C oranı 1.604

olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %84.36, hidrojen içeriği %11.02, oksijen içeriği %4.62 ve H/C oranı 1.556 olarak saptanmıştır. Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %81.62, hidrojen içeriği %8.83, azot içeriği %1.84, oksijen içeriği %7.71 ve H/C oranı 1.289 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %82.86, hidrojen içeriği %9.08, azot içeriği %1.72, oksijen içeriği %6.34 ve H/C oranı 1.306 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %81.79, hidrojen içeriği %9.17, azot içeriği %1.95, oksijen içeriği %7.09 ve H/C oranı 1.336 olarak saptanmıştır.

- Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %85.06, hidrojen içeriği %10.77, oksijen içeriği %4.17 ve H/C oranı 1.509 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %85.12, hidrojen içeriği %11.16, oksijen içeriği %3.72 ve H/C oranı 1.562 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %85.94, hidrojen içeriği %11.83, oksijen içeriği %3.23 ve H/C oranı 1.501 olarak saptanmıştır. Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %77.94, hidrojen içeriği %9.86, azot içeriği %1.81, oksijen içeriği %10.39 ve H/C oranı 1.507 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %79.52, hidrojen içeriği %10.06, azot içeriği %1.43, oksijen içeriği %8.99 ve H/C oranı 1.507 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %80.24, hidrojen içeriği %10.16, azot içeriği %1.27, oksijen içeriği %8.33 ve H/C oranı 1.509 olarak saptanmıştır.
- Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %79.59, hidrojen içeriği %11.34, oksijen içeriği %9.07 ve H/C oranı 1.698 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %79.96, hidrojen içeriği %12.04, oksijen içeriği %8.00 ve H/C oranı 1.794 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %81.48, hidrojen içeriği %12.17, oksijen içeriği %6.35 ve H/C oranı 1.780 olarak saptanmıştır. Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %72.71, hidrojen içeriği %7.70, oksijen içeriği %20.01 ve H/C oranı 1.271 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %74.27, hidrojen içeriği %7.82, oksijen içeriği %17.91 ve H/C oranı 1.255 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %75.89, hidrojen içeriği %8.06, oksijen içeriği %16.05 ve H/C oranı 1.265 olarak saptanmıştır.
- *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %74.50, hidrojen içeriği %10.59, oksijen içeriği %14.91 ve H/C oranı 1.694 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %77.69, hidrojen içeriği %11.74, oksijen içeriği %10.57 ve H/C oranı 1.800 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen

sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun karbon içeriği %80.05, hidrojen içeriği %11.90, oksijen içeriği %8.05 ve H/C oranı 1.771 olarak saptanmıştır. Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %72.53, hidrojen içeriği %9.98, azot içeriği %0.62, oksijen içeriği %16.87 ve H/C oranı 1.639 olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %75.37, hidrojen içeriği %10.15, azot içeriği %0.27, oksijen içeriği %14.21 ve H/C oranı 1.605 olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen sıvı ürünün toluen alt fraksiyonun karbon içeriği %77.86, hidrojen içeriği %10.39, azot içeriği %0.21, oksijen içeriği %11.54 ve H/C oranı 1.590 olarak saptanmıştır.

15. Optimum koşullarda (500°C sıcaklıkta, $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) her bir hammadde için katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik), toluen (aromatik) ve metanol (polar) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir:

- Her bir hammadde için n-pentan alt fraksiyonların spektrumları benzer oldukları söylenebilir. Buna göre farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerin alifatik hidrokarbonları temsil eden n-pentan alt fraksiyonlarının spektrumları incelendiğinde, $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H gerilme titreşim bantları, $1575-1670\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf pik C=C olefinik gerilme titreşim bantları, $1300-1450\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}_3$ gruplarının C-H bükülme bantları, $1460-1474\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}_2$ gruplarının bükülme titreşim bantları ve $900-980\text{ cm}^{-1}$ 'de olefinik düzlem dışı C-H bükülme titreşim bantları gözlenmiştir.
- Sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonlarının spektrumlarında $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilme titreşimleri, $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H gerilme titreşim bantları gözlenmiştir. 1810 cm^{-1} , 1925 cm^{-1} ve 2062 cm^{-1} 'deki oldukça zayıf pikler overton ve kombinasyon bantlarının varlığını kanıtlamakta olup sadece aromatik halka varlığında gözlenmektedir. $1575-1670\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C olefinik gerilme titreşim bantları, 1460 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_3$ gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, $1460-1475\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}_2$ gruplarının bükülme titreşim bantları, $900-980\text{ cm}^{-1}$ 'de olefinik düzlem dışı C-H bükülme titreşim bantları, $950-1300\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.
- Sıvı ürünlerin polar fraksiyonunu temsil eden metanol alt fraksiyonlarının IR spektrumlarında $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ arasında yayvan pikler O-H veya N-H gruplarının varlığını gösteren pikler tespit edilmiştir. $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H gerilme titreşim bantları, $1629-1682\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik kinon veya ketonların karbonil bantları, $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ 'de alkollerin varlığını gösteren C-O titreşim bantları ve $500-750\text{ cm}^{-1}$ 'de fenol, ester ve aromatik bileşikler gösteren O-H titreşim bantları gözlenmiştir.

16. Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) her bir hammaddeden katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının kimyasal bileşimleri GC/MS yardımıyla belirlenmiştir:

- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından katalizörsüz, doğal zeolit (%20) ve alümina (%20) ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi n-pentan (alifatik) alt fraksiyonlarının GC/MS sonuçları, katalizör kullanımının n-pentan alt fraksiyonun kimyasal içeriğini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir.

Katalizörsüz ortamda elde edilen n-pentan alt fraksiyonda hidrokarbon dağılımı C_{18} - C_{44} arasında olup, C_{13} - C_{20} arasındaki hidrokarbonların daha baskın olduğu gözlenmiştir. Katalizörsüz ortamda elde edilen alifatik fraksiyondaki en baskın bileşik $C_{16}H_{34}$ molekül formülüne sahip heksadekan (%4.80) olarak belirlenmiştir. Katalizör ortamlarında elde edilen alifatik fraksiyonların karbon dağılımı C_9 - C_{24} arasında olup, doğal zeolit katalizör ortamında elde edilen fraksiyonda en baskın bileşik $C_{19}H_{38}$ molekül formülüne sahip 1-Nonadekan (%4.70) tespit edilmiştir. Alümina ortamında elde edilen alifatik fraksiyondaki en baskın bileşik ise $C_{24}H_{50}$ molekül formülüne sahip Tetrakosan (%3.81) olarak belirlenmiştir. Ayrıca katalizör ortamında elde edilen alifatik alt fraksiyonlarda halkalı hidrokarbonlar olan D-Limonen ve İnden bileşikler tespit edilmiştir.

- Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu alkan, alken, alkin ve dallanmış hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Ayrıca D-Limonen ve İnden gibi halkalı hidrokarbon bileşikler de tespit edilmiştir. Bu fraksiyondaki hidrokarbon dağılımı C_9 - C_{44} arasında olup, Nonan (%7.55) fraksiyondaki en baskın bileşik olarak belirlenmiştir. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden doğal zeolit (%20) eşliğinde elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu kimyasal içerik bakımından katalizörsüz ortama göre farklılıklar içermektedir. Doğal zeolit katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünün alifatik alt fraksiyonun hidrokarbon dağılımı C_{14} - C_{40} arasında olup, 2,6,10,14-tetrametil-heptadekan (%12.23) ve Tetradekan (%8.01) en baskın bileşikler olarak tespit edilmiştir. Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden alümina (%20) eşliğinde elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun hidrokarbon dağılımı C_{10} - C_{44} arasında olup, Pentadekan (%5.99) fraksiyondaki en baskın bileşik olarak tespit edilmiştir.
 - Avrupa melezi odunundan katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonun hidrokarbon dağılımı C_{10} - C_{27} arasında olup, Heptadekan (%2.95) ve Eikosan (%2.93) fraksiyondaki en baskın bileşikler olarak tespit edilmiştir. Katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünlerin alifatik alt fraksiyonların karbon dağılımı C_9 - C_{27} arasında olup, doğal zeolit ve alümina katalizörleri eşliğinde elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonlarında, Heptadekan en baskın bileşik olarak tespit edilmiştir.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C_{10} - C_{24} arasında olup, Nonadekan (%5.45) ve Oktadekan (%4.98) en baskın bileşikler olarak belirlenmiştir. Doğal zeolit katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C_9 - C_{24} arasında olup, Nonadekan (%5.08) ve Oktadekan (%4.83) en baskın bileşikler olarak belirlenmiştir. Alümina katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C_9 - C_{24} arasında olup, Nonadekan (%5.15) ve Oktadekan (%4.35) en baskın bileşikler olarak belirlenmiştir. Ayrıca katalizör ortamında elde edilen sıvı ürünlerin alifatik alt fraksiyonlarında D-Limonen ve İnden gibi halkalı hidrokarbon bileşikler tespit edilmiştir.
17. Optimum piroliz şartlarında (500°C sıcaklıkta, $0.850 > D_p > 0.420$ mm parçacık boyutunda ve 100 ml/dak azot akış hızında) katalizörsüz ve iki farklı katalizör ortamında elde edilen katı ürünlerin elementel analiz ve ısı değerleri belirlenmiştir:
- Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığından katalizörsüz ortamda elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %56.29, hidrojen içeriği %3.57, azot içeriği

- %3.13, oksijen içeriği %37.01, H/C oranı 0.756 ve ısı değeri 20.75 MJ/kg olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %55.92, hidrojen içeriği %2.69, azot içeriği %3.21, oksijen içeriği %38.18, H/C oranı 0.573 ve ısı değeri 17.06 MJ/kg olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %54.53, hidrojen içeriği %3.03, azot içeriği %3.51, oksijen içeriği %38.93, H/C oranı 0.662 ve ısı değeri 17.84 MJ/kg olarak saptanmıştır.
- Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesinden katalizörsüz ortamda elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %63.80, hidrojen içeriği %2.87, azot içeriği %2.35, oksijen içeriği %30.98, H/C oranı 0.536 ve ısı değeri 21.12 MJ/kg olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %58.34, hidrojen içeriği %2.37, azot içeriği %2.25, oksijen içeriği %37.04, H/C oranı 0.484 ve ısı değeri 17.66 MJ/kg olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %56.75, hidrojen içeriği %2.46, azot içeriği %2.14, oksijen içeriği %38.65, H/C oranı 0.516 ve ısı değeri 17.25 MJ/kg olarak saptanmıştır.
 - Avrupa melezi (*Larix decidua*) odunundan katalizörsüz ortamda elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %70.82, hidrojen içeriği %3.37, oksijen içeriği %25.81, H/C oranı 0.567 ve ısı değeri 23.79 MJ/kg olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %66.95, hidrojen içeriği %3.20, oksijen içeriği %29.85, H/C oranı 0.569 ve ısı değeri 22.52 MJ/kg olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %63.22, hidrojen içeriği %3.13, oksijen içeriği %33.65, H/C oranı 0.590 ve ısı değeri 20.61 MJ/kg olarak saptanmıştır.
 - *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) bitkisinden katalizörsüz ortamda elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %61.45, hidrojen içeriği %2.80, azot içeriği %2.31, oksijen içeriği %33.44, H/C oranı 0.543 ve ısı değeri 19.63 MJ/kg olarak saptanmıştır. Doğal zeolit katalizörü (%20) ortamında elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %54.59, hidrojen içeriği %2.41, azot içeriği %2.00, oksijen içeriği %41.00, H/C oranı 0.526 ve ısı değeri 15.89 MJ/kg olarak saptanmıştır. Alümina (%20) katalizörü ortamında elde edilen katı ürünün (char) karbon içeriği %57.01, hidrojen içeriği %2.39, azot içeriği %1.75, oksijen içeriği %38.85, H/C oranı 0.499 ve ısı değeri 17.11 MJ/kg olarak saptanmıştır.
18. Her bir hammadde için farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin kristal ve amorf yapısı X-ışını difraksiyonu ile belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin (char) başlangıçtaki hammaddenin yapısını ve bileşimini içermediği XRD kırınım grafiklerinde tespit edilmiştir. Hammaddelerde 16-22° arasında meydana gelen selüloz kırınım pikleri katı ürünlerde (char) rastlanmamıştır. Sıcaklığın etkisiyle hammaddedeki selülozdan ileri gelen kristal yapı amorf yapıya dönüşmesi sonucu kristal pikler kaybolmuştur.
19. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin poroz yüzey yapısını, parçacık boyutunu ve şeklini karakterize etmek için taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi uygulanmıştır. Düşük sıcaklıklarda (350°C) elde edilen katı ürün parçacıklarının hücre duvarlarının kalın ve katran aglomeratları ile kaplı olmasına karşın yüksek sıcaklıklarda (500°C) elde edilen katı ürünlerin daha poroz ve boşluklu yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin hücre duvarlarının çok ince ve kırılğan olduğu SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Sonuç olarak sıcaklık arttıkça SEM porozitesinin arttığını sonucuna ulaşılmıştır.

20. Deneyisel çalışmalarda kullanılan her bir hammaddenin dört farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 ve 30°C/dak) termogravimetrik analizi yapılarak Ozawa metoduna göre TA60 WS kinetik analiz yazılımı yardımıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.), Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.), Avrupa melezi (*Larix decidua*) ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) hammaddelerinin piroliz esnasındaki aktivasyon enerjileri sırasıyla yaklaşık 104, 122, 171 ve 254 kJ/mol olarak bulunmuştur. En yüksek ve en düşük aktivasyon enerjisine sahip hammaddeler sırasıyla *crambe* ve Akdeniz defnesi olarak belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmada günümüzde ekonomik bir değeri olmayan ve yerel olarak önemli bir potansiyele sahip olan Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) artığı, Tesbih ağacı (*Melia azedarach* L.) meyvesi, Avrupa melezi (*Larix decidua*) kereste artığı ve *Crambe* (*Crambe orientalis* var. *orientalis*) hammaddelerinin piroliz yöntemi ile katı ve sıvı biyo-yakıt olarak uygun biyokütle kaynakları olduğu tespit edilmiştir. Hammaddelerin sabit yatak reaktörde farklı piroliz parametreleri altında yavaş pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Sıvı ürün verimleri kullanılan biyokütlelerin organik ve inorganik yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermiş olup, optimum şartlar altında en fazla sıvı ürün tesbih ağacı meyvesinden elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin fizikokimyasal ve yakıt özelliklerine bakıldığında, bu ürünlerin fosil kaynaklı fuel-oil ile benzer özelliklere sahip oldukları söylenebilir. Bundan dolayı, bu ürünler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan enerji üretmek amacıyla türbinlerde ve kazanlarda yakılabilir. Diğer bir ifadeyle, fuel-oilin kullanıldığı alanlarda kullanılabilir. Sıvı ürünlerin taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için iyileştirme işlemleri ile oksijen içeriğinin düşürülmesi ve motor performans özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Yavaş piroliz tekniğinin dışında akışkan yataklı reaktörlerde hızlı, vakum ve hidropiroliz gibi yöntemlerle piroliz parametrelerinin ve reaktör tasarımının piroliz ürün dağılımına ve verimine etkisi incelenebilir. Ayrıca sıvı ürünlerin verimini artırmak için literatürde belirtilen su buharı ve asit-baz ile yıkama ön işlemleri uygulanabilir.

Deneylerde katalizörün etkisini araştırmak için doğal zeolit ve alümina olmak üzere iki farklı katalizör kullanılmıştır. Bunların dışında literatürde belirtilen farklı katalizörler ve katalizör yatağı kullanılarak piroliz ürün verimleri ve sıvı ürünün özellikleri incelenebilir.

