



**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÖMÜR VE ATIK PAMUK YAĞININ
BİRLİKTE PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN SIVI
YAKITIN DİZEL MOTORLARDA
KULLANILABİLİRLİĞİ**

**Fırat ÖZEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Ağustos - 2014
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Fırat ÖZEN tarafından hazırlanan “ Kömür ve Atık Pamuk Yağının Birlikte Pirolyzi ile Elde Edilen Sıvı Yakıtın Dizel Motorlarda Kullanılabilirliği ” adlı tez çalışması 06 /08 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Şemsettin TEMİZ

Danışman

Doç. Dr. Hüseyin AYDIN

Üye

Yrd. Doç. Dr. Hakan KARAKAYA

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Mahmut Tahir NALBANTÇILAR
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.



Fırat ÖZEN

Tarih: 06/08/2014

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÖMÜR VE ATIK PAMUK YAĞININ BİRLİKTE PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN SIVI YAKITIN DİZEL MOTORLARDA KULLANILABİLİRLİĞİ

Fırat ÖZEN

Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri

Prof. Dr. Şemsettin TEMİZ
Doç. Dr. Hüseyin AYDIN
Yrd. Doç. Dr. Hakan KARAKAYA

2014, 71 Sayfa

Alternatif sıvı yakıt elde etmek için kullanılan tekniklerden biri de pirolizdir. Bu çalışmada atık pamuk yağı ile kömüre birlikte piroliz işlemi uygulanmıştır. Birlikte piroliz işlemiyle elde edilen piroliz sıvısı dizel yakıtına belirli oranlarda karıştırılarak numuneler oluşturulmuştur. Oluşturulan numunelerin azot (N), karbon (C), hidrojen (H) ve sülfür (S) içerikleri elementel analiz yoluyla ölçülmüştür. Bu numunelerin yoğunluk, parlama noktası, akma noktası, alt ve üst ısı değerleri ve viskozite değerleri de laboratuvarında analiz edilmiştir. Oluşturulan numunelerin anilin noktaları bulunmuş ve bulunan bu değerlerden setan sayıları hesaplanmıştır. Yapılan ölçümlerden sonra elde edilen numunelerin dizel motorlarında kullanılabilir olduğu tespit edilmiş, ardından bu numuneler dört zamanlı üç silindri bir dizel motorunda sabit devirde ve farklı yüklerde test edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen performans değerlerinin, dizel yakıtının değerleriyle benzer olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte karışımlardaki piroliz sıvısı oranının artmasıyla CO ve NO_x emisyonlarının arttığı, CO₂, HC ve O₂ emisyonlarının da azaldığı görülmüştür. Piroliz sıvısı eklenmesiyle yakıt tüketimi ve özgül yakıt tüketimi değerlerinin de iyileştiği görülmüştür. Bunun yanında elde edilen piroliz sıvısının kalitesinin ve kullanılabilirliğinin artması için yapılacak olan çalışmalar sıvı yakıtların kullanım alanlarını ve kullanım kalitesini arttıracaktır.

Anahtar Kelimeler: alternatif yakıt, birlikte piroliz, dizel motor, kömür, pamuk yağı.

ABSTRACT

MS THESIS

THE AVAILABILITY OF LIQUID FUEL OBTAINED FROM CO-PYROLYSIS OF COAL AND WASTE COTTON OIL

Fırat ÖZEN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE
OF BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN MECHANICAL ENGINEERING**

Jury

Prof. Dr. Şemsettin TEMİZ

Assoc. Prof. Hüseyin AYDIN

Assist. Prof. Dr. Hakan KARAKAYA

2014, 71 Pages

One of the techniques used to obtain alternative liquid fuel is pyrolysis. In this study, co-pyrolysis process was applied to waste cotton oil and coal. Samples were generated by mixing liquid fuel obtained from co-pyrolysis and diesel fuel at certain ratios. Nitrogen (N), carbon (C), hydrogen (H) and sulfur (S) content of samples were measured by elemental analyzes. The values of density, yield point, flash point and viscosity were analyzed in the laboratory. Aniline point of the samples were found and cetane number was calculated from these values found. After measurements, the obtained samples were found to usable in diesel engine; then these samples were tested in a three-cylinder four-stroke diesel engine at a constant engine speed. As a result of experiments, it was concluded that, performance values of obtained liquid fuel and diesel fuel were similar. However, it was seen that, with the increasing rate of pyrolysis liquid in the mixture; CO and NO_x emissions were increased and CO₂, HC and O₂ emissions were reduced. Also it was observed that fuel consumption and specific fuel consumption values were improved with addition of pyrolysis liquid. Nevertheless, liquid fuel usage and quality can be increased by further studies concerning with the enhancement in pyrolysis liquid quality and usage.

