

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PRİNADAN PİROLİZ YÖNTEMİYLE SENTETİK YAKIT
ELDESİ**

Kimya Mühendisi Özün GÖREL

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr Nalan AKGÜN

Doç. Dr. Filiz KARAOĞLANOĞLU

Prof. Dr. Esen BOLAT

İSTANBUL, 2004



***Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüėü (BAPK, proje no: 23-07-01-06) ve TÜBİTAK (proje no: 103M031) tarafından desteklenmiştir.**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	v
KISALTIMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Biyokütle Enerji Dönüşüm Süreçleri	2
1.1.1 Biyolojik Dönüşüm Süreçleri.....	2
1.1.1.1 Alkolik Fermantasyon	2
1.1.1.2 Anaerobik Sindirim	3
1.1.2 Ekstraksiyon	3
1.1.3 Isıl Dönüşüm Süreçleri.....	3
1.1.3.1 Yakma	4
1.1.3.2 Gazlaştırma.....	5
1.1.3.3 Sıvılaştırma.....	6
1.1.3.4 Piroliz	6
1.2 Biyokütle Enerjisi İle İlgili İstatistikler.....	7
1.2.1 Biyokütleden Isı ve Elektrik Enerjisi Üretimi.....	9
1.2.1.1 Kojenerasyon Uygulamaları.....	10
1.2.1.2 Gazlaştırma Teknolojileri Uygulamaları.....	11
1.2.2 Biyokütleden Biyogaz Üretimi.....	12
1.2.3 Biyokütleden Biyoyakıt Üretimi	12
1.2.3.1 Etanol Üretimi Uygulamaları	13
1.2.3.2 Biyodizel Üretimi Uygulamaları	13
2. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ	16
2.1 Piroliz Teknikleri ve Özellikleri.....	16
2.1.1 Yavaş Piroliz	17
2.1.2 Hızlı Piroliz	18
2.1.3 Flaş Piroliz.....	19
2.1.4 Vakum Piroliz	19
2.2 Piroliz Mekanizması.....	20
2.3 Pirolizi Etkileyen Parametreler	23

2.3.1	Reaktörün Tipi.....	24
2.3.2	Isı Aktarımı	24
2.3.3	Beslemenin Hazırlanması.....	26
2.3.4	Isıtma Hızı	27
2.3.5	Ulaşılan Son Sıcaklık	27
2.3.6	Alıkonulma Süresi.....	28
2.3.7	Sürükleyici Gaz Ortamı.....	28
2.3.8	Katalizör Kullanımı	28
2.4	Piroliz Sonunda Oluşan Ürünler	30
2.4.1	Katı ürün (kok).....	31
2.4.2	Gaz Ürün	31
2.4.3	Sıvı Ürün	31
3.	BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	35
3.1	Dünyada Biyokütlenin Pirolizi İle İlgili Çalışmalar	35
3.2	Ülkemizde Biyokütlenin Pirolizi İle İlgili Çalışmalar	40
4.	PRİNA	47
4.1	Prinanın Eldesi	48
4.2	Ülkemizde Prina Rekoltesi.....	49
4.3	Prinanın Enerji Amaçlı Kullanımı	50
4.4	Prina İle İlgili Yapılan Çalışmalar	51
4.4.1	Yakma	52
4.4.2	Gazlaştırma.....	54
4.4.3	Piroliz	55
4.4.4	Aktif Karbon Üretimi	56
4.4.5	Elektrik Üretimi.....	57
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	59
5.1	Prinanın Kurutulması	59
5.1.1	Kurutma Deney Düzenegi.....	60
5.1.2	Kurutma Deneyleri.....	60
5.1.3	Kurutma Deneyi Sonuçları.....	61
5.2	Prinanın Karakterizasyonu	62
5.3	Prinanın Pirolizi.....	65
5.3.1	Piroliz Deneyleri	67
5.3.2	Modelleme Çalışmaları	68
5.3.3	Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	71
5.3.4	Sıvı Ürünün Karakterizasyonu	71
5.3.5	Azot Gazı Debisinin Etkisi	73
6.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	76
	KAYNAKLAR.....	77
	ÖZGEÇMİŞ	84

SİMGE LİSTESİ

$X_g(T,0)$	Piroliz sonunda oluşan katran verimi
$X_g(500)$	500°C’de elde edilen maksimum katran verimi
A	Katranın bozunma kinetiğini gösteren parametre
a,b,c	Biyokütlenin yapısındaki selüloz, lignin ve yarı-selüloz dağılımlarını veren katsayılar
T	Sıcaklık (°C)
ρ	Yoğunluk (g/mL)



KISALTMA LİSTESİ

IEO	International Energy Outlook
BIGCC	Biomass Integrated Gasification Combined Cycle
EIA	Energy Information Administration
EERE	Energy Efficiency and Renewable Energy
HHV	High Heating Value
HTU	Hydro Thermal Upgrading
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DTG	Differential Thermogravimetry
EJ	Exa Joule (10^{18} J)
FF	Fransız Frangı
FTIR	Fourier Transform Infrared
Kİ	Kırılma İndisi
kJ	Kilo Joule (10^3 J)
ktep	Kilo Ton Petrol Eşdeğeri
kW	Kilo Watt (10^3 W)
MJ	Mega Joule (10^6 J)
MPa	Mega Pascal (10^6 Pa)
Mtep	Milyon Ton Petrol Eşdeğeri
MW	Mega Watt (10^6 W)
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries
PJ	Peta Joule (10^{15} J)
TGA	Thermogravimetry Analyzer
TJ	Tera Joule (10^{12} J)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler	4
Şekil 1.2 Dünyada biyokütle kullanımı ve biyokütle üretim potansiyeli.....	7
Şekil 2.1 Piroliz akım şeması	16
Şekil 4.1 Bir sürekli zeytinyağı üretim tesisine ait akım şeması	48
Şekil 4.2 Güneş altında kurutulan prina peletleri.....	51
Şekil 5.1 Karpuzlu ilçesi sürekli zeytinyağı üretim tesisinde güneş altında kurutulan prinalar	59
Şekil 5.2 Kurutma sistemin şematik gösterimi	60
Şekil 5.3 0.8 cm/250 g prinanın farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kurutma deneylerinin sonuçları	61
Şekil 5.4 80°C'de ve farklı tabaka kalınlıklarında gerçekleştirilen kurutma deneyleri sonuçları	62
Şekil 5.5 Prinanın diferansiyel elek analizi sonuçları	63
Şekil 5.6 Prinanın kömür örneği ile karşılaştırmalı TGA sonucu.....	65
Şekil 5.7 Piroliz deney düzeneğine ait akım şeması	66
Şekil 5.8 Literatürde prinanın pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu düzeneğine ait akım şeması.....	72
Şekil 5.9 Sıvı ürünün FTIR spektrumu	74
Şekil 5.10 Biyoyağın GC-MS kromatogramı	75

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 Biyokütle enerjisi dönüşüm süreçleri ve ürünler	2
Çizelge 1.2 Piroliz ve sıvılaştırmanın özelliklerinin karşılaştırılması	6
Çizelge 1.3 Bazı ülkelerde biyokütle enerjisinin tüketimi ve yüzde payı	8
Çizelge 2.1 Piroliz teknikleri ve özellikleri.....	17
Çizelge 2.2 Odunun hızlı, flaş ve vakum pirolizinin özellikleri	21
Çizelge 2.3 Odunun statik ortamda, yavaş ısıtma hızında pirolizi sonucu oluşan gaz ürünlerin bileşimleri	22
Çizelge 2.4 Odunun kimyasal bileşimi	23
Çizelge 2.5 Çeşitli biyokütle esaslı kaynakların kimyasal bileşimi	23
Çizelge 2.6 Reaktör tipleri ve özellikleri	25
Çizelge 2.7 Çeşitli biyokütle kaynaklarının elementel bileşimleri	26
Çizelge 2.8 Hızlı piroliz sonunda oluşan sıvı ürünün özellikleri.....	34
Çizelge 4.1 Sezonlar itibariyle zeytinyağı üretim potansiyeli	47
Çizelge 4.2 Prinanın miktarının var/yok yıllarına ve zeytinyağı üretim tekniklerine göre değişimi	49
Çizelge 4.3 Ege Bölgesi, Antakya, Nizip ve Türkiye genelinde yağlı prina rekoltesi değerleri.....	50
Çizelge 5.1 Kuru prinanın üst ısıl değer ölçümleri	63
Çizelge 5.2 Pinanın elementel analiz sonuçları.....	64
Çizelge 5.3 Pirolyzi etkileyen parametreler ve çalışma aralığı	67
Çizelge 5.4 Deneysel tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen piroliz sonuçları	69
Çizelge 5.5 Deneysel sonuçların istatistiksel yöntemle hesaplanan değerlerle karşılaştırılması	70
Çizelge 5.6 Pirolyz ürünlerinin bazı özellikleri	72
Çizelge 5.7 Sıvı ürünün FTIR spektrumu sonuçları.....	73
Çizelge 5.8 Farklı azot gazı debilerinde gerçekleştirilen deney sonuçları	74
Çizelge 5.9 Farklı azot gazı debilerindeki deneylerden elde edilen ürünlerin belirlenen özellikleri	75

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında vermiş olduğu destekten dolayı Sayın Bölüm Başkanı'mız Prof. Dr. Sabriye Pişkin'e; yardımlarından dolayı başta Yrd. Doç. Dr. Nalan Akgün olmak üzere değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mesut Akgün'e, Yrd. Doç. Dr. İbrahim Doymaz'a ve Dr. Sennur Deniz'e; göstermiş oldukları sonsuz sabır ve anlayıştan dolayı da çok sevdiğim aileme teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Bu tez çalışmasında, prinanın sabit yatak boru tipi bir reaktörde ($L=75$ cm, $D_i= 4.5$ cm), azot ortamında pirolizi incelenmiştir. Isıl dönüşüm süreçlerinde daha çok kuru biyokütlenin kullanımı söz konusu olduğundan, önce %45 (ağ.) nemli prina, nem içeriği %5 olana kadar kurutulmuştur. Ardından, prinanın kısa ve elementel analizleri yapılarak önemli bir enerji potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Prinanın pirolizi ise üç seviyeli deneysel tasarım çerçevesinde, sabit azot gazı debisinde (150 cm³/dk) gerçekleştirilmiş, partikül büyüklüğü ($-2500+1000$ µm), sıcaklık ($475-525^{\circ}\text{C}$) ve ısıtma hızının ($10-90^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) piroliz verimine ve sıvı ürünün kimyasal bileşimine etkisi araştırılmıştır. Pirolizden elde edilen katı ürünün karakterizasyonu için üst ısıl değerleri ve kül içerikleri; sıvı ürünün ise üst ısıl değerleri ve yoğunlukları ölçülmüştür. Ayrıca, sıvı ürünün fonksiyonel gruplarını ve moleküler dağılımını incelemek üzere FTIR ve GC analizleri yapılmıştır. Sonuç itibarıyla, prinanın pirolizi sonucunda çıkan ürünlerin, mevcut yakıtlara alternatif özellikte yakıt amaçlı olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Prina, piroliz, biyokütle, deneysel tasarım.



ABSTRACT

In this study, pyrolysis of the olive cake in a fixed-bed tubular reactor ($L=75$ cm, $D_i= 4.5$ cm) under nitrogen atmosphere was investigated. Since dried biomass material is frequently used in thermal conversion processes, raw material was dried initially to reduce its moisture from 45% to 5% (wt wet/wt raw material). Proximate analysis and elemental compositions of the material indicated that it has a high potential to be a renewable source of energy. Subsequently, a factorial experimental design was used to represent the responses of the particle size ($-2500+1000\mu\text{m}$), temperature ($475\text{-}525^\circ\text{C}$) and heating rate ($10\text{-}90^\circ\text{C}/\text{min}$) on the pyrolysis yield (%) and chemical analysis of the liquid product were studied. The solid products were characterized by high heating value and ash content, liquid products were characterized by high heating value and density. In addition, FTIR and GC analysis of the liquid products were investigated to identify the functional groups and molecular distribution. The results have shown that synthetic fuels originated from olive cake can be presented as a bio-fuel candidate.

Keywords: Olive cake, pyrolysis, biomass, experimental design



1. GİRİŞ

Dünyada enerji gereksinimi hızla artmaktadır. International Energy Outlook (IEO) 2004 yılı verilerine göre, 2001-2025 yılları arasında dünyada enerji tüketiminin %54 oranında artış göstereceği tahmin edilmektedir [1]. Özellikle, fosil yakıt kaynaklarının giderek tükenmeye başlaması, CO₂, NO_x ve SO_x gibi emisyonların çevreyi kirletici boyutlara ulaşması, son yıllarda, yeni ve alternatif enerji kaynakları konusunda yapılan araştırmaları hızlandırmıştır. Her ne kadar, alternatif enerji kaynaklarının kullanımı, ülkelerin mevcut doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak değişiyor olsa da, biyokütle enerjisi, günümüzde bu alanda en çok üzerinde araştırma yapılan sektör haline dönüşmüştür.

Biyokütle, tüm bitkisel ve hayvansal kökenli organik maddelere verilen bir addır. Bu organik maddelerden elde edilen enerjiye de “biyokütle enerjisi” denilmektedir [2]. Biyokütleden enerji eldesi, kaynağın türüne, miktarına, kimyasal bileşimine, enerji içeriğine, dönüştürülecek enerji türüne, çevresel standartlara ve ekonomik koşullara bağlı olarak değişmektedir (McKendry, 2002a). Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla birlikte, enerji amaçlı olarak kullanılanların en önemlileri şu şekilde sıralanabilir (Balkanlı, 2001) :

- Odun,
- Bitkisel kaynaklar,
 - Yağlı tohum bitkileri (ayçekirdeği, kolza, soya vb.),
 - Karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar vb.),
 - Enerji (C₄) bitkileri (okaliptüs, tatlı darı, *miscanthus* vb.),
 - Su bitkileri (su sümbülü, algler, deniz yosunları, bazı su otları vb.),
- Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk vb.),
- Hayvansal atıklar,
- Kentsel ve endüstriyel atıklar.

Bu tür biyokütle esaslı kaynaklar farklı dönüşüm süreçlerinden geçirilerek ısıtmada, yemek pişirmede, etanol, biyodizel gibi biyoyakıt üretiminde ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Yenilenebilir ve sürekli olmalarının yanı sıra kolay bulunurlar, depolama-taşıma maliyetleri düşüktür, sosyo-ekonomik gelişime katkı sağlarlar ve “çevre dostu” olarak tanımlanırlar [3].

1.1 Biyokütle Enerji Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleyle ısı veya biyolojik dönüşüm süreçleri uygulayarak ısı, elektrik, katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek mümkündür. Günümüzde uygulanmakta olan enerji dönüşüm süreçleri ve ürünleri Çizelge 1.1’de verilmektedir.

Çizelge 1.1 Biyokütle enerjisi dönüşüm süreçleri ve ürünler
(Jäger-Waldau ve Ossenbrink, 2004)

Dönüşüm Süreçleri	Ürünler
kömürle birlikte/direkt yakma	ısı (yemek pişirme, ısıtma, proses ısısı, buhar) elektrik
gazlaştırma	elektrik, buhar, ısı hidrokarbon esaslı yakıtlar, metanol, hidrojen
piroliz/kömürle birlikte piroliz	biyoyağ, kok, gaz
sıvılaştırma	sıvı yakıt
hidroliz ve alkolik fermantasyon	etanol
ekstraksiyon	biyodizel
anaerobik sindirim	biyogaz, metan, karbondioksit

1.1.1 Biyolojik Dönüşüm Süreçleri

Biyolojik dönüşüm süreçleri, daha çok nem içeriği %50’den fazla olan biyokütlesel kaynaklara, son ürünün özelliklerine bağlı olarak farklı üretim teknikleri kullanılarak uygulanır. En önemli biyolojik süreçler alkolik fermantasyon ve anaerobik sindirimdir. Biyolojik süreçlerde, sıcaklık (35-55°C), besi ortamı, inhibitörler, pH (6.8-7.2), reaktörde kalma süresi, yükleme hızı ve biyokütlenin özellikleri önemli rol oynamaktadır. Bu teknikler arasındaki en önemli fark, biyolojik katkının özelliğidir (Dandik, 1996).

1.1.1.1 Alkolik Fermantasyon

Alkolik fermantasyon süreci, şekerli, nişastalı bitkilerden ve selülozik biyokütleden etanol üretmek amacıyla çeşitli ülkelerde ticari olarak uygulanmaktadır. En yaygın olarak kullanılan biyokütle şeker kamışıdır. Genellikle, şeker biyokütleden ayrıştırılır ve ezilir. Su ve maya ile karıştırıldıktan sonra fermente olması için büyük tanklara alınır. Maya, şekerini parçalayarak

metanole dönüşmesini sağlar. Destilasyonla da suyun uzaklaşması sağlanır ve %10-15'lik seyreltik etanol elde edilir. İkinci bir destilasyon işlemi ile seyreltik etanolün %80-95'e kadar derişiklendirilmesi sağlanır. Fermantasyon ile üretilen etanol, benzin ile karıştırılarak otomobillerde yakıt olarak kullanılır.

1.1.1.2 Anaerobik Sindirim

Anaerobik sindirim, organik maddenin oksijensiz ortamda, bir bakterinin etkisiyle metan ve CO₂'ten oluşan gaz karışımına dönüştürülmesidir. Hayvansal ve kentsel atıklardan anaerobik sindirim yoluyla elde edilen bu gaz karışımı "biyogaz" olarak adlandırılır. Elde edilen biyogaz direkt olarak yemek pişirmede, ısıtmada ya da içten yanmalı motorlarda elektrik üretiminde kullanılabilir (McKendry, 2002a).

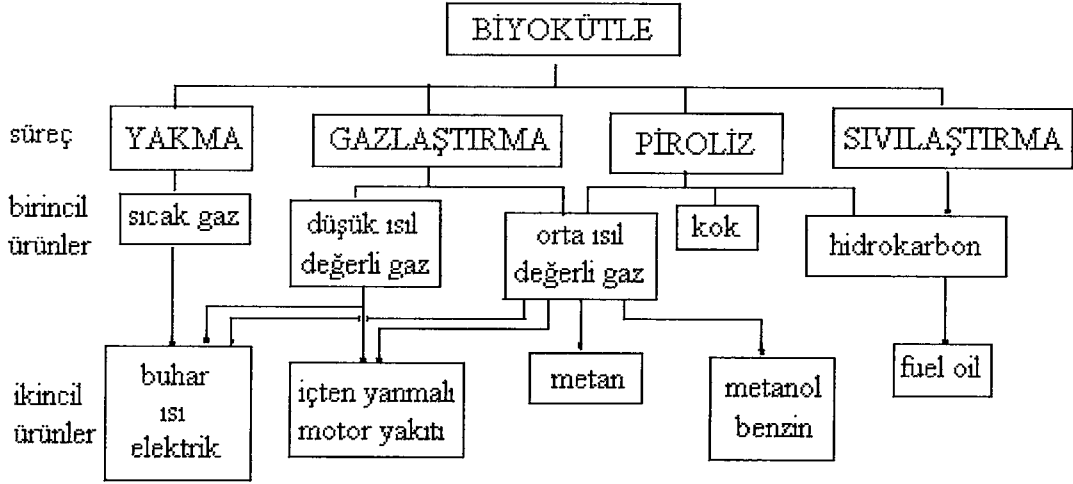
1.1.2 Ekstraksiyon

Yüksek oranda yağ içeren yağlı tohum bitkileri ezilir ve yağı ekstraksiyon işlemiyle ayrıştırılır. Elde edilen yağ, doğrudan taşıtlarda ya da ısı üretmek amacıyla yakıt olarak kullanılır. Bitkisel yağların enerji içeriği 39.3-40.36 MJ/kg arasında değişir. Biyodizel üretiminde en çok kullanılan kaynaklar başta kolza bitkisi olmak üzere palmye yağı, ayçiçek yağı, soya fasulyesi yağı ve atık kızartma yağlarıdır. Dünyada yaklaşık olarak 85 adet biyodizel üretim tesisi vardır; bu tesislerin toplam üretim kapasitesi 1.28 milyon tondur (Demirbaş, 2001; Karaosmanoğlu, 2002).

1.1.3 Isıl Dönüşüm Süreçleri

Isıl dönüşüm süreçleri ise suyun yüksek buharlaşma ısısı nedeniyle daha çok kuru biyokütle kaynaklarına uygulanmakta; oksijenli/oksijensiz ortamda, belli sıcaklık koşulları altında gaz, katı ve sıvı yakıtlar gibi çok çeşitli ürünler elde edilmektedir. Isıl dönüşüm süreçleri ve ürünleri Şekil 1.1'de gösterilmektedir (McKendry, 2002a).

Isıl dönüşüm süreçlerinin kullanılması sonunda elde edilen düşük ve orta ısıl değere sahip gaz ürünler, ısıtmada veya güç üretiminde kullanılabilir. Ayrıca CO, CO₂, H₂ ve az miktarda CH₄'ten daha büyük moleküllü doymuş ve doymamış hidrokarbonları içeren bu gaz ürünler, çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçler ile daha yüksek ısıl değerli ürünlerin (metanol, benzin vb.) üretiminde de kullanılmaktadır.



Şekil 1.1 Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (McKendry, 2002a).

Isıl dönüşüm süreçlerinin kullanılmasından elde edilen sıvı ürünler ise oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır ve sıvı yakıt olarak kullanılabilir. Isıl süreçlerle elde edilen ve “kok” olarak adlandırılan katı ürün ise aktif karbon üretiminde ve gelişmiş ülkelerde ise metalürji endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, bu katı ürün, suyla veya sıvı yakıtlarla karıştırılarak bir sıvı yakıt alternatifi olarak değerlendirilebilmektedir. Bütün bu birincil ürünlerden yine, çok geniş kullanım alanlarına sahip olan değerli ikincil ürünlerin (hidrojen ve amonyak içeren kimyasallar) elde edilmesi de mümkündür.

1.1.3.1 Yakma

Yakma, biyokütleden ısı, elektrik ve buhar üretiminde ilk akla gelen ve uzun zamandan beri kullanılan bir yöntemdir. Dünyadaki biyoenerji üretiminin %97'si yakma teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Güney Amerika ve Avrupa'da geniş çapta yakma teknolojileri uygulanmakta; özellikle de ormansal artıklar, tarımsal artıklar ve endüstriyel atıklar ocaklarda, fırınlarda, kazanlarda, buhar türbinlerinde ve jeneratörlerde yakılmaktadır (Bridgwater, 2003).

Yakma, kısaca, biyokütlenin oksijen/hava varlığında 800-1000°C aralığında ısı olarak bozunması işlemidir (McKendry, 2002a). Tam yakma sonunda oluşan ürünler, sadece CO₂ ve H₂O olup üretilen elektriğin verimi, kullanılan teknolojiye ve tesis kapasitesine bağlı olarak %20-40 arasında değişmektedir. Evsel amaçlı olarak yemek pişirmede ve ısıtmada gerekli olan ısıyı üretmek amacıyla biyokütlenin yakılması oldukça verimsizdir ve yakma sırasında %30-90 arasında ısı kaybı olmaktadır (Demirbaş, 2001). Daha büyük ölçekli tesislerde ise

odun, ormansal artıklar, bagas ve kentsel atıklar daha yüksek verimde yakılmaktadır. 20-50 MW kapasiteli bir tesiste direkt yakma ile %20'den düşük verimde elektrik üretilirken, 100-1500 MW kapasiteli bir tesiste kömürle birlikte yakmada verim %33-37 olmaktadır [4]. Güç santrallerinde kömür yerine, tarımsal biyokütle artıklarının kullanılmasının da CO₂ ve SO₂ emisyonlarını önemli ölçüde azaltacağı ve üretilen elektriğin daha ucuza mal olacağı belirtilmektedir. Ayrıca, kombine ısı ve elektrik üretim sistemlerinde (kojenerasyon) kömür yerine biyokütlenin kullanılması da ekonomik açıdan oldukça yararlı olacaktır.

1.1.3.2 Gazlaştırma

Biyokütleden enerji üretiminde kullanılan bir diğer teknoloji de gazlaştırmadır. Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (800-900°C), hava, oksijen ya da buhar varlığında gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Elde edilen gaz ürünler CO, H₂, CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının bir karışımı olup "ürün gazı" olarak adlandırılmaktadır. Gazlaştırma sonunda ısı değerleri farklı olan üç çeşit gaz ürün oluşmaktadır:

- Düşük ısı değerli gaz : 4-6 MJ/Nm³
- Orta ısı değerli gaz : 12-18 MJ/Nm³
- Yüksek ısı değerli gaz : 40 MJ/Nm³

Gazlaştırma sonunda elde edilen bu gaz ürünler ısı, buhar ve elektrik üretiminde yakıt kullanılmaktadır. Gazlaştırma teknolojilerinden elde edilen enerjinin dönüşüm verimi %75-80 arasındadır. Gazlaştırmada kullanılacak biyokütlenin enerjiye dönüşüm oranının yüksek olması için nem içeriğinin %10-15 arasında ve partikül büyüklüğünün de ortalama 20-80 mm arasında olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca biyokütlenin kül içeriği yüksekse gazlaştırmada birikme, korozyon vb. birtakım problemlere yol açacağından öncelikle, külün biyokütleden uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla, genellikle, biyokütle gazlaştırmadan önce yıkanmaktadır. Gaz ürün verimini etkileyen bir diğer parametre de katranın oluşmasıdır. Son yıllarda, H₂ ve CO verimini arttırmak ve katranı azaltmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla uygulanan en yaygın yöntem katalizör kullanımıdır. Özellikle nikel ve dolomit katalizörleri kullanarak katranın azalması ve gaz ürün veriminin de artması sağlanmaktadır (McKendry, 2002b).

Gazlaştırmada kullanılan gazlaştırmacının tipinin seçimi de önemlidir. Biyokütlenin ve oluşan gaz ürününün özelliklerine, gazlaştırma koşullarına ve reaktörün maliyetine bağlı olarak gazlaştırmacı tipi de değişmektedir. En yaygın olarak kullanılan gazlaştırmacı tipleri sabit yatak ve akışkan yataklı gazlaştırmacıdır (McKendry, 2002b). Gazlaştırmacılarda kullanılan en önemli

biyokütle kaynakları ise odun, hindistan cevizi kabukları ve pirinç kabuklarıdır. Pek çok bölgede biyokütleden gazlaştırma yoluyla güç üretim kapasitesi 80 MW'tır.

1.1.3.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklıklarda/yüksek basınçta veya orta sıcaklıklarda/yüksek basınçta H₂ ilavesiyle, uygun katalizör ortamında, kolaylıkla satılabilir sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Sıvılaştırmada kullanılan reaktörler ve besleme sistemleri pirolize göre daha kompleks ve daha pahalı olduğundan bu dönüşüm sürecine ilgi daha azdır (McKendry, 2002b).

Sıvı üretiminde kullanılan bir diğer süreç ise "Hydro Thermal Upgrading" (HTU) sürecidir. HTU, biyokütlenin sulu ortamda ve yüksek basınçta kısmi olarak yüksek miktarda oksijen içerikli hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. Bu süreç henüz pilot tesis aşamasındadır (Demirbaş, 2001).

Genellikle sıvılaştırma ve piroliz birbiriyle karıştırılmaktadır. Çizelge 1.2'de sıvılaştırma ile pirolizin karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 1.2 Piroliz ve sıvılaştırmanın özelliklerinin karşılaştırılması (Demirbaş, 2001)

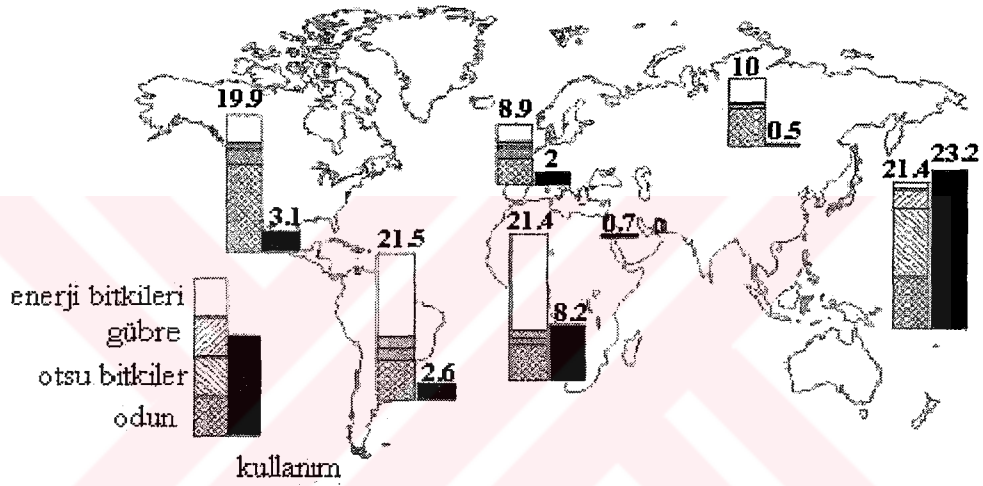
Süreç	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Kurutma
Sıvılaştırma	525-600	5-20	Gereksiz
Piroliz	650-800	0.1-0.5	Gerekli

1.1.3.4 Piroliz

Piroliz, mevcut yakıtlara alternatif özellikte sıvı yakıt (biyoyağ) eldesinde önemli bir yere sahiptir. Kısaca, biyokütlenin havasız ortamda ısıl olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı (kok) ve gaz ürünlere (CH₄, H₂, CO, CO₂ vb.) bozundurulması işlemidir (Bridgwater, 2003). 18.yy'ın sonlarına doğru kömür uygulamalarında kullanılmaya başlayan piroliz, günümüzde uçucu maddelerin toplanması, bileşimin sıcaklıkla kontrol altına alınması ve elde edilen sıvı ürünün asitlerle kirlenmesinin önüne geçilmesi gibi çalışmalarla geliştirilmektedir. Bu konudaki tüm laboratuvar çalışmaları ümit verici olmasına rağmen, deneysel sonuçlar ve ticari uygulamaya geçiş için gerekli veriler arasında halen tam bir belirginlik sağlanamamıştır. Bunun en temel nedeni ise, piroliz ürünlerinin, biyokütlenin bileşimine ve piroliz koşullarına bağlı olarak değişmesidir [4].

1.2 Biyokütle Enerjisi İle İlgili İstatistikler

Biyokütlenin yıllık üretim potansiyelinin (2.9×10^{13} MJ), dünyadaki toplam yıllık enerji tüketiminin (0.36×10^{13} MJ) yaklaşık 8 katı kadar olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte biyokütle kullanımının tespit edileceği Organization of Petroleum Exporting Countries (OPEC) gibi bir resmi kuruluş olmadığı için istatistiksel verilerin beklenilenin çok altında olduğu dikkate alınmalıdır. Ancak, günümüzde bu önemli enerji kaynağının, sadece %7'si kullanılabilir [5]. Dünyada toplam elektrik gücünün yaklaşık olarak %14'ü ve toplam enerjinin %18'i biyokütleden üretilmektedir [6]. Şekil 1.2, dünyada biyokütle kullanımını ve biyokütle üretim potansiyelini göstermektedir.