Piroliz yöntemi ile biyo-yakıt üretiminin ekonomik açıdan uygulanabilirliğinin belirlenmesi için pilot ölçekte piroliz yönteminin tasarlanıp uygulanması gerekmektedir.

Sonuç olarak bu çalışmanın yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip olan biyokütle potansiyelinin piroliz yöntemi ile değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalara katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ACAROĞLU, M., ÜLTANİR, M.Ö. 2000. Türkiye’de Biyokütle (Biomass) Enerji Potansiyeli ve Değerlendirilmesi için Öneriler. Türkiye 8. Enerji Kongresi, WEC-TNC, ODTÜ, Ankara.
- ADAM, J., BLAZSO, M., MESZAROS, E., STOCKER, M., NILSEN, M.H., BOUZGA, A., HUSTAD, J.E., GRØNLI, M., ØYE, G. 2005. Pyrolysis of Biomass in the Presence of Al-MCM-41 Type Catalysts. *Fuel*, 84:1494-1502.
- ADAM, J. 2005. Catalytic Conversion of Biomass to Produce Higher Quality Liquid Bio-Fuels. Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Engineering Science and Technology, PhD Thesis, Norway, 144s.
- ADAM, J., ANTONAKOU, E., LAPPAS, A., STOCKER, M., NILSEN, M.H., BOUZGA, A., HUSTAD, J.E., ØYE, G. 2006. In Situ Catalytic Upgrading of Biomass Derived Fast Pyrolysis Vapour in a Fixed-Bed Reactor Using Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 96:93-101.
- AGUIAR, L., MARQUEZ-MONTESINOS, F., GONZALO, A., SANCHEZ, J.L., ARAUZO, J. 2008. Influence of Temperature and Particle Size on the Fixed Bed Pyrolysis of Orange Peel Residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 83:124-130.
- AHO, A., KUMAR, N., ERANEN, K., SALMI, T., HUPA, M., MURZIN, D.Y. 2008. Catalytic Pyrolysis of Woody Biomass in A Fluidized Bed Reactor: Influence of the Zeolite Structure. *Fuel*, 87:2493-2501.
- ALMA, M.H., YOSHIOKA, M., YAO, Y., SHIRAISHI, N. 1995. Some Characterizations of Hydrochloric Acid Catalyzed Phenolated Wood-Based Materials. *Mokuzai Gakkaishi*, 41 (8):741-748.
- _____. 1996. Several Acids-Catalyzed Phenolation of Wood and Its Application to Molding Materials. Kyoto University, Kyoto, PhD Thesis, Japan.
- ANGIN, D., ŞENSÖZ, S. 2006. Aspir Tohumu Pres Küspesinin Pirolizinde Sürükleyici Gaz (N₂) Akış Hızının Etkisi Ve Sıvı Ürün Karakterizasyonu. *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, 18 (4):535-542.
- ANONİM, 1998. Tappi Test Methods. Tappi Press, Atlanta, Georgia.
- _____. 2006. TMMOB Enerji Raporu 2006. Ankara, 122s.
- _____. 2007. Statistical Review of World Energy 2006. http://www.agric.wa.gov.au/pls/portal30/docs/FOLDER/IKMP/SUST/BIOFUEL/190707_STATSREVIEW07PERTH.PDF/10.06.
- _____. 2009a. Enli Madencilik San. AŞ. <http://www.enlimining.com.tr/09.09>.
- _____. 2009b. Eti Alüminyum AŞ. <http://www.etialuminyum.com/09.09>.
- ANŞİN, R., ÖZKAN, Z.C. 1997. Tohumlu Bitkiler: Odunsu Taksonlar. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, 2. Baskı, Yayın No: 167/19, Trabzon, s. 106-111.
- ANTAL, M.J. 1983. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1- Carbohydrate Pyrolysis (K. W. Boer and J. A. Duffie editor). *Advances in Solar Energy*, New York, s. 61-109.

- ANTONAKOU, E., LAPPAS, A., NILSEN, M.H., BOUZGA, A., STOCKER, M. 2006. Evaluation of Various Types of Al-MCM- 41 Materials as Catalysts in Biomass Pyrolysis for the Production of Bio-Fuels and Chemicals. *Fuel*, 85:2202-2212.
- APAYDIN, E., PÜTÜN, A.E., PÜTÜN, E. 2003. Pyrolysis of Rice Straw in a Thermogravimetric Analyser How to Obtain High Yields of Char at Low Temperatures. *Proc. ECOS'03, Copenhagen*, 2:1057-1063.
- APAYDIN-VAROL, E., PÜTÜN, E., PÜTÜN, A.E. 2007. Slow Pyrolysis of Pistachio Shell. *Fuel*, 86:1892-1899.
- ASADULLAH, M., RAHMAN, M.A., ALI, M.M., RAHMAN, M.S., MOTIN, M.A., SULTAN, M.B., ALAM, M.R. 2007. Production of Bio-Oil from Fixed Bed Pyrolysis of Bagasse. *Fuel*, 86:2514-2520.
- _____, RAHMAN, M.A., ALI, M.M., MOTIN, M.A., SULTAN, M.B., ALAM, M.R., RAHMAN, M.S. 2008. Jute Stick Pyrolysis for Bio-Oil Production in Fluidized Bed Reactor. *Bioresource Technology*, 99:44-50.
- ASTM, 1983. Standard Test Method for Moisture Content of Wood. In *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D 2016-74.
- _____. Standard Test Method for Ash Content of Wood. In *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D 1102-84.
- _____. Standard test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3. In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, E-897-82.
- _____. Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. In *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D 4052.
- _____. Standard Test Method for Saybolt Viscosity. In *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D 88.
- _____. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. In *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D 93.
- _____. Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent. In *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D 1744.
- _____. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. In *ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards*, Easton, M.D., USA, D 86.
- ATEŞ, F. 2001. *Euphorbia Rigida'nın Sabit Yatak Reaktörde Katalitik Pirolyzi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, Eskişehir, 152s.
- _____, PÜTÜN, E., PÜTÜN, A.E. 2004. Fast Pyrolysis of Sesame Stalk: Yields and Structural Analysis of Bio-Oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71:779-790.
- _____, PÜTÜN, A.E., PÜTÜN, E. 2005. Catalytic Pyrolysis of Perennial Shrub.

- Euphorbia Rigida in the Water Vapour Atmosphere. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 73:299-304.
- _____, PÜTÜN, A.E., PÜTÜN, E. 2006. Pyrolysis of Two Different Biomass Samples in A Fixed-Bed Reactor Combined with Two Different Catalysts. Fuel, 85:1851-1859.
- BARTLE, K.D., JONES, D.W., PAKDEL, H. 1978. Separation and Spectroscopy of Paraffinic Hydrocarbons From Coal, Analytical Methods for Coal and Coal Products (C. Karr editor). Academic Press, New York, 2, s. 210-262.
- BEALL, F.C. 1969. Thermogravimetric Analysis of Wood Lignin and Hemicelluloses. Wood and Fibre Science, 1(3):215-226.
- BLAINE, R.L., HAHN, B.K. 1998. Obtaining Kinetic Parameters By Modulated Temperature Thermogravimetry. Journal of Thermal Analysis, 54:695-704.
- BOATENG, A.A., COOKE, P.H., HICKS, K.B. 2007. Microstructure Development of Chars Derived from High-Temperature Pyrolysis of Barley (Hordeum vulgare L.) Hulls. Fuel, 86:735-742.
- BREŽNÝ, R., SURINA, I., KOSIK, M. 1984. Low Temperature Thermolysis of Lignins, II. Thermofractography and Thermal Analysis of β -O-4 Model Compounds. Holzforschung, 38(1):19-24.
- BRIDGWATER, A.V. 1990. Biomass Pyrolysis Technology, Biomass For Energy and Industry (G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos editors). 5th E.C. Conference, Elsevier Applied. Sci., London and New York, 2, s. 489-496.
- _____, GRASSI, G. 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier, England.
- _____, MEIER, D., RADLEIN, D. 1999. An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass. Organic Geochemistry, 30:1479-1493.
- _____, PEACOCKE, G.V.C. 2000. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4:1-73.
- _____, TOFT, A.J., BRAMMER, J.G. 2002. A Techno- Economic Comparasion of Power Production By Biomass Fast Pyrolysis with Gasification and Combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6:181-248.
- _____. 2003. Renewable Fuels and Chemicals By Thermal Processing of Biomass. Chemical Engineering Journal, 91 (2-3):87-102.
- _____. 2004. Biomass Fast Pyrolysis. Thermal Science, 8 (2):21-49.
- BRITTA, S. 2002. Long-Term Stability, Catalytic Upgrading, and Application of Pyrolysis Oils: Improving the Properties of a Potential Substitute for Fossil Fuels (W. Metz editor), PhD diss., University of Hamburg, Institute for Physical Chemistry, Germany.
- BROIDO, A., JAVIER-SON, A.C., OUANO, A.C., BARRALL, E.M. 1973. Molecular Weight Decrease in the Early Pyrolysis of Crystalline and Amorphous Cellulose. Journal of Applied Polymer Science, 17:3627-3635.
- BUTT, D. 2006. Thermochemical Processing of Agroforestry Biomass For Furans,