Keywords: alternative fuel, coal, co-pyrolysis, cotton oil, diesel engine.

TEŞEKKÜR

Bütün çalışmalarım süresince beni yönlendiren, danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için çalışma ortamının hazırlanmasında büyük emekleri olan ve tezimin ve deneylerin her aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin AYDIN' a;

Tez çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, her aşamada yardımlarını gördüğüm Ali Furkan YILDIZ' a;

Tez çalışmalarımda deney düzeneğinin elektrik-elektronik kısmıyla ilgilenen ve tüm eksiklerini gideren sağlayan değerli dayım Mehmet Emin CAN' a;

Numune analizleri konusunda her türlü imkânı bana sağlayan TPAO Batman Bölge Müdürlüğü Üretim Müdürlüğü Laboratuvar Şefi Ender TAPTIK' a;

Deneysel çalışmalarım ve analizlerin yapılması aşamasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm Rafineri ve Petro – Kimya Teknolojisi Programı çalışanlarından Kadir Serdar ÇELİK' e;

Tez yazım aşamasında her türlü desteğini aldığım değerli arkadaşım Abdulkadir ŞANLI' ya;

Ayrıca, tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve eşime teşekkür eder, bu çalışmanın ülkemize faydalı olmasını dilerim.

Fırat ÖZEN
Batman, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	İİ
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
TABLolar DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	Xİ
SİMGELER VE KISALTMALAR	Xİİ
1. GİRİŞ	1
2. TÜRKİYE VE DÜNYADA ENERJİ VE SIVI YAKIT İHTİYACI	3
3. TÜRKİYE'DE KÖMÜR REZERVİ	5
3.1. Kömürün Sıvı Yakıtlara Dönüştürülmesi.....	5
3.1.1.Dolaylı Sıvılaştırma.....	6
3.1.1.1.Fischer-Tropsch Sentezi	6
3.1.1.2.Metanol Sentezi	7
3.1.1.3.Metanol-Benzin Dönüşümü.....	7
3.1.2.Doğrudan Sıvılaştırma.....	8
3.1.2.1.Hidrojenasyon.....	8
3.1.2.2.Çözücü Ekstraksiyonu	8
3.1.2.3.Piroliz.....	9
4. PİROLİZ	10
4.1. Pirolizin Tanımı.....	10
4.2. Birlikte Piroliz	14
4.3. Piroliz Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler	15
4.3.1.İsıtma Hızı	15
4.3.2.Piroliz Sıcaklığı	16
4.3.3.Parçacık Boyutu	16
4.3.4.Katalizör	16
4.3.5.Tepkime Koşulları ve Piroliz Ortamı	17
4.4. Piroliz Reaksiyonundan Elde Edilen Ürünler	17
4.4.1.Katı Ürün.....	18
4.4.2.Gaz Ürün	18
4.4.3.Sıvı Ürün	18

4.4.3.1.Sıvı Ürün Verimine Etki Eden Faktörler	19
4.4.3.2.Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	24
4.4.3.2.1.Su İçeriği	25
4.4.3.2.2.Viskozite	25
4.4.3.2.3.Asitlik ve Katı Madde İçeriği	26
4.4.3.2.4.Isıl Değeri.....	26
4.4.3.2.5.Yoğunluk.....	26
4.4.3.2.6.Karbon, Hidrojen, Azot, Oksijen ve Kükürt İçeriği.....	27
4.4.3.2.7.Kül İçeriği	27
4.4.3.2.8.Yüzey Gerilimi.....	27
4.4.3.2.9.Karbon Kalıntısı.....	27
4.4.3.2.10.Parlama Noktası	28
4.4.3.2.11.Setan Sayısı	28
4.4.3.2.12.Karışabilirlik	28
4.4.3.2.13.Damıtma.....	29
4.4.3.3.Sıvı Ürünlerin İçten Yanmalı Motorlarda Kullanılabilirliği.....	29
4.4.3.3.1.Piroliz Sıvısının Motorlarda Neden Olduğu Problemler	29
4.4.3.3.2.Depolama	30
4.4.3.3.3.Korozyon Karakteristikleri	31
4.4.3.3.4.Püskürtme Karakteristikleri	31
5. DİZEL MOTORLARINDA KULLANILACAK YAKITLARIN SAHİP OLMASI GEREKEN ÖZELLİKLER	32
6. YAKIT ÜRETİMİ VE ANALİZİ	34
6.1. Yakıt Üretimi.....	34
6.2. Yakıt Analizi	39
6.2.1.Elementel Analiz	39
6.2.2.Yoğunluk, Parlama Noktası, Akma Noktası ve Viskozite Analizleri	42
6.2.2.1.Yoğunluk	42
6.2.2.2.Parlama Noktası.....	43
6.2.2.3.Akma Noktası	44
6.2.2.4.Dinamik Viskozite	45
6.2.2.5.Kinematik Viskozite	46