Şekil 1.2 Dünyada biyokütle kullanımı ve biyokütle üretim potansiyeli (EJ/alan)

(Gross vd., 2003)

Yapılan araştırmalar, biyokütle kullanımının giderek arttığını ve 2050 yıllarında biyokütleden üretilen toplam elektrik gücünün %18'lere ve toplam enerjinin de %38'lere çıkacağını göstermektedir (Demirbaş, 2004a). Özellikle, Asya Ülkeleri'nde (Endonezya, Malezya, Filipinler, Tayland ve Vietnam) odun ve odunsu biyokütle en önemli enerji kaynağı olup tüketilen toplam enerjinin %40'ını (2.5 milyon TJ/yıl) oluşturmaktadır [7]. Gelişmekte olan ülkelerde biyokütle enerjisi, tüketilen toplam enerjinin %35'ini oluşturmakta iken Avrupa'daki ve Güney Amerika'daki sanayileşmiş ülkelerde bu değer %1-3 arasındadır [6]. Çizelge 1.3, 1998 yılında bazı ülkelerdeki biyokütle enerjisi tüketimi ve biyokütlenin birincil enerji kaynakları arasındaki yüzde payı hakkında bilgi vermektedir.

IEO (2004)'e göre, gelişmekte olan ülkelerde yaşayan 2.4 milyar insan, başta odun ve tarımsal artıklar olmak üzere biyokütleyi, birincil enerji kaynağı olarak, ısınmada ve yemek

pişirmede kullanılmaktadır. Bu nüfusun yarısından fazlasını (yaklaşık olarak 1.3 milyar) Hindistan ve Çin’de yaşayan insanlar oluşturmakta iken Afrika nüfusunun %85’i, Güney Amerika nüfusunun da %23’ü biyokütleyi birincil enerji kaynağı olarak kullanmaktadır [1].

Avrupa Komisyonu 2002 yılı verilerine göre, yenilenebilir enerji kaynakları arasında (81 Mtep) odun %51’lik ve biyogaz/biyodizel teknolojisi ise %3’lük bir paya sahiptir [8].

Çizelge 1.3 Bazı ülkelerde biyokütle enerjisinin tüketimi ve yüzde payı [6]

Ülke	Biyokütle Enerjisi Tüketimi (Mtep/yıl)	Yüzde Payı (%)
ABD	64	4
Kanada	6.4	3
İsveç	6.3	13
Finlandiya	4.7	14
İrlanda	1.1	13
Norveç	1.1	4
Avusturya	1	4
Büyük Britanya	0.6	0.3
İsviçre	0.3	1.6
Danimarka	0.2	1.0
Avustralya	0.1	0.4
Belçika	0.1	0.2

2002 yılında Avrupa Birliği Ülkeleri’nde odundan enerji üretimi 2001 yılı ile kıyaslandığında, %2.7’lik bir artış göstermiş ve 44.06 Mtep olmuştur. 2010 yılında toplam biyokütleden enerji üretiminin 100 Mtep olacağı hedeflenmektedir. Bu da 10 bin MW_h’lık biyokütle kojenerasyon tesisi ve 1 milyon evin ısıtılması demektir. Ancak, biyokütle enerjisinin izlenmiş olduğu trend, 2001 yılı sonunda toplam üretimin 71 Mtep olacağını göstermektedir [8]. Avrupa Birliği Ülkeleri arasında 8.48 Mtep enerji üretimi ile Fransa lider ülke konumundadır. Fransa’da çoğunluğu evsel uygulamalardan oluşan yaklaşık 6 milyon kurulu tesis vardır. İkinci ülke konumunda yer alan Almanya, son birkaç yıldır biyokütle enerjisi kullanımında hızlı bir yükselme göstermiş ve 1999’da 4.7 Mtep potansiyele sahip iken 2002’de biyokütle

enerjisi üretimi 8 Mtep olmuştur. 7 milyon biyokütle enerjisi tesisine sahip olan Almanya bu hızlı yükselişini sürdürmeye devam ederse çok yakında biyokütle enerjisi sektöründe Avrupa'nın lider ülkesi konumuna gelecektir. İsveç (24 milyon hektar) ve Finlandiya (20 milyon hektar) ise biyokütle enerjisi üretiminde sırasıyla 3. ve 4. sıralarda yer almaktadır

Finlandiya'da biyokütle enerjisi, birincil enerji tüketiminin %20'sini (265 PJ), 5.1 milyon insanın ısıtma ihtiyacının da %50'sini sağlamaktadır. İsveç'te tüketilen enerjinin %15.3'ü (340 PJ) biyokütleden sağlanmaktadır (Ericsson vd., 2004). Avrupa Birliği Ülkeleri'nde kişi başına düşen biyokütle enerjisi miktarı ortalama olarak 0.12 tep iken Fransa'da 0.14 tep, Polonya'da 0.11 tep ve Almanya'da 0.1 tep civarındadır [8].

1.2.1 Biyokütleden Isı ve Elektrik Enerjisi Üretimi

Çin, dünyada en büyük tarım alanına sahip olan ülke konumunda olduğundan biyokütle, önemli bir enerji kaynağıdır. Çin'de yılda yaklaşık 0.65 milyar ton tarımsal artık üretilmekte, 2010 yılında ise bu değer 0.73 milyar tona çıkacağı tahmin edilmektedir. Bu da yaklaşık 12 bin trilyon kJ enerji üretimine karşılık gelmektedir. Çin'de yılda 37 milyon m³ orman atığından sağlanan enerji miktarı da 580 trilyon kJ'dur (Leung vd., 2004). Çin'de 2015 yılında, elektrik üretiminin 3500-4100 MW'a çıkacağı tahmin edilmektedir (Bhattacharya, 2002).

Hindistan'da da yılda 160 milyon ton tarımsal artık üretilmektedir. Ülkenin kırsal kesimlerinde yemek pişirmek amacıyla odun yakılmakta ve yılda toplam 220 milyon ton odun yakıt olarak kullanılmaktadır (Kishore vd., 2004). Hindistan'da biyokütleden elektrik üretimi 1990 yılında 32 MW iken 2001 yılında 1500 MW'a ulaşmıştır. 2015 yılında ise biyokütleden elektrik enerjisi üretiminin 1700 MW'a çıkacağı belirtilmektedir (Bhattacharya, 2002).

Avrupa Birliği'nde biyokütle enerjisinin %85'i ısıtmada, %15'i ise elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Biyokütle ısı üretmek amacıyla kazanlarda ve fırınlarda yakılmaktadır. Avusturya'da Weyer Bölgesi'nde 1 ve 4 MW kapasiteli iki kazan, tesisten 10 km uzaklıkta olan 150 binanın ısınısını sağlamaktadır. Bu tesis, yılda 3600 ton CO₂ emisyonunun atmosfere yayılmasını önlemektedir. Avusturya'da biyokütle enerjisi, tüketilen birincil enerji kaynaklarının %15'ini oluşturmaktadır. 2010 yılında ise bu değer %30'lara çıkması hedeflenmektedir [8].

ABD'de üretilen toplam enerji miktarının %4'ü biyokütleden sağlanmaktadır. "Energy Information Administration" (EIA) 2002 yılı verilerine göre ABD'nin, biyokütleden elektrik

üretim kapasitesi 9733 MW'tır. Bu kapasitenin 5886 MW'ı odun ve odun artıklarından, 3308 MW'ı kentsel atıklardan, geri kalanı ise tarımsal ve bitkisel artıklardan sağlanmaktadır [1]. ABD'de biyokütleden yılda 44 milyar kWh elektrik üretilip ortalama olarak 4.5 milyon evin elektrik ihtiyacı karşılanmaktadır. Ayrıca, biyokütleden elektrik üretimi, ABD'nin kuzeydoğu, güneydoğu ve batı bölgelerinde 15 milyar dolar yatırım ve 66 bin iş imkanı sağlamaktadır. ABD'de üretilen elektrik gücünün %80'i, başta selüloz ve kağıt atıkları olmak üzere endüstriyel sektörden sağlanmaktadır [9].

Brezilya'da biyokütle, birincil enerji kaynakları arasında %23.8 oran ile ikinci sırada yer almaktadır. Enerji amaçlı olarak kullanılan en önemli biyokütle kaynağı %11.3 oranla şeker fabrikası atıklarıdır. Şeker fabrikası atıklarının 2001 yılına ait üretim potansiyeli 19 Mtep olup enerji gereksiniminin (79 bin MW) %5'ini karşılamaktadır (Goldemberg vd., 2004).

Kanada'da biyokütle enerjisi, birincil enerji kaynaklarının %6'sını oluşturmaktadır. Kanada, sahip olduğu 2.4 milyon km²lik ormanlık alanla dünyada üçüncü sırada yer almaktadır. Ormancılık sektörü (kağıt endüstrisi, kerestecilik vb.) çok gelişmiş olduğundan bu sektörden oluşan atık miktarı da oldukça fazladır. Kanada'da bu atıklar, elektrik ve ısı üretiminde kullanılmaktadır. Kanada nüfusunun yaklaşık üçte biri (1.5 milyon) odunu ısı amaçlı olarak yakmaktadır. Kağıt endüstrisi, enerji ihtiyacının %50'sini biyokütleden karşılamakta ve 1500 MW kapasiteli kojenerasyon ünitelerinde elektrik enerjisi üretimi sağlanmaktadır. Bundan başka, son yirmi yıldır odun artıklarını yakarak elektrik üreten bağımsız üreticiler de vardır. Bunlar, yaklaşık olarak 128 MW gücünde üretmiş oldukları elektriği, elektrik şirketlerine satmaktadır (İslam vd, 2003).

1.2.1.1 Kojenerasyon Uygulamaları

Biyokütleden kojenerasyon teknolojileri kullanılarak ısı ve elektrik üretimi gelişme aşamasındadır. Hindistan'da 2000 yılında şeker bagasının kullanıldığı 222 MW kapasiteli bir kojenerasyon tesisi kurulmuştur. Ayrıca ülkede, pirinç kabukları ile çalışan 5-8 MW kapasiteye sahip güç tesisleri de bulunmaktadır (Kishore vd., 2004). Endonezya, Filipinler, Malezya ve Tayland ülkeleri de bu alanda gelişme göstermektedir. Kojenerasyon teknolojilerinde en çok kullanılan biyokütle kaynakları pirinç, şeker, odun ve palmye yağı üretim tesisleri atıklarıdır. Günümüzde tanıtım aşamasındaki önemli kojenerasyon tesislerine örnekler şunlardır: Filipinler'de bagasın kömürle birlikte yakılmasından 29 MW güç üreten kojenerasyon tesisi, Malezya'da 1.65 MW ve 1.35 MW güç üreten odun yakmalı kojenerasyon tesisi, Tayland'da 2.5 MW'lık pirinç kabukları/odun yakmalı kojenerasyon

tesisi, Endonezya'da 3.2 MW ve 4.6 MW'lık odun yakmalı kojenerasyon tesisleri ve Tayland'da palm yağı üretim tesisi atığının kullanıldığı 41 MW kapasiteli güç tesisi (Duval, 2001).

Finlandiya'da dünyanın en büyük biyokütle kojenerasyon tesisi kurulmuştur. Alholmens Kraft adlı bu tesis, 550 MW kapasiteli bir kazandan oluşmakta ve odun, kabuk ve talaş artıkları yakılarak 240 MW gücünde elektrik üretilmektedir. Diğer bir uygulama da, Avusturya'da kurulan Fischer adlı trijenerasyon tesisidir. Bu trijenerasyon tesisi 3.6 milyon Euro yatırıma mal olmuş olsa da yılda 9456 ton CO₂'in çevreye yayılmasını önlemektedir [8].

1.2.1.2 Gazlaştırma Teknolojileri Uygulamaları

Elektrik üretmek amacıyla yakma dışında kullanılan diğer bir teknoloji de gazlaştırmadır. Son on yıldır, Çin'de gazlaştırma teknolojilerinde önemli gelişmeler yaşanmaktadır. İlk olarak, %75 verimle çalışan ve odundan saatte 10 milyon kJ enerji üreten, yukarı akışlı sabit yatak gazlaştırıcıları geliştirilmiştir. Daha sonra, yine %75 verimde çalışan, buğday ve odun artıklarından saatte 4 milyon kJ enerji üreten aşağı akışlı sabit yatak gazlaştırıcılar geliştirilmiştir. Elde edilen gaz ürün, ya yemek pişirme ya da fabrikalarda kurutma amacıyla değerlendirilmektedir. En yeni gazlaştırıcı tipi ise dolaşımli yataklı gazlaştırıcılar olup yaklaşık %75 verim sağlamak ve saatte maksimum 40 milyon kJ enerji üretmektedir. Bu sistemde odun ve bitki artıkları başarılı bir şekilde gazlaştırılmakta ve elde edilen gaz ürün kazanlarda yakıt olarak veya elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde Çin'de kurulu olan gazlaştırıcı sayısı 40'ın üzerindedir (Leung vd., 2004).

Hindistan'da gazlaştırıcı ile çalışan kurulu güç tesislerinin kapasitesi 5-500 kW arasında değişmektedir (Kishore vd., 2004). Sabit yatak gazlaştırıcılarının toplam kapasitesi 35 MW_e'tir. Sri Lanka, Endonezya, Filipinler ve Tayland'da gazlaştırıcılarla ilgili yapılan çalışmalar henüz tanıtım aşamasındadır (Bhattacharya, 2002).

Günümüzde Biomass Integrated Gasification Combined Cycle (BIGCC) ile ilgili çalışmalar önem kazanmıştır. Çünkü bu tür tesislerde elektrik üretim veriminin %40'ların üzerinde olacağı düşünülmektedir. İlk tesis, 1995 yılında kurulan Varnamo'dur. Finlandiya'nın Varnamo Kasabası'nda kurulan bu tesiste odun, bileşik çevrimli gaz türbinleri sayesinde gaz haline dönüştürülerek bir jet motorunda yakılmakta ve böylece 6 MW'lık elektrik ve şehrin merkezi ısınması için 9 MW'lık enerji üretimi sağlanmaktadır.

Günümüzde pek çok BIGCC tesisi, 75 MW kapasitenin üzerinde çalışmaktadır. Avrupa'da

gazlaştırma tesislerine örnek olarak Varnamo dışında Arbre (İngiltere), Energy Farm (İtalya) ve VTT (Finnish Technical Research Centre) gösterilebilir. Asya'da ise sadece Hindistan'da bununla ilgili bir çalışma başlatılmıştır [8].

ABD'nin güneydoğusunda bulunan en önemli gazlaştırma tesisi Vermont (Burlington) tesisidir. 50 MW kapasitede elektrik üreten bu tesiste yakıt olarak odun kullanılmaktadır. Vermont dışında 2001 yılı itibariyle Amerika Enerji Geliştirme Merkezi (EERE) tarafından gazlaştırma teknolojisi ile ilgili beş yeni proje daha başlatılmıştır [9].

1.2.2 Biyokütleden Biyogaz Üretimi

Çin'de ve Hindistan'da hayvansal atıklardan biyogaz üretimi de gerçekleştirilmektedir. 1997 yılından beri Çin'de yaklaşık olarak 6.8 milyon evsel ve binden fazla da orta/büyük ölçekli biyogaz tesisleri bulunmaktadır. Hindistan'da da 270 milyon çiftlik hayvanından yılda 600 milyon yaş hayvan gübresi elde edilmektedir. Eğer, bu biyokütlenin tümü gaza dönüştürülebilirse yıllık biyogaz üretimi 36 milyar m³; kanalizasyon suyu ve kentsel atıklar da kullanılırsa 36.8 milyar m³/yıl olacağı hesaplanmıştır (Kishore vd., 2004; Bhattacharya, 2002).

Avrupa Birliği Ülkeleri'nde 2002 yılında biyogaz üretimi, 2001 yılı biyogaz üretimi ile karşılaştırıldığında %6.4 oranında bir artışla 2762 ktep'e yükselmiştir. İngiltere 952 ktep (2002) üretim kapasitesi ile biyogaz üretiminde Avrupa Birliği Ülkeleri arasında birinci sırada yer almaktadır. 659 ktep üretim kapasitesi ile Almanya ikinci sırada, 310 ktep ile de Fransa üçüncü sırada yer almaktadır. Avrupa'da, toplam olarak 4 binin üzerinde biyogaz üretim tesisi olmasına rağmen diğer ülkeler ile karşılaştırıldığında, biyogaz sektöründe göstermiş olduğu gelişme daha yavaştır. Örneğin; İspanya bir yıl içinde biyogaz üretimini %25.4 oranında arttırmıştır [8].

1.2.3 Biyokütleden Biyoyakıt Üretimi

Etanol ve biyodizel üretiminde kullanılan biyokütle kaynakları mısır, patates, pirinç, buğday, arpa vb. nişastalı bitkiler; şeker kamışı, şeker pancarı, tatlı darı vb. şekerli bitkiler ve odun, tarımsal artıklar vb. selülozik atıklardır. Avrupa'da biyoyakıt üretimi halen %1 seviyelerinde olmasına rağmen son yıllarda artış göstermektedir. 2002 yılında biyoyakıt üretimi yaklaşık %39 artış ile 1.1 milyon tondan 1.5 milyon tona çıkmıştır. 2003 yılında ise bu değer 4.8 milyon tona ulaşmıştır [8].

1.2.3.1 Etanol Üretimi Uygulamaları

Etanol, genelde şeker ve nişastanın fermantasyonu yolu ile üretilmektedir. Etanol üretiminde en önemli iki ülke ABD ve Brezilya'dır. ABD'de mısırdan, Brezilya'da ise şeker kamışından elde edilen etanol, gazolin ile karıştırılmakta ve otomobillerde yakıt olarak kullanılmaktadır [9]. Kanada'da etanol, ilk olarak, 20 yıl önce Manitoba'da benzin ile karıştırılarak satılmış olsa da günümüzde yüksek oktanlı yakıt olarak da satılmaktadır. Etanol üretimi yapan 6 tesis olup yılda 244 milyon litre etanol üretimi gerçekleştirilmektedir. Günümüzde %5-10 karışımli etanol yakıtı yaklaşık bin yerleşim bölgesinde kullanılmakta ise de halen gelişmeler devam etmektedir. Bununla birlikte, Iogen Corporation Ottawa'da (Kanada) pilot ölçekli bir tesiste (50 ton buğday/hafta) selülozdan etanol üretimi gerçekleştirilmiştir. 2004 yılında inşa edilmesi planlanan bir tesiste selülozdan etanol üretiminin yılda 700 bin tona ulaşması hedeflenmektedir (İslam vd. 2003).

Avrupa Birliği Ülkeleri'nde 2001 yılında etanol üretimi 216 bin ton iken 2002 yılında etanol üretimi %46.9'luk bir artışla 317 bin ton olmuştur. Bu sektörde lider olan ülke, son yıllarda bu alana önemli yatırımlar yapan İspanya'dır. 2002 yılında biyokütleden etanol üretimi İspanya'da 177 bin ton, Fransa'da ise 90 bin ton olmuştur. İsveç ise 50 bin ton üretim ile üçüncü sırada yer almaktadır [8].

1.2.3.2 Biyodizel Üretimi Uygulamaları

Bitkisel yağların alkolle (metanol, etanol) katalizör (sodyum veya potasyum hidroksit) varlığında esterleşme reaksiyonu ile yağ asidi esterlerine dönüştürülmesinden elde edilen biyodizel, Dr. Rudolf Diesel'in 1895'te yaptığı çalışmaların bir sonucudur. Günümüzde ise biyodizel ticari başarısını kanıtlamış olan en popüler dizel motor yakıtı alternatifidir. Biyodizel üretiminde en çok kullanılan biyokütlesel kaynaklar kolza, ayçiçek, soya ve kullanılmış kızartma yağlarıdır. Biyodizel, Batı Avrupa'da 44 tesiste (İtalya 11 tesis ile lider), Doğu Avrupa'da 29 tesiste (Çek Cumhuriyeti 16 tesis ile lider), Kuzey Amerika'da 8 tesiste, diğer ülkelerde ise 4 tesiste üretilmektedir [10].

Avrupa'da ilk biyodizel üretimi, 1988'de Avusturya'da 500 ton/yıl kapasitede gerçekleştirilmiştir. 2002 yılı verilerine göre biyodizel üretimi, bir önceki yıla göre %37'den fazla artış göstererek 1.17 milyon tona ulaşmış, 2003 yılında ise üretim 2 milyon tonun üzerine çıkmıştır [10]. Avrupa'da biyodizel üretimi gerçekleştiren ülkeler Almanya, Fransa, İtalya, Danimarka, Avusturya, İsveç ve İngiltere'dir. Biyodizel üretiminde birinci sırada yer alan Almanya'da 2002 yılında 550 bin ton biyodizel üretilirken 2003 yılında bunun 1.1 milyon tona ulaşacağı

tahmin edilmektedir. Almanya'yı 440 bin ton ile Fransa, 350 bin ton ile de İtalya izlemektedir. Avrupa'da biyodizel üretmek amacıyla en çok kolza bitkisi kullanılmaktadır [10]. Asya'da ise Malezya, Hindistan, Nepal ve Tayland gibi ülkelerde biyodizelin taşıtlarda yakıt olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir. Örneğin, Malezya, yılda 500 bin ton biyodizel üreten bir tesis kurmayı hedeflemektedir (Bhattacharya, 2002).

Avusturya, biyodizel uygulamasında önder ülkelerden biridir. 2000 yılından beri Avusturya'da 30 bin ton/yıl biyodizel üretimi pilot ölçekli 7 ticari tesiste yapılmakta ve en büyük üretici firma yılda 22 bin ton kapasite ile çalışmaktadır. Biyodizel kolza yağı ve kullanılmış kızartma atık yağlarından elde edilmektedir (Karaosmanoğlu, 2002).

Fransa'daki biyodizel uygulamaları, Sofiproteol, Rouen, Novaol vb. biyodizel üreticileri, Peugeot, Citroen, Renault vb. otomobil üreticileri ile Elf, Total vb. petrol firmaları genelinde Avrupa Birliği'nin politik desteği ile gerçekleştirilmektedir. Fransa, özellikle biyodizelin çevre dostu niteliğini ön plana çıkarmakta ve kolza yağından üretim yapılmaktadır. 32 şehrin üye olduğu "Club de Ville" adlı biyodizel şirketi ise şehirlerarası toplu taşıma otobüslerinde biyodizel ve biyodizel-dizel karışımlarını vergi indirimi desteğinden yararlanarak kullanmaktadır. Rouen firması 1999/2000 sezonunda 180 bin ton biyodizel üretmiştir. Biyodizelin satış fiyatı 2 FF olup bu fiyatın 2005 yılında 1 FF değerine indirilmesi planlanmaktadır (Karaosmanoğlu, 2002).

İtalya'da Novamont, Estereco, Olefici, Comlube gibi 11 adet firmada yılda yaklaşık 125 bin ton biyodizel üretimi, ayçiçek ve kolza yağı kullanılarak gerçekleştirilmekte ve biyodizel, vergi indirimi sayesinde daha çok otobüslerde kullanılmaktadır (Karaosmanoğlu, 2002).

ABD'de "National Clean Cities" programı kapsamında biyodizel kullanılmaktadır. Biyodizel, kolza, ayçiçek, soya ve kullanılmış kızartma yağlarından Twin Rivers Technology, Procter ve Gamble, Pasific Biodiesel, Columbus Foods gibi firmalarca üretilmektedir. Bu ülkede vergi indirimi uygulaması olmayıp belirli bazı düzenlemeler getirilmiştir ve şehiriçi otobüslerde, deniz taşıtlarında ve askeri taşıtlarda biyodizel ve/veya karışımları kullanılmaktadır. Biyodizelin satış fiyatı litre başına 2 dolardır (Karaosmanoğlu, 2002).

Ülkemizde 1998 yılından beri biyodizel üretimine duyulan ilgi artmıştır. İlk biyodizel üretimi, Alternatif Yakıt Teknolojileri Ltd. Şirketi (Bursa) tarafından 2001'de gerçekleşmiştir. Ayda 300 ton kapasite ile çalışan bu şirket halen gelişme aşamasındadır ve kapasitelerini yılda 10 bin tona çıkarmayı hedeflemektedir. 13 Nisan 2002'den beri Trakya'da 4 köyde B50 (%50 biyodizel+%50 dizel) yakıtı dizelden %20 daha ucuza satılmaktadır. 2002'de İstanbul, Ankara

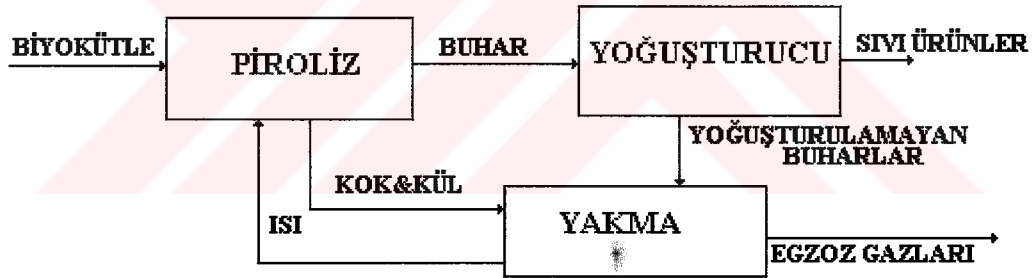
ve İzmir'de 10'dan fazla şirket daha kurulmuştur. Bu şirketlerde üretilen biyodizel otomobillerde ve elektrik jeneratörlerinde deneme amaçlı olarak kullanılmaktadır [10].



2. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ

Piroliz, biyokütleden alternatif yakıt eldesinde ısıl bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz, ham maddenin oksijensiz ya da havasız bir ortamda, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği “tamamlanmamış ısıl parçalanma” olarak tanımlanabilir. Piroliz sırasında hidrojen bakımından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride de karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır (Demirbaş, 2004a).

Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alıkonulma süresi ve katalizör kullanımı vb. parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere sebep olmuştur (Klass, 1998). Ayrıca, kolay taşınabilir ve depolanabilir sıvı ürünlerin yanı sıra ikincil ürün olarak adlandırılan önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilmesi pirolizin önemini daha da arttırmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991). Genel akım şeması Şekil 2.1’de görüldüğü gibi gerçekleşen piroliz için yaygın olarak akışkan yatak, boru ve girdap tipi reaktörler kullanılmaktadır [9].



Şekil 2.1 Piroliz akım şeması [9]

2.1 Piroliz Teknikleri ve Özellikleri

İlk zamanlarda piroliz işlemi, uzun alıkonulma sürelerinde ve kesikli sistemlerde kok üretmek için kullanılırken teknolojinin gelişmesiyle birlikte daha yüksek sıcaklıklarda ve daha kısa alıkonulma sürelerinde kesikli veya sürekli tipte piroliz teknikleri kullanılmaya başlamıştır (Klass, 1998). Çizelge 2.1’de günümüzde uygulanan piroliz teknikleri ve oluşan birincil ürünler verilmektedir. Temelde yavaş ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılan piroliz teknikleri şunlardır (Bridgwater ve Grassi, 1991):

- yavaş ısıtma hızında gerçekleşen piroliz
- hızlı ısıtma hızında gerçekleşen piroliz (flaş, ultra hızlı)

- vakum pirolizi
- metanopiroliz
- hidropiroliz

Çizelge 2.1 Piroliz teknikleri ve özellikleri (Bridgwater ve Grassi, 1991)

Piroliz teknikleri	Alıkonulma süresi	Isıtma hızı	Maksimum sıcaklık (°C)	Majör ürünler
yavaş	5-30 dk	düşük	600	biyoyağ kok gaz
hızlı	0.5-5 s	oldukça yüksek	650	biyoyağ
flaş				
sıvı	<1 s	yüksek	<650	biyoyağ
gaz	<1 s	yüksek	<650	kimyasal madde ve gaz yakıt
ultra	<0.5 s	çok yüksek	1000	kimyasal madde ve gaz yakıt
vakum	2-30 s	orta	400	biyoyağ
hidropiroliz	<10 s	yüksek	<500	biyoyağ ve kimyasal madde
metanopiroliz	<10 s	yüksek	>700	kimyasal madde

2.1.1 Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, biyokütlenin yapısındaki organik bileşiklerin (lignoselülozik) oksijensiz ya da havasız ortamda ve atmosferik basınçta, maksimum 400-450°C'ye kadar ısı olarak bozundurulmasıdır. Yavaş ve tersinmez bir işlem olup daha çok kok kömürü üretiminde kullanılmaktadır (Klass, 1998). Yavaş piroliz sırasında, yaklaşık 350°C'de kok oluşumu başlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda ve yavaş ısıtma hızlarında yüksek verimde kok elde edilirken yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun alıkonulma sürelerinde gaz ürünü verimi artmaktadır. Örneğin; huş, çam ve ladin ağacı odununun ulaşılan son sıcaklığın 400°C olduğu

ve 8 h boyunca ısıtmanın gerçekleştiği piroliz sonunda oluşan ürünler ve verimlilikleri şöyledir (Klass, 1998):

- yaklaşık %15-17 civarında gaz ürün (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 vb.)
- yaklaşık %33-38 arasında kok
- yaklaşık %22-27 sıvı ürün (katran, uçucu asitler, alkoller, aldehytler, esterler ve ketonlar)
- %20-25 su

Piroliz ürün karışımı çok komplekstir ve ürünlerin seçicilikleri oldukça düşük olduğundan seçiciliği arttırmak için de önemli ölçüde çaba sarf edilmektedir. Ürünlerin seçicilikleri, katalizörlerin ilavesiyle ya da piroliz koşullarının değiştirilmesiyle artırılabilir (Klass, 1998).

2.1.2 Hızlı Piroliz

Biyokütlenin hızlı pirolizi, son yıllarda tercih edilen ve giderek de önem kazanan bir yöntem olmakla birlikte ısı ve elektrik üretiminde kullanılmak üzere sıvı yakıt eldesinde ve ayrıca birçok önemli kimyasal maddelerin üretiminde uygulanmakta olan bir piroliz tekniğidir (Bridgwater vd., 1999).