- Phenols, Cellulose and Essential Oils. University of Melbourne, Rural Industries Research and Development Corporation, Publication No 06/121, Creswick, Australia, 169s.
- BYRNE, G.A., GARDINER, D., HOLMES, F.H. 1966. The Pyrolysis of Cellulose and the Action of Flame-retardants: II. Further Analysis and Identification of Products. *Journal of Applied Chemistry*, 16:81-88.
- CHIARAMONTI, D., BONINI, M., FRATINI, E., TONDI, G., GARTNER, K., BRIDGWATER, A.V., GRIMM, H.P., SOLDAINI, I., WEBSTER, A., BAGLIONI, P. 2003a. Development of Emulsions from Biomass Pyrolysis Liquid and Diesel and their Use in Engines—Part 1: Emulsion Production. *Biomass Bioenergy*, 25:85-99.
- _____, BONINI, M., FRATINI, E., TONDI, G., GARTNER, K., BRIDGWATER, A.V., GRIMM, H.P., SOLDAINI, I., WEBSTER, A., BAGLIONI, P. 2003b. Development of Emulsions from Biomass Pyrolysis Liquid and Diesel and their Use in Engines—Part 2: Tests in Diesel Engines. *Biomass Bioenergy*, 25:101-111.
- CHUM, H.L., OVEREND, R.P. 2001. Biomass And Renewable Fuels. *Fuel Processing Technology*, 71:187-195.
- CHURIN, E., MAGGI, R., GRANGE, P., DELMON, B. 1988. Characterisation and Upgrading of a Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Biomass (A.V. Bridgewater and J.L. Kuester editors). *In Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science, s. 896-909.
- CONNER, M.A., SALAZAR, C.M. 1988. Factors Influencing the Decomposition in Wood Particles During Low Temperature Pyrolysis (A.V. Bridgewater and J.L. Kuester editors). *In Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science, s. 104-117.
- CORMA, A., GARCIA, H., 2003. Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 103:4307-4365.
- ÇAĞLAR, A., DEMİRBAŞ, A. 2000. Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Pyrolysis. *Energy Conversion & Management*, 4:1749-1756.
- _____. 2004. Çay Atığının Katalitik Pirolyzi: Sıvı Ürün Verimi Üzerine Katalizörlerin Etkisi. *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 12 (2):385-392.
- ÇETİNKAYA, M., KARAOSMANOĞLU, F. 2002. Hidrojen ve Yakıt Pilleri. MMO İstanbul Şube Ölçü Dergisi (Nisan 2003) EMO Enerji Raporu (27/28 Nisan 2002).
- _____, KARAOSMANOĞLU, F. 2003. Türkiye Enerji Profili ve Hidrojen (F. Karaosmanoğlu, M. Çetinkaya, E. Orkun editörler). II. Hidrojen Kongresi, Ankara, s. 25-40.
- ÇİTİROĞLU, M., MADRALI, Ş., PÜTÜN, A.E., EKİNCİ, E. 1990. Çeşitli Türk Bitümlü Şist ve Linyitlerinin Hidropirolyzi. *Türkiye 5. Enerji Kongresi*, 3:387-402.
- ÇÖMLEKÇİOĞLU, N. 2005. Ülkemizde Doğal Olarak Yayılış Gösteren Crambe Spp.'nin Kimyasal İçeriğinin ve Endüstriyel Kullanım Alanlarının İncelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 53s.
- ÇULCUOĞLU, E., ÜNAY, E., ANGIN, D., ŞENSÖZ, S., KARAOSMANOĞLU, F.

2005. Characterization the Bio-Oil of Rapeseed Cake. *Energy Sources*, 27 (13):1217-1223.
- DAS, P., GANESH, A. 2003. Bio-Oil from Pyrolysis of Cashew Nut Shell—A Near Fuel. *Biomass and Bioenergy*, 25:113–117.
- _____, SREELATHA, T., GANESH, A. 2004. Bio Oil from Pyrolysis of Cashew Nut Shell Characterisation and Related Properties. *Biomass and Bioenergy*, 27:265-275.
- DAVIS, P.H. 1965-1982. *Flora of Turkey and East Eagen Islands*. Edinburgh at the University Press, 1:272-273.
- DAYIOĞLU, K. 2008. Bazı Bitki (*Melia azederach* L., *Sytrax officinalis* L., *Quercus ssp.*) Tohumlarından Elde Edilen Ekstraktların Çam Kese Böceği *Thaumetopoea pityocampa* (Schiff.) Larvalarına Karşı Kullanılması. KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 37s.
- DEMİRAL, İ., ŞENSÖZ, S. 2008. The Effects of Different Catalysts on the Pyrolysis of Industrial Wastes (Olive and Hazelnut Bagasse). *Bioresource Technology*, 99:8002-8007.
- DEMİRBAŞ, A. 1997. Calculation of Higher Heating Values of Biomass Fuels. *Fuel*, 76:431-434.
- _____. 2001. Biomass and the Other Renewable and Sustainable Energy Options for Turkey in the Twenty-First Century. *Energy Sources*, 23:177-187.
- _____, PEHLİVAN, E., ALTUN, T. 2006. Potential Evolution of Turkish Agricultural Residues as Bio-Gas, Bio-Char and Bio-Oil Sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:613-620.
- _____. 2007. The Influence of Temperature on the Yields of Compounds Existing in Bio-Oils Obtained from Biomass Samples Via Pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88:591-597.
- _____. 2008. Producing Bio-oil from Olive Cake by Fast Pyrolysis. *Energy Sources, Part A*, 30:38-44.
- DOMANSKY, R., RENDOS, F. 1962. On the Pyrolysis of Wood and its Components. *Holz als Roh und Werkstoff*, 20 (12):473-476.
- DOMBURG, G., ROSSINSKAYA, G., SERGEEVA, V. 1974. Study of Thermal Stability of β -ether Bonds in Lignin and its Models, Thermal Analysis. *Proceedings of the 4th International Conference, Budapest*, 2:211-220.
- DÜZENLİ, D. 2002. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Defne (*Laurus Nobilis* L.) Çekirdeğinden Sıvı Yakıt Üretimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 127s.
- EKİNCİ, E., PÜTÜN, A.E., ÇİTİROĞLU, M., LOVE, G.D., LAERTY, C.J., SNAPE, C.E. 1991. *International Conference on Coal Science*, Newcastle upon Tyne, 520-523.
- ELLIOTT, D.C. 1989. Upgrading Liquid Products: Notes from the Workshop at the International Conference Research in Thermochemical Biomass Conversion (G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Beukens and A.V. Bridgewater editors). *In Pyrolysis and Gasification*, Elsevier Applied Science, s. 1170-1175.