6.2.3. Isıl Değer Tayini.....	47
6.2.4. Anilin Noktası Tayini.....	48
7. DİZEL MOTOR DENEYLERİ	50
7.1. Deney Materyali ve Yöntemi	50
7.2. Deney Sonuçları	53
7.2.1. Performans Değerleri	53
7.2.2. Yakıt Tüketimleri	55
7.2.2.1. Yakıt Tüketimi.....	56
7.2.2.2. Özgül Yakıt Tüketimi.....	56
7.2.3. Emisyon Değerleri.....	58
7.2.3.1. CO Emisyonları	59
7.2.3.2. CO ₂ Emisyonları.....	59
7.2.3.3. HC Emisyonları	60
7.2.3.4. O ₂ Emisyonları	61
7.2.3.5. NO _x Emisyonları.....	62
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ.....	72

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Piroliz Yöntemleri Ve Ürünler	13
Tablo 4.2. Piroliz Yöntemleri Ve Ürün Dağılımları	14
Tablo 4.3. Farklı Sıcaklık Değerlerine Göre Elde Edilen Sıvı Miktarları	23
Tablo 6.1. Yapılan DeneYlerden Çıkan Piroliz Sıvısı Miktarları	38
Tablo 6.2. Batman Üni. Petro-Kimya Lab. Yapılan Elementel Analiz Sonuçları.....	40
Tablo 6.3. Yoğunluk, Parlama Noktası, Akma Noktası, Viskozite Analizi Sonuçları.....	42
Tablo 6.4. Alt Isıl Değer ve Üst Isıl Değer Analizi Sonuçları.....	47
Tablo 6.5. Dizel İndeksine Karşılık Gelen Setan Sayısı Değerleri	49
Tablo 6.6. Numunelerin Dizel İndeksi, Setan Sayısı ve Anilin Noktası Değerleri	49
Tablo 7.1. Jeneratör Motorun Teknik Özellikleri.....	50
Tablo 7.2. Capelec Cap 3200 Gaz Analiz Cihazın Teknik Özellikleri.....	53
Tablo 7.3. Performans Değerleri	54
Tablo 7.4. %100 Eurodiesel Yakıtının Yakıt Tüketimi ve Özgül Yakıt Tüketimi.....	55
Tablo 7.5. %97,5 Eurodiesel%2,5 Piroliz Sıvısının Yakıt Tüketimi ve Özgül Yakıt Tüketimi .	55
Tablo 7.6. %95 Eurodiesel %5 Piroliz Sıvısının Yakıt Tüketimi ve Özgül Yakıt Tüketimi.....	55
Tablo 7.7. %92,5 Eurodiesel%7,5 Piroliz Sıvısının Yakıt Tüketimi ve Özgül Yakıt Tüketimi .	55
Tablo 7.8. % 100 Eurodiesel Yakıtının Emisyon Değerleri	58
Tablo 7.9. %97,5 Eurodiesel %2,5 Piroliz Sıvısı Karışımının Emisyon Değerleri	58
Tablo 7.10. %95 Eurodiesel %5 Piroliz Sıvısı Karışımının Emisyon Değerleri	58
Tablo 7.11. %92,5 Eurodiesel %7,5 Piroliz Sıvısı Karışımının Emisyon Değerleri	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Türkiye’de Kömür Rezervleri ve Potansiyel Kullanım Alanları	5
Şekil 6.1. Piroliz Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi	34
Şekil 6.2. Deneylerde Kullanılan Reaktörün Şematik Gösterimi	35
Şekil 6.3. Deneylerde Kullanılan Reaktör ve Isıtma Düzenegi	35
Şekil 6.4. Piroliz Deney Düzenegi	36
Şekil 6.5. Termokupl ve farklı termometrenin ölçümleri	37
Şekil 6.6. Piroliz Sıvısı Elde Edilmesi	37
Şekil 6.7. Elde Edilen Piroliz Sıvıları (1., 2., 3. deney)	38
Şekil 6.8. Piroliz Sıvısının Eurodiesel ile Karıştırılması ve Numunelerin Hazırlanması	39
Şekil 6.9. Elementel Analiz Cihazı (CHNS-932)	39
Şekil 6.10. Yoğunluk Tayin Cihazı (ANTON PAAR DMA 5000 M).....	43
Şekil 6.11. Parlama Noktası Tayin Cihazı (TAB - 400)	44
Şekil 6.12. Akma Noktası Tayin Cihazı (WISD WiseCircu WCR P-30).....	45
Şekil 6.13. Viskozite Tayin Cihazı (ANTON PAAR SVM 3000)	46
Şekil 6.14. Isıl Değer Tayin Cihazı (IKA Werke C200).....	47
Şekil 6.15. Anilin Noktası Tayini	48
Şekil 7.1. Deneylerin Yapıldığı Dizel Motorlu Jeneratör	50
Şekil 7.2. Deney Test Düzenegi Şematik Gösterimi.....	51
Şekil 7.3. Yakıt Tüketimi Hesaplamada Kullanılan Elektronik Terazı	51
Şekil 7.4. Emisyon Ölçümünde Kullanılan Egzoz Gazı Analiz Cihazı	53
Şekil 7.5. Numunelerin Yakıt Tüketimi Değerleri.....	56
Şekil 7.6. Numunelerin Özgül Yakıt Tüketimi Değerleri	57
Şekil 7.7. CO Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi	59
Şekil 7.8. CO ₂ Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi	60
Şekil 7.9. HC Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi	61
Şekil 7.10. O ₂ Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi	62
Şekil 7.11. NO _x Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
IEA	: (Uluslararası Enerji Ajansı)
TTK	: Türkiye Taşkömürü Kurumu
ETKB	: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri
DEK / TMK	: Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi
EİGM	: Enerji İşleri Genel Müdürlüğü
MTA	: Maden Tetkik Arama
DTA	: (Differential Thermal Analysis)
TGA	: (Thermogravimetric Analysis)
API	: American Petroleum Institute (Petrol Kalite Sınıflaması)
MEGEP	: Meslekî Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi
cSt	: Kinematik Viskozite Birimi (1 centistokes = 1 mm ² /s)
°C	: Celcius (Sıcaklık Birimi)
°K	: Kelvin (Sıcaklık Birimi)
°F	: Fahrenheit (Sıcaklık Birimi)
P _{me}	: Ortalama Efektif Basınç
V _H	: Silindir Hacmi
f	: Krank milinin bir turundaki yanma frekansı (Dört zamanlı motorda=0,5)
n	: Devir Sayısı (dev/dak)
b _e	: Özgül Yakıt Tüketimi (g/kWh)
m _y	: Kütlesel Yakıt Debisi (g/h)
P _e	: Motorun Gücü (kW)
M _d	: Tork (Nm)