Hızlı piroliz, biyokütlenin yüksek sıcaklıklara havasız bir ortamda, çok hızlı bir şekilde ısıtılarak katıya (kok kömürü), sıvıya ve yoğunlaşmayan gazlara çok kısa alıkonulma sürelerinde dönüştürülmesidir. Soğutma ve yoğunlaşmadan sonra koyu kahve renkli, üst ısı değeri petrol ürünlerinkine eşdeğer olan bir sıvı ürün oluşmaktadır. Bu sıvı “biyoyağ” olarak adlandırılmakta ve %20-25 (kuru biyokütle ağı.) oranında su içermektedir (Bridgwater vd., 1999). Hızlı piroliz birkaç saniye içerisinde gerçekleştiğinden sadece kimyasal reaksiyon kinetiği değil, aynı zamanda ısı ve kütle aktarımı da önemli rol oynamaktadır. Hızlı pirolizde dikkat edilmesi gereken nokta, reaksiyona girecek olan biyokütle partiküllerini optimum sıcaklığa getirmek ve kokun oluşmasına elverişli, daha düşük sıcaklıklara maruz kalmasını önlemektir. Bunu başarabilmek için optimum büyüklükte partikül kullanımı (yaklaşık 2 mm) ve böylece ısıtma için gerekli sürenin azaltılması sağlanmalıdır (Bridgwater, 2002, 2003).

Genellikle 450-650°C gibi düşük sıcaklıklarda, çok yüksek ısıtma hızları (10^3 - 10^4 °C/s) ile kısa alıkonulma sürelerinde gerçekleştirilen flaş ve hızlı piroliz tekniklerinde sıvı ürün verimi (kuru biyokütle ağırlığının yaklaşık %65-70'i) yüksek olmaktadır. Piroliz koşulları

değiştirilerek yüksek verimlerde gaz veya sıvı ürün elde edilirken yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz sonucu kok verimi de minimuma (<%5) indirilmektedir. Isıtma hızlarının çok daha yüksek olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda (1000°C) gerçekleştirilen ultra piroliz tekniği ile de gaz ve sıvı ürün dönüşümlerinin artması sağlanmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Ürünlerin dağılımında, ısıtma hızı ve sıcaklık önemli bir role sahiptir. 500°C'nin altında ve 0.01 ile 2°C/s arasındaki düşük ısıtma hızları ile gerçekleştirilen piroliz işlemi sonunda yaklaşık olarak eşit miktarlarda kok, gaz ve sıvı ürünler elde edilebilmektedir. Reaktörde kısa alıkonulma süreleri ve oldukça yüksek ısıtma hızları (10^3 - 10^6 °C/s) ile yürütülen flaş ve hızlı piroliz işlemlerinde 600°C'ye kadar sıvı ürün miktarı, 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise gaz ürün miktarı artmakta ve kok oluşumu ise önemli ölçüde azalmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

2.1.3 Flaş Piroliz

Biyokütleden hidrokarbonların eldesi açısından etkili bir yöntemdir. Flaş pirolizin en belirgin ve yavaş pirolizden ayıran özelliği sürekli olması, ısıtma hızı ve biyokütlenin piroliz ortamında alıkonulma süresidir. Flaş pirolizde ısıtma hızı 10^2 °C/s'nin üzerinde ve alıkonulma süresi ms-s mertebesindedir. Böylece, yoğun ısıtma sağlamak mümkündür. Flaş pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi de, elde edilen uçucu ürün veriminin daha yüksek olmasıdır. Flaş pirolizin bir diğer avantajı ise bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolünün sağlanabilmesidir. Flaş piroliz ile sıvı ürün (kuru biyokütle ağırlığının, yaklaşık %70'i) yüksek ısıtma hızlarında elde edilmekte ve iyileştirme işlemleri ile benzin ve dizel benzer ürünlere dönüştürülebilmektedir. Kok üretimi ise çok düşüktür.

2.1.4 Vakum Piroliz

Vakum pirolizinde biyokütleyle olan ve biyokütlenin içerisinde gerçekleşen ısı aktarım hızı, hızlı pirolizdekinden daha yavaş olmakla birlikte uçucuların alıkonulma süreleri oldukça hızlıdır. Vakum pirolizi ile ilgili en eski çalışmalar Kanada'da Laval Üniversitesi'nde çok ocaklı bir fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bridgwater ve Grassi, 1991). Günümüzde ise bu amaçla kullanılmak üzere yatay ve hareketli bir yataktan oluşan reaktörler geliştirilmiştir. Bu alanda en önemli ticari uygulama, Pyrovac tarafından Kanada'da kurulan 3.5 ton/h kapasiteli vakum piroliz sürecidir (Bridgwater, 2002). Bu süreçte odun, tarımsal artıklar ve bagastan kentsel atıklara kadar çok çeşitli biyokütle kaynakları kullanılabilir [11].

Genellikle 450°C'de ve 15 kPa basınç altında gerçekleştirilen vakum pirolizine ait özellikler şunlardır:

- Hızlı piroliz olduğunda daha büyük partiküller kullanılabilir.
- Hızlı pirolize göre, gazın akış hızı daha düşük olduğundan, sıvı ürün daha az kok içermektedir.
- Vakum pirolizi mekanik olarak karmaşık bir süreçtir.
- Taşıyıcı gaza gereksinim yoktur.
- Sıvı ürün verimi, hızlı pirolize göre daha düşüktür. Bunun aksine, vakum pirolizinde reaksiyon bölgesindeki uçucu maddelerin daha hızlı bir şekilde uzaklaşmasından dolayı, sıvı ürün verimi, yavaş piroliz teknolojilerinkinden daha yüksektir. Sıvı verimi, yaklaşık olarak %35-50 (kuru biyokütle ağırlığında) arasında değişmektedir (Bridgwater, 2003).

Çizelge 2.2'de hızlı, flaş ve vakumda piroliz teknolojilerine ve ürünlerin özelliklerine ilişkin bilgiler verilmektedir.

2.2 Piroliz Mekanizması

Biyokütlenin pirolizi sırasında suyun uzaklaştırılması, kraming, izomerleştirme, hidrojenin uzaklaştırılması, aromatikleştirme, koklaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelmektedir. Piroliz sonunda su, karbon oksitler, gazlar, kok, organik bileşikler, katran ve polimerler oluşmaktadır (Klass, 1998).

Biyokütle, yavaşça ısıtıldığında, 250-270°C sıcaklıkları arasında büyük miktarlarda CO ve CO₂, ihmal edilebilir miktarlarda da H₂ ve hidrokarbonlar meydana gelmektedir. Hidrokarbon miktarı, 280-500°C arasında sıcaklık arttıkça artmakta, 500°C'nin üzerinde ise H₂ gazı miktarı arttıkça azalmaktadır. Çizelge 2.3, odunun yavaş ısıtma hızında pirolizi sırasında oluşan süreçler ve gaz ürünlerin bileşimlerini göstermektedir.

Biyokütle, yarı-selüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç temel organik bileşenden oluşmaktadır. Ayrıca, biyokütlenin yapısında ekstraktif maddeler (fenolik bileşenler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterler vb.), su ve inorganik bileşikler de bulunmaktadır. Çizelge 2.4 odunun, Çizelge 2.5 çeşitli biyokütle kaynaklarının organik bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Termogravimetrik analiz (TGA) ise organik bileşenlerin farklı mekanizmalarda ve farklı hızlarda bozundurulması nedeniyle biyokütlenin ısı bozundurulması hakkında bilgi verebilmektedir.

Çizelge 2.2 Odunun hızlı, flaş ve vakum pirolizinin özellikleri (Balkanlı, 2001)

Özellikler	Hızlı Piroliz		Flaş Piroliz	Vakum Pirolizi
	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık		
Sıcaklık (°C)	480	625	510	450
Basınç (bar)	1	1	1	0.04
Ürün verimi (%)				
Gaz	--	10	10	10
Biyoyağ	51	65	66	47
Su	19	15	10	17
Kok	30	10	14	26
Sıvı ürüne ait özellikler				
Ham sıvı ürünün oksijen içeriği (% ağı)	53	--	--	24
Kuru sıvı ürünün oksijen içeriği (% ağı)	42	40	39	--
Su (% ağı)	17	16	18	38
Viskozite (40°C, Cp)	220	1300	40	5
Akma noktası (°C)	-23	-12	--	-12
Yoğunluk (kg/m ³)	1260	1240	1190	--
pH	--	--	2.4	--
Ham sıvı ürünün ısı değeri (MJ/kg)	18.3	18.8	16.3	--
Kuru sıvı ürünün ısı değeri (MJ/kg)	22.1	22.3	11	--
Sıvı ürünün elementel bileşimi (% ağı)				
Karbon (C)	52.2	53.6	54.7	--
Hidrojen (H)	6.3	6.5	6.4	--
Oksijen (O)	41.5	39.9	38.9	--
H/C mol oranı	1.45	1.46	1.40	--
O/C mol oranı	0.60	0.56	0.53	--

Çizelge 2.3 Odunun statik ortamda, yavaş ısıtma hızında pirolizi sonucu oluşan gaz ürünlerin bileşimleri (Klass, 1998)

Süreç	Sıcaklık (°C)	H ₂ (% mol)	CO (% mol)	CO ₂ (% mol)	Hidrokarbonlar (% mol)
Suyun uzaklaşması	155-200	0	30.5	68.0	2.0
Karbon oksitlerin zenginleşmesi	200-280	0.2	30.5	66.5	3.3
Hidrokarbonun artmaya başlaması	280-380	5.5	20.5	35.5	36.6
Hidrokarbonların zenginleşmesi	380-500	7.5	12.3	31.5	48.7
Hidrokarbonlar arasındaki bağların kopması	500-700	48.7	24.5	12.2	20.4
Hidrojenin zenginleşmesi	700-900	80.7	9.6	0.4	8.7

Örneğin; bu sıralama yarı-selüloz, selüloz, lignin şeklindedir. Buna göre biyokütlenin ısıl bozundurulması şu aşamalardan oluşmaktadır:

- 120-150°C arası: biyokütlenin yapısındaki suyun uzaklaşması
- 200-270°C arası: yarı selülozun tümünün bozunması dolayısıyla, uçucu ürün (CO, CO₂ ve yoğunlaşabilir gazlar) veriminin artması
- 240-350°C arası: selülozun bozunması (maksimum bozunma sıcaklığı 320°C)
- 280-500°C arası: ligninin önce sadece fonksiyonel gruplarında bazı değişiklikler meydana gelmesi ve 320°C üstündeki sıcaklıklarda bozunma ürünlerinin oluşumu (Blanco Lopez vd., 2002)

Çizelge 2.4 Odunun kimyasal bileşimi [12]

	Yarı selüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktifler (%)
Yumuşak odun	25-29	40-44	25-31	1-5
Sert odun	25-35	43-47	16-24	2-8

Çizelge 2.5 Çeşitli biyokütle esaslı kaynakların kimyasal bileşimi (Demirbaş, 2004a)

	Yarı selüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktifler (%)
Fındık kabukları	30.4	26.8	42.9	3.3
Buğday sapları	39.4	28.8	18.6	-
Zeytin kabukları	23.6	24.0	48.4	9.4
Mısır koçanı	31.0	50.5	15.0	3.5
Çay atıkları	19.9	30.2	40.0	9.9
Ceviz kabukları	22.7	25.6	52.3	2.8
Badem kabukları	28.9	50.7	20.4	2.5
Ay çekirdeği kabukları	34.6	48.4	17.0	2.7

Biyokütlenin pirolizi, reaktanların bozunma sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Örneğin, suyun uzaklaştırılması, yarı selüloz ve selülozun bozunması sırasında dışarıdan ısı alınmakta yani, endotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. 400-450°C'nin üzerinde ise ekzotermik davranış görülmekte ve dışarıdan ısı verilmesine gerek olmamaktadır. Biyokütlenin pirolizi sırasında sıcaklık, 400-450°C aralığına kadar yavaşça artmaktadır. 400-450°C sıcaklıklarına kadar endotermik, daha yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon ekzotermiktir (Klass, 1998).

2.3 Pirolizi Etkileyen Parametreler

Pirolizi ve piroliz sırasında oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimini etkileyen temel değişkenler, başta reaktörlerin tipleri olmak üzere reaktöre beslenen biyokütleyle ait ön hazırlık işlemleri, ısıtma hızı, ulaşılan son sıcaklık, alıkonulma süresi, basınç, sürükleyici gaz ortamı ve özellikleri ile katalizör kullanımındır.

2.3.1 Reaktörün Tipi

Piroliz tekniklerini birbirinden ayıran ve pirolizin başarısını temsil eden en önemli parametrelerden birisi de seçilen reaktöre ait özelliklerdir. Pirolizde yaygın olarak sabit yataklı, dolaşımli yataklı, akışkan yataklı ve taşınımlı yataklı reaktörler kullanılmakta ve buna bağlı olarak piroliz koşulları, biyokütlenin partikül büyüklükleri değişmekte; dolayısıyla, farklı bileşimlerde ve özelliklerde ürünler elde edilebilmektedir. Örneğin; düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa alıkonulma süresinde, taşınımlı yataklı reaktörler kullanılarak yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklıkta ve yüksek ısıtma hızında akışkan yatak, dolaşımli yatak ve siklon veya girdap tipli reaktörlerde yüksek verimde gaz ürün eldesi sağlanabilmektedir (Bridgwater, 1999). Çizelge 2.6'da günümüzde hızlı pirolizde kullanılan reaktörleri ve bunların ticari uygulamaları hakkında bilgi verilmektedir.

2.3.2 Isı Aktarımı

Piroliz tekniğinde, reaktörlerle ilgili olarak ısı aktarımı, en önemli konulardan birisidir. Hızlı pirolizde biyokütle partiküllerini ısıtma işlemi; sıcak gazdan biyokütleyle doğru taşınımla (sürüklemeli akışlı reaktörler vb.) ve reaktörün duvarından biyokütleyle doğru iletimle (akışkan yataklı reaktörler vb.) olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir [13].

Akışkan yataklı reaktörlerde ısının %90'ı iletim ile geri kalan %10'u ise taşınım yoluyla aktarılmaktadır. Dolaşımli akışkan yatak ve taşınımlı yataklı reaktörlerde akışkan gazdan taşınımla ısı aktarımı ve sıcak akışkan gazdan da iletimle ısı aktarımı gerçekleşmektedir. Dolaşımli akışkan yatakta iletimle ısı aktarımı, taşınımlı reaktörlerinkinden daha azdır. Tüm reaktörlerde bir miktar taşınımla (%1) ısı aktarımı da meydana gelmektedir (Bridgwater vd. 1999).

Biyokütlenin partikül büyüklüğü ısı aktarımını etkilediğinden bazı reaktörler için partikül büyüklüğünün azaltılması gereklidir. Örneğin; Union Fenosa (İspanya)'da 2 mm'den küçük partiküllerde çalışılmakta ve %35 sıvı ürün, %15 su (kuru biyokütle ağırlığı) oluşmaktadır. Ensyn (Kanada)'de ise 6 mm'ye kadar partikül büyüklüğüne sahip biyokütle kullanılarak %76 (kuru biyokütle ağırlığı) veriminde sıvı ürün elde edilmektedir (Bridgwater, 1999).

Çizelge 2.6 Reaktör tipleri ve özellikleri (Bridgwater, 2003)

Reaktör tipleri	Özellikler	Uygulamalar
kabarcıklı akışkan yataklar	Kurulmasının ve çalıştırılmasının kolay olması, sıcaklık kontrolünün iyi yapılması, iyi ısı aktarımı, yüksek sıvı verimi eldesi (%70-75, kuru ağ.), küçük partikül büyüklüğünde biyokütle kullanımı (< 2-3 mm)	Waterloo (Kanada), UnionFenosa (İspanya), Dynamotive (Kanada), Wellman (Büyük Britanya)
sürüklemeli akışlı	Teknolojinin basit olması, kötü ısı aktarımı, %50-60 (kuru temelde) sıvı eldesi	George Technical Research Institute (ABD), Egemin
döner koni	Biyokütle ve sıcak kumun santrifüj kuvveti ile ısı aktarım ortamına sürüklenmesi, taşıyıcı gaza gereksinim duyulmaması; %60-70 (kuru temelde) verimde sıvı ürün eldesi	Bioenergy Technoloy Group (BTG) Twente Üniversitesi (Hollanda)
vakum	Kokun alıkonulma süresinin hızlı pirolize göre daha uzun olması, hızlı pirolizdekenden daha büyük partikül büyüklüklerinde çalışılması, sıvı üründe düşük gaz hızlarından dolayı daha az miktarda kok kalması, taşıyıcı gaza gerek olmaması, %35-50 (kuru temelde) veriminde sıvı elde edilmesi	Pyrovac (Kanada)

2.3.3 Beslemenin Hazırlanması

Biyokütlenin sahip olduğu organik ve inorganik yapı, partikül büyüklüğü, ısı değeri, kül, nem ve uçucu madde içeriği, H/C oranı, gözeneklilik gibi özellikleri pirolizi doğrudan etkilemektedir. Çizelge 2.7’de çeşitli biyokütle kaynaklarının elementel bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 2.7 Çeşitli biyokütle kaynaklarının elementel bileşimleri (Demirbaş, 2004a)

Biyokütle	Karbon (C)	Hidrojen (H)	Azot (N)	Kükürt (S)	Oksijen (O, farktan)
Fındık kabukları	52.8	5.6	1.4	0.04	42.6
Talaş	46.9	5.2	0.1	0.04	37.8
Mısır	42.5	5.0	0.8	0.2	42.6
Kavak	48.4	5.9	0.4	0.01	39.6
Pirinç kabuğu	4.8	5.1	0.1	-	38.9
Pamuk	42.8	5.4	1.4	0.5	35.0
Şeker kamışı	44.8	5.4	0.4	0.01	39.6
Şeftali çekirdeği	53.0	5.9	0.3	0.05	39.1
Alfafa	45.4	5.8	2.1	0.09	36.5

Partikül büyüklüğünün artmasıyla, biyokütlenin ısı iletkenliği düşmekte, partikül içindeki ısıtma hızı azalmakta ve üç ana ürünün verimi de değişmektedir (Bridgwater, 2002). Piroliz işleminde, partikül büyüklüğünün artması ile uçucuların gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle aktarımı söz konusu olmaktadır.

Uçucular yüzeyde daha uzun süre etkileşmekte ve ikinci dereceden tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir. Polimerleşme, tüm piroliz ürünlerinin verimini düşürürken yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir (Zanzi vd., 1995, 1996).

Biyokütlenin pirolizi sonunda oluşan sıvı ürün, en az %15 oranında su içermektedir. Suyun varlığı sıvının ısı değerini, pH'ını, viskozitesini, fiziksel ve kimyasal kararlılığını ve sıvı ürüne daha sonra uygulanacak işlemlerin özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle, suyun sıvı üründen ayrılması gereklidir; fakat bu oldukça zor bir işlemdir ve destilasyon gibi basit

yöntemlerle uzaklaştırılmamaktadır. Biyokütlenin yapısındaki suyun %10'dan daha aza inmesini sağlamak için pirolizden önce kurutma işlemi gerçekleştirilmektedir (Bridgwater, 2002).

2.3.4 Isıtma Hızı

Isıtma hızı, kullanılan reaktörün tipinden, biyokütlenin partikül büyüklüğünden ve piroliz reaksiyonunun sıcaklığından etkilenmektedir. Isıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarı artmakta ve kok oluşumu da azalmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Chen vd. (2003) tarafından yapılan bir deneysel çalışmada, pirinç kabuğu ile talaş artıklarının farklı iki ısıtıcı kullanarak pirolizi incelenmiştir. Deneysel çalışmanın sonunda ise yüksek ısıtma hızında yaklaşık olarak gaz ürün veriminde %30 artış olduğu görülmüştür. Ayrıca, reaktörün sıcaklığı biyokütlenin pirolizinin başladığı aşamaya geldiğinde, buhar fazın büyük bir kısmı çok kısa bir sürede biyokütleden uzaklaşmaya başlamakta, sıcaklık düşük olduğu için de bu sırada ikincil ürünlerin bozunması gerçekleşmemektedir.

2.3.5 Ulaşılan Son Sıcaklık

Sıcaklık değişimi, hem piroliz sonunda oluşan gazın hem de kokun verimine önemli ölçüde etki etmektedir. Sıcaklık arttıkça daha düşük miktarlarda kok ve daha yüksek miktarda katran oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklar, gaz ürün veriminin özellikle, hidrokarbonların parçalanması sonucu açığa çıkan H₂'nin artmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, yüksek sıvı ürün verimi elde etmek amacıyla piroliz için uygun sıcaklığın tespit edilmesi önem taşımaktadır (Zanzi vd., 1995, 1996).

Literatürde maksimum sıvı ürün veriminin yaklaşık olarak 500°C'de elde edildiği yer almaktadır (Chen vd., 2003). Bu sıcaklıktan itibaren, sıvı fraksiyonunun bozunmaya başlamasından dolayı gazın oluşumu da artmaktadır. Uygulanan son sıcaklık ayrıca, ısıtma hızını da etkilemektedir (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Bu noktada reaktör sıcaklığı ile reaksiyon sıcaklığı birbirine karıştırılmamalıdır. Reaktör sıcaklığı, ısı aktarımını sağlamak için gerekli ısıyı da sağladığından reaksiyon sıcaklığından daha yüksektir. Hızlı piroliz için odunun ısı bozundurulmasında alt sıcaklık limiti yaklaşık 435°C'dir. Bu sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün verimi, kısa alıkonulma sürelerinde en az %50 civarındadır. Lignoselülozik biyokütle için maksimum sıvı ürün eldesi, 500-520°C aralığında elde edilmektedir (Bridgwater, 1999).

2.3.6 Alıkonulma Süresi

Sıcaklık, ısıtma hızı ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak gaz ürünlerin reaktörde alıkonulma süreleri de değişmektedir. Küçük partikül büyüklüğüne getirilen biyokütle, daha hızlı ve kolay ısındığından gazın reaktörde alıkonulma süresi azalmakta ve böylece reaktörden daha kolay uzaklaşmaktadır.

Sıvı ürün veriminin artmasında da alıkonulma süresi önemli bir parametredir. Çok kısa alıkonulma sürelerinde gerçekleşen flaş pirolizde sıvı ürün eldesi de artmaktadır. Pratikte yüksek sıcaklık, basınç ve reaksiyon koşullarında alıkonulma süresini izlemek kolaydır (Zanzi vd., 1995, 1996).

2.3.7 Sürükleyici Gaz Ortamı

Sürükleyici gazın görevi, piroliz sırasında biyokütlenin bulunduğu reaktörün içindeki havanın sürüklenmesini ve bu sırada oluşan gaz ürünlerin de çok daha kısa sürede reaksiyon ortamını terk etmesini sağlamaktır (Chen vd., 2003). Bu amaçla kullanılacak olan sürükleyici gazın cinsi ve akış hızı dikkat edilmesi gereken önemli özellikler olup daha çok inert gazlar (azot vb.) tercih edilmektedir.

2.3.8 Katalizör Kullanımı

Yoğuşabilir organik bileşiklerin toplam verimi azaltması ve korozyona neden olması 1980'lerin ortalarından sonra katalizör kullanımı ile ilgili çalışmaları hızlandırmıştır. Katalizör kullanımı, özellikle katran oluşumunu azaltmak ve yüksek oranda gaz ürün elde etmek için etkili bir yöntemdir. Kullanılacak olan katalizörün sahip olması gereken özellikler şunlardır (Sutton vd., 2001):

- Katranın uzaklaştırılmasında etkili olmalıdır.
- Eğer istenen ürün sentez gazı ise katalizör mutlaka metanın reformingini sağlamalıdır.
- Katalizör uygun bir sentez gazı (H_2+CO) oranı yakalayabilmelidir.
- Karbon kirliliğine ve sinterleşmeye dayanıklı olmalıdır.
- Kolaylıkla rejenere edilebilmelidir.
- Ucuz olmalıdır.

İstenmeyen hidrokarbonların katalitik bozunması “sıcak gaz temizliği” olarak bilinmekte ve bu ürün gazının bileşimine bir iyileştirme getirmektedir. Katalizörler biyokütleyle iki şekilde ilave edilmektedir:

- *Direkt kuru karıştırma veya ıslak emdirme yöntemi:* Gaz üründeki C2-3 hidrokarbon ve metan dönüşümüne çok az etkisi olmasına rağmen katran miktarını azaltmaktadır.
- *Farklı şartlarda çalışan bağımsız ünitelere ilave edilmesi:* Katalizörler, hidrokarbon ve metan reforminginde aktif rol oynamaktadır.

Kullanılan katalizör türlerinin en önemlileri şunlardır:

- **Dolomit Katalizörleri :** Genel formülü $MgCO_3.CaCO_3$ olan bir magnezyum cevheridir ve katranın katalitik bozunması ile ilgili uygulamalarda en çok tercih edilen katalizörlerdir. Ucuz olması, kolaylıkla reaksiyon ortamından uzaklaştırılabilmesi, katran içeriğini önemli ölçüde azaltması gibi dikkat çekici avantajlara sahiptir.

Kaynaktan kaynağa dolomitin içeriği değişse de genellikle, ağırlıkça %30 $CaCO_3$, %21 MgO ve %45 CO_2 olarak tanımlanmaktadır. Dolomitin içeriğinin değişmesi, aktivitesi, gözenek büyüklüğü ve dağılımı ile direkt olarak ilgilidir. Bünyesinde önemli oranlarda demir oksit içerdiği takdirde daha yüksek aktivite değerlerine ulaşmaktadır. Özellikle, ağır hidrokarbonların uzaklaştırılması sırasında reaktörün koruyucusu olarak görev yapmaktadır (Lin vd., 1998; Myrén vd., 2002).

- **Alkali Metal Katalizörler :** Biyokütleyle direkt kuru karıştırma veya ıslak emdirme yöntemleri ile ilave edilen bu tip katalizörlerin uzaklaştırılması oldukça zordur ve ekonomik açıdan da süreci zorlayıcı özellikleri vardır. Ayrıca, kül içeriğinin artmasına sebep olmaktadır. Bu tip katalizörlerde aktiflik sırası,

potasyum karbonat > sodyum karbonat > trona > boraks

şeklindedir. Direkt olarak kullanıldıklarında reaksiyonun hızını arttırmalarına rağmen bu, hidrokarbon dönüşümünün %80'i aştığı durumlar için uygun değildir.

- **Nikel Katalizörleri :** 780°C'de çalışıldığı zaman, daha etkili olan ve uzun bir ömre sahip olan bu katalizörler daha çok, mevcut ürünün H_2 ve CO içeriğini arttıran, hidrokarbon ve metan içeriğini azaltan veya yok eden bir özelliğe sahiptir. Düşük sıcaklıklarda kullanıldığı zaman, yaşanan karbon kirliliği nedeniyle ömürleri kısalmaktadır. Bunun için bazı araştırmacılar, nikel katalizörden önce dolomit kullanarak zararlı etkinin azaltılmasını

sağlamışlardır. Yarı yarıya nikel/kieselguhr katalizör kullanımıyla ilgili olan farklı bir uygulama sonucunda ise ticari olarak satılan nikel katalizörleriyle elde edilenden daha yüksek oranda gaz ürün verimi ve hidrojen içeriği elde edilmiştir. 1:2 oranında nikel/alümina içeren katalizörlerle yapılan çalışmalarda ise değişik sıcaklıklarda daha kısa reaksiyon süresine, daha düşük katran verimine ve daha yüksek gaz verimine ulaşıldığı gözlenmiştir (Sutton vd., 2001).

Yapılan incelemeler sonunda diğer katalizörler arasında mekanik dayanım gücü ve ısı dayanıklılığı daha yüksek olduğundan, Ni katalizörlerinin akışkan yataklı reaktörde, hızlı pirolizde kullanılması uygundur (Garcia vd., 2001). İnorganik maddeler, katkı maddesi olarak veya doğal kül olarak ısı bozunumu etkilemektedir. Biyokütlede bulunan inorganik maddeler, ısı bozunumu sırasında karbonlaşma tepkimelerini ve suyun uzaklaştırılmasını hızlandırdıklarından genel olarak, katalizörle birlikte kullanılmaktadır.

- **Zeolit Katalizörleri :** Biyokütle pirolizi sonunda oluşan sıvı ürün, yüksek oksijen içerikli, viskoz, korozif, kararsız ve oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı, biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı yakıtların petrol yakıtları yerine direkt olarak kullanımı kısıtlıdır. Bu nedenle, sıvı ürünün rafine edilmiş petrol ürünleri ile aynı özellikte olabilmesi için katalitik iyileştirmesi yapılmalıdır. Bu amaçla kullanılan en önemli katalizörler, zeolit tipi (ZSM-5) katalizörlerdir (Williams ve Nugranad, 2000).

Zeolit tipi katalizörler kullanıldığında sıvı ürünün içerdiği oksijen miktarı, düşük katalizör sıcaklıklarında H_2O 'ya, yüksek katalizör sıcaklıklarında ise CO ve CO_2 'e dönüştürülerek önemli ölçüde azaltılmaktadır. Piroliz sıcaklığının yükselmesi ile gaz ürünündeki H_2 ve hidrokarbon konsantrasyonu da artmaktadır. Katalizör sıcaklığının artmasıyla hidrokarbon gazlarının konsantrasyonlarında da artma meydana gelmektedir. Sıvı ürünün zeolit ile iyileştirilmesinden elde edilen temel hidrokarbon gazlar, alkan ve alken gazlarıdır. Ayrıca, reaktörün sıcaklığının artması, C_3 gazlarında artmaya sebep olmaktadır. Katalizör kullanımı ile sıvının moleküler ağırlığında azalma olmaktadır (Williams ve Nugranad, 2000).

2.4 Piroliz Sonunda Oluşan Ürünler

Biyokütlenin pirolizi sonunda birincil ürün olarak farklı miktarlarda katı (kok), gaz ve hafif veya ağır molekül ağırlıklı sıvı ve su karışımı ürün oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında biyoyağ bozunarak ikincil ürün olan katrana dönüşmektedir [14].