- ENCINAR, J.M., BELTRAN, F.C., BERNALTE, A. 1996. Pyrolysis of Two Agricultural Residues: Olive and Grape Bagasse, Influence of Particle Size and Temperature. *Biomass and Bioenergy*, 11:397-409.
- _____, BELTRAN, F.J., RAMIRO, A., GONZALEZ, J.F. 1998. Pyrolysis/Gasification of Agricultural Residues by Carbon Dioxide in the Presence of Different Additives: Influence of Variables. *Fuel Process. Technol.*, 55:219-233.
- _____, GONZALEZ, J.F., GONZALEZ, J. 2000. Fixed-Bed Pyrolysis of *Cynara Cardunculus* L. Product Yields and Compositions. *Fuel Process. Technol.*, 68:209-222.
- _____, GONZALES, J.F., GONZALES, J. 2002. Steam Gasification of *Cynara Cardunculus* L.: Influence of Variables. *Fuel Processing Technology*, 75:22-43.
- ENKVIST, J. 1975. Phenolics and Other Organic Chemicals from Kraft Black Liquors by Disproportionation and Cracking Reactions. *Applied Polymer Symposium*, 28:285-295.
- ERDİK, E. 1993. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 532s.
- ERTAŞ, M., ALMA, M.H., FİDAN, M.S., ÇINAR, Ö. 2004. Enerji Üretiminde Lignoselülozik Maddelerin Kullanımı ve Piroliz Yöntemi İle Biyolojik Yakıt Yağı Üretimi. *Biyoeenerji Sempozyumu, Poster Bildiri*, İzmir, s. 309-315.
- FAAII, A. 2006. Modern Biomass Conversion Technologies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11:343-375.
- FAHMI, R., BRIDGWATER, A.V., DONNISON, I., YATES, N., JONES, J.M. 2008. The Effect of Lignin and Inorganic Species in Biomass on Pyrolysis Oil Yields, Quality and Stability. *Fuel*, 87:1230-1240.
- FENGEL, D., WEGENER, G. 1989. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter inc., Berlin, Germany.
- GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., ROY, C. 2002. Vacuum Pyrolysis of Sugarcane Bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 65:111-136.
- _____, CHAALA, A., PAKDEL, H., KRETSCHMER, D., ROY, C. 2007a. Vacuum Pyrolysis of Softwood and Hardwood Biomass comparison Between Product Yields and Bio-Oil Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78:104-116.
- _____, CHAALA, A., PAKDEL, H., KRETSCHMER, D., ROY, C. 2007b. Characterization of Bio-Oils in Chemical Families. *Biomass and Bioenergy*, 31:222-242.
- GAVALAS, G.R. 1982. *Coal Science and Technology 4; Coal Pyrolysis* (L.L. Anderson editor). Elsevier Science, Amsterdam, s. 92-93.
- GENÇOĞLU, M.T., CEBECİ, M. 2000. Türkiye'nin Enerji Kaynakları Arasında Güneş Enerjisinin Yeri ve Önemi. *Türkiye VIII. Enerji Kongresi Tebliği (2)*, Ankara, 67-73.
- GERÇEL, H.F. 2002a. Production and Characterization of Pyrolysis Liquids from Sunflower-Pressed Bagasse. *Bioresource Technology*, 85:113-117.
- _____. 2002b. The Production and Evaluation of Bio-Oils from the Pyrolysis of

- Sunflower-Oil Cake. Biomass and Bioenergy, 23:307-314.
- GLASER, L.K. 1996. Crambe: An Economic Assessment of the Feasibility of Providing Multiple-Peril Crop Insurance, Prepared by the Economic Research Service for the Risk Management Agency, Federal Crop Insurance Corporation.
- GORING, D.A.I. 1963. Thermal Softening of Lignin, Hemicellulose and Cellulose. Pulp and Paper Magazine of Canada, 64:517-527.
- GÜLER, S. 2003. Yeşil Altın Defne (*Laurus nobilis* L.). Batı Akdeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü Dergisi, Sayı: 5, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayın No: 211, Antalya.
- GÜLLÜ, D. 2003. Effect of Catalyst on Yield of Liquid Products from Biomass Via Pyrolysis. Energy Source, 25:753-765.
- GÜNER, S., ALBOSTAN, A. 2007. Türkiye'nin Enerji Politikası. IV. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Gaziantep, s. 47-49.
- HAGEN, M. 2005. Adding Gas from Biomass to the Gas Grid. GasTech Contract No: 1030/Z/99-412, Sweden, s. 70-115.
- HE, R., YE, X.P., ENGLISH, B.C., SATRIO, J.A. 2009. Influence of Pyrolysis Condition on Switchgrass Bio-Oil Yield and Physicochemical Properties. Bioresource Technology, 100:5305-5311.
- HORNE, P.A., WILLIAMS, P.T. 1994. Premium Quality Fuels and Chemicals from the Fluidised Bed Pyrolysis of Biomass with Zeolite Catalyst Upgrading. Renew. Energy, 5:810-812.
- HU, S., JESS, A., XU, M. 2007. Kinetic Study of Chinese Biomass Slow Pyrolysis: Comparison of Different Kinetic Models. Fuel, 86:2778-2788.
- HUBER, G.W., IBORRA, S., CORMA, A. 2006. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts and Engineering. Chem. Rev., 106:4044-4098.
- HUNTERLAB, CIE $L^*A^*B^*$. 2008. Color Scale, Application Notes. 8:1-4.
- IATRIDIS, B., GAVALOS, G.R. 1979. Pyrolysis of a Precipitated Kraft Lignin. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 18:127-130.
- IKURA, M., STANCIULESCU, M., HOGAN, E. 2003. Emulsification of Pyrolysis Derived Bio-Oil in Diesel Fuel. Biomass Bioenergy, 24:221-232.
- ISLAM, M.N., ZAILANI, R., ANI, F.N. 1999. Pyrolytic Oil from Fluidised Bed Pyrolysis of Oil Palm Shell and its Characterisation. Renewable Energy, 17:73-84.
- _____, ISLAM, M.N., ALAM BEG, M.R., ISLAM, M.R. 2005. Pyrolytic Oil from Fixed Bed Pyrolysis of Municipal Solid Waste and its Characterization. Renewable Energy, 30 (3):413-420.
- JEGERS, H.E., KLEIN, M.T. 1985. Primary and Secondary Lignin Pyrolysis Reaction Pathways. Industrial Engineering Chemical Processing Design and Development, 24 (1):173-183.
- JI-LU, Z. 2007. Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk: Yields and Related Properties and Improvement of the Pyrolysis System. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 80:30-35.