2.4.1 Katı Ürün (Kok)

Yavaş piroliz uygulamalarında kuru biyokütlenin yaklaşık olarak ağırlıkça %30'u kadar katı ürün elde edilmektedir. Hızlı ve flaş pirolizde olduğu gibi çok yüksek ısıtma hızlarında kok verimi düşük olmaktadır. Kok, maksimum enerji dönüşümü sağlamak amacıyla sıvıyla birlikte karıştırılarak değerlendirilebilmektedir. Flaş piroliz sonunda oluşan düşük kok miktarı, toplam enerji verimi %80'nin üzerinde olan daha yüksek miktarda sıvı yakıt eldesi için sıvı ürün ile birleştirilmektedir. Kokun karıştırılma oranı elde edilmek istenen sıvı yakıtın viskozitesine göre belirlenmektedir. Ayrıca, kimya endüstrisinde "aktif karbon" olarak da kullanımı yaygındır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

2.4.2 Gaz Ürün

Piroliz işlemi sonunda, proses koşullarına ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak orta ısı değeri 15-22 MJ/Nm³ arasında olan veya alt ısı değeri 4-8 MJ/Nm³ olan gaz ürünler elde edilmektedir. Gaz ürün verimi, piroliz sıcaklığı 500°C'den 900°C'ye doğru yükseldikçe artmakta, 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda temel ürün olarak elde edilmektedir. Gaz ürün, yüksek oranda CO₂, CO, H₂, CH₄, etan, etilen gibi hidrokarbonlar ile az miktarlarda organik gazlar ve su buharı içermektedir. Gaz, sıcak olarak kullanıldığı takdirde ısı değeri yükseltilmiş olmaktadır. Bu gaz ürün, biyokütleyi kurutmada, ısı, elektrik üretiminde çeşitli kimyasalların eldesinde hammadde olarak kullanılmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

2.4.3 Sıvı Ürün

Yavaş piroliz işlemi sonunda oluşan sıvı ürün, biyokütlenin nem içeriğinden kaynaklanan bir miktar su ve yüksek oranda (ortalama %30) oksijen içeren, viskoz ve petrol ürünleri ile kolay karışmayan, karmaşık yapıya sahip bir hidrokarbondur. "Katran" olarak adlandırılan bu ürün fenolik bileşikler, karboksilli asitler, aldehitler, karbonhidratlar, ketonlar ve alkoller gibi çok sayıda bileşiklerden oluşmaktadır. Katranın yaklaşık %13'ü çözücü ile ekstrakte edilebilir fenolik bileşiklerden oluşmakta; bu nedenle de, fenolik bileşikler reçine üretimi için ilkel madde ve benzinin oktan sayısını yükseltici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Klass, 1998). Ayrıca yapıdaki katran asitleri (formik asit, asetik asit, propiyonik asit, butirik asit ve diğerleri) nedeni ile korozif özelliğe sahiptir. Katran benzin ve motorine alternatif özelliklerde de olmadığından birtakım iyileştirme çalışmalarlarıyla katranımsı yapının uzaklaştırılması ve birtakım özelliklerinin petrol türevli yakıtlarinkine benzer özellik göstermesi sağlanılmaktadır. Elde edilen bu sıvı ürün de yanabilir ve yenilenebilir olduğu için "biyoyağ" olarak

adlandırılmaktadır [13]. Hızlı piroliz sonucunda oluşan sıvı ürünün belirlenen bazı özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- **Görünüm** : Sıvı ürün tipik olarak koyu kahve rengine ve kolay akabilen bir sıvıdır. Rengi kullanılan biyokütle ve piroliz yöntemine bağlı olarak koyu kahveden koyu yeşile doğru koyulaşmaktadır. Sıvının rengi, karbonun varlığından ve sıvının kimyasal bileşiminden etkilenmektedir. Yüksek miktarda azot içeriği de sıvıya koyu yeşil rengi vermektedir [13].
- **Kokusu** : Sıvı ürünün kendine özel acı, keskin, dumanımsı bir kokusu vardır. Bu kokunun nedeni, düşük moleküler ağırlıkta aldehitlerden ve asitlerden kaynaklanmaktadır [13]. Uzun bir süre sıvı ürün ile temasta kaldığında gözleri tahriş etmektedir. Sıvı ürün, düşük molekül ağırlıklı formaldehit ve asetik asitten kompleks yapıya sahip yüksek molekül ağırlıklı fenoller ve susuz şekerlere kadar çeşitlilik gösteren farklı miktarda ve çok sayıda kimyasal bileşenden oluşmaktadır [13].
- **Karışabilirlik özelliği** : Sıvı ürün, değişen miktarlarda (%15-30) kararlı tek fazlı karışım halinde bulunan su içermektedir. Suyun miktarı, sıvı ürünün üretim şekline ve sonradan da toplanma şekline bağlı olarak değişmektedir (Bridgwater, 2002, 2003).
- **Yoğunluk** : 0.85 kg/L olan hafif yakıtlarla karşılaştırıldığında, sıvı ürünün yoğunluğu oldukça yüksektir (yaklaşık 1.2 kg/L). Sıvı ürünün enerji içeriği, ağırlık temelinde petrol türevli yakıtların enerji içeriğinin yaklaşık olarak %42'sine eşittir, fakat hacimsel olarak %61'i kadardır (Bridgwater, 2002, 2003).
- **Viskozite** : Viskozite pek çok yakıt uygulamalarında önemli bir kavramdır. Sıvının viskozitesi kullanılan biyokütlenin ve sıvının içerdiği su miktarına bağlı olarak yaklaşık 40°C'de 25 cSt'tan 1000 cSt'a kadar değişebilmektedir [13].
- **Isıl değer** : Sıvı ürünün ısıl değeri, kullanılmakta olan petrol türevli yakıtların ısıl değerinin yarısı kadardır ve değeri 16-19 MJ/kg arasında değişmektedir (Bridgwater, 2002, 2003).
- **Destilasyon** : Yavaş piroliz tekniğinde suyun miktarının tespiti ve sıvıdan uzaklaştırılması mümkün iken bu hızlı ve flaş piroliz tekniklerinde oldukça zordur. Çünkü, suyun buharlaşması sırasında sıvı ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde istenmeyen değişiklikler meydana gelmektedir. Eğer sıvı, suyu uzaklaştırmak veya daha hafif fraksiyonlara ayırmak amacıyla 100°C'ye ya da daha yüksek sıcaklığa kadar ısıtılırsa, daha

hızlı bir şekilde reaksiyona girerek biyokütlenin ağırlıkça %50'si kadar kok ile birincil ve ikincil ürünleri içeren bir miktar destilatlar ve su üretilmektedir [13].

Su miktarı, sıvı ürünün fiziksel ve kimyasal kararlılığının yanı sıra ısı değerini, pH'ını ve viskozitesini de olumsuz olarak etkilemektedir. Metanol, aseton gibi polar çözücülerle karışabilmektedir. Sıvı ürün, çeşitli süreçlerle düşük oksijen içerikli yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtlar veya aromatik hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedir. Bu alternatif yöntemler arasında sıvı ürünün ticari yakıtlarla belirli oranlarda karıştırılması veya bentonit gibi aktive edilmiş kil üzerinde yapılan basit destilasyon işlemleri yer almaktadır. Özellikle, hidrojen ile işleme ve zeolit teknolojileri bu süreçler arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Sıvı ürünün hidrojenle işleme teknolojisi petrol endüstrisinde uygulanan prensiplere dayanmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Sıvı ürün, fuel oil ya da dizel yakıtları yerine kazanlarda, fırınlarda, motorlarda ve türbinlerde elektrik üretmek amacıyla kullanılabilirdiği gibi taşıt yakıtı olarak da değerlendirilebilmektedir. Ayrıca, bu üründen gıda tatlandırıcıları, reçineler, tarım kimyasalları ve gübre eldesinde kullanılabilen önemli kimyasalların üretiminde de yararlanılabilmektedir (Bridgwater, 2002, 2003).

Sıvı ürünün özellikleri, kullanılan biyokütle ve piroliz türüne bağlı olarak değişmektedir. Bazı piroliz süreçlerinde üretilen sıvı ürüne ait özellikler Çizelge 2.8'de verilmektedir:

Çizelge 2.8 Hızlı piroliz sonunda oluşan sıvı ürünün özellikleri (Meier ve Scholze, 1997)

	BTG	ENSYN	FENOSA	NREL
Ülke	Hollanda	Kanada	İspanya	ABD
Reaktör tipi	döner konik	dolaşimli akışkan yatak	kabarcıklı akışkan yatak	girdap
Biyokütle	yumuşak odun	sert odun	okaliptüs	kavak
Elementel bileşim (% ağırlık, kuru temelde)				
Karbon, C	54.84	59.89	54.44	56.20
Hidrojen, H	6.51	5.98	6.10	6.64
Oksijen, O	38.26	33.79	39.07	36.86
Azot, N	0.39	0.34	0.39	0.30
Su içeriği (%ağırlık)	18.64	26.37	25.60	16.30
Viskozite (40°C, cSt)	105.7	175.6	177.8	48.3
Üst ısıl değer (MJ/kg)	17.1	6.8	15.0	18.4
pH	2.68	2.75	2.17	2.70
Yoğunluk (g/cm ³)	1.246	1.235	1.276	66.8
Asit sayısı (mg KOH/g yağ)	57.5	70.4	66.8	98.1

3. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Literatürde, biyokütlenin pirolizi ile ilgili olarak pek çok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bu alanda yapılan çalışmalar, daha çok eskilerden beri var olan piroliz teknolojisini geliştirmek amacını taşımaktadır. Bu bölümde, yapılan literatür taraması sonunda derlenen bazı önemli çalışmalar ve sonuçları özetlenmiştir:

3.1 Dünyada Biyokütlenin Pirolizi İle İlgili Çalışmalar

Bonelli vd. (2001), fındık kabuklarının (*Bertholletio excelsa*) 350, 600 ve 850°C'de pirolizini çalışmışlardır. Yüzey karakteristiğini ve kimyasal yapısını elementel analiz cihazında, N₂ ve CO₂'in fiziksel adsorpsiyon ölçümlerini SEM (Scanning Electronic Microscopy) cihazında analiz etmişlerdir. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak ürün özelliklerinin değiştiğini, farklı sıcaklıklarda, farklı gözenek yapısında kokun oluştuğunu, büyük gözenekli koka ise 600°C'de ulaşıldığını gözlemlemişlerdir. Fındık kabuklarının 900°C'ye kadar bozunma kinetiğini ise TG analizi sonuçlarına dayalı olarak incelemişler ve sıcaklık ile katı dönüşümüyle aktivasyon enerjisinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Cao vd. (2004), mısır koçanlarını azot gazı ortamında, 600°C'den düşük sıcaklıklarda, 30 K/dk ısıtma hızında ve 200 ml hacimli paslanmaz çelikten yapılmış boru tipi bir reaktörde piroliz etmişler, sıvı ve gaz ürünlerin özelliklerini belirlemişlerdir. Piroliz sonunda %34-40.96 (ağ.) oranında sıvı, %27-40.96 oranında gaz ve %23.60-31.60 oranında katı ürün elde etmişlerdir. 350-400°C sıcaklık aralığında çalıştıklarında çıkan gaz ürünün %80-95'inin CO₂ ve CO'den, geri kalanının ise H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ ve C₃H₈'den oluştuğunu gözlerken daha yüksek sıcaklıkta (450-500°C) çalıştıklarında CO₂ ve CO veriminin %50'ye düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Das ve Ganesh (2003), ceviz kabuklarının pirolizini 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda, 5 kPa vakum altında ve bir sıkıştırılmış yataklı vakum piroliz ünitesinde gerçekleştirmişler ve sıcaklığın ürün dağılımı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Piroliz sonunda oluşan toplam sıvı ürünün verimi 400°C'de %37 iken, 500-550°C aralığında maksimum değerine, yani %42'ye ulaşmış, 600°C'de ise %36'ya düşmüştür. 400-600°C aralığında %19-23 oranında kok (maksimum 400°C'de) oluşmuş, maksimum gaz ürün verimini (yaklaşık %14-20) 600°C'de elde etmişlerdir. Sonuç olarak, ceviz kabuklarından elde ettikleri sıvı yakıtın petrol yakıtlarının özellikleri ile hemen hemen aynı olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca sıvı ürünün ısı değeri 40 MJ/kg, kül içeriğinin %0.01 olduğunu ve su miktarının %3-3.5 (ağ.) arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Fagbemi vd. (2001), saman, hindistan cevizi kabuğu ve odunu 1.2 m uzunlukta, 6 cm iç çaplı, dip kısmı 30 cm yükseklikte Pall dolgu maddesi ile doldurulmuş kuartz boru tipi bir reaktörde, helyum gazı ortamında, 400-900°C arasında piroliz etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda piroliz sonunda oluşan ürün dağılımına göre, 500°C'nin üzerinde gaz üründe hızlı bir artış olmakta ve 900°C civarında gaz ürün verimi kuru biyokütlenin %45-50'sine karşılık gelmekte ancak, sıcaklıkla birlikte katı ürün miktarında bir azalma olmaktadır. Biyokütlenin tipine bağlı olarak bu oran %21-30 arasında (saman>hindistan cevizi kabuğu> odun) değişmektedir. Sıvı ürünün miktarı ise 500°C civarında maksimum değerine ulaşmakta, sıcaklığın artmasıyla da hızla düşmektedir. 600°C'den yüksek sıcaklıklarda gaz ürün çıkışı daha fazla olmaktadır. Sonuç olarak, sıcaklık ve verim arasında aşağıda verilen bağıntı bulunmuştur :

$$X_g(T,0) = X_g(500)\exp(-A(T - 500)) \quad (3.1)$$

Burada, $X_g(T,0)$: verim; $X_g(500)$: 500°C'de elde edilen maksimum sıvı ürün verimi; A : sıvı ürünün bozunma kinetiğini gösteren parametre

Ayrıca, katalitik bozunma yoluyla sıvı ürün konsantrasyonunu azaltmak için kullanılacak en uygun katalizörün dolomit olduğunu ve dolomit katalizörü kullanarak yapılan iyileştirme sonunda sıvı ürün içeriğinin sıfıra kadar düştüğünü de ortaya koymuşlardır.

Fisher vd. (2001) çeşitli biyokütlesel kaynakların piroliz davranışını ve ısıl bozunma kinetiğini incelemişlerdir. Selüloz, ksilen ve diğer karbonhidratların pirolizi için DSC (Differential Scanning Calorimeter) ve kütle spektrometresi ile birleştirilmiş TGA cihazı, ürün analizi için ise kütle spektrometrelili gaz kromatografisi (GCMS) kullanmışlardır. Her bir adım için birincil ürünlerin incelenmesine ilave olarak, maksimum hızını veren sıcaklıkları da tespit etmişler ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Bozunmaya ait kinetik parametrelerin hesaplanması için TGA sonuçlarını kullanmışlardır.

Garcia vd. (2001), 150-350 µm arasında değişen partikül büyüklüklerindeki çam kozalaklarının katalitik pirolizini çalışmışlardır. Deneyle, 650 ve 700°C sıcaklıklarda hızlı piroliz süreci uygulayarak akışkan yatak tipli bir reaktörde ve Ni/Al (1:2, pH:7.9) katalizörü varlığında gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca, kullandıkları katalizörün performansını 750 ve 850°C kalsinasyon sıcaklıklarında ayrı ayrı ve aktivasyon koşullarının H₂ ve CO gazlarının verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Piroliz deneyleri sonunda ulaşılan son sıcaklığın 650°C; kalsinasyon sıcaklığının 850°C ve H₂'nin akış hızının 3080 cm³/dk olduğu koşullarda

katalizörün en iyi performansı gösterdiğini görmüşlerdir. Ayrıca, en yüksek H₂ ve CO verimine 700°C’de ve 750°C kalsinasyon sıcaklığında ulaşmışlardır.

İslam vd. (1999), palmye ağacının kabuklarını akışkan yataklı bir reaktörde, 400-600°C aralığında, 0-150, 150-300, 200-300, 300-500 ve 500-1000 µm partikül büyüklüklerinde piroliz etmişlerdir. Sıcaklık, partikül büyüklüğü ve akışkan gazın akış hızının piroliz verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sıvı ürün verimi, düşük sıcaklıktan 500°C’ye kadar artma, 500°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise azalma göstermiştir. 400°C’de %42 ve 600°C’de %41 oranında sıvı ürün elde ederlerken, en yüksek sıvı ürün verimine %58 ile 500°C’de ve +212-425 µm partikül büyüklüğünde ulaşmışlardır. Akışkan gazın sıcaklığı arttıkça, kok veriminin azaldığını görmüşler; en düşük kok verimine %15 ile 600°C’de, en yüksek kok verimine ise %35 ile 400°C’de ulaşmışlardır. FTIR spektrometresinde analiz sonunda sıvının yüksek konsantrasyonlarda fenolik bileşiklerden ve asetik asitten oluştuğunu, az bir miktarda parafin içerdiğini ve poliaromatik hidrokarbon (PAH) bulunmadığını tespit etmişlerdir. Fiziksel özelliklerini incelediklerinde ise sıvı ürünün düşük ısı değerli, ağır ve asidik yağlardan oluştuğunu saptamışlardır.

Luo vd. (2004), *pterocarpus indicus*, *cunninghamia lanceolata* ve *fraxinus mandshurica* gibi odun kaynakları ile pirinç kabuklarını akışkan yataklı reaktörde piroliz etmişlerdir. 773 K sıcaklıkta, atmosferik basınçta ve inert ortamda gerçekleştirdikleri piroliz sonunda en yüksek kaliteli sıvı ürün *pterocarpus indicus*’tan ve en düşük kaliteli sıvı ürün ise pirinç kabuklarından elde etmişlerdir. Elde ettikleri sıvı ürünün yoğunluğunun 1130-1200 kg/m³, kinematik viskozitesinin *pterocarpus indicus* için 70-350 MPa.s, *fraxinus mandshurica* için 10-70 MPa.s ve pirinç kabukları için 5-10 MPa.s olduğunu, pH’ının ise 2-4 arasında değiştiğini saptamışlardır.

Minkova vd. (2000), huş ağacı, zeytin çekirdekleri, bagas, peletlenmiş saman ve miskantus bitkisi artıklarını buhar ve buhar+CO₂ sürükleyici ortamlarda piroliz etmişlerdir. Biyokütlesel atıkları hem döner paslanmaz çelik reaktörde, 10°C/dk ısıtma hızında, 750°C’ye kadar olan sıcaklıklarda hem de atmosferik ortamda 2 h boyunca piroliz etmişler, sonuçları karşılaştırmalı olarak ele almışlardır:

- Buhar ve buhar+CO₂ sürükleyici ortam kullanıldığında, uçucu ürünlerin uzaklaşması ve katı ürün oluşumu daha fazladır. Beslemenin, ürün dağılımında ve kalitesinde önemli bir etkisi vardır.
- Döner reaktör, uçucuların daha kolay uzaklaşmasını sağlamaktadır, gazlaştırma ve gaz

ürün eldesinde daha elverişlidir.

- Enerji bakımından zengin gaz ürünlerin ve aktif karbonun üretimi için döner reaktörlerin kullanılması daha uygundur.
- Döner reaktörde elde edilen katı ürünlerin yüzey alanları, sabit reaktörde elde edilenden daha düşüktür.

Minkova vd. (2001), bir diğer çalışmalarında da aynı biyokütlesel atıkların yavaş pirolizini, 700-800°C aralığında, sabit yatakta ve buhar ortamında incelemişlerdir. Çalışmalarının amacı, deneylerde kullanılan biyokütle örneklerinin ve su buharı ortamının piroliz ürünlerinin kalitesi üzerindeki etkisini incelemektir. Katı ürünlere ait yüzey alanını ve asit-baz nötralizasyon kapasitesini iyotla ilgili adsorpsiyon kapasitesine ve EtONa ve HCl ile ilgili reaksiyonlara bağlı olarak belirlemişlerdir. Sıvı ürünleri karakterize edebilmek için sütun kromatografisi kullanmışlardır. Deneysel sonuçları, azot gazı ortamında yaptıkları piroliz sonuçları ile karşılaştırmışlar ve bu karşılaştırma sonunda buharın varlığının piroliz verimi ve ürünlerin özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğunu görmüşlerdir. Buharın varlığı sıvı ürün verimini arttırmıştır. Sıvı ürünler, etkin olarak suda çözülebilir polar bileşiklerden oluşmaktadır. Uçucuların büyük bir kısmı sıvı ürün ile birlikte yoğuşan sıvı faz içerisinde bulunmaktadır. Buhar ayrıca, yüksek yüzey alanlı ve iyi adsorpsiyon kapasiteli katı atıkların oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, piroliz sonunda elde edilen katı ürünün aktif karbon üretimi için uygun olduğunu ortaya koymuşlardır.

Moghtaderi vd. (2004), düşük (10°C/dk) ve yüksek (50°C/dk) ısıtma hızlarında, 200-400°C sıcaklıkları arasında çam kozalağı (0.09-0.125 mm) ile kömürün (0.045-0.063 mm) birlikte pirolizini incelemişlerdir. Düşük ısıtma hızında gerçekleşen piroliz için yatay boru tipi reaktör; yüksek ısıtma hızı deneyleri için düşey tipli elektrik ısıtıcılı bir tüp fırın kullanmışlardır. Düşük ısıtma hızında, kömürle %5, 10, 25, 50 ve 75 oranlarında karıştırılan çam kozalağının yüksek ısıtma hızında ise kömürle %5 ve 10 oranlarında karıştırılan çam kozalağının piroliz sonuçları, çam kozalağının karışımdaki miktarının arttıkça kok veriminin azaldığını, sıvı ve gaz veriminin de arttığını ortaya koymuştur.

Rao ve Sharma (1998) fındık, odun, zeytin ve pirinç kabuklarının 20°C/dk ısıtma hızında pirolizini TGA sonuçlarına ve kinetik parametrelere dayalı olarak incelemişlerdir. Aktivasyon enerjilerini, frekans faktörlerini ve selüloz, yarı-selüloz ve lignin için reaksiyon derecelerini belirlemişlerdir. Yaptıkları inceleme sonunda ise piroliz ürünlerinin dağılımının biyokütlenin içeriğine bağlı olduğunu yani;

$$\text{ürünler} = a(\text{selüloz}) + b(\text{lignin}) + c(\text{yarı - selüloz}) \quad (3.2)$$

bağıntısına göre değiştiğini TGA sonuçlarını esas alarak göstermişlerdir.

Williams ve Nugranad (2000), +0.25-1 mm partikül büyüklüğüne getirdikleri Tayland kökenli pirinç kabuklarını, akışkan yataklı bir reaktörde 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarında piroliz etmişlerdir. 20 dk süresince yatağa beslenen pirinç kabuklarının sıcak kısımda alıkonulma süreleri 5 s civarındadır. Ayrıca, 550°C'de yüksek asitlik derecesine sahip 5.4-5.6 Å° çaplı elips şeklinde zeolit ZSM-5 katalizörü kullanmışlardır. Sıvı kromatografisinde analiz edilen sıvı ürünün hidrokarbonlardan oluştuğunu tespit etmişlerdir. Yoğuşma kısmından belli zaman aralıklarında alınan gaz örneklerini gaz kromatografisinde analiz etmişler ve bu verileri toplam kütle denkliği için kullanmışlardır. Piroliz sonunda oluşan ürün dağılımını incelediklerinde;

- Sıvı ürünün düşük viskoziteli, aromatik kokulu, kahve renkli olduğunu ve veriminin sıcaklığın 400°C'den 600°C'ye artması halinde verimin azaldığını,
- Gaz ürün veriminin sıcaklık arttıkça arttığını, bileşiminin ise yüksek miktarda CO, CO₂ ve daha az oranda H₂, CH₄, etilen, propilen ve propandan oluştuğunu gözlemlemişlerdir.
- Katalizör kullanılmasının bir sonucu olarak, sıvı ürünün içerdiği oksijen miktarında azalma ve böylece aromatik içeriğinde de bir artma olmuştur.

Zabaniotou vd. (2000), zeytin dalları ve çekirdeklerinin 300-600°C arasında hızlı pirolizini incelemişlerdir. Helyum ortamında, atmosferik basınçta ve 200°C/s ısıtma hızında yapmış oldukları piroliz sonucunda, sıcaklık arttıkça gaz ve sıvı ürün miktarının arttığını, buna karşılık, kok veriminin de azaldığını görmüşlerdir. En yüksek sıvı ürün verimine (%30) ise 450-550°C arasında ulaşmışlardır.

Zanzi vd. (1995) de şeker kamışı fabrikasının bir atığı olan bagasın serbest düşüslü, boru tipli bir reaktörde, yavaş ısıtma hızında (20°C/dk), 800-1000°C sıcaklık ve +0.5-1 mm partikül büyüklüğü aralıklarında pirolizini yapmışlardır. Ürün dağılımı üzerinde ısıtma hızı, ulaşılan son sıcaklık, partikül büyüklüğü, gaz bileşimi ve kok reaktivitesinin etkisini araştırmışlardır. Çıkan H₂, CO, CO₂, N₂, CH₄ ile benzen ve toluen gibi gaz ürünleri bir gaz kromatografisinde analiz etmişlerdir. Hızlı ısıtma hızında daha az kok oluştuğunu, partikül büyüklüğünün azaldıkça kok veriminin de azaldığını, kül içeriklerinin de farklılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Kül içeriğinin en küçük partikülde %2.4, en büyükte %1.5 ve orta büyüklükte %1 olarak belirlemişlerdir. Partikül büyüklüğü, ısıtma hızını da etkilemektedir. Isı

akısı ve ısıtma hızı küçük partiküllerde büyük partiküllerden daha büyüktür. Küçük partikül büyüklüğü; ayrıca, gaz ürün bileşimini de etkilemekte, oluşan gazın reaktörde alıkonulma süresi azalmakta ve daha kolay uzaklaşmaktadır.

3.2 Ülkemizde Biyokütlenin Pirolizi İle İlgili Çalışmalar

Ülkemizde de biyokütlenin pirolizi ile ilgili çalışmalar çok yaygındır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Angın ve Şensöz (2004), aspir (*Carthamus Tinctorius L.*) tohumu pres küspesinin statik, Heinze retortunda (400 cm³), 400-600°C sıcaklık aralığında, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızında piroliz deneylerini gerçekleştirmişler ve sıvı ürün verimini göz önüne alarak en uygun piroliz koşullarını araştırmışlardır. Deneysel çalışma sonunda en yüksek sıvı ürün verimini (%33.82) 50°C/dk ısıtma hızında ve 500°C sıcaklıkta elde etmişlerdir.

Ateş vd. (2001, 2004) susam saplarının pirolizini sabit yatak ve boru tipi reaktörde, sıcaklık ve partikül büyüklüğünün dönüşüm üzerindeki etkilerini dikkate alarak incelemişlerdir. 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk azot gazı debisinde ve 300-700°C aralığında gerçekleştirilen hızlı piroliz sonucunda optimum koşulların 550°C sıcaklık ve +0.425-0.85 mm partikül büyüklüğü aralığında olduğunu saptamışlardır. Diğer bir çalışmalarında ise piroliz deneylerini 400-700°C sıcaklık aralığında, +0.224-1.8 mm partikül büyüklüğünde, 100-700°C/dk ısıtma hızı ve 50-800 cm³/dk'lık azot gazı debisinde gerçekleştirmişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini (%37.20) yine 550°C'de, 500°C/dk ısıtma hızında ve 200 cm³/dk'lık azot debisinde elde etmişlerdir. Deney sonuçlarından partikül büyüklüğünün verim üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını görmüşlerdir.

Ateş (2004) bir başka çalışmasında da partikül büyüklüğü 0.55 mm'ye getirilen *Euphorbia rigida* bitkisinin sabit yataklı bir Heinze retortta, DHC-32 ticari katalizör kullanarak pirolizini incelemiştir. Tüm deneyleri 7°C/dk ısıtma hızında, 500 ve 750°C sıcaklıklarda hammadde ağırlığının %5, 10 ve 20'si kadar katalizör ekleyerek gerçekleştirmiş ve sıcaklık ile katalizör yüzdesinin piroliz ürün verimlerine etkisini incelemiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan her iki piroliz sıcaklığında da katalizör miktarı değişiminin katı ürün verimi dolayısıyla piroliz dönüşümü üzerinde önemli bir etki göstermediğini gözlemlemiştir. 500°C'de katalizörün sıvı ve gaz ürün verimi üzerinde etkisi olduğunu görmüştür. Hammaddeye göre ağırlıkça %5'lik katalizör eklenmesiyle sıvı verimi katalizörsüze göre %11.8 artarak %23.59 değerine; %10'luk katalizör eklenmesiyle sıvı verimi %5'lik

katalizöre göre %10.43 artarak %26 değerine ulaşmıştır. Aynı sıcaklıkta katalizörsüz %33.49 olarak elde edilen gaz ürün verimi %10 katalizör kullanılmasıyla %28.63'e ulaşmıştır. Sıcaklığın piroliz verimine etkisini incelemek amacıyla %10'luk katalizör kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta katalizörsüz %20.38 olarak belirlenen sıvı ürün veriminin katalizör ile %18'e düştüğü; gaz ürün veriminin ise % 37.94 iken 39.79'a arttığı gözlemlenmiştir.

Beis vd. (2002)'nin aspir (*Carthamus tinctorius L.*) tohumunun sabit yatakta ve azot ortamında, Heinze tipi bir retortta yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz koşullarının dönüşüme ve ürünlerin kimyasal bileşimlerine etkisini incelemek üzere yaptıkları deneylerde en yüksek sıvı ürün verimine %44 ile 500°C'de, +0.425-1.25 mm partikül büyüklüğünde, 5°C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot gazı debisinde ulaşmışlardır. Pirolizden elde edilen sıvının ısıl değerini 41 MJ/kg, ampirik formülünü ise CH_{1.92}O_{0.11}N_{0.02} olarak belirlemişlerdir. Sütun kromatografisi sonucunda sıvının %87 oranında n-pentanda çözünebilen bileşikler içerdiğini, H/C oranları ve destilasyon eğrilerinden bu ürünün diğer taşınabilir yakıtlarla benzer özellikte olduğunu tespit etmişlerdir.

Çağlar ve Demirbaş (2000) pamuk kozası kabuğunun Na₂CO₃ ve K₂CO₃ (%20 ağırlık) ortamında ve 620-820 K sıcaklıkları arasında pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Na₂CO₃ kullandığında sıcaklık arttıkça sıvı veriminin %63.8'den %73'e kadar arttığını ve 820 K'de tekrar azaldığını; K₂CO₃ kullandığında ise sıcaklık arttıkça sıvı veriminin %65.5'ten %73'e kadar arttığını ve 820 K'de %30.2'ye azaldığını gözlemlemişlerdir.

Çağlar ve Demirbaş (2002) ise Na₂CO₃-K₂CO₃ ve ZnCl₂ katalizör kullanarak zeytin kabuklarından hidrojen eldesini amaçlamışlardır. En yüksek hidrojen gaz verimi %13 ZnCl₂ katalizörü kullanarak 1025 K'de %70.3 olarak elde edilmiştir. Her ne kadar K₂CO₃ katalizör verimi Na₂CO₃'ten yüksek olsa da konsantrasyon %6.7'den %46.7'ye kadar artırıldığında verim ancak %37.8'den %43.1'e çıkmıştır.

Dandik ve Aksoy (1999), kullanılmış ayçiçek yağını farklı katalizörler (Na₂CO₃, silika-alümina ve HZSM-5) kullanarak, 40°C/dk'lık ısıtma hızında, 400 ile 420°C sıcaklıklarda, boru reaktörde ve azot ortamında piroliz etmişlerdir. HZSM-5 katalizörü (338 mm²/g) %1.32 Al, %0.79 Na, %40.9 S'ten, silika-alümina da %18.47Al, %0.47 Na, %22.7 S'ten oluşmaktadır. Katalitik piroliz için 100 g kullanılmış yağa %10 katalizör ilave etmişler ve en yüksek piroliz dönüşümünü (%73.2) ve sıvı verimini (%32.8) 420°C'de, Na₂CO₃ katalizörleri kullanarak elde etmişlerdir.