- _____, WEI-MING, Y., NA-NA, W. 2008. Bio-Oil Production from Cotton Stalk. *Energy Conversion and Management*, 49:1724-1730.
- KANG, B.S., LEE, K.H., PARK, H.J., PARK, Y.K., KIM, J.S. 2006. Fast Pyrolysis of Radiata Pine in a Bench Scale Plant with a Fluidized Bed: Influence of a Char Separation System and Reaction Conditions on The Production of Bio-Oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76:32-37.
- KARAOSMANOĞLU, F., TETİK, E. 1999. Charcoal from the Pyrolysis of Rapeseed Plant Straw-Stalk. *Energy Sources*, 21:503-510.
- KIRCI, H. 2003. Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları. 2. Baskı. KTÜ, Orman Fakültesi, Yayın no:72, Trabzon, 291s.
- KLEIN, M.T., VIRK, P. 1981. Model Pathways in Lignin Thermolysis. Energy Laboratory Report No: MIT-EL 81-005, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- KOSIEWICZ, S.T. 1980. Cellulose Thermally Decomposes at 70°C. *Thermochimica Acta.*, 40:319-326.
- KULELİ, Ö., YENER, C. 1990. Enerji Teknolojileri Araştırma ve Geliştirme Çalışmaları. Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118s.
- KUROSAKI, F., KOYANAKA, H., HATA, T., IMAMURA, Y. 2007. Macroporous Carbon Prepared by Flash Heating of Sawdust. *Letters to the Editor / Carbon*, 45:668-689.
- KURSCHNER, K., HOFFER, A. 1969. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Zellulose in Hölzern und Zellstoffen, *Technologie und Chemie der Papier-u. Zellstoff-Fabrikation*, 26:125-139.
- LAPPAS, A.A., SAMOLADA, M.C., IATRIDIS, D.K., VOUTETAKIS, S.S., VASALOS, I.A. 2002. Biomass Pyrolysis in a Circulating Fluid Bed Reactor for the Production of Fuels and Chemicals. *Fuel*, 81:2087-2095.
- LATHE, G.H., RUTHVEN, C.R.J. 1956. The Separation of Substance and Estimation of their Relative Molecular Sizes by the use of Columns of Starch in Water. *Biochem. J.*, 62:665-674.
- LI, A.M., LI, X.D., LI, S.Q., REN, Y., CHI, Y., YAN, J.H., CEN, K.F. 1999. Pyrolysis of Solid Waste in a Rotary Kiln: Influence of Final Pyrolysis Temperature on the Pyrolysis Products. *Journal of Ana. And Appl. Pyrolysis*, 50:149-162.
- LI, Z., ZHAO, W., MENG, B., LIU, C., ZHU, Q., ZHAO, G. 2008. Kinetic Study of Corn Straw Pyrolysis: Comparison of Two Different Three-Pseudocomponent Models. *Bioresource Technology*, 99:7616-7622.
- LIN, L., YAO, Y., YOSHIOKA, M., SHIRAISHI, N. 1997. Liquefaction Mechanism of Lignin in the Presence of Phenol at Elevated Temperature without catalysts, *Studies on β -O-4 Lignin Model Compound, I. Structural Characterisation of the Reaction Products. *Holzforschung*, 51 (4):316-324.*
- LU, Q., YANG, X.L., ZHU, X.F. 2008. Analysis on Chemical and Physical Properties of Bio-Oil Pyrolyzed from Rice Husk. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82:191-198.
- _____, LI, W.Z., ZHU, X.F. 2009. Overview of Fuel Properties of Biomass Fast

- Pyrolysis Oils. *Energy Conversion and Management*, 50:1376-1383.
- LUIK, H., LUIK, L., TIIKMA, L., VINK, N. 2007. Parallels Between Slow Pyrolysis of Estonian Oil Shale and Forest Biomass Residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79:205-209.
- LUO, Z., WANG, S., LIAO, Y., ZHOU, J., GU, Y., CEN, K. 2004. Research on Biomass Fast Pyrolysis for Liquid Fuel. *Biomass and Bioenergy*, 26:455-462.
- MADORSKY, S.L., HART, V.E., STRAUS, S. 1956. Pyrolysis of Cellulose in a Vacuum. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 56 (6):343-354.
- _____. 1964. *Thermal Degradation of Organic Polymers*. Interscience Publishers, J. Wiley and Sons Inc., New York.
- MANIATIS, K., BEUKENS, A. 1988. Fast Pyrolysis of Biomass (A.V. Bridgewater and J.L. Kuester editors). *In Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science, s. 179-191.
- MCKENDRY, P. 2002a. Energy Production From Biomass (Part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology*, 83:37-46.
- _____. 2002b. Energy Production from Biomass (Part II): Conversion Technologies. *Bioresource Technology*, 83:147-54.
- MIAO, X., WU, Q. 2004. High Yield Bio-Oil Production from Fast Pyrolysis by Metabolic Controlling of *Chlorella protothecoides*. *Journal of Biotechnology*, 110:85-93.
- _____, WU, Q., YANG, C. 2004. Fast Pyrolysis of Microalgae to Produce Renewable Fuels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71:855-863.
- MOHAN, D., PITTMAN, C.U., STEELE, P.H. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energy&Fuels*, 20:848-889.
- MUNIR, S., DAOOD, S.S., NIMMO, W., CUNLIFFE, A.M., GIBBS, B.M. 2009. Thermal Analysis and Devolatilization Kinetics of Cotton Stalk, Sugar Cane Bagasse and Shea Meal under Nitrogen and Air Atmospheres. *Bioresource Technology*, 100:1413-1418.
- MURPHY, E.J. 1962. Thermal Decomposition of Natural Cellulose in Vacuo. *Journal of Polymer Science*, 58:649-665.
- MÜHLEN, H.J., WANZL, W., VAN HEEK, K.H. 1989. Characterisation of Carbon Containing Materials with Respect to Pyrolysis and Gasification (G.L. Ferrero. K. Maniatis. A. Beukens and A.V. Bridgewater editors). *In Pyrolysis and Gasification*, Elsevier Applied Science, s. 72-84.
- NOKKOSMAKI, M.I., KUOPPALA, E.T., LEPPAMAKI, E.A., KRAUSE, A.O.I. 2000. Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Vapours with Zinc Oxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55:119-131.
- ONAY, Ö., KOÇKAR, O.M. 2003. Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed. *Renewable Energy*, 28:2417-2433.
- _____, KOÇKAR, O.M. 2006. Pyrolysis of Rapeseed in a Free Fall Reactor for Production of Bio-Oil. *Fuel*, 85:1921-1928.
- _____. 2007a. Fast and Catalytic Pyrolysis of Pistacia Khinjuk Seed in a Well-Swept

- Fixed Bed Reactor. Fuel, 86:1452-1460.
- _____. 2007b. Influence of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Production of Bio-Oil and Char From Safflower Seed by Pyrolysis, Using s Well-Swept Fixed-Bed Reactor. Fuel Processing Technology, 88:523-531.
- OTERO, M., CALVO, L.F., GIL, M.V., GARCIA, A.I., MORAN, A. 2008. Co-Combustion of Different Sewage Sludge and Coal: A Non-Isothermal Thermogravimetric Kinetic Analysis. Bioresource Technology, 99:6311-6319.
- OTHMER, K. 1980. Encyclopedia of Chemical Engineering. John Wiley and Sons Inc., New York, 1:995s.
- OZAWA, T., 1965. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. Bulletin of The Chemical Society of Japan, 38 (11):1881-1886.
- ÖZBAY, N., PÜTÜN, A.E., UZUN, B.B., PÜTÜN, E. 2001a. Biocrude from Biomass: Pyrolysis of Cottonseed Cake. Renewable Energy, 24:615-625.
- _____, PÜTÜN, A.E., PÜTÜN, E. 2001b. Structural Analysis of Bio-Oils from Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Cottonseed Cake. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 60:89-101.
- _____, UZUN, B.B., APAYDIN VAROL, E., PÜTÜN, A.E. 2006. Comparative Analysis of Pyrolysis Oils and its Subfractions under Different Atmospheric Conditions. Fuel Processing Technology, 87:1013-1019.
- _____, APAYDIN VAROL, E., UZUN, B.B., PÜTÜN, A.E. 2008. Characterization of Bio-Oil Obtained from Fruit Pulp Pyrolysis. Energy, 33:1233-1240.
- ÖZÇİMEN, D., KARAOSMANOĞLU, F. 2004. Production and Characterization of Bio-Oil and Biochar from Rapeseed Cake. Renewable Energy, 29:779-787.
- PAKDEL, H., AMEN-CHEN, C., ROY, C. 1997. Phenolic Compounds from Vacuum Pyrolysis of Wood Wastes. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 75:121-126.
- PARK, H.J., DONG, J.I., JEON, J.K., YOO, K.S., YIM, J.H., SOHN, J.M., PARK, Y.K. 2007. Conversion of the Pyrolytic Vapor of Radiata Pine over Zeolites. J. Ind. Eng. Chem., 13 (2):182-189.
- _____, DONG, J.I., JEON, J.K., PARK, Y.K., YOO, K.S., KIM, S.S., KIM, J., KIM, S. 2008. Effects of the Operating Parameters on the Production of Bio-Oil in the Fast Pyrolysis of Japanese Larch. Chemical Engineering Journal, 143:124-132.
- PARK, Y.H., KIM, J., KIM, S.S., PARK, Y.K. 2009. Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Oak Trees Using Thermogravimetric Analyzer and Micro-Tubing Reactor. Bioresource Technology, 100:400-405.
- PENG, W., WU, Q., TU, P. 2000. Effects of Temperature and Holding Time on Production of Renewable Fuels from Pyrolysis of *Chlorella protothecoides*. Journal of Applied Phycology, 12:147-152.
- PETERSON, C.L., AULD, D.L., KORUS, R.A. 1983. Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines: Recovery and Utilization. J.Am.Oil Chem. Soc., 60:1579-1585.
- PISKORZ, J., MAJERSKI, P., RADLEIN, D., SCOTT, D.S. 1989. Conversion of Lignins