Demiral ve Şensöz (2004) fındık (*Corylus Avellana L.*) küspesinin statik ortamda 400 cm³'lük Heinze retortunda pirolizini incelemişlerdir. Piroliz deneylerini 500°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında, +0.224-1.8 mm partikül büyüklüğü, 50-200 cm³/dk azot gazı debisi aralıklarında gerçekleştirmişlerdir. +0.224-0.425 mm partikül aralığında hammaddenin pirolizi sonunda elde ettikleri sıvı ürün verimi %20.71 iken -0.425-0.6 mm aralığında %33.19'a artmış, daha büyük partikül büyüklüklerinde ise sıvı ürün verimi azalmıştır. Azot gazı debisinin etkisini inceledikleri piroliz deneylerinde ise 50 cm³/dk sürükleyici azot gazı debisinde %33.31 olan sıvı ürün verimi, azot gazı debisi 100, 150 ve 200 cm³/dk'ya çıktığında %33.39, %53.41 ve %32.50 olarak elde etmişlerdir. Sonuç olarak, Demiral ve Şensöz sıvı ürün verimi üzerinde partikül büyüklüğünün çok önemli bir etkisinin olmadığını, azot gazı debisinin ise önemli sayılabilecek bir etkisinin olduğunu gözlemlemiştir.

Demirbaş (1999) +1.5-4 mm partikül büyüklüğü dağılımına getirilmiş fındık kabuklarını piroliz etmeden önce aseton ve alkol/benzen karışımı ile ekstrakte etmiştir. Piroliz deneyleri, 95.1 mm uzunlukta, 17 mm iç çaplı fırına dikey olarak yerleştirilen boru tipi bir reaktörde, 5 K/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda %20.7 oranında sıvı ürün, %15.9 oranında asetik asit, %7.9 oranında metanol, %1.6 oranında aseton, %16.1 oranında da gaz ürün elde etmiştir.

Demirbaş (2004b), ladin ağacı, fındık kabuğu ve buğday sapının azot ortamında yavaş pirolizinden elde edilen sıvı ürünün verimi üzerinde biyokütlenin nem içeriğinin etkisini incelemiştir. Elde edilen sıvı ürünün verimi, çalışılan piroliz sıcaklığı 575'ten 700 K'e arttıkça artmıştır. Sıcaklık 575 K'den 700 K'e doğru arttıkça odunun (%6.5 nem) piroliz verimi %8.4'ten 33.7'ye, fındık kabuğunda (%6 nem) %6.7'den %30.8'e ve buğday samanında (%7 nem) %6.2'den %27.4'e artmıştır. 600-689 K aralığında ve azot ortamında gerçekleştirilen piroliz sonunda ise %60.5 nemli odundan elde edilen sıvı ürünün verimi %12.6'dan %26.7'ye ulaşmıştır. Benzer şekilde 600-693 K aralıkta kuru fındık kabukları için azot ortamında gerçekleştirilen piroliz sonunda sıvı verimi %14.6'dan %35.9'a artarken, %30.7 nem içerikli örnekler için %10.8'den %23.8'e artmıştır. Aynı koşullarda piroliz için %34.7 nemli buğday sapı kullanıldığında 600-693 K aralığında sıvı ürünün verimi %12.1'den 33.6'ya; kuru örnek için ise 600-703 K aralığında %10.3'ten %23'e artmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, yüksek nem içerikli biyokütleden maksimum sıvı ürün (kuru temelde) eldesinin 689-703 K arasında gerçekleştiğini, kuru biyokütleden özellikle yüksek sıcaklıklarda çok viskoz sıvı elde edileceğini göstermiştir.

Gerçel vd. (1993), *Euphorbia Rigida* bitkisini ele alarak hidrojen basıncının piroliz üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sabit yatak ve hidropiroliz deneylerini farklı sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirmişlerdir. En yüksek sıvı eldesini %35 ile 50 bar ve 500°C olan hidropiroliz koşullarında sağlamışlardır. Sıcaklık ve basıncın artması ile oksijen içeriğinde azalma ve sıvının aromatikliğinde ve hidrokarbon gaz veriminde artma olduğunu gözlemlemişlerdir. Sıvının azot içeriğinin (%2-3) ise hidrojen basıncından pek fazla etkilenmediğini gözlemlemişlerdir.

Gerçel (2002) bir başka çalışmasında ise +0.425-0.85 mm partikül büyüklüğüne getirilen yağlı alınmış ayçekirdeği (*Helianthus annus L.*) küspesinin 5°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C'lik sıcaklıklarda, 25, 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk'lık sürükleyici azot gazı debilerinde, sabit yataklı borusal bir reaktörde pirolizini gerçekleştirmiş ve sıcaklık ile gaz debisinin, ürün verimi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, tüm azot gazı debilerinde piroliz dönüşümünün arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek sıvı eldesine de (%48.69) 5°C/dk ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında, 100 cm³/dk azot gazı debisinde ulaşılmıştır.

Güllü ve Demirbaş (2001), +0.6-1.1 mm partikül büyüklüğü aralığına getirilmiş fındık kabuğu, çam kozalağı, kayın ağacı, odun ve mısır gibi çeşitli biyokütle kaynakları, çevre sıcaklığından başlamak üzere 474, 575, 675, 775, 875, 1075 ve 1275 K sıcaklıklarda, 2-4 K/s ısıtma hızında ve 300-500 s alıkonulma süresinde boru tipi bir reaktörde piroliz etmişlerdir. Piroliz sonucunda en yüksek metanol dönüşümü fındık kabuğundan sağlanmıştır. 623-643 K aralığında ve hava ortamında yapılan izotermal piroliz koşullarında %62-72 oranında sıvı ürün ve %10-18 oranında kok elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasına bağlı olarak gaz ürün miktarında da bir artış olmuştur. Örnekler K₂CO₃ ile (%3 oranında) pulverize edildiği zaman ise hidrojen içeriğinde iki misli artış olduğu gözlenmiştir.

Karaosmanoğlu vd. (1999) 1 mm partikül büyüklüğündeki kolza bitkisi artıklarının statik ortam koşullarında, boru tipi bir reaktörde, 10 ve 30°C/dk'lık ısıtma hızlarında, 350, 450, 550 ve 650°C'lik sıcaklıklarda yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sıvı ürün verimi piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişmekte ise de sonuç olarak en yüksek değere 30°C/dk'lık ısıtma hızında ve 650°C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Bu koşullarda %70.2 oranında piroliz dönüşümü ile %17.7 değerinde sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürün verimi, her iki piroliz tekniğinde de sıcaklık arttıkça artmakta, 550°C'den sonra ise azalmaktadır. Sıvının FTIR sonuçları ise bu ürünün aromatik halkalar, karbonil, metil ve fenol grupları içerdiğini

göstermektedir. Üst ısıl değeri 27.15 MJ/kg olan sıvı ürünün ampirik formülü ise $CH_{1.39}O_{0.46}N_{0.02}$ şeklindedir.

Onay ve Koçkar (2003, 2004) kolza bitkisinin yavaş, hızlı ve flaş pirolizini Heinze retort, sürüklemeli boru reaktör ve taşınımlı boru reaktör olmak üzere üç farklı tipte reaktör kullanarak incelemiştir. Piroliz koşulları olarak 30°C/dk ısıtma hızı için 400-700°C sıcaklık ve 50-200 cm³/dk azot gazı debisi aralığı seçilmiştir. Yavaş pirolizde elde edilen en yüksek sıvı ürün verimine %49 ile 550°C'de Heinze retortta, +0.6-1.8 mm partikül aralığında ulaşılmıştır. Azot sürüklemeli ortamda gerçekleştirilen piroliz deneylerinde (100 cm³/dk) ise maksimum sıvı verimi %51.7'dir. Hızlı piroliz deneylerinde sıvı ürün verimi artmış ve 300°C/dk ısıtma hızında, 100 cm³/dk azot gazı debisinde, 550°C'de ve +0.6-1.25 mm partikül büyüklüğü aralığında sıvı ürün verimi %68 olmuştur. 100 cm³/dk azot gazı debisinde, 550-600°C'de, +0.6-1.25 mm partikül aralığında gerçekleştirilen flaş pirolizde ise sıvı ürün verimi 600°C'de %73'e ulaşmıştır.

Özbay vd. (2001), pamuk çiğidi küspesinden piroliz yöntemiyle yakıt eldesini amaçlayan çalışmalarında paslanmaz çelikten hem statik hem de azot gazı süpürmeli boru tipi bir reaktör kullanmışlardır. İlk grup deneyleri, 7°C/dk'lık ısıtma hızında 300, 400, 450, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda, ikinci grup deneyleri ise 550°C'de, 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk'lık azot gazı debisinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek verime 550°C'de, 7°C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk süpürme hızında ulaşılmıştır.

Özçimen ve Karaosmanoğlu (2004) kolza küspesinin statik ve azot gazı ortamında Heinze tipi bir retortta pirolizinden elde edilen kok ve sıvı ürünlerin karakterizasyonunu incelemiştir. Azot gazı ortamında gerçekleştirdikleri deneylerden azot gazı debisinin piroliz ürün verimi üzerinde pek etkisi olmadığını gözlemlemiştir. 7°C/dk ısıtma hızında ve 500°C piroliz sıcaklığında statik ortamda gerçekleşen deneyler sonunda %59.7 veriminde sıvı ürün elde etmişlerdir. Kolza küspesinin pirolizinden elde edilen sıvının ısıl değerini 36.4 MJ/kg; ampirik formülünü ise $C_{18.67}H_{32.48}NO_2$ olarak belirlemişlerdir. Bu sıvı ürünün kolon kromatografisi sonucunda %23.08 oranında asfalten ve %76.2 oranında n-pentanda çözünen maddeler içerdiğini belirlemişlerdir. Kokun ısıl değeri 25.3 MJ/kg olup düşük oranda kükürt ve azot içermektedir ve $C_{12.91}H_{6.05}NO_{35.3}$ ampirik formülüne sahiptir.

Pütün vd. (1996), 0.55 mm partikül büyüklüğüne getirilen *Euphorbia rigida* bitkisinin statik ortamda pirolizini ve hidropirolizini incelemiştir. Statik ortamda piroliz deneylerini 400-700°C'de, 7 ve 40 K/dk ısıtma hızında, Heinze retortunda gerçekleştirmişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimine %22 ile 7 K/dk ısıtma hızında ve 550°C'de ulaşmışlardır. Hidropiroliz

denepleri ise 15 MPa basınçta, 5, 10 dm³/dk hidrojen gazı debisinde, 400-600°C'de, 100 ve 300 K/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Hidropiroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimini 10 dm³/dk hidrojen gazı debisinde, 550°C'de ve 300 K/dk ısıtma hızında elde etmişlerdir. En yüksek piroliz dönüşüm oranına (%94) 10 dm³/dk hidrojen gazı debisi, 300 K/dk ısıtma hızı ve 600°C sıcaklıkta ulaşmışlardır. Hidrojen gazı ortamında gerçekleştirilen deneylerde katı ürün veriminin daha düşük, gaz veriminin ise daha yüksek olduğunu, elde edilen sıvı ürünün de statik ortamda elde edilen sıvıdan daha düşük oranda oksijen içerdiğini ve aromatikliğinin arttığını saptamışlardır.

Pütün vd. (1999) fındık kabuklarının sabit yatak pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıcaklığının ve azot gazı debisinin sıvı verimi ve kimyasal bileşimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Maksimum verime (%23.1), 500°C'de, 7 K/dk ısıtma hızında ve azot ortamında ulaşmışlardır. Elde edilen sıvı ürünü, n-pentanda çözünebilir ve çözünemeyen (asfaltenler) bileşikler olarak tanımlamışlardır. Alifatik ve aromatik alt fraksiyonları kapiler kolonlu bir gaz kromatografisinde analiz etmişlerdir.

Pütün vd. (2002), soya küspesinin sabit yatakta, Heinze reaktörde statik, azot (50-400 cm³/dk) ve buhar (0.6, 1.3 ve 2.7 cm/s hızında) olmak üzere üç farklı ortamda pirolizini incelemişlerdir. Sıcaklık ve partikül büyüklüğünün sıvı ürün verimine etkisini belirlemek üzere 5°C/dk ısıtma hızında, 400-700°C sıcaklık aralıklarında ve +0.425-1.25 mm partikül büyüklüklerinde çalışmışlardır. 550°C sıcaklık ve +0.85-1.25 mm partikül büyüklüğü için maksimum oranda sıvı eldesi, statik ortamda %30.23, 200 cm³/dk'lık azot gazı debisinde %33.78, 1.3 cm/s'lik buhar hızında ise %42.79 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin ampirik formülleri ise sırasıyla CH_{1.58}N_{0.10}O_{0.25}, CH_{1.61}N_{0.10}O_{0.25} ve CH_{1.6}N_{0.12}O_{0.38} şeklindedir. Buhar ortamında elde edilen kok verimi ise artan sıcaklıkla %25.1'den %15.86'ya azalmıştır.

Şensöz vd. (2000), kolza bitkisinin (*Brassica napus L.*) +0.224-1.8 mm partikül büyüklüğü aralığında, 500°C sıcaklıkta, 40°C/dk ısıtma hızında, Heinze retortta ve statik ortamda pirolizini gerçekleştirmişler ve sonuçta elde edilen katı ve sıvı ürün verimine partikül büyüklüğünün fazla bir etkisinin olmadığını gözlemlemişlerdir. Piroliz sonucu elde edilen sıvının ampirik formülünü CH_{1.67}O_{0.12}N_{0.046}, ısıl değerini ise 38.4 MJ/kg olarak saptamışlardır.

Şensöz (2003), çam kozalağını (*Pinus brutia Ten.*) dıştan ısıtmalı sabit yataklı bir reaktörde, 300-500°C aralığında, 7 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında piroliz etmiş ve maksimum sıvı ürün verimine (%33.25) ısıtma hızının 40°C/dk ve sıcaklığın 450°C olduğu deney koşullarında

elde etmiştir. FTIR analizi sonucunda sıvı ürünün hidroksil fonksiyonel grubu içeren alkol ve fenollerden, doymuş hidrokarbonlardan, karbonil grupları içeren keton ve aldehitlerden ve olefinlerden oluştuğunu tespit etmiştir. Ayrıca, bu sıvı ürünün ampirik formülünü $CH_{1.43}O_{0.332}N_{0.0013}$, ısı değerini ise 31.03 MJ/kg olarak belirlemişlerdir.

Yorgun vd. (2001a; 2001b) yağı alınmış ayçekirdeğini (*Helianthus annus L.*) Heinze retortta, 400-700°C aralığında, 7 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında, $0.425 < D_p < 1.8$ mm partikül büyüklüğü aralığında piroliz etmişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimine (%23) 100 cm³/dk'lık azot gazı debisinde, 550°C'de ve 7°C/dk'lık ısıtma hızında ulaşmışlardır. Bir başka çalışmalarında ise $0.224 < D_p < 0.85$ mm'lik partikül büyüklüklerindeki ayçekirdeği küspesinin flaş pirolizi için boru tipi reaktör kullanmışlar ve 450-700°C aralığında, 25 ile 600 cm³/dk arasında değişen azot gazı debisinde ürün özelliklerinin değişimini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini (%45) 550°C'de, 300 cm³/dk azot gazı debisinde ve +0.425-0.85 mm partikül büyüklüğü aralığında elde etmişlerdir.

Yorgun (2003) *miscanthus x giganteus* enerji bitkisinin sabit yatakta pirolizini gerçekleştirerek ulaşılan son sıcaklık (350-650°C), ısıtma hızı (10-75°C/dk) ve partikül büyüklüğünün (+0.112-1.8 mm) piroliz verimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Deneysel sonuçlardan sıcaklığın piroliz verimini etkileyen önemli bir parametre olduğunu, partikül büyüklüğünün ise ürün verimine belirgin bir etkisinin olmadığını gözlemlemiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 550°C'de, 50°C/dk ısıtma hızında ve +0.425-0.60 mm partikül büyüklüğünde ulaşmıştır.

4. PRİNA

Dünyada yılda toplam 10 milyon ton zeytin üretilmekte ve bunun 9 milyonu zeytinyağı üretiminde kullanılmaktadır. Zeytin ve zeytinyağı üretiminde Akdeniz ülkeleri lider konumdadır. İspanya, İtalya ve Yunanistan'da dünya zeytinyağı üretiminin %80'i gerçekleştirilmektedir (Garcia-Ibanez vd., 2004). Bu üç ülkeden İspanya zeytinyağı üretiminde %30'luk payla birinci sıradadır ve 2000-2001 sezonunda 700 bin ton zeytinyağı üretiminden 2 milyon ton prina elde edilmiştir (Jauhiainen vd., 2004). Yunanistan ise 3500 adet üretim tesisi ile üçüncü büyük zeytinyağı üreticisi ülke konumundadır ve her yıl zeytinyağı üretimi sırasında 0.3 milyon ton prina oluşmaktadır (Galiatsatou vd., 2002).

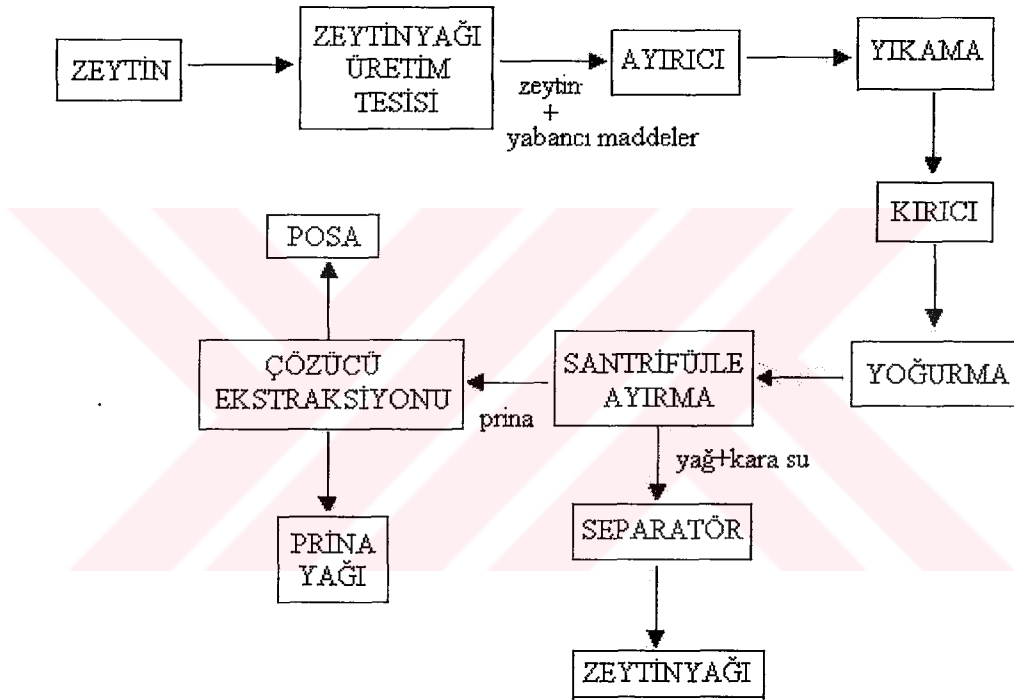
Ülkemiz ise dünyada zeytinyağı üretiminde dördüncü büyük üretici konumundadır. Sektörde büyük çoğunluğunu klasik sistemle üretim yapan küçük ölçekli ve dağınık yaklaşık 810 adet yağhane bulunmaktadır. Son yıllarda yağhanelerin kapasitelerinin artması ve modernleşmesi ile sürekli sistemle çalışan yağhanelerin sayısında da artma görülmüştür. 1982 yılında sürekli sistemle çalışan bir tane yağhane mevcut iken 1996 yılında bu sayı 154 olmuş, günümüzde ise 400'e ulaşmıştır (DİE, 1998). Çizelge 4.1, 1994-2002 yılları arasında dünyada ve ülkemizde zeytinyağı üretimini göstermektedir.

Çizelge 4.1 Sezonlar itibariyle zeytinyağı üretim potansiyeli [15]

Sezon	Türkiye (bin ton)	Dünya (bin ton)	Yüzde payı (%)
1994/95	166	1857	8.94
1995/96	42	1628	2.58
1996/97	223	2602	8.57
1997/98	40	1068	3.75
1998/99	200	2374	8.42
1999/00	54	2034	2.40
2000/01	200	2591	7.71
2001/02	65	2425	2.60

4.1 Prinanın Eldesi

Prina, zeytinden yağ eldesi sırasında oluşan katı yan ürün olup farklı oranlarda çekirdek, kabuk, yağ ve etli kısımlardan oluşmaktadır. Prinanın miktarı, zeytinin çeşidine, çevre koşullarına ve işleniş tarzına; özellikleri ise kullanılan yağ ekstraksiyon tekniklerine bağlıdır. Örneğin, 100 kg zeytinden 15-22 kg zeytinyağı ile 35-45 kg arasında yağlı prina elde edilir, nem içeriği ise klasik yöntemde %25-30, “kontinü” sistemde %45-55 arasında değişir (Kurtuluş ve Günerhan, 2003). Kontinü sistemle çalışan bir zeytinyağı üretim tesisine ait akım şeması Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1 Bir kontinü zeytinyağı üretim tesisine ait akım şeması

Kontinü sistemde, zeytinler, taşıyıcı bir bant yardımıyla emici aspiratörden geçirilir ve suyla yıkanarak toz, taş ve diğer yabancı maddelerden temizlenir. Temizlenmiş zeytinler, bir helezon vasıtasıyla kırıcılara aktarılır, ardından bir süre yoğrulur. Böylece kırılan tanelerinden çıkan yağ damlacıklarının daha büyük damlalar halinde birikmesi sağlanır. Ardından karışım, santrifüjleme bölümüne aktarılarak yağ, katı ve karasuyun birbirinden ayrılması gerçekleştirilir. Zeytinden ilk sıkma işleminden sonra elde edilen prinada yaklaşık olarak %42-54 oranında çekirdek, %10-11 kabuk, %21-33 etli kısım ve %6-9 oranında yağ bulunmaktadır (Fedeli, 1998).

Prinanın içinde kalan yağ, genellikle çözücü ekstraksiyonuyla alınır ve “prina yağı” olarak adlandırılır, yaygın olarak sabun üretiminde kullanılır. Geride kalan katı kısım ise %1-3 oranında yağ içerdiğinden, “yağsız prina” yani “posa” olarak adlandırılır. Alt ısıl değeri, yaklaşık 2400 kcal/kg olduğu için ya doğrudan tesiste yakacak olarak kullanılır ya da preslenip pelet haline getirildikten sonra kurutularak satılır. 100 kg prinadan ortalama olarak 60-70 kg yağsız kuru prina elde edilmektedir (Rapor, 2001).

4.2 Ülkemizde Prina Rekoltesi

Ülkemizde yağlı prina rekoltesi, zeytin meyvesinin üçte birine karşılık gelmekte ve hasatından kaynaklanan periyodisiteden dolayı inişli-çıkışlı bir grafik izlemektedir. Bunun sebebi ise zeytin toplama işleminin, teknolojinin sunduğu imkanlarla değil, sıvıkla yapılması ve bu esnada ağaçların hırpalanması ve zarar görmesidir. Çizelge 4.2, ülkemizde üretilen prinanın var/yok yıllarına ve zeytinyağı üretim tekniklerine göre değişimini göstermektedir.

Çizelge 4.2 Prina miktarının var/yok yıllarına ve zeytinyağı üretim tekniklerine göre değişimi (Kavalcı, 2001)

Yöntem	Gerçek kapasite (bin ton/yıl)			Zeytin miktarı (kg/kg yağ)	Prina miktarı (bin ton/yıl)		
	var yılı (2000/01)	yok yılı (1999/00)	ortalama		var yılı (2000/01)	yok yılı (1999/00)	ortalama
Kontinü	4536	248	2392	3.5-6	1407	96	752
Sulu	1111	65	588	4-6	437	30	234
Kuru	1024	36	530	5-7	340	24	182

Ülkemizde yağlı prina rekoltesi, Ege Bölgesi Sanayi Odası tarafından her yıl Ege Bölgesi ile Ayvalık, Gemlik, Nizip ve Antakya yöreleri de dikkate alınarak zeytinyağı fabrikalarından prina fabrikalarına intikal eden yağlı prina miktarlarından hareketle tespit edilmektedir. Çizelge 4.3'te verilen kesin yağlı prina rekolteğine ilaveten sanayide yakıt olarak kullanılan ve zeytinyağı fabrikalarına ulaşamayan yağlı prina miktarının da çizelgedeki değerlerin %40'ını oluşturduğu düşünülmektedir (Yılmaz, 2001). Böylelikle, zengin rekolteye sahip olan 2000-2001 üretim dönemini dikkate alacak olursak; toplam 510780 ton/yıl'lık bir yağlı prina

Çizelge 4.3 Ege Bölgesi, Antakya, Nizip ve Türkiye genelinde
yağlı prina rekoltesi değerleri (Yılmaz, 2001)

Sezon	Ege Bölgesi (bin ton/yıl)	Diğer (bin ton/yıl)	Toplam (bin ton/yıl)
1997-1998	64.84	10.38	75.22
1998-1999	280.67	18.71	299.38
1999-2000	95.73	11.83	107.57
2000-2001	351.00	13.84	364.84

rekoltesi ortaya çıkmaktadır. Bu miktarla yaklaşık olarak 80 MW'lık kojenerasyon santrali çalıştırmak mümkündür.

4.3 Prinanın Enerji Amaçlı Kullanımı

Eski Roma zamanlarında yabani otların büyümesine engel olan doğal bir ilaç olarak kullanılmasına rağmen, prinanın günümüzde kullanım alanı oldukça geniştir. Yakıt, gübre, büyük baş hayvanlar için yem olarak hatta, bitümlle karıştırıldığında yol yapımında kullanılan katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen prinanın en yaygın kullanım alanı, yüksek enerji içeriği nedeniyle “yakıt amaçlı” kullanımınıdır (Görel vd., 2003a). Örneğin; Ürdün’de preslenen prina, evlerde ve güç fırınlarında yakıt olarak kullanılırken ticari olarak satılan mangal kömürleri de kuru prina içermektedir (Alkamis ve Kablan, 1999a).

Prinanın yakıt amaçlı olarak kullanıldığı diğer yerler; ekstraksiyon fabrikaları, zeytinyağı fabrikalarında sıcak su kazanları, prina yağı fabrikalarında gerekli sıcak su ve buhar imali, kireç ocakları, merkezi kalorifer sistemleri ile sanayi kuruluşlarında buhar ve kızgın yağ kazanlarıdır (Kurtuluş ve Günerhan, 2003). Ülkemizde de prina, zeytinyağı üretim tesislerinde, kiremit ocaklarında ve tavuk çiftliklerinde ısıtma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Özellikle Akdeniz ve Ege Bölgeleri’nde ya çiftçi tarafından hayvan gübresi olarak değerlendirilmekte ya da peletlenmiş halde güneş altında kurutulduktan sonra yakılmaktadır (Şekil 4.2).

Her ne kadar prinanın ısı değeri, zeytin ağaçlarının tipine ve bakımına, toprağın yapısına ve kullanılan besleyicilere, iklim koşullarına, hasat şekline ve yağ çıkartma işlemine bağlı olarak değişiyor olsa da prinanın enerji amaçlı olarak değerlendirilmesi hem yakıt açısından hem de



Şekil 4.2 Güneş altında kurutulmuş prina peletleri (Görel vd., 2003b)

çevre açısından büyük faydalar sağlayacaktır (Alkamis ve Kablan, 1999a).
Yakıt açısından sağlayacağı faydalar:

- Üretilen birim enerji başına yakıt maliyetinin birincil yakıtlara göre düşük olması,
- Birkaç sene önceki mahsulün dahi kullanılabilmesi,
- Kül içeriğinin (%1.5) düşük olması ,

Çevresel açıdan ise;

- Atığın tamamen değerlendirilerek ekolojik dengenin korunması,
- Yakma sonucu oluşan emisyonların fosil yakıtlara göre daha az olması (S için literatürdeki en yüksek değer %0.0026),
- Zeytinyağı üretim tesisinde kullanıldığı takdirde nakliye gerektirmemesi gibi avantajlar sağlayacaktır (Görel vd., 2003a).

4.4 Prina İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Prinanın enerji amaçlı değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalara son yıllarda sıkça rastlamak mümkündür. Bu konuda yapılan çalışmalara başta İspanya olmak üzere, İtalya, Yunanistan, Tunus ve Ürdün gibi Akdeniz Ülkeleri önderlik etmektedir. Yıllardan beri direkt olarak yakılan prinanın değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalarda, özellikle “temiz enerji üretimi” kapsamında, akışkan yatak teknolojileri tercih edilmeye başlanmıştır. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmaların bazıları şunlardır:

4.4.1 Yakma

Prinadan enerji üretimi ile ilgili çalışmaların çoğu yakmayı içermektedir. Ancak, yakma işlemi verimsizdir ve yakma sonunda çıkan gaz CO ve CO₂'ce zengindir. Gerek yakmanın verimini arttırmak gerekse çevreyi kirletici emisyonların miktarını azaltmak için prina kömürle veya birlikte yakılarak enerji üretiminde değerlendirilmektedir (Görel vd., 2003a). Prinadan enerji eldesi konusunda yapılan çalışmaların bazıları şunlardır:

Alkamis ve Kablan (1999a), 63 µm'den küçük partikül büyüklüğüne sahip şistleri tutuşturmak için kaynak olarak prina kullanımının sağlayacağı yararları %0'dan %90'a kadar değişen aralıkta karışımlar hazırlayarak araştırmıştır. Partikül büyüklüğü, ısı değer üzerinde pek fazla etkili olmadığı için deneylerde %1.5 kül içerikli, 2.3 mm'den büyük partiküller kullanılmıştır. Sonuç olarak karışımda prina içeriği arttıkça, karışımın hem ısı değerinin arttığı, hem de tam yakmanın sağlandığı, prina seviyesi %30'lara düştüğünde ise artık tam yakmanın gerçekleşmediği gözlenmiştir.