- to Hydrocarbon Fuels. *Journal of Energy and Fuels*, 3:723-726.
- PREVSUREN, B., AVID, B., GERELMAA, T., DAVAAJAV, Y.M. 2004. The Characterization of Tar from the Pyrolysis of Animal Bones. *Fuel*, 83 (7-8):799-805.
- PROBSTEIN, R.F., HICKS, R.E. 1983. *Synthetic Fuels*. Mc Graw Hill, 96-100:381-400.
- PÜTÜN, E., KOÇKAR, O.M., GGERÇEL, H.F., EKİNCİ, E., ANDRESEN, J., MAROTO-VALER, M.M., SNAPE, C.E. 1994. Effects of Mass Transfer and Hydrogen Pressure on the Fixed-Bed Pyrolysis of Sunflower Bagasse. *Prepr. A. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 39:1029-1033.
- PÜTÜN, E.A., KOÇKAR, O.M., YORGUN, S., GERÇEL, H.F., ANDRESEN, J., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E. 1996. Fixed-Bed Pyrolysis and Hydropyrolysis of Sunflower Bagasse: Product Yields and Compositions. *Fuel Processing Technology*, 46:49-62.
- _____, ÖZCAN, A., PÜTÜN, E. 1999. Pyrolysis of Hazelnut Shells in a Fixed-Bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52:33-49.
- _____, APAYDIN, E., PÜTÜN, E. 2002. Bio-Oil Production from Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Soybean-Cake: Product Yields and Composition. *Energy*, 27:703-713.
- _____, APAYDIN, E., PÜTÜN, E. 2004. Rice Straw as a Bio-Oil Source via Pyrolysis and Steam Pyrolysis. *Energy*, 29:2171-2180.
- _____, UZUN, B.B., APAYDIN, E., PÜTÜN, E. 2005. Bio-Oil from Olive Oil Industry Wastes: Pyrolysis of Olive Residue under Different Conditions. *Fuel Processing Technology*, 87:25-32.
- PÜTÜN, E., UZUN, B.B., PÜTÜN, A.E. 2006a. Production of Bio-Fuels from Cottonseed Cake by Catalytic Pyrolysis under Steam Atmosphere. *Biomass and Bioenergy*, 30:592-598.
- _____, UZUN, B.B., PÜTÜN, A.E. 2006b. Fixed-Bed Catalytic Pyrolysis of Cotton-Seed Cake: Effects of Pyrolysis Temperature, Natural Zeolite Content and Sweeping Gas Flow Rate. *Bioresource Technology*, 97:701-710.
- _____, ATEŞ, F., PÜTÜN, A.E. 2008. Catalytic Pyrolysis of Biomass in Inert and Steam Atmospheres. *Fuel*, 87:815-824.
- QUAAK, P., KNOEF, H., STASSEN, H. 1999. Biomass as a Fuel, *Energy from Biomass (A Review of Combustion And Gasification Technologies)*, World Bank Technical Paper No:442, Energy Series, Washington D. C., s. 2-6.
- RAHMAN, A.N.E., AKMAL, M.A., PRASAD, K.B.S. 2001. Pyrolysis of Solid Wastes. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 60:52-59.
- RAMIAH, M.V., GORING, D.A.I. 1967. Some Dilatometric Measurements of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Journal of Cellulose Chemistry and Technology*, 1 (3):277-285.
- _____. 1970. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. *Journal of Polymer Science*, 14:1323-1337.
- ROBERTS, A.F. 1972. A Review of Kinetics Data for the Pyrolysis of Wood and Related

- Substances. Combustion and Flame, 14:261-272.
- SAMOLADA, M.C., PAPAFOUCA, A., VASALOS, I.A. 2000. Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis. Energy&Fuels, 14:1161-1167.
- SARAÇOĞLU, N. 2007. The Importance of Bioenergy and Energy Forestry for Turkey. TUBITAK– JRC Zero Emissions Workshop, Gebze, Türkiye.
- SAYIGH, A. 1999. Renewable Energy-the Way Forward. Applied Energy, 64 (1-4):15-30.
- SCHOLZE, B., HANSER, C., MEIER, D. 2001. Characterization of the Water-Insoluble Fraction from Fast Pyrolysis Liquids (Pyrolytic Lignin) Part II. GPC, Carbonyl Groups, and ¹³C-NMR. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58–59:387-400.
- SCHWENKER, R.F., BECK JR., L.R. 1963. Study of the Pyrolytic Decomposition of Cellulose by Gas Chromatography. Journal of Polymer Science, Part C, 2:331-340.
- SERRANO, V.G., VILLEGAS, J.P., FLORINDO, A.P., VALLE, C.D., CALAHORRO, C.V. 1996. FT-IR Study of Rockrose and of Char and Activated Carbon. J. Anal. Appl. Pyrol., 36:71-80.
- SEVER, A.1998. Kolza Sap Samanı Piroliz Katı Ürününün (Char) Eldesi ve Tanımlanması. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 87s.
- SHAFIZADEH, F., MCGINNIS, G.D., PHILPOT, C.W. 1972. Thermal Degradation of Xylan and Related Model Compounds. Carbohydrate Research, 25:23-33.
- _____, FU, Y.L. 1973. Pyrolysis of Cellulose. Carbohydrate Research, 29:113-122.
- _____, CHIN, P.S. 1977. Thermal Deterioration of Wood (I.S. Goldstein editor). In Wood Technology: Chemical Aspects, American Chemical Society, Washington DC, CH, 5:57-81.
- _____, FURNEAUX, R.H., COCHRAN, T.G., SCHOLL, J.P., SAKAI, Y. 1979. Production of Levoglucosan and Glucose from Pyrolysis of Cellulosic Materials. Journal of Applied Polymer Science, 23:3525-3539.
- _____. 1982. Pyrolytic Reactions and Products of Biomass (R.P. Overend. T.A. Milne and L.K. Mudge editors). In Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science, Also Paper presented at Thermochemical Conversion of Biomass Symposium, Estes Park. Colorado.
- SHARMA, R.K., WOOTEN, J.B., BALIGA, V.L., HAJALIGOL, M.R. 2001. Characterisation of Chars from Biomass-Derived Materials: Pectin Chars. Fuel, 80:1825-1836.
- SJÖSTRÖM, E. 1993. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. Second Edition, Academic Press inc., USA.
- SOLTES, E.J., ELDER, T.J. 1981. Pyrolysis, Organic Chemicals from Biomass (I.S. Goldstein editor). CRC Press. Inc., Florida, s. 63-101.
- _____. 1988. Of Biomass, Pyrolysis, and Liquids Therefrom. ACS Symposium Series 376, Denver, Colorado, s. 1-7.
- SÖZER, S., YALDIZ, O., 2004. Bazı Bitkisel Atıkların Biyogaz Teknolojisi ile Değerlendirilmesi. V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, s. 609-618.

- SRICHAROENCHAİKUL, V., ATONG, D. 2009. Thermal Decomposition Study on *Jatropha Curcas* L. Waste Using TGA and Fixed Bed Reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85:155-162.
- STAMATOV, V., HONNERY, D., SORIA, J. 2006. Combustion Properties of Slow Pyrolysis Bio-Oil Produced from Indigenous Australian Species. *Renewable Energy*, 31:2108-2121.
- STAMM, A.J. 1962. Thermal Degradation of Wood and Cellulose. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 48 (3):413-417.
- STREZOV, V., EVANS, T.J., HAYMAN, C. 2008. Thermal Conversion of Elephant Grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to Bio-Gas, Bio-Oil and Charcoal. *Bioresource Technology*, 99:8394-8399.
- ŞENSÖZ, S., ANGIN, D., YORGUN, S. 2000. Influence of Particle Size on the Pyrolysis of Rapeseed (*Brassicanapusl.*): Fuel Properties of Bio-Oil. *Biomass and Bioenergy*, 19:271-279.
- _____, CAN, M. 2002. Pyrolysis of Pine (*Pinus brutia* Ten.) Chips: 1. Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Product Yields. *Energy Sources*, 24 (4):347-355.
- _____. 2003. Slow Pyrolysis of Wood Barks from *Pinus brutia* Ten. and Product Compositions. *Bioresource Technology*, 89:307-311.
- _____, DEMİRAL, İ., GERÇEL, H.F. 2006. Olive Bagasse (*Olea europea* L.) Pyrolysis. *Bioresource Technology*, 97:429-436.
- _____, KAYNAR, İ. 2006. Bio-Oil Production from Soybean (*Glycine max* L.); Fuel Properties of Bio-Oil. *Industrial Crops and Products*, 23:99-105.
- _____, ANGIN, D. 2008a. Pyrolysis of Safflower (*Charthamus tinctorius* L.) Seed Press Cake: Part 1. The Effects of Pyrolysis Parameters on the Product Yields. *Bioresource Technology*, 99:5492-5497.
- _____, ANGIN, D. 2008b. Pyrolysis of Safflower (*Charthamus Tinctorius* L.) Seed Press Cake in a Fixed-Bed Reactor: Part 2. Structural Characterization of Pyrolysis Bio-Oils. *Bioresource Technology*, 99:5498-5504.
- ŞİMŞEK, Y.E. 2006. C3 Enerji Bitkisi Olan Enginar (*Cynara cardunculus* L.) Saplarının Pirolizi ve Biyoyakıt Üretiminin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 163s.
- TANG, W.K. 1967. Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood, Alphacellulose and Lignin Determined by Dynamic Thermogravimetry. *US Forest Service Research Paper FPL 71*, 16s.
- TİFTİK, B.E. 2006. Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 123s.
- TS, 1985. Odun-Holoselüloz Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, Ankara, TS 4431.
- TSAI, W.T., LEE, M.K., CHANG, Y.M. 2006. Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction-Heating Reactor. *J. Anal. Appl.*

- Pyrolysis, 76:230-237.
- _____, CHANG, J.H., HSIEN, K.J., CHANG, Y.M. 2009. Production of Pyrolytic Liquids from Industrial Sewage Sludges in an Induction-Heating Reactor. *Bioresource Technology*, 100:406-412.
- TSERK, V., ZAFEIROPOULOS, N.E., SIMON, F., PANAYIOYOU, C. 2005. A Study of the Effect of Acetylation and Propionylation Surface Treatments on Natural Fibres. *Composites: Part A*, 36:1110-1118.
- TÜRE, S. 2001. Biyokütle Enerjisi. *Temiz Enerji Vakfı*, Ankara, s. 28-30.
- UCAR, S., OZKAN, A.R. 2008. Characterization of Products from the Pyrolysis of Rapeseed Oil Cake. *Bioresource Technology*, 99:8771-8776.
- UZUN, B.B. 2005. Pirinanın İki Kademeli Pirolizisi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu. *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Eskişehir, 174s.
- _____, PÜTÜN, A.E., PÜTÜN, E. 2006. Fast Pyrolysis of Soybean Cake: Product Yields and Compositions. *Bioresource Technology*, 97:569-576.
- _____, PÜTÜN, A.E., PÜTÜN, E. 2007. Composition of Products Obtained Via Fast Pyrolysis of Olive-Oil Residue: Effect of Pyrolysis Temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79:147-153.
- ÜLTANIR, M.Ö. 1996. Yüzyılın Eşiğinde Güneş Enerjisi. *Bilim ve Teknik (TÜBİTAK)*, Ankara, Sayı: 340, s. 50-55.
- VEZİROĞLU, T.N. 2000. Enerji, Eğitim ve Türkiye'nin Ekonomik Kalkınması. *Konferans Raporu*, Ankara.
- VIGOUROUX, R.Z. 2001. Pyrolysis of Biomass. *Royal Institute of Technology, Chemical Technology*, Stockholm, Sweden, 113s.
- VITOLO, S., SEGGIANI, M., FREDIANI, P., AMBROSINI, G., POLITI, L. 1999. Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils to Fuel over Different Zeolites. *Fuel*, 78:1147-1159.
- _____, BRESCI, B., SEGGIANI, M., GALLO, M.G. 2001. Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils over HZSM-5 Zeolite: Behaviour of the Catalyst when Used in Repeated Upgrading-Regenerating Cycles. *Fuel*, 80:17-26.
- VUTHALURU, H.B. 2004. Investigations into the Pyrolytic Behaviour of Coal/Biomass Blends Using Thermogravimetric Analysis. *Bioresource Technology*, 92:187-195.
- WILLIAMS, P.T., BEŞLER, S. 1993. The Pyrolysis of Rice Husks in a Thermogravimetric Analyser and Static Batch Reactor, *Fuel*, 72:151-159.
- WILLIAMS, D.H., FLEMING, I. 1995. *Infrared Spectra, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. McGraw-Hill Companies, Maidenhead, England, s. 28-62.
- WILLIAMS, P.T., NUGRANAD, N. 2000. Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks. *Energy*, 25:493-513.
- _____, BRINDLE, A.J. 2002. Catalytic Pyrolysis of Tyres: Influence of Catalyst Temperature. *Fuel*, 81:2425-2434.
- WISE, E.L., KARL, H.L. 1962. *Cellulose and Hemicellulose in Pulp and Paper Science*

- and Technology (C. Earl Libby editor). Mc Graw Hill Book Co., Vol:1, NewYork.
- YAMAN, S. 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion & Management*, 45:651-671.
- YILDIZ, A., GENÇ, Ö., BEKTAŞ, S. 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 506s.
- YORGUN, S., ŞİMŞEK, Y.E. 2008. Catalytic Pyrolysis of Miscanthus x Giganteus over Activated Alumina. *Bioresource Technology*, 99:8095-8100.
- YOUNG, R.A., DAVIS, J.L. 1985. Thermochemical Fractionation and Liquefaction of Wood (R.P. Overend. T.A. Milne and L.K. Mudge editors). *In Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Eds Elsevier Applied Science CH, 7:121-141.
- ZABANIOTOU, A.A., KALOGIANNIS, G., KAPPAS, E., KARABELAS, A.J. 2000. Olive Residues (Cuttings and Kernels) Rapid Pyrolysis Product Yields and Kinetics. *Biomass and Bioenergy*, 18:411-420.
- ZHANG, S., YAN, Y., LI, T., REN, Z. 2005. Upgrading of Liquid Fuel from the Pyrolysis of Biomass. *Bioresource Technology*, 96 (5):545-550.
- ZHANG, X., XU, M., SUN, R., SUN, L. 2006. Study on Biomass Pyrolysis Kinetics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 128:493-496.
- ZHANG, Q., CHANG, J., WANG, T., XU, Y. 2007. Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research. *Energy Conversion and Management*, 48:87-92.

ÖZGEÇMİŞ

Murat ERTAŞ, 1978 yılında Tokat'ın Zile ilçesinde doğdu. 1995 yılında Zile Lisesi'nden ve 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden birincilikle mezun oldu. 2000-2001 yılları arasında özel bir dershanede Kimya Öğretmeni olarak görev yaptı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Aynı zamanda Ekim 2002- Aralık 2003 tarihleri arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. 2003 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2005 yılında Yüksek Lisansını tamamlayarak, 2006 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora programına başladı. Halen K.S.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Kendisi evli ve bir çocuk babası olup İngilizce bilmektedir.