Armesto vd. (2003), prinayı akışkan yataklı bir reaktörde kömürle birlikte karıştırarak yakmışlardır. Deneylerde linyit ve antrasit olmak üzere iki farklı tipte kömür kullanmışlardır. Emisyonlar ve yakma veriminin üzerinde sıcaklığın, kömür/prina karışım oranının ve kullanılan kömür çeşidinin etkisini incelemişlerdir. Çalışılan sıcaklıklar 830, 850 ve 870°C, akışkan hızı 0.7 ve 1 m/s, karışım içindeki prinanın oranı ise kuru temelde %10, 15, 20 ve 25'tir. Karışım içerisinde prinanın varlığının yakma verimi üzerinde çok belirgin bir etkisi olmamakla birlikte, prinanın karışımdaki miktarı arttıkça SO₂ ve NO_x emisyonlarının miktarında azalma, N₂O emisyonunun miktarında ise artma olduğunu gözlemlemişlerdir.

Atımtay ve Topal (2004) prinayı dolaşimli akışkan yatakta (çap: 5 mm ve yükseklik: 1800 mm), 1.1-2.16 hava fazlası kullanarak ve kömürle %25, 50 ve 75 oranlarında karıştırarak yakmışlardır. Deneylerde prinanın karışım içindeki oranı %50'den daha az olduğunda daha yüksek verim elde etmişlerdir. Karışım oranı %75 ve hava fazlası oranı 1.5 olduğunda SO₂ miktarının azaldığını, karışım oranı %50 olduğunda CO miktarının azaldığını, hava fazlası oranı arttırıldığında ise CO ve C_mH_n oranının azaldığını gözlemişlerdir.

Haykırı-Açma (2002), 0.25 mm'den daha küçük partikül büyüklüğüne sahip prina örneklerinin yakma profilini ayçiçeği kabukları, çığit, kolza tohumu, çam kozalakları vb. atık/artıklarla karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Yakma deneyleri, 20 K/dk ısıtma hızında, 1273 K sıcaklıkta ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, bu biyokütle kaynaklarının farklı yakma profili gösterdikleri ortaya çıkmıştır. Yakma profillerinden yola

çıkarak ayçiçeği kabuğu için alevlenme sıcaklığı 475 K, kolza tohumu için 423 K, çam kozalağı için 475 K, pamuk çiğidi küspesi için 423 K ve prina için 473 K olarak belirlenmiştir. Yakmanın gerçekleştiği tepe sıcaklıklar ise ayçiçeği kabuğu için 573 K, kolza tohumu için 535 K, çam kozalağı için 565 K, pamuk çiğidi küspesi için 598 K ve prina için 537 K'dir. Maksimum yakma hızları ayçiçeği kabukları, kolza tohumu, çam kozalakları, çığit ve prina için sırasıyla 5.5, 2.8, 5.2, 3.7 ve 3.4 mg/dk'dır. 1273 K sıcaklıkta ağırlık kaybı yüzdeleri ise ayçiçeği kabukları, kolza tohumu, çam kozalakları, çığit ve prina için sırasıyla 95.07, 91.05, 84.80, 86.74 ve 78.69'dur.

Masghouni ve Hassairi (2000), yağı alınmış prinanın yakıt olarak değerlendirilmesinin sağlayacağı faydaları Tunus'taki bir tuğla fabrikasında yaptıkları deneylerle araştırmışlardır. Ayrıca, deneylerin gerçekleştirildiği fabrikada bir yıl boyunca 2 nolu fuel oil (alt ısıl değeri 43.5 MJ/kg) yakmak yerine prinanın kullanılmasının ekonomik yararları da araştırılmıştır. Fuel oil kullanma durumunda yakıtın ön ısıtılması, yakıcıların bakımı, yakıtın pompalanması ve filtrelerin düzenli temizliği ile ilgili harcamalar da bu ekonomik değerlendirme kapsamına alınmıştır. Ekonomik karşılaştırma sonucunda:

- 2 no'lu fuel oil maliyeti: 125 \$/ton
- yıllık 2 no'lu fuel oil maliyeti: 59275 \$
- yıllık ön ısıtma maliyeti: 8400 \$
- "prina" maliyeti: 20 \$/ton
- yıllık "prina" maliyeti: 21460 \$

olarak belirlenmiştir. Bu karşılaştırma sonunda yakıt olarak fuel oil yerine "prina" kullanılmasının %63.8 oranında ekonomik olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, katı partikül, karbon isi, CO ve SO_x emisyonları açısından da sonuçlar daha çevre dostudur.

Topal vd. (2003) tarafından, prinanın (alt ısıl değeri: 12.5-21 MJ/kg) farklı hava fazlası oranlarında (1.1-2.16), dolaşımli akışkan yatakta yakılması incelenmiştir. Elde edilen verim, linyit kömürlerinin (alt ısıl değeri: 17-23 MJ/kg) yakılması sonucunda elde edilen verimle karşılaştırılmıştır ve optimum yakma koşulları belirlenmiştir. Yapılan denemeler sonunda, hava fazlası oranına bağlı olarak elde edilen prinaya ait yanma verimi %82.25-98.66 arasında değişmektedir. Prinanın gerçek yanma sıcaklığı ise 900°C'de gerçekleşmektedir. Prina yalnız yandığında, verim %94-98.95 arasındadır ve verim hava fazlasının %30'un altında olduğu koşullarda artmaktadır. Hava fazlası oranı arttıkça hidrokarbonlar ve CO miktarlarında da

azalma meydana gelmiştir. Oluşan emisyon miktarının en düşük değerine hava fazlasının 1.35 olduğu deney koşulunda ulaşılmıştır

Yaman vd. (2000), 250 µm partikül büyüklüğüne getirilen prinanın 150 ve 250 MPa basınç altında briketlenerek yakılmasını denemişlerdir. Ancak, yapılan denemeler sonunda briketlenmiş prinaların mekanik dayanımının oldukça düşük olduğunu görmüşlerdir. Düzenli bir yanma profili izlemeyen prinanın yanma verimini arttırmak üzere daha lifli, daha yüksek kül ve daha düşük ısıl değere sahip kağıt fabrikası atıkları ile birlikte harmanlanarak yakılmasını denemişlerdir. 1273 K sıcaklıkta, 40 K/dk ısıtma hızında ve kuru hava ortamında kağıt fabrikası atıkları ile harmanlanarak yakılan prinanın daha yüksek mekanik dayanım gösterdiği ve yanma veriminin de arttığı görülmüştür.

4.4.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma teknolojisi kullanıldığında ise direkt yakmadan çok daha büyük avantajlar elde edilmektedir. 1500 ton civarındaki tarımsal artıktan günde 120 MW elektrik üretebilen ve 120 bin evin elektrik ihtiyacını karşılayabilen büyük ticari gazlaştırıcılar mevcut olmasına rağmen halen daha sıcak gazın temizlenmesi ve partikül emisyon kontrolü üzerine yapılan araştırmalar devam etmektedir. Prina ve prina gibi biyokütle kaynaklardan ekonomik ve çevreye yararlı enerji elde etmek için kullanılan termokimyasal dönüşümler içinde akışkan yatakta gazlaştırmanın en gelişmiş yöntem olduğu düşünülmektedir (Arvelakis ve Koukios (2002a).

Arvelakis ve Koukios (2002b), prinanın içerdiği inorganik bileşiklerin (kül) gazlaştırma verimine olumsuz etkisini azaltmak amacıyla prina numunelerini önce çeşme suyu ile yıkamışlar, ardından 850°C'de ve akışkan yataklı bir gazlaştırıcıda gazlaştırmışlardır. Yıkamış ve yıkamamış prinalarla yapılan çalışmalar sonucunda yıkamış prinanın kullanılması ile birikme ve korozyon vb. problemler yaşanmadan gazlaştırmanın gerçekleştiğini görmüşlerdir. Ayrıca, kül içeriğinin azaltılmasında partikül büyüklüğünün de önemi olduğunu vurgulamışlardır. Partikül büyüklüğü 1 mm'den büyük prina örnekleri için kül içeriği %2.58 (kuru temelde) iken, partikül büyüklüğünün 1 mm'nin altına düşmesi halinde kül içeriği %5.93 değerine ulaşmıştır.

García-Ibáñez vd. (2004) de çeşme suyu ile yıkamış prınayı dolaşimli akışkan yatakta hava varlığında gazlaştırmışlardır. Gazlaştırma sonunda 780°C'de düşük ısıl değerli (3.8 MJ/kg) gaz ürün elde etmişlerdir. Karbon dönüşüm oranı ise 800°C'de %81-86.9 arasında değişim göstermiştir.

4.4.3 Piroliz

Yakma ve gazlaştırma işlemleri kıyaslandığında prinanın pirolizi ile ilgili çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Günümüzde, piroliz konusunda yapılan çalışmaların çoğu, ısıl bozunma kinetiğinin diğer tarımsal artıklarla ya da yakma ile karşılaştırmalı olarak incelenmesine dayanmaktadır. Yakma işleminin ilk adımı olarak tanımlanan piroliz ile prinadan çeşitli amaçlarda kullanılabilen yüksek karbon içerikli kok ile yüksek H/C oranına sahip, yakıt özelliği taşıyan sıvı ürün elde etmek mümkündür. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalar şunlardır:

Di Blasi vd. (1999), değişik tarımsal artıklarla prinanın pirolizini karşılaştırmalı olarak ele almıştır. %2.8 kül, %50.9 C, %6.3 H içeriğine ve 0.5-3 mm partikül büyüklüğüne sahip prina örnekleri 1000°C'ye kadar piroliz edilmiştir. Sonuçta, sıcaklığın artması ile kok miktarının azaldığı (%37-25) elde edilen gaz (%17-29) ve sıvı ürün (%35-45) miktarlarının arttığı gözlenmiştir.

Encinar vd. (1998) üzüm ve zeytin posasının CO₂ gazı ortamında farklı deneysel koşullarda pirolizi ve gazlaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Partikül büyüklüğü, sıcaklık sülfürik asit ve fosforik asit çözeltileriyle yıkama ve katkı maddelerinin konsantrasyonu gibi değişkenlerin piroliz üzerindeki etkileri incelenmiştir. Gaz ürün bileşenlerinden H₂, CH₄, CO, metanol, aseton, furfuril alkol, furfural, naftalin, fenol ve o-kresol gibi bileşikler ile sıvı fraksiyonlar tayin edilmiştir. CO₂ ortamında zeytin ve üzüm posasının piroliz ve gazlaştırılması sonunda, ne partikül büyüklüğünün (0.4-2 mm) aktif karbonun yapısal karakteristiği üzerinde ne de sıvı ve gaz ürün verimi üzerinde etkisi olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın artması, sabit karbon içeriğinde artışa, külde az bir artışa ve uçucu madde üzerinde bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca, sıcaklığın artmasıyla H₂, CH₄ ve CO verimi de artmıştır. 600-700°C arasındaki sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün eldesi olmuştur. Piroliz deneylerinde ayrıca katkı maddesi olarak ZnCl₂ kullanılmış ve bu tuzun konsantrasyonunun H₂ üretiminde pozitif etkisi olduğu (yaklaşık 5-8 kat) görülmüştür.

Vitolo vd. (1999), zeytinyağı fabrikası atıklarının değerlendirilmesine farklı bir bakış açısı kazandırmışlardır. Klasik sistemden zeytin meyvesinin sıkılması sırasında çıkan kara suyun (%96 su, %3.5-15 organik madde, %0.5-2 mineral tuz) buharlaştırılması sonucu elde edilen yüksek organik içerikli katı atık (A) ile yine klasik sistemden elde edilen prina (B) 600 µm partikül büyüklüğüne kadar öğütüldükten sonra harmanlanarak piroliz ve yanma profilleri incelenmiştir. Piroliz azot gazı ortamında ve 5°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu iki atık ile ilgili TGA sonuçları; (A) atığının 300°C'de maksimum vermesine karşılık, 200-550°C arasında iki kademeli bir bozunma profiline sahip olduğunu, (B)'nin ise 350°C'de

maksimum vermesine karşılık, 200-500°C arasında tek kademeli bir bozunma profiline sahip olduğunu göstermektedir. 500°C'de ısıl bozunma sonucunda oluşan en önemli gazlar (A) örneği için CO₂, H₂, CO, CH₄, C₂H₆; (B) örneği için CO₂, H₂, CO ve CH₄'tür. Her iki örnekte de en fazla CO₂ gazı oluşmaktadır. 800°C'de yakma olayı tamamlanmaktadır. Bozunma reaksiyonları sonucunda ise (A) örneklerine ait ürünlerin dağılımının gaz (%25.5) ve kok ağırlıklı (%35) olduğu gözlenirken (B) örnekleri için ürün bileşimi %15 gaz, %57 sıvı ve %26 katı olarak değişmektedir. Ayrıca, (A) örneklerinin (B) örneklerinden çok daha yüksek kül içeriğine (%17'ye karşılık %1) sahip olduğu ve külün de çok yüksek konsantrasyonlarda potasyum (%17'ye karşılık yaklaşık %40) içerdiği gözlenmiştir.

Ülkemizde prinanın pirolizi ile ilgili en göze çarpan çalışma Demiral ve Şensöz (2002)'e ait olanıdır. Demiral ve Şensöz, prınayı statik ortamda, Heinze retortunda (400 cm³), 10 ve 50°C/dk ısıtma hızında, 350-550°C sıcaklıklarda piroliz etmişlerdir. Düşük ısıtma hızında yaptıkları çalışmalarında 350°C'de %61.89 olan piroliz dönüşümü 550°C'de %69.42 değerine ulaşmıştır. Sıvı ürün verimi 350°C'de %27.8 iken 550°C'de %30.7'ye ulaşmıştır. En yüksek sıvı ürün verimini ise %34.44 ile 500°C'de elde etmişlerdir. Yüksek ısıtma hızında yaptıkları deneylerde 350°C'de %64.74 olan piroliz dönüşümü 550°C'de %69.44 değerine ulaşmıştır. Sıvı ürün verimi 350°C'de %26.53 olan sıvı ürün verimi %31.77 ile maksimum değerine 500°C'de ulaşmışlardır.

4.4.4 Aktif Karbon Üretimi

Prina karbonca zengin, inorganik madde içeriği düşük ve oldukça ucuz bir biyokütle kaynağı olduğundan yüksek kaliteli aktif karbon üretimi için de son derece elverişlidir. Aktif karbon 300-1800 m²/g arasında değişen geniş iç yüzey alanına ve yüksek derecede poroziteye sahiptir. Toz veya granül hali ile gaz veya sıvı ortamdaki adsorpsiyon işlemlerine son derece uygun bir maddedir. Günümüzde aktif karbon saflaştırma, renk, klor ve toksik madde giderme, filtrasyon, tuzların modifiye edilmesi, giderilmesi veya konsantre edilmesi amaçları ile kullanılmakla birlikte katalizör veya katalizör desteği olarak da uygulanmaktadır.

Aktif karbon üretimi, 800°C'nin altında karbonizasyon ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Karbonizasyon işlemi uçucu maddelerin tamamen giderilmesi ve iyi bir gözenek yapısının sağlanması için belirli bir ısıtma hızında ve süresinde gerçekleşmektedir. Gözenek yapısı aktivasyon sırasında da geliştirilebilir. Aktivasyon, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve oksidasyon ajanı olarak genelde kızgın su buharı, karbondioksit veya bazen de sıcak havanın kullanıldığı bir oksidasyon işlemidir. Aktivasyon

ve karbonizasyon işlemleri fosforik asit, çinko klorür ve sülfürik asit gibi aktivasyon ajanları kullanılarak karbonizasyon ile birlikte de yürütülebilir (Kalpaklı ve Beker, 2002).

Prinanın aktivasyonu ile ilgili çalışmalar daha çok karbonizasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve süresi ile aktivasyon süresi ve sıcaklığının aktif karbonun özelliklerine etkisi ile ilgilidir. Elde edilen aktif karbon ise genelde zeytinyağı eldesi sırasında çıkan atık suyun temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Alkhamis ve Kablan (1999b), 125 µm partikül büyüklüğüne getirilen prina, şist ve sıvı ürünü ayrı ayrı ve karışım halinde 400 ve 500°C sıcaklıklarda ve 0.5, 1, 1.5 ve 2 h ısıtma sürelerinde karbonlaştırmışlardır. En yüksek karbon dönüşümünü 500°C’de ve 1.5 h ısıtma süresinde, prina ve şistin ayrı ayrı olarak ve üçünün karıştırılmasından elde etmişlerdir. Karbonize edilen ürünün aktivasyon işlemini ise akışkan yataklı bir reaktörde, CO₂ ortamında ve 500°C’den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir.

Baçaoui vd. (2001), ise atık suların temizlenmesi amacıyla kullanmak üzere prinadan buhar kullanarak fiziksel aktivasyon yöntemi ile 1000-1300 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon üretmişler, aktivasyon süresi ile sıcaklığının aktif karbona etkisini deneysel tasarım çerçevesinde incelemişlerdir. 0.1-10 mm partikül büyüklüğündeki prinanın karbonizasyonunu 673 K sıcaklık ve 1 h ısıtma süresinde gerçekleştirmişlerdir. Aktivasyon işlemi için ise 30-70 dk ve 1023-1123 K sıcaklık aralığında çalışmışlar ve aktif karbon üretiminde optimum koşulların aktivasyon süresi için 68 dk ve sıcaklık için 1095 K olduğunu gözlemlemişlerdir.

Galiatsatou vd. (2002), zeytin çekirdekleri ile yağlı alınmış prina karışımının 800-850°C aralığında fiziksel aktivasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen aktif karbonlar, yine o işletmeye ait atık suların temizlenmesi için kullanılmıştır. Sonuç olarak; hem aktif karbon hazırlamak için prinanın kullanılmış olması işletmenin katı atık miktarını azaltmakta hem de atık sularının temizlenmesi açısından oldukça ekonomik bir bakış açısına sahip olmaktadır.

4.4.5 Elektrik Üretimi

İspanya’nın en büyük elektrik üreticisi ve dağıtıcısı olan ENDESA adlı şirket tarafından kurulan 14 MW’lık güç santrali zeytinyağı üretiminden kaynaklanan atıkları kullanarak elektrik üretmekte ve bunun için de yılda 83 bin ton prina yakılmaktadır. Selçuk Gıda ise Aydın-Germencik’te kuracağı 16 MW kapasiteli tesis ile prinadan elektrik üretmeyi amaçlamaktadır (Yılmaz, 2001).

- **Kojenerasyon uygulamaları:** Kojenerasyon sistemlerinde prinanın yakıt olarak kullanılması son yıllarda önem kazanmaya başlamıştır. İspanya'da kurulan 16 MW kapasiteli bir kojenerasyon tesisi, yılda 105 bin ton prınayı yakıt olarak kullanmakta ve yaklaşık olarak 50 bin konutun elektrik enerjisi ihtiyacını karşılayabilmektedir (Jauhiainen vd., 2004). Bu kojenerasyon tesisinde 1 kWh elektrik enerjisi üretmek için yakıt olarak 0.8 kg prinaya ihtiyaç vardır.



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Ülkemiz bir tarım ülkesi olduğundan tarımsal artıklar bakımından da oldukça zengindir. Ege ve Akdeniz Bölgeleri'nde önemli bir yeri olan zeytin yetiştiriciliği ve zeytinden yağ eldesi de bunlardan biridir. Ülkemiz, zeytinyağı üretiminde İspanya, İtalya, Yunanistan ve Tunus gibi Akdeniz Ülkeleri'nden sonra gelen beşinci ülke konumundadır. Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan prina, günümüzde, daha çok katı yakıt ya da hayvan gübresi olarak değerlendirilmektedir. Son yıllarda başta İspanya olmak üzere Akdeniz Ülkeleri'nde prinanın enerji amaçlı değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar büyük önem kazanmıştır (García-Ibañez, 2004).

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında da ülkemiz açısından önemli bir ekonomik değere sahip olan prinanın pirolizi amaçlanmıştır. Ancak, piroliz gibi ısı yöntemlerinde biyokütlenin kuru olarak kullanılması söz konusu olduğundan prina numuneleri öncelikle kabin tipli bir kurutucu kullanılarak kurutulmuştur. İşletmeden alındığı gibi, kurutulan prinanın daha sonra ısı değer, kül ve yağ içeriklerine bakılmıştır. Piroliz aşaması ise, üç seviyeli, üç parametrelili ve üç tekrarlı deneysel tasarım çerçevesinde sabit yatak, boru tipi bir reaktörde ve azot ortamında gerçekleştirilmiş, elde edilen sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalara ait detaylar aşağıda verilmiştir:

5.1 Prinanın Kurutulması

Deneylerde kullanılan prina, 2003 yılının Mart ayında Aydın-Karpuzlu ilçesinde yer alan ve kontinü çalışan küçük ölçekli bir zeytinyağı işletmesinden taze sıkılmış olarak temin edilmiştir (Şekil 5.1).

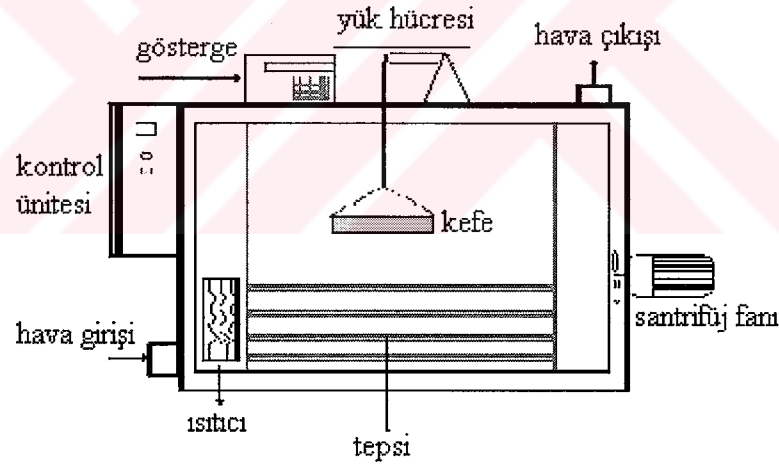


Şekil 5.1 Karpuzlu ilçesi kontinü zeytinyağı üretim tesisinde güneş altında kurutulan prinalar (foto:Akgün, 2002)

% 45 nem içeriğine sahip olan prina numuneleri kurutma deneylerinde hiçbir ön işleminden geçirilmeden kullanılmıştır. Ayrıca, her kurutma deneyi öncesinde ham maddenin nem içeriği ASTM (E 871-82) standartına uygun olarak tespit edilmiş ve üç tekrarlı olarak yinelenmiştir.

5.1.1 Kurutma Deney Düzeneği

Prina numunelerinin kurutma işlemi Şekil 5.2’de gösterilen (APV&PASILAC, İngiltere) pilot ölçekli bir kabin kurutucuda ($1.4 \times 0.54 \times 1.2 \text{ m}^3$) gerçekleştirilmiştir (Doymaz vd., 2004). Kurutma sistemi, bir santrifüj fanından, bir elektrik ısıtıcıdan, bir hava filtresinden ve bir oransal kontrol ediciden oluşmaktadır. Kurutma deneyleri sırasında havanın akış hızı, 0.4-30 m/s (± 0.03) ölçme aralığı ve 0-60°C sıcaklık aralığında çalışma özelliğine sahip olan TESTO 440 Vane tipi bir Anemometre (Lutron, Twain) ile ölçülmektedir. Ağırlık ölçümleri, REVERE marka (Hollanda) (SHBxM) CC model, maksimum kapasitesi 20 kg (± 0.4) olan bir yük hücresiyle gerçekleştirilmiştir (Doymaz, 1998).



Şekil 5.2 Kurutma sisteminin şematik gösterimi (Doymaz vd., 2004)

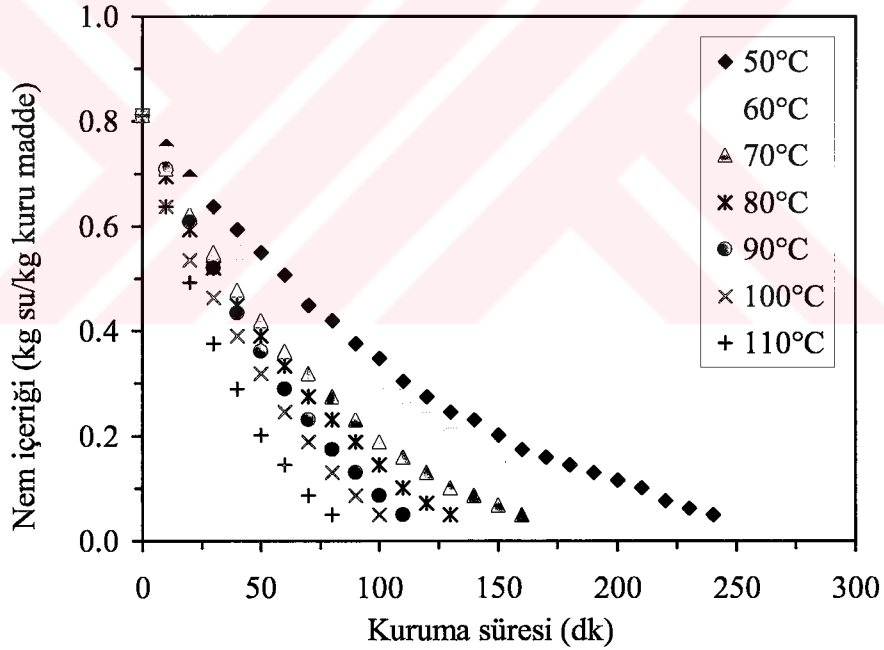
5.1.2 Kurutma Deneyleri

Kurutucu ısıl dengeye getirilmek üzere kurutma deneylerinden 30 dk önce çalıştırılmış, ardından prina numunesi ince tabaka halinde $30 \times 30 \times 10 \text{ cm}^3$ boyutlarındaki kefeye serilmiştir. Deneyler için 150, 250 ve 500 g alınan numunelerin tabaka kalınlıkları sırasıyla 0.5, 0.8 ve 1.2 cm olarak ölçülmüş ve bunlar 50-110°C sıcaklık aralığında, 1.2 m/s (± 0.03) hava

akış hızında kurutulmuştur. Nem kaybı, kurutma boyunca 10 dk aralıklarla otomatik olarak kaydedilmiş ve kurutma işlemi, prinanın nem içeriği %5 (yaş temelde) olana kadar devam etmiştir. Kurutulan numuneler, her bir kurutma deneyinin ardından soğuması için 10-15 dk bekletilmiş ve ardından düşük yoğunluklu polietilen torbalara doldurularak torbaların ağızları ısıtılarak kapatılmıştır.

5.1.3 Kurutma Deneyi Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kurutma deneyleri boyunca nem içeriğinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Buna göre, deneyin başlangıcında numunedeki nem kaybının çok hızlı olduğu fakat zamanın üçte ikisi harcadığında, geri kalan sürede nem içeriğinin yavaş difüzyon prosesi ile azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, kurutucu havanın sıcaklığı arttıkça, nem kaybı daha hızlı olmakta, buna bağlı olarak da toplam kuruma süresi azalmaktadır.

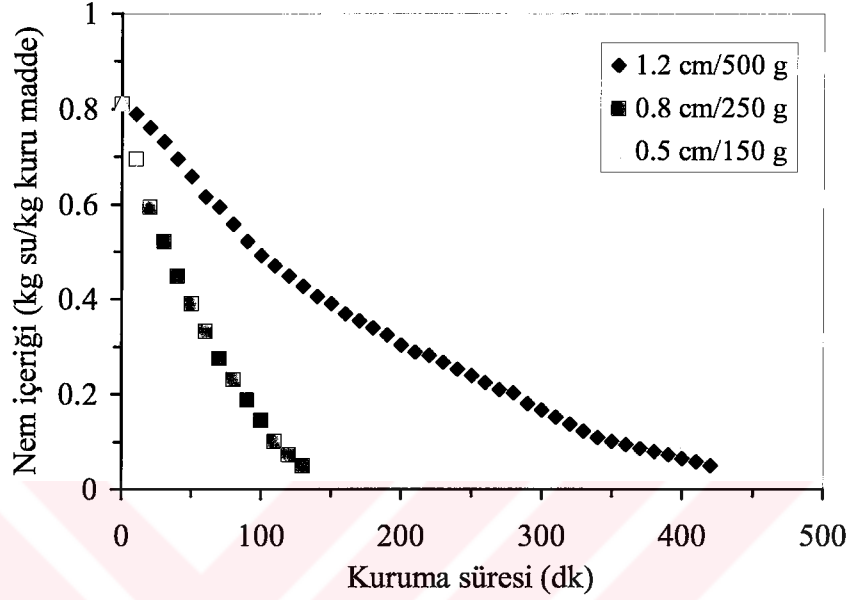


Şekil 5.3 0.8 cm/250 g prinanın farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kurutma deneylerinin sonuçları

Birçok homojen olmayan maddelerde olduğu gibi bu deneylerde de sabit kurutma hızı periyodu gözlenmemiştir. Elde edilen bu sonuçların literatürdeki diğer çalışmaların sonuçlarına uygun olduğu görülmüştür (Göğüs ve Maskan, 2001; Kadi ve Hamlat, 2002).

Farklı tabaka kalınlıklarında gerçekleştirilen kurutma deneyi sonuçları, tabaka kalınlığı azaldıkça nemin yüzeyden uzaklaşması kolaylaştığı için kuruma hızının da arttığını ve buna

bağlı olarak da kuruma süresinin azaldığını göstermiştir. Şekil 5.4, 80°C’de gerçekleştirilen kurutma deneyine ait sonuçları göstermektedir. Bu verilerden tabaka kalınlığının seçiminin, kurutmanın optimum koşullarda gerçekleşmesi için önemli bir parametre olduğu ortaya çıkmaktadır.

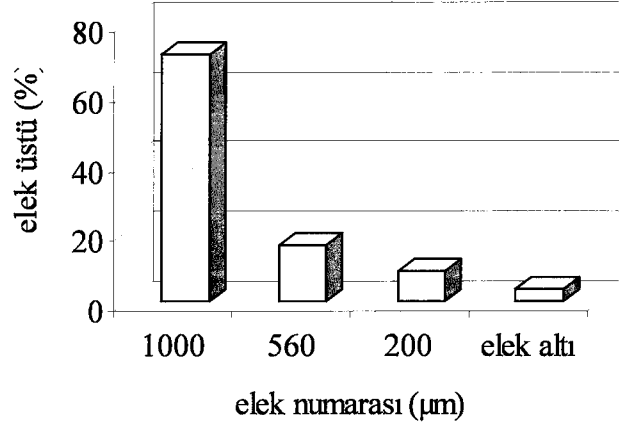


Şekil 5.4 80°C’de ve farklı tabaka kalınlıklarında gerçekleştirilen kurutma deneylerinin sonuçları

5.2 Prinanın Karakterizasyonu

- **Elek analizi** : Prina, farklı oranlarda çekirdek, kabuk ve etli kısımlardan oluşan homojen olmayan bir karışım olduğu için partikül büyüklüğü dağılımı diferansiyel elek analizi ile belirlenmiştir. Bunun için %5 neme kadar kurutulmuş prina numunesi sırasıyla 1000, 560 ve 200 μm ’lik elekler (PRÜFSIEB, DIN 4188) kullanılarak eleme gerçekleştirilmiştir. Üç tekrarlamalı olarak yapılan deneylerde, her bir eleğin üstünde kalan ve en son elekten geçen prinanın miktarı tartılarak belirlenmiş ve üç değerın ortalaması alınmıştır. Buna göre, prinanın partiküllerinin %71.4’ünün 1000 μm ’nin, %16.4’ünün 560 μm ’nin, %8.68’inin ise 200 μm ’nin üstünde kaldığı gözlenmiştir. Şekil 5.5’te diferansiyel elek analizi sonuçlarının grafiksel gösterimi verilmiştir.

- **Üst ısıl değer (HHV, MJ/kg)** : Prinanın üst ısıl değerini tayin etmek için IKA- Calorimeter C4000 (Almanya) bomba kalorimetresi kullanılmıştır. Prina, zeytin meyvesinin çekirdek ve et kısmından oluştuğu için ısıl değeri, çekirdek/et oranına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, ölçümlerin her biri üç kez tekrarlamalı olarak yapılmış



Şekil 5.5 Prinanın diferansiyel elek analizi sonuçları

ve elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır (Çizelge 5.1). Ölçülen değerler arasındaki fark ± 0.85 MJ/kg olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan prinanın et kısmının üst ısıl değerinin çekirdek kısmının üst ısıl değerinden daha yüksek olduğu, ayrıca, kurutma sıcaklığının ısıl değer üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.1 Kuru prinanın üst ısıl değer ölçümleri (Görel vd., 2003b)

Bileşim	Üst ısıl değer (MJ/kg)
Çekirdek	19.58
Etlı kısım	22.20
Prına	20.92

- **Kül içeriği (%)** : Prinaya ait kül içeriği ASTM (E1755-95) standartına uygun olarak tayin edilmiş ve %1.55 oranında kül içerdiği gözlenmiştir.
- **Yağ içeriği (%)** : Prına destile edilmiş hekzan kullanılarak soxhlet yöntemiyle üç saat boyunca ekstrakte edilmiş ve %12.5 oranında yağ içerdiği gözlenmiştir.
- **Elementel analiz (C/H/N/O)** : Prinanın elementel analizi, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Enstitüsü (YDBAE) tarafından gerçekleştirilmiştir. Oksijenin yüzde oranı ise farktan hesaplanmıştır. Ayrıca, H/C ve O/C mol oranı ile ampirik formülü elementel analiz sonuçlarından yola çıkarak hesaplanmıştır. Prinanın elementel bileşimi literatürde yer alan sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Prinanın elementel analiz sonuçları

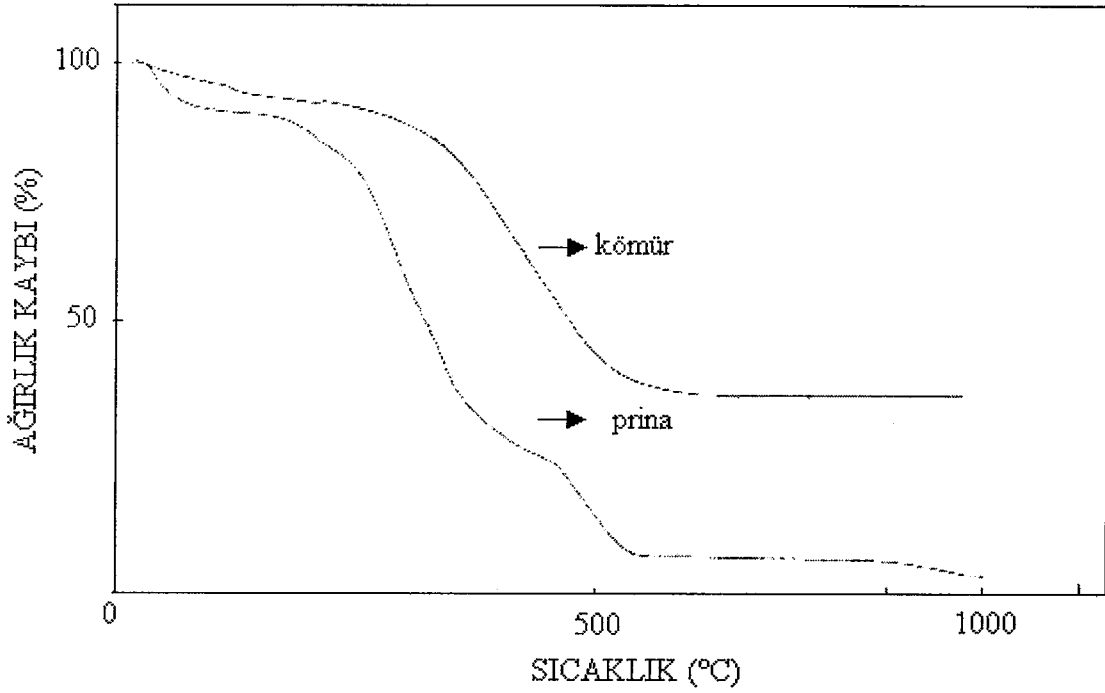
Element	Bileşim (% ağı., kuru-külsüz)		
	Deneysel	Karşılaştırma*	Karşılaştırma**
Karbon (C)	51.77	52.20	47.06
Hidrojen (H)	7.00	6.70	5.68
Azot (N)	2.24	1.10	1.14
Oksijen (O)	32.44	34.00	38.29
Kükürt (S)	--	0.1	0.05
Kül içeriği	1.55	5.8	7.78
H/C mol oranı	1.62	1.54	1.45
O/C mol oranı	0.47	0.49	0.61
Ampirik formülü	$CH_{1.62}O_{0.47}N_{0.037}$	$CH_{1.54}O_{0.49}N_{0.018}$	$CH_{1.45}O_{0.61}N_{0.021}$

* Kaynak : Armesto vd., 2003, İspanya'da iki fazlı sistemden elde edilen prinanın elementel analiz sonucu

** Kaynak : Jauhiainen, vd., 2004; İspanya'da üç fazlı sistemden elde edilen prinanın elementel analiz sonucu

• **Prinanın TG analizi** : Prinanın ısı bozundurulmasını incelemek amacıyla termogravimetrik analizi (NICOLET IMPACT 400 D) yapılmıştır. Azot gazı ortamında ve 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen prinaya ait TGA sonucu kömür örneğiyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.6'da verilmiştir. TGA sonucuna göre prinanın ısı bozundurulması üç adımda gerçekleşmektedir:

- 200°C'ye kadar olan ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasını göstermektedir.
- 200-400°C arası ağırlık kaybının en fazla olduğu aralıktır. Bu sıcaklık aralığında iki türlü bozunma söz konusudur. Sıcaklığın artmasıyla birlikte önce yarıselüloz (maksimum sıcaklık 272°C), daha sonra da selüloz (maksimum sıcaklık 340°C) bozunmaya başlamaktadır.
- 400-720°C arası : Uzun bir kuyruk gösteren eğri, ligninin bozunmasını göstermektedir.
- 800°C'den itibaren ise yanma olayı başlamakta ve yüksek miktarda kok oluşmaktadır.



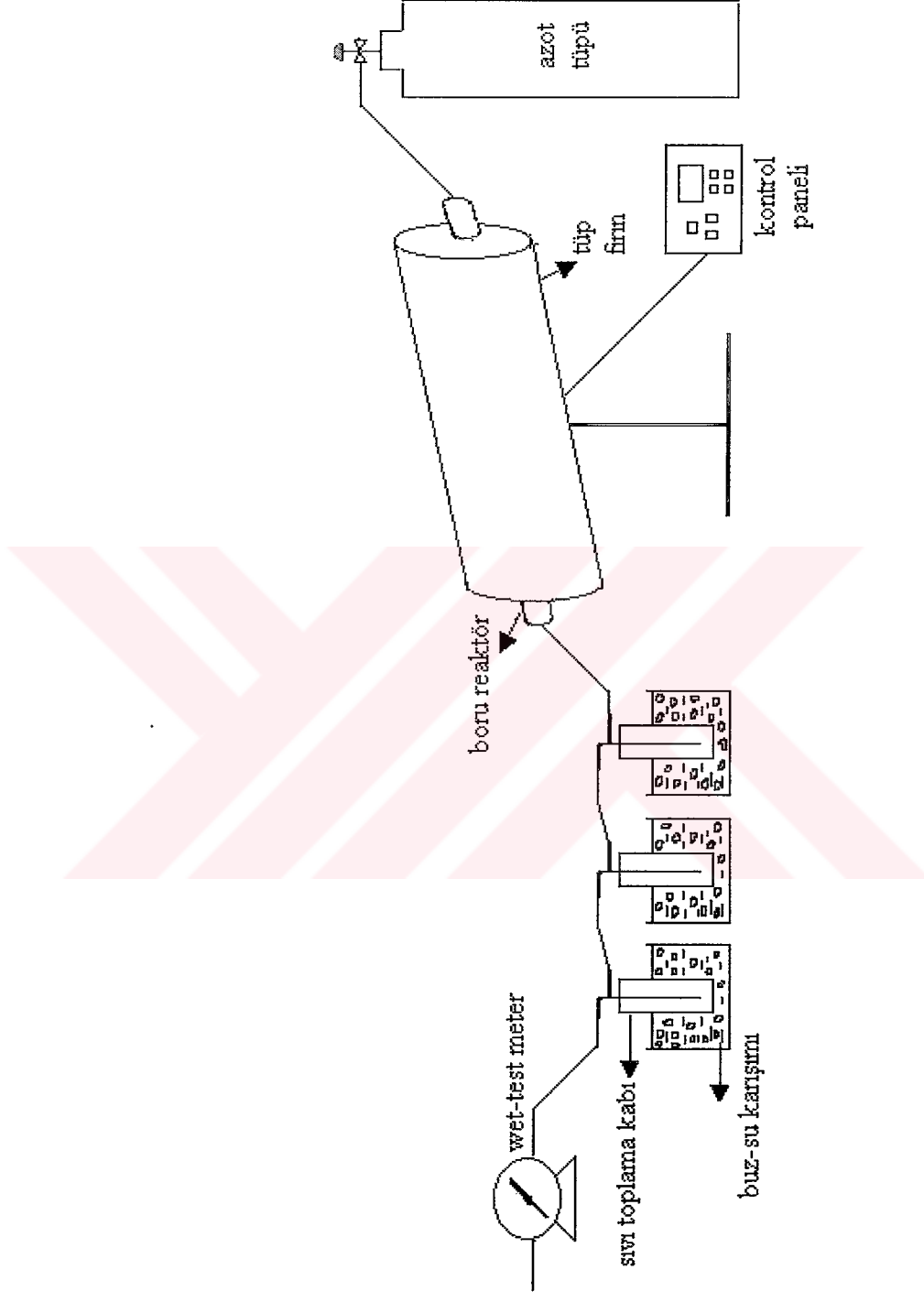
Şekil 5.6 Prinanın kömür örneğiyle karşılaştırmalı sonucu (Akgün vd., 2004)

Ayrıca, TGA sonucu, piroliz deneylerinde yüksek verimde sıvı ürün elde etmek amacıyla çalışılması gereken en yüksek sıcaklık aralığının yaklaşık 550°C olduğunu göstermiştir.

5.3 Prinanın Pirolizi

Kurutma ve boyut küçültme gibi ön hazırlık işlemlerinin ardından piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneylerinde, 50°C'de %5 neme kadar kurutulmuş prina numuneleri kullanılmıştır.

Piroliz deneyleri, 316 paslanmaz çelikten yapılmış, çapı 4.5 cm ve uzunluğu 75 cm olan boru tipi bir reaktörde (ALSER, Ankara) gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonunda oluşan katı ürün (kok) zamanla tıkanmaya sebep olacağından bunu önlemek üzere reaktörün her iki uç kısmına birer filtre yerleştirilmiştir. Reaktörü ısıtma işlemi için 220 V ısıtıcı rezistanslı, oransal integral türevsel (PID) kontrol edicili (HONEYWELL DC1020, Almanya, ±1), PROTHERM (Almanya) marka PTF12750/450 model bir boru fırın kullanılmıştır. Sıvı ürünlerin toplanmasını sağlamak üzere buz-su karışımı içinde tutulan sıvı toplama kapları kullanılmıştır. Sisteme ayrıca, azot gazının debisini kontrol edebilmek amacıyla ALEX&WRIGHT (İngiltere) marka bir wet-test meter ilave edilmiştir. Şekil 5.7'de pirolize ait deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.7 Piroлиз deney düzenine ait akım şeması

5.3.1 Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri, üç seviyeli, üç parametrelili ve üç tekrarlı faktöryel tasarım çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Piroliz ürünlerinin verimini ve biyoyağın kimyasal bileşimini etkileyen parametreler; sıcaklık (x_1), ısıtma hızı (x_2) ve partikül büyüklüğü (x_3) olarak seçilmiştir. Deneyler, 150 cm³/dk sabit azot gazı debisinde, 475-525°C sıcaklık, +1000-2500 µm partikül büyüklüğü ve 10-90°C/dk'lık ısıtma hızı aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada seçilen faktörler ve seviyeleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Pirolizi etkileyen parametreler ve çalışma aralığı

Seviyeler	Sıcaklık (°C) (x_1)	Isıtma hızı (°C/dk) (x_2)	Partikül büyüklüğü (µm) (x_3)
+	525	90	-2500+2000
0	500	50	-2000+1500
-	475	10	-1500+1000

Her piroliz deneyi için 100 g prina numunesi kullanılmıştır. Prina numunesi tartımı alındıktan sonra reaktörün içine koyulmuş ve ardından reaktör, tüp fırının içine yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile olan bağlantıları da yapıldıktan sonra azot gazı akış debisi ayarlanarak süpürme işlemi başlatılmıştır. Her deneyden önce sistem, 30 dk boyunca azot gazı ile süpürülmüş ve deneyler sabit debide gerçekleştirilmiştir. Süpürme işleminin ardından kontrol panelinden çalışma sıcaklığı ayarlanarak ısıtma işlemi başlatılmıştır. Piroliz sırasında gaz çıkışı nedeniyle debide bir hızlanma görülse bile sıvı çıkışının tamamlandığı anda debi normale dönmüş ve bu anda da deney son verilmiştir.

Piroliz deneyi tamamlandıktan sonra reaktör, soğuması için bir süre oda sıcaklığında bekletilmiş ve daha sonra tüp fırının içinden çıkartılmıştır. Piroliz sırasında reaktörün içinde kalan katı kısım (kok) alınarak tartılmıştır. Yoğuşabilen piroliz ürünlerinin büyük bir kısmı, sıvı toplama kaplarında tutulmuştur. Sıvı toplama kaplarında biriken ve bağlantılarda kalan sıvı ürün (katran+sulu faz) diklorometan çözücüsü ile çözülerek faz ayrımının gerçekleştirilmesi için bir ayırma hunisine alınmıştır. Faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra katran fazı (alt faz) ayrı bir kaba alınmış ve bir döner buharlaştırıcıda (BÜCHI R200-205) çözücüsünden uzaklaştırılmıştır. Çözücüsü uzaklaştırılmış olan katran fazı ve sulu faz ayrı ayrı tartıldıktan sonra numune şişelerine alınmıştır. Çıkan gaz ürün miktarı, piroliz süresince (20-35 dk) wet-test meterda ölçülen toplam gaz miktarından reaktörün içinden geçen azot gazı

miktarı çıkartılarak bulunmuştur. Piroliz dönüşüm oranı ise katı ürün miktarından (100-katı) yola çıkarak hesaplanmıştır. Deneysel tasarıma uygun olarak gerçekleştirilen piroliz deneylerinin sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Piroliz deneylerinin ardından katran fazı sırasıyla toluen, hekzan ve etanol çözücülerıyla muamele edilmiştir. Her bir katran-çözücü karışımı (yaklaşık 100 ml) en az bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra bu karışım, süzgeç kağıdından geçirilmiş ve çöken kısım uzaklaştırılmıştır. Kalan sıvı faz ise bir döner buharlaştırıcıda çözücüsünden ayrılarak FTIR analizinde kullanılmak üzere numune şişelerine alınmıştır.

5.3.2 Modelleme Çalışmaları

Piroliz ürünlerinin verimi ile sıcaklık (x_1), ısıtma hızı (x_2) ve partikül büyüklüğü (x_3) arasındaki ilişki, ana ve etkileşim etkilerini içeren polinomal bir eşitlikle (5.1) aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$Y = b_1 + b_2x_1 + b_3x_2 + b_4x_3 + b_5x_1x_2 + b_6x_1x_3 + b_7x_2x_3 + b_8x_1x_2x_3 \quad (5.1)$$

(5.1) eşitliğinde x_i ($i=1...n$) sıcaklık, ısıtma hızı ve partikül büyüklüğünün kodlanmış değerlerini, b_i ($i=1...8$) regresyon katsayılarını ifade etmektedir. Y, sistemin verdiği cevap olup piroliz ürünlerinin verimlerini ifade etmektedir. Katsayılar, SYSTAT bilgisayar programı kullanarak hesaplanmıştır.

Eşitlik 5.1'e göre tanımlanan kok (Y_{kok}), katran (Y_{katran}), sulu faz ($Y_{sulu\ faz}$), gaz (Y_{gaz}) ürün verimleri ve piroliz dönüşüm oranı ($Y_{dönüşüm}$) için oluşturulan model denklemler aşağıda verilmiştir:

$$Y_{kok} = 42.92 - 0.26x_1 - 0.55x_2 - 0.54x_3 - 0.36x_1x_2 + 1.15x_1x_3 + 0.52x_2x_3 + 1.32x_1x_2x_3 \quad (5.2)$$

$$(r=0.91, P<0.5 \text{ ve } \alpha=0.95)$$

(5.2) denklemi incelendiğinde; sıcaklık, ısıtma hızı ve partikül büyüklüğünün kok verimi üzerinde tersinir etkisi olduğu görülmektedir. Ancak, etkileşim etkileri incelendiğinde, sıcaklık ve ısıtma hızının artması kok veriminin azalmasına neden olduğu halde, partikül büyüklüğünün artması ile kok veriminin de arttığı anlaşılmaktadır. Buradan, diğer değişkenlerle karşılaştırıldığında partikül büyüklüğünün kok verimi üzerinde daha büyük bir etkisi olduğu sonucu çıkmaktadır.

Çizelge 5.4 Deneysel tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen piroliz sonuçları

Deney no	x ₁	x ₂	x ₃	Sıcaklık (°C, x ₁)	Isıtma hızı (°C/dk, x ₂)	Partikül büyüklüğü (µm, x ₃)	Kok (%)	Katran (%)	Sulu faz (%)	Gaz (%)	Dönüşüm oranı (%)
1	-	-	-	475	10	-1500+1000	44.49	24.67	21.07	9.77	55.51
2	+	-	-	525	10	-1500+1000	45.04	26.54	20.72	7.70	54.96
3	-	+	-	475	90	-1500+1000	45.72	24.04	20.60	9.64	54.29
4	+	+	-	525	90	-1500+1000	39.54	38.26	19.81	2.39	60.46
5	-	-	+	475	10	-2500+2000	42.72	20.33	24.58	12.37	57.28
6	+	-	+	525	10	-2500+2000	42.57	26.58	22.84	8.01	57.43
7	-	+	+	475	90	-2500+2000	40.74	27.36	24.47	7.43	59.26
8	+	+	+	525	90	-2500+2000	44.45	26.54	22.64	6.37	55.55
9	0	0	0	500	50	-2000+1500	40.49	31.48	19.46	8.57	59.51
10	0	0	0	500	50	-2000+1500	43.81	27.15	20.41	8.63	56.19
11	0	0	0	500	50	-2000+1500	42.59	26.32	21.35	9.74	57.41

$$Y_{\text{katran}}=27.21+2.69x_1+2.26x_2-1.59x_3+0.66x_1x_2-1.33x_1x_3-0.51x_2x_3-2.43x_1x_2x_3 \quad (5.3)$$

$$(r=0.95, P<0.5 \text{ ve } \alpha=0.95)$$

(5.3) denklemi incelendiğinde, ısıtma hızı ve sıcaklığın katran verimi üzerinde olumlu etkisinin olduğu, partikül büyüklüğünün ise katran verimini ters yönde etkilediği görülmektedir. Başka bir deyişle, partikül büyüklüğü arttıkça katran verimi azalmaktadır. Etkileşim etkilerinden katran verimi üzerinde en çok partikül büyüklüğünün etkili olduğu, ikinci önemli etkenin sıcaklık, üçüncüsünün ise ısıtma hızı olduğu görülmektedir. Deneylerden elde edilen katran verimi ile ilgili sonuçlar istatistiksel yöntemle hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.5 Deneysel sonuçların istatistiksel yöntemle hesaplanan değerlerle karşılaştırılması

Y_{deneysel}	24.67	26.54	24.04	38.26	20.33	26.58	27.36	26.54	31.48	27.15	26.32
$Y_{\text{hesaplanan}}$	25.09	26.96	24.46	38.68	20.75	27.00	27.78	26.96	27.21	27.21	27.21

$$Y_{\text{sulu faz}}=21.63-0.59x_1-0.21x_2+1.54x_3-0.07x_1x_2-0.30x_1x_3+0.13x_2x_3+0.04x_1x_2x_3 \quad (5.4)$$

$$(r=0.86, P<0.5 \text{ ve } \alpha=0.95)$$

Sulu faz verimi için oluşturulan model denkleminde (5.4) partikül büyüklüğü arttıkça sulu faz veriminin de arttığı, sıcaklık ve ısıtma hızı arttıkça da verimin azaldığı görülmektedir.

$$Y_{\text{gaz}}=8.24-1.84x_1-1.50x_2+0.59x_3-0.24x_1x_2-0.49x_1x_3-0.14x_2x_3+1.06x_1x_2x_3 \quad (5.5)$$

$$(r=0.98, P<0.5 \text{ ve } \alpha=0.95)$$

Gaz ürüne ait (5.5) model denkleminde göre, ısıtma hızı ve sıcaklık verim üzerinde tersinir bir etki göstermektedir. Partikül büyüklüğü arttırıldığında ise gaz ürün verimi artmaktadır. Gaz ürün veriminde en etkili olan değişken sıcaklıktır. Her üç değişkenin birbiriyle etkileşimi ise gaz ürün verimine olumlu etki etmektedir.

$$Y_{\text{dönüşüm}}=57.08+0.26x_1+0.55x_2+0.54x_3+0.36x_1x_2-1.15x_1x_3-0.52x_2x_3-1.32x_1x_2x_3 \quad (5.6)$$

$$(r=0.91, P<0.5 \text{ ve } \alpha=0.95)$$

Piroliz dönüşüm oranı kok ürün verimi arttıkça azalmakta; katran verimi arttıkça da artmaktadır. Dönüşüm oranı için oluşturulan (5.6) model denklemi de dönüşümün sıcaklık ve

ısıtma hızı ile arttığını; partikül büyüklüğünün sıcaklık ve ısıtma hızına göre dönüşüm üzerinde daha etkili bir parametre olduğunu ve dönüşüme tersinir etki gösterdiğini ifade etmektedir.

5.3.3 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

DeneySEL tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda oluşan katı (kok) ürünün üst ısıl değeri ve kül içeriği; katranın üst ısıl değeri, yoğunluğu ve kırılma indisi ile sulu fazın ise sadece kırılma indisi tayin edilmiştir. Bu kısa analizlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir:

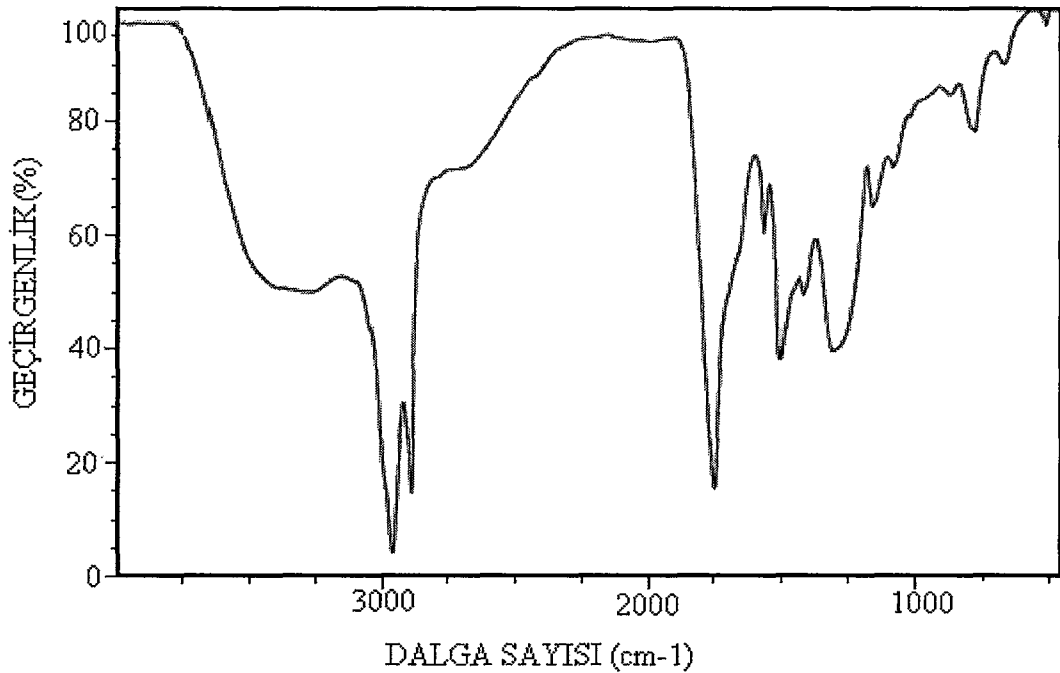
- **Yoğunluk ($\rho_{20^{\circ}\text{C}}$, g/mL) :** Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın yoğunluğu 10 mL hacimli olan bir piknometrede ölçülmüş ve yoğunluğunun 1.0637-1.1104 g/mL arasında olduğu tespit edilmiştir.
- **Kırılma indisi (K.İ, 20°C) :** Deneyler sonunda oluşan katranın ve sulu fazın kırılma indisi BELLINGHAM+STAINLEY 60/70 (İngiltere) model bir refraktometre cihazında ölçülmüştür. Katranın kırılma indisinin 1.46-1.48, sulu fazın kırılma indisinin ise 1.35-1.36 olduğu tespit edilmiştir.
- **Üst ısıl değer (HHV, MJ/kg) :** Kokun ve katranın üst ısıl değer ölçümleri IKA-Calorimeter C4000 (Almanya) marka bomba kalorimetresinde gerçekleştirilmiştir.
- **Kül içeriği (%) :** Kokun kül içeriği ASTM (E1755-95) standartına uygun olarak tayin edilmiştir. İki kez tekrarlamalı olarak gerçekleştirilen analizlerin ortalamaları alınarak kül değerleri belirlenmiştir.

5.3.4 Sıvı Ürünün Karakterizasyonu

Piroliz sonucunda oluşan katran sırasıyla toluen, hekzan çözücülerıyla muamele edilmiş, pre-asfalten ve asfalten içerikleri uzaklaştırılmıştır. Bu aşamada elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu (0.8340-0.8868) ve viskozitesi değişmiş olup karakterizasyonda gözlenen bu iyileşme, ürünün bundan sonra *biyoyağ* olarak adlandırmamıza neden olmuştur. Literatürle (Şekil 5.8) karşılaştırma amacıyla biyoyağ, etanolle de muamele edilmiş olup 475°C/10°C/-2500+2000 µm partikül büyüklüğünde gerçekleştirilmiş piroliz deneyine ait sıvı ürünün FTIR spektrumu Şekil 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Piroлиз ürünlerinin bazı özellikleri

Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Partikül büyüklüğü (µm)	Kok		Katran			Sulu faz
			HHV (MJ/kg)	Kül (%)	HHV (MJ/kg)	p _{20°C} (g/mL)	K.i (20°C)	K.i (20°C)
475	10	-1500+1000	31.89	3.84	25.96	1.0637	1.4690	1.3630
525	10	-1500+1000	32.29	2.43	23.76	1.0784	1.4710	1.3540
475	90	-1500+1000	34.47	4.74	24.99	1.0764	1.4639	1.3575
525	90	-1500+1000	33.48	4.13	23.24	1.0929	1.4682	1.3545
475	10	-2500+2000	29.94	2.42	26.32	1.0728	1.460	1.3635
525	10	-2500+2000	33.77	2.27	23.04	1.1057	1.4610	1.3530
475	90	-2500+2000	30.44	2.10	24.73	1.0823	1.4650	1.3580
525	90	-2500+2000	30.67	2.74	23.35	1.1104	1.4650	1.3535
500	50	-2000+1500	32.62	3.90	22.58	1.0986	1.4680	1.3570
500	50	-2000+1500	31.97	2.78	24.11	1.0912	1.4655	1.3569
500	50	-2000+1500	31.76	3.59	25.69	1.0881	1.4640	1.3530



Şekil 5.8 Literatürde pinanın pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu (Demiral ve Şensöz, 2002)

UNICAM MATTSON 1000 model cihazda gerçekleştirilen FTIR spektrumuna ait sonuçlar (Çizelge 5.7) incelendiğinde, katranın yapısında hidroksil fonksiyonel grubu içeren alkol ve fenollerin, doymuş hidrokarbonların, karbonil grupları içeren keton, aldehit ve olefinlerin bulunduğu belirlenmiştir.

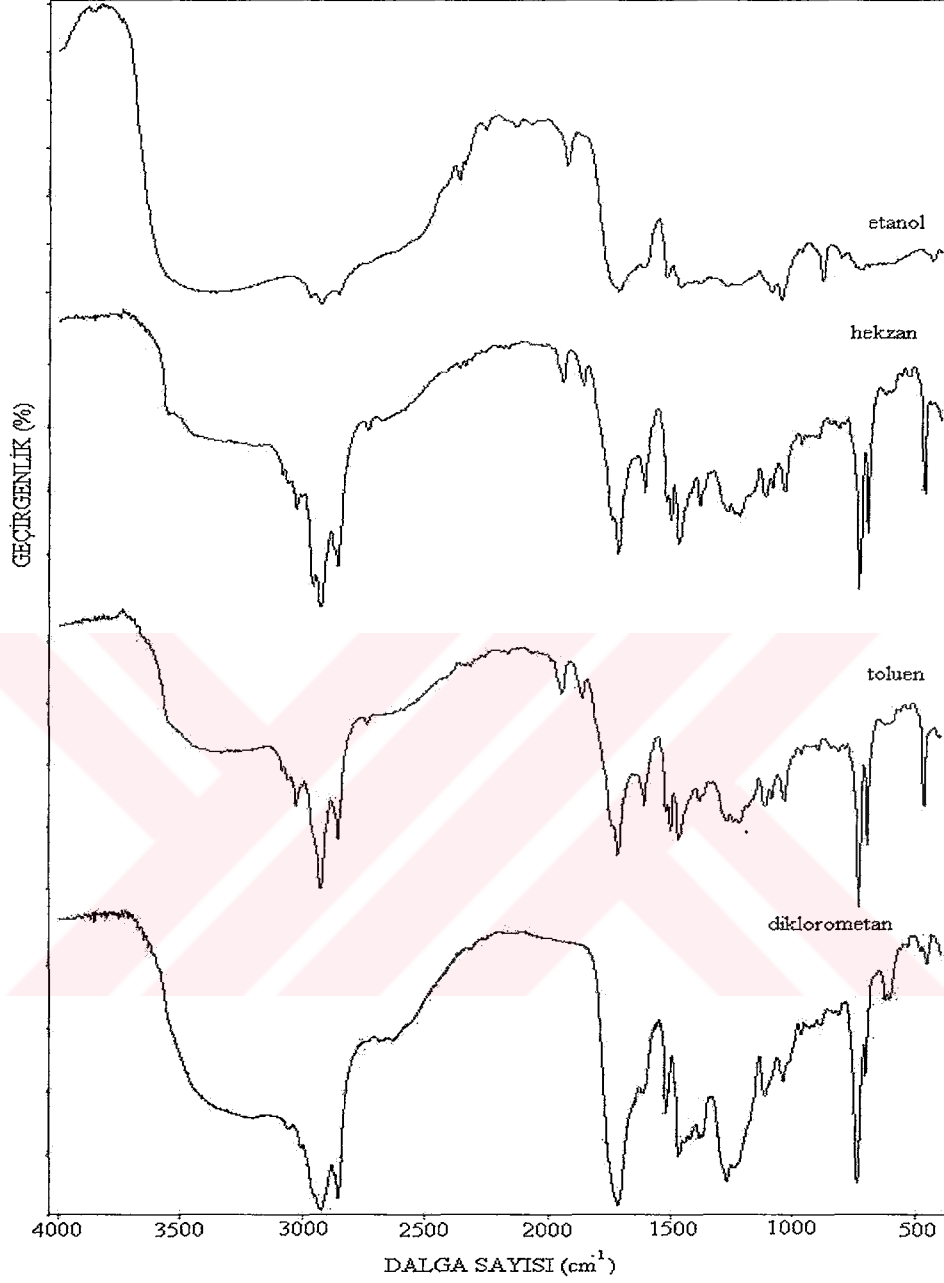
Çizelge 5.7 Sıvı ürünün FTIR spektrumu sonuçları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Gruplar	Bileşikler
3200-3400	O-H	Hidroksil grubu içeren alkol ve fenoller
3010-3100	C-H	Aromatik hidrokarbonlar
2800-3000	CH ₂ , CH ₃	Alifatik yapıyı gösteren alkanlar
1680-1720	C=O	Ketonlar, aldehitler, karboksilik asitler ve esterler
1450-1600	C=C	Aromatik hidrokarbonlar
1100-1200	C-O	Alkol ve eter
700-850	C-H	Aromatikler

Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin hekzan alt fraksiyonları, THERMO FİNNİGAN marka GC-MS'de ZB-5 (30mx0.25mmx0.25µm) kolonu ve He gazı kullanılarak standart dizel kromatogramı ile karşılaştırmalı olarak aşağıdaki koşullarda analiz edilmiştir: Kolon sıcaklığı: 50-280°C, sıcaklık programı 8°C/dk. artımlı, enjeksiyon sıcaklığı: 280°C. 525°C/90°C/dk./-1500+1000 µm koşullarında gerçekleştirilen piroliz deneyine ait sıvı ürünün hekzan alt fraksiyonu ise Şekil 5.10'da görülmektedir. Kromatogramlar incelendiğinde biyoyağın C10-C28 arasında bir karbon dağılımı gösterdiği tespit edilmiştir.

5.3.5 Azot Gazı Debisinin Etkisi

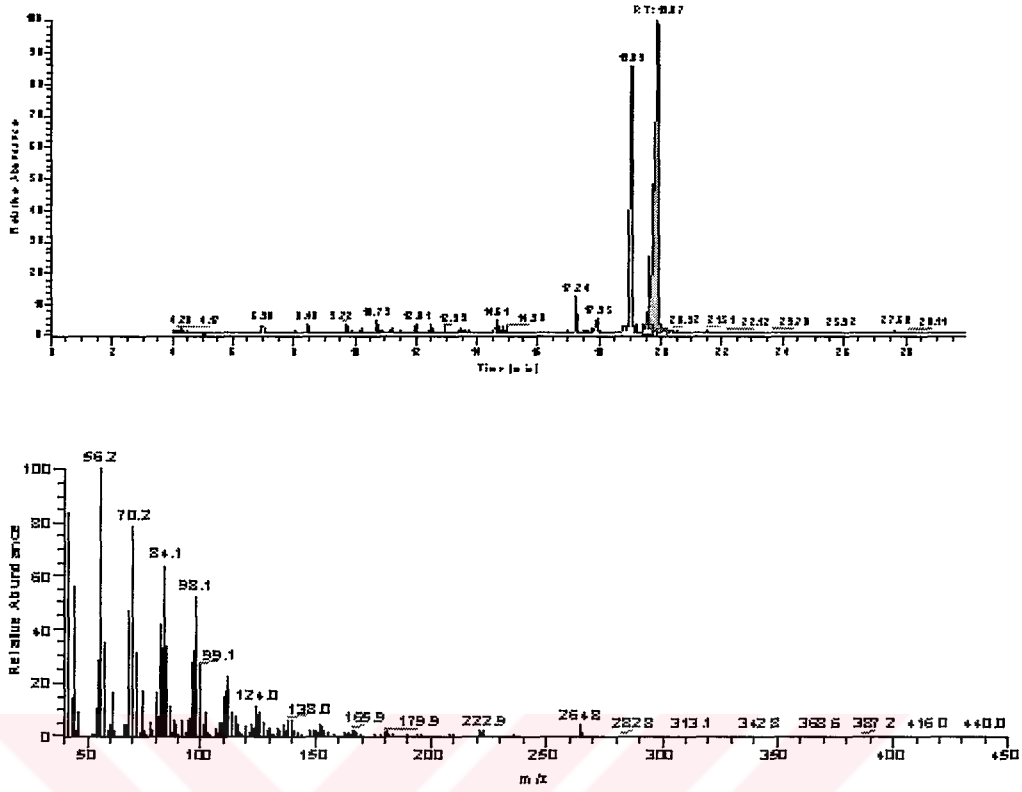
Azot gazı debisinin piroliz ürün verimine etkisini incelemek amacıyla piroliz deneyleri 525°C sıcaklık, -1500+1000 µm partikül büyüklüğü ve 90°C/dk ısıtma hızı için ve 120, 150 ve 200 cm³/dk azot gazı debilerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.9 Sıvı ürünün FTIR spektrumu

Çizelge 5.8 Farklı azot gazı debilerinde gerçekleştirilen deney sonuçları

Azot gazı debisi (cm ³ /dk)	Kok (%)	Katran (%)	Sulu faz (%)	Gaz (%)	Dönüşüm oranı (%)
120	39.94	28.66	20.19	11.21	60.06
150	39.54	38.26	19.81	2.39	60.46
200	39.56	30.79	20.34	9.31	60.44



Şekil 5.10 Biyoyağın GC-MS kromatogramı

DeneySEL sonuçlar incelendiğinde, seçilen piroliz koşulları için azot gazı debisinin etkili olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürde yer alan verilerle uyum içerisindedir (Pütün vd. 1999; Özçimen ve Karaosmanoğlu, 2004; Özbay vd. 2001; Ateş vd. 2004). Farklı azot gazı debilerinde gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen ürünlerin belirlenen özellikleri ise Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 Farklı azot gazı debilerindeki deneylerden elde edilen ürünlerin belirlenen özellikleri

Azot gazı debisi (cm ³ /dk)	Kok		Katran			Sulu faz
	HHV (Mj/kg)	Kül (%)	HHV (Mj/kg)	$\rho_{20^{\circ}\text{C}}$ (g/mL)	K.İ (20°C)	K.İ (20°C)
120	32.88	5.15	29.43	1.0492	1.4665	1.3570
150	33.48	4.13	23.24	1.0929	1.4682	1.3545
200	33.18	5.18	27.57	1.0640	1.4800	1.3575

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bir zeytinyağı fabrikası katı atığı olan prinanın pirolizi incelenmiştir. Sonuçta, gerek enerji içeriği gerekse kimyasal özellikleri bakımından alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilebilecek nitelikte katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir. Katı ürün (kok) karbon içeriğinin ve ısı değeri prınaya göre daha yüksek olması nedeniyle kurutmada, ısı ve buhar üretiminde; gaz ürün ise ısıtmada ve elektrik üretiminde yakıt amaçlı olarak değerlendirilebilir özelliktedir. Sıvı ürün ise koyu kıvımsız-kahverenkli, keskin kokulu, kolay akabilen, yoğunluğu 1.037-1.1104 g/mL ve ısı değeri 23.04-26.32 MJ/kg arasında değişen özelliklere sahiptir. Bu sıvı ürün iyileştirme işlemlerinden sonra enerji içeriği ve yoğunluğu (0.8340-0.8868 g/mL) petrol ürünlerinkine yakın değerde olan biyoyağa dönüştürülerek alternatif motor yakıtı olarak değerlendirilebilecek duruma gelmiştir. Ayrıca, bu sıvı ürün kimyasal madde üretiminde hammadde olarak da kullanılabilir özelliklere sahiptir.

Ülkemizde prına rekoltesinin zeytin ağacının hasadından kaynaklanan sorunlardan dolayı inişli çıkışlı olması ve üretimin mevsimlik olması (Kasım-Mart ayları) gibi nedenler başta bir dezavantajmış gibi görülebilir. Ancak, son yıllarda zeytin ağacının gençleştirilmesi ile ilgili çalışmaların önem kazanması, hasadın meyveye zarar vermeyecek şekilde gerçekleşmesi için birtakım önlemlerin alınmaya başlaması ve modern, sürekli sistemle çalışan zeytinyağı üretim tesislerinin artması bu sektörde son derece umut verici gelişmelerdir.

Ülkemizde mevcut prına rekoltesi yaklaşık 50 MW'lık bir potansiyele sahip olup özellikle Ege ve Akdeniz Bölgesi'nde bu konuda yatırımların teşvik edilmesi gerekmektedir. Isı değerinin yüksek olması ve fiyatının odun ve petrol ürünleri fiyatlarının çok altında bulunması nedeniyle bu ürünün yakıt olarak kullanımının ülke ekonomisine getireceği faydalar açıktır. Ayrıca, düşük kül ve kükürt içerikli bu tür bir yan ürünün yakma dışında piroliz ısı bir dönüşüm süreci kullanılarak değerlendirilmesiyle hem depolama alanlarının azaltılması sağlanacak, hem de çevreci bir yaklaşım kazanılmış olacaktır.

KAYNAKLAR

- Akgün, A.N., Görel, Ö. ve Doymaz, İ. (2004), "Prinanın Sentetik Yakıt Olarak Kullanımı", 459-465, 5.Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul.
- Alkamis, T.M. ve Kablan, M.M. (1999a), "Olive Cake as an Energy Source and Catalyst for Oil Shale Production of Energy and Its Impact on the Environment", *Energy Conversion and Management*, 40:1863-1870.
- Alkamis, T.M. ve Kablan, M.M. (1999b), "A Process for Producing Carbonaceous Matter from Tar Sand, Oil Shale and Olive Cake", *Energy*, 24:873-881.
- Angın, D. ve Şensöz, S. (2004), "Aspir (*Carthamus Tinctorius L.*) Tohumu Pres Küspesinden Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi ve Sıvı Ürün (Katran) Karakterizasyonu", 439-448, 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul.
- Armesto, L., Bahillo, A., Cabanillas, A., Veijonen, K., Otero, J., Plumed, A. ve Salvador, L. (2003), "Co-combustion of Coal and Olive Oil Industry Residues in Fluidised Bed", *Fuel*, 82: 993-1000.
- Arvelakis, S. ve Koukios, E.G. (2002a), "Physicochemical Upgrading of Agroresidues as Feedstocks for Energy Production via Thermochemical Conversion Methods", *Biomass and Bioenergy*, 22:331-348.
- Arvelakis, S., Gehrman, H., Beckmann, M. ve Koukios, E.G. (2002b), "Effect of Leaching on the Ash Behavior of Olive Residue During Fluidized Bed Gasification", *Biomass and Bioenergy*, 22:55-69.
- Ateş, F., Pütün, A. ve Pütün, E. (2001), "Biokütle Adayı Susam Saplarının Hızlı Piroliziyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi", 2. Çevre ve Enerji Kongresi, 15-17 Kasım, İstanbul, 173-178.
- Ateş, F., Pütün, E. ve Pütün, A.E. (2004), "Fast Pyrolysis of Sesame Stalk: Yields and Structural Analysis of Bio-oil", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71:2.779-790.
- Ateş, F. (2004), "Biokütlenin Sabit Yatak Pirolizine Katalizörün Etkisi", 467-475, 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul.
- Atımtay, T. A. ve Topal, H. (2004), "Co-combustion of Olive Cake with Lignite Coal in A Circulating Fluidized Bed", *Fuel*, 83:859-867.
- Aydın ili Araştırma ve Geliştirme Vakfı Raporları, 2001
- Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F.J., Rivera-Utrilla, J. ve Moreno-Castilla, C. (2001), "Optimization of Conditions for the Preparation of Activated Carbons from Olive-Waste Cakes", *Carbon*, 39:425-432.
- Balkanlı, D. (2001), Kolza Küspesinin Sabit Yatak Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Beis, S.H., Onay, Ö., Koçkar, Ö. M. (2002), "Fixed-bed Pyrolysis of Safflower Seed: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Compositions", *Renewable Energy*, 26:21-32.
- Bhattacharya, S.C. (2002), "Biomass Energy in Asia: A Review of Status, Technologies and Policies in Asia", *Energy for Sustainable Development*, 6:3:5-10.
- Blanco López, M.C., Blanco, C.G., Martínez-Alonso, A. ve Tascón, J.M.D. (2002),

“Composition of Gases Released During Olive Stones Pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65:2:313-322.

Bonelli, P.R., Della Rocca, P.A., Cerrella, E.G. ve Cukierman, A.L. (2001), “Effect of Pyrolysis Temperature on Composition, Surface Properties and Thermal Degradation Rates of Brazil Nut Shells”, *Bioresource Technology*, 76:15-22.

Bridgwater, A.V. ve Grassi, G. (1991), *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, 12-30, Londra-İngiltere.

Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D. (1999), “An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass”, *Organic Geochemistry*, 30:1479-1493.

Bridgwater, A.V. (1999), “Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier Applied Science, 51:3-22.

Bridgwater, A.V. (2002), *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, 2, CPL Press, Büyük Britanya.

Bridgwater, A.V. (2003), “Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass”, *Chemical Engineering Journal*, 91:87-102.

Cao, Q., Xie, K., Bao, W. ve Shen, S. (2004), “Pyrolytic Behavior of Waste Corn Cob”, *Bioresource Technology*, 94:1:83-89.

Chen, G., Andries, J., Luo, Z. ve Spliethoff, H. (2003), “Biomass Pyrolysis/Gasification for Product Gas Production: The Overall Investigation of Parametric Effects”, *Energy Conversion and Management*, 44:1875-1884.

Çağlar, A. ve Demirbaş, A. (2000), “Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Pyrolysis”, *Energy Conversion and Management*, 41:1749-1756.

Çağlar, A. ve Demirbaş, A. (2002), “Hydrogen Rich Gas Mixture from Olive Husk via Pyrolysis”, *Energy Conversion and Management*, 43:109-117.

Dandik, L. (1996), “Kullanılmış Yağların Pirolizi ile Organik Kimyasallar ve Yakıt Üretimi”, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Dandik, L. ve Aksoy, H.A. (1999), “Effect of Catalysts on the Pyrolysis of Used Oil Carried Out in A Fractionating Pyrolysis Reactor”, *Renewable Energy*, 16:1007-1010.

Das, P. ve Ganesh, A. (2003), “Bio-oil from Pyrolysis of Cashew Nut Shell-A Near Fuel”, *Biomass and Bioenergy*, 25:1:113-117.

Demiral, İ. ve Şensöz, S. (2002) “Zeytin (*Olea Europea L.*) Küşpesi'nin Sabit Yataklı Reaktörde Pirolizisi”, 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2002, Ankara.

Demiral, İ. ve Şensöz, S. (2004) “Fındık (*Corylus Avellana L.*) Küşpesinden Pirolizis Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi”, 501-509, 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul.

Demirbaş, A. (1999), “Properties of Charcoal Derived from Hazelnut Shell and The Production of Briquettes Using Pyrolytic Oil”, *Energy*, 24: 2:141-150.

Demirbaş, A. (2001), “Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals”, *Energy Conversion and Management*, 42:1357-1378.

Demirbaş, A. (2004a), “Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels”, *Progress in*

Energy and Combustion Science, 30:219-230.

Demirbaş, A. (2004b), "Effect of İnitial Moisture Content on The Yields of Oily Products from Pyrolysis of Biomass", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, baskıda (?).

Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C. ve Rea, G. (1999), "Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues", Ind.Eng.Chem.Res., 38: 2216-2224.

DİE İstatistikleri,1998.

Doymaz, İ. (1998), "Üzüm ve Kahramanmarař Biberinin Kuruma Karakteristiklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Doymaz, İ., Görel, Ö., Akgün, A. N. (2004), "Drying Characteristics of The Solid By-product of Olive Oil Extraction", Biosystems Engineering, 88:2:213-219.

Duval, Y. (2001), "Environmental Impact of Modern Biomass Cogeneration in Southeast Asia", Biomass and Bioenergy, 20:287-295.

Encinar, J.M., Beltrán, F.J., Ramiro, A. ve González, J.F. (1998), "Pyrolysis/Gasification of Agricultural Residues by Carbondioxide in the Presence of Different Additives: İnfluence of Variables", Fuel Processing Technology, 55:219-233.

Ericsson, K., Huttunen, S., Nilsson, L. J. ve Svenningson, P. (2004), "Bioenergy Policy and Market Development in Finland and Sweden", Energy Policy, 32:1707-1721.

Fagbemi, L., Khezami, L. ve Capart, R. (2001), "Pyrolysis Products from Different Biomasses Application to the Thermal Cracking of Tar", Applied Energy, 69:4: 293-306.

Fedeli, E., "Yağ Üretimi ve Depolama Teknolojisi", Dünya Zeytin Ansiklopedisi, Uluslar arası Zeytinyağı Konseyi, 1998, 253-294, Madrid- İspanya.

Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B. ve Kellogg, D. (2001), "Pyrolysis Behaviour and Kinetics of Biomass Derived Materials", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62:2:331-349.

Galiatsatou, P., Metaxas, M., Arapoglou, D. ve Kasselouri-Rigopoulou, V. (2002), Treatment of Olive Mill Wastewater with Activated Carbons from Agricultural By-products, Waste Management, 22, 7:803-812.

Garcia, L., Salvador, M.L., Arauzo, J. ve Bilbao, R. (2001), "Catalytic Pretreatment on Gas Yields", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59:491-501.

Garcia-Ibañez, P., Cabanillas, A. ve Sánchez, J.M. (2004), "Gasification of Leached Orujillo (Olive Oil Waste) in A Pilot Plant Circulating Fluidised Bed Reactor", Biomass and Bioenergy, 27:183-194.

Gerçel, F., Çıttıroğlu, M., Snape, C.E., Pütün, E. ve Ekinci, E. (1993), "Beneficial effects of Hydrogen Pressure in The Pyrolysis of Biomass: A Study of *Euphorbia Rigida*", Fuel Processing Technology, 36:1-3:299-305.

Gerçel, H.F. (2002), "The Production and Evaluation of Bio-oils from the Pyrolysis of Sunflower-Oil Cake", Biomass and Bioenergy, 23:4:307-314.

Goldemberg, J., Coelho, S.T. ve Lucon, O. (2004), "How Adequate Policies can Push Renewables", Energy Policy, 32:1141-1146.

Gögüs, F. ve Maskan, M. (2001), "Drying of Olive Pomace by A Combined Microwave-fan

Assisted Convection Oven”, *Nahrung/Food*, 45: 2: 129-132.

Görel, Ö., Kırmacı, E., Doymaz, İ. ve Akgün, A. N. (2003a), “Zeytinyağı Fabrika Atıklarının Değerlendirilmesi”, *Kimya Teknolojileri*, 26: 40-52.

Görel, Ö., Doymaz, İ. ve Akgün, A. N. (2003b), “Zeytinyağı Fabrikası Atıklarının Enerji Amaçlı Kullanımı”, 380-386, 2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 15-18 Ekim 2003, İzmir.

Gross, R., Leach, M. ve Bauen, A. (2003), “Progress in Renewable Energy”, *Environment International*, 29:105-122.

Güllü, D. ve Demirbaş, A. (2001), “Biomass to Methanol via Pyrolysis Process”, *Energy Conversion and Management*, 42:11, 1349-1356.

Haykırı-Açma, H. (2002), “Combustion Characteristics of Different Biomass Materials”, *Energy Conversion and Management*, 44:1:155-162.

Islam, M.N., Zailani, R. ve Ani, F.N. (1999), “Pyrolytic Oil from Fluidised Bed Pyrolysis of Oil Palm Shell and Its Characterisation”, *Renewable Energy*, 17:73-84.

Islam M., Fartaj, A. ve Ting, D. S.-K. (2003), “Current Utilization and Future Prospects of Emerging Renewable Energy Applications in Canada”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *baskıda*.

Jäger-Waldau, A. ve Ossenbrink, H. (2004), “Progress of Electricity from Biomass, Wind and Photovoltaics in the European Union”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8:157-182.

Jauhiainen, J., Conesa, A. J., Font, R. ve Martyn-Gullón, I. (2004), “Kinetics of The Pyrolysis and Combustion of Olive Oil Solid Waste”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72:9-15.

Kadi, H. ve Hamlat, M.S. (2002), “Studies on Drying Kinetics of Olive Foot Cake”, *Grasses Y Aceites*, 53:2:226-228.

Kalpaklı, K.Y ve Beker, Ü. (2002), “Aktif Karbon Üretimi ve Kullanım Alanları”, *Kimya Teknolojileri*, 14:70-74.

Karaosmanoğlu, F., Tetik, E. ve Göllü, E. (1999), “Biofuel Production Using Slow Pyrolysis of The Straw and Stalk of The Rapeseed Plant”, *Fuel Processing Technology*, 59:1:1-12.

Karaosmanoğlu, F. (2002), “Türkiye için Çevre Dostu-Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin”, *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*, ICC1 2002 Özel Sayısı, 10: 50-56.

Kavalcı, D. (2001), Bazı Bitkisel Kökenli Alternatif Yakıtların Dizel Motorlarda Kullanılma Olanakları Üzerine Bir Araştırma, Tarım Makinaları Anabilim Dalı.

Kishore, V.V.N., Bhandari, Preety M. ve Pratul, G. (2004), “Biomass Energy Technologies for Rural Infrastructure and Village Power-Opportunities and Challenges in the Context of Global Climate Change Concerns”, *Energy Policy*, 32:801-810.

Klass, L.D. (1998), *Biomass for Renewable Energy Fuels and Chemicals*, Academic Press, 225-270, ABD.

Kurtuluş, E. ve Günerhan H., “Prinanın Yakıt Olarak Kullanımı ve Eldesi”, 2. Yenilenebilir

Enerji Kaynakları Sempozyumu, 15-18 Ekim 2003, İzmir.

Leung Y.C.D., Yin, X.L. ve Wu, C.Z. (2004), "A Review on the Development and Commercialization of Biomass Gasification Technologies in China", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *baskıda*.

Lin, K.S., Wang, H.P., Lin, C.J. ve Juch, C. (1998), "A Process Development for Gasification of Rice Husk", *Fuel Processing Technology*, 55:185-192.

Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. ve Cen, K. (2004), "Research on Biomass Fast Pyrolysis for Liquid Fuel", *Biomass and Bioenergy*, 26: 455- 462.

Masghouni, M. ve Hassairi, M. (2000), "Energy Applications of Olive-Oil Industry By-products: The Exhaust Foot Cake", *Biomass and Bioenergy*, 18: 257-262.

McKendry, P. (2002a), "Energy Production From Biomass (Part 2): Conversion Technologies", *Bioresource Technology*, 83:47-54.

McKendry, P. (2002b), "Energy Production From Biomass (Part 3): Gasification Technologies", *Bioresource Technology*, 83:55-63.

Meier, D. ve Scholze, B.(1997), "Fast Pyrolysis Liquid Characteristics", *Institute of wood Chemistry and Chemical Technology of Wood*.

Minkova, V., Marhov, S.P., Zanzi, R., Björnbon, E., Budinova, T., Stefanova, M. ve Lakov, L. (2000), "Thermochemical Treatment of Biomass in a Flow of Steam or in a Mixture of Steam and Carbon dioksidi", *Fuel Processing Technology*, 62:1:45-52.

Minkova, V., Razvigorova, M., Björnbon, E., Zanzi, R., Budinova, T. ve Petrov, N. (2001), "Effect of Water Vapour and Biomass Nature on The Yield and Quality of Pyrolysis Products from Biomass", *Fuel processing Technology*, 70:53-61.

Moghtaderi, B., Meesri, C. ve Wall, T.F. (2004), "Pyrolytic Characteristics of Blended Coal and Woody Biomass", *Fuel*, 83:745-750.

Myrén, C., Hörnell, C., Björnbon, E. ve Sjöström, K. (2002), "Catalytic Tar Decomposition of Biomass Pyrolysis Gas with a Combination of Dolomite and Silica", *Biomass and Bioenergy*, 23:3,:211-217.

Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M. (2003), "Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed", *Renewable Energy*, 28:2417-2433.

Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M. (2004), "Fixed- bed Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica napus L.*)", *Biomass and Bioenergy*, 26:289-299.

Özbay, N., Pütün, A.E., Uzun, B.B. ve Pütün, E. (2001), "Biocrude from Biomass: Pyrolysis of Cottonseed Cake", *Renewable Energy*, 24: 3-4: 615-625.

Özçimen, D. ve Karasmanoğlu, F. (2004), "Production and Characterization of Bio-oil and Biochar from Rapeseed Cake", *Renewable Energy*, 29:779-787.

Pütün A., E., Gerçel, H., F., Koçkar, Ö.M., Ege, Ö., Snape, E.C. ve Pütün, E. (1996), "Oil Production from an Arid-plant: Fixed Bed Pyrolysis and Hydrolysis of *Euphorbia Rigida*", *Fuel*, 75:11:1307-1312.

Pütün, A.E., Özcan, A. ve 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.

Pütün, A.E., Apaydın, E. ve Pütün, E. (2002), "Bio-oil Production from Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Soybean-cake: Product Yields and Composition", Energy, 27: 703–713.

Rao, T. ve Sharma, A. (1998), "Pyrolysis Rates of Biomass Materials", Energy, 23:11:973-978.

Sutton, D., Kelleher, B. ve Ross, J.R.H. (2001), "Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification", Fuel Processing Technology, 73:3:155-173.

Şensöz, S., Angın, D. ve Yorgun, S. (2000), "Influence of Particle Size on the Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica napus L.*): Fuel Properties of Bio-oil", Biomass and Bioenergy", 19:271-279.

Şensöz, S., (2003), "Slow Pyrolysis of Wood Barks from *Pinus brutia Ten.* and Product Compositions", Bioresource Technology, 89:307-311.

Topal, H., Atımtay, A.T. ve Durmaz, A. (2003), "Olive Cake Combustion in a Circulating Fluidized Bed", Fuel, 82:1049-1056.

Vitolo, S., Petarca, L. ve Bresci, B. (1999), "Treatment of Olive Oil Industry Wastes", Bioresource Technology, 67:129-137.

Williams, P.T. ve Nugranad, N. (2000), "Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks," Energy, 25:6:493-513.

Yaman, S., Şahan, M., Haykırı-Açma, H., Şeşen, K. ve Küçükbayrak, S. (2000) "Production of Fuel Briquettes from Olive Refuse and Paper Mill Waste", Fuel Processing Technology, 68:1:23-31.

Yılmaz, M. (2001), "Farklı Bir Yakıt: Prina", Ecogeneration World, 5.

Yorgun, S., Şensöz, S. ve Koçkar, Ö.M. (2001a), "Characterization of the Pyrolysis Oil Produced in the Slow Pyrolysis of Sunflower-Extracted Bagasse", Biomass and Bioenergy, 20:141-148.

Yorgun, S., Şensöz, S. ve Koçkar, Ö.M. (2001b), "Flash Pyrolysis of Sunflower Oil Cake for Production of Liquid Fuels", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 60:1-12.

Yorgun, S. (2003), "Fixed-Bed Pyrolysis of *Miscanthus x giganteus*: Product Yields and Bio-Oil Characterization", Energy Sources, 25:8: 779-790.

Zabaniotou, A.A., Kalogiannis, G., Kappas, E. ve Karabelas, A.J. (2000), "Olive Residues (cuttings and kernels) Rapid Pyrolysis Product Yields and Kinetics, Biomass and Bioenergy, 18:411-420.

Zanzi, R., Sjöström K. ve Björnbom, E. (1995), "Rapid Pyrolysis of Bagasse at High Temperature", 3. Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, 1:211-215, 11-15 Aralık 1995, Hong Kong.

Zanzi, R., Sjöström, K. ve Björnbom, E. (1996), "Rapid High-Temperature Pyrolysis of Biomass in a Free-Fall Reactor", Fuel, 75:5:545-550.

INTERNET SİTELERİ

[1]www.eia.doe.gov

[2]http://www.bera1.org, Biomass Energy Research Association

[3]http://www.biomass.org/fact_sheet_2.htm, American Bioenergy Association

[4]http://www.nrel.gov, National Renewable Energy Laboratory

[5]http://www.unisun.net/biomass_energy.htm

[6]www.jxj.com/magsandj/rew/1999_04/renewablesprospects.html

[7]http://www.rwedp.org/acrobat/asean.pdf

[8]http:// europa.eu.int, European Commission 2003

[9]www.eren.doe.gov/biower, EREN Department of Energy

[10]http://www.biyomotorin-biodiesel.com/biodiesel

[11]http://users.skynet.be/bluffinc/ssc/annx_039 htm

[12]www.ucfpl.ucop.edu

[13]www.pyne.co.uk

[14]www.btgworld.com/.../pyrolysis/

[15]www.turkisholiveoil.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 27.08.1979

Doğum yeri İstanbul

Lise 1994-1997 Çemberlitaş Kız Lisesi

Lisans 1997-2001 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