1. GİRİŞ

Dünyanın en önemli enerji kaynakları karbon bazlı yakıtlardır. Bunlardan petrol ve doğalgaz rezervleri yerkabuğunun belirli coğrafi bölgelerinde yoğunlaştığı halde, yaklaşık 50 farklı ülkede çıkarılmakta olan kömür ise çok yaygın bir dağılım göstermektedir. Kömürün dünyadaki toplam rezervi 826 milyar tondur. Dünyanın en büyük kömür rezervleri Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Rusya, Çin, Avustralya ve Hindistan'dadır. Dünya kömür üretimi 2010 yılında 6,94 milyar ton olarak gerçekleşmiş olup bugünkü üretim hızıyla kömürün 119 yıl daha dünyanın enerji talebini karşılayacağı görülmektedir. Önemli kömür üreticileri Çin, Birleşik Devletler, Hindistan, Avustralya, Rusya, Endonezya ve Güney Afrika Cumhuriyeti'dir. En büyük tüketici ise Çin olup 2009'da 3,28 milyar ton olan dünya kömür tüketiminin yaklaşık %50'sini sarf etmiştir. Diğer önemli tüketici ülkeler Birleşik Devletler, Hindistan, Rusya, Almanya, Güney Afrika ve Japonya'dır. IEA (Uluslararası Enerji Ajansı) gelecek 25 yılda dünya kömür tüketiminin %25 artacağını tahmin etmektedir (Özbayoğlu, 2010).

Petrol, gaz ve uranyum rezervlerinin tükenmeye yüz tutması ve karbondioksit salınımından dolayı enerji sektörü karbon bazlı yakıtlardan nükleer, güneş ve diğer çevre dostu enerji kaynaklarına yönelmiştir. Buna rağmen kömür hala dünyanın en güvenilir ve yaygın enerji kaynağı olma özelliğini korumaktadır ve dünya birincil enerji üretiminin % 27'sini, elektrik üretiminin ise %41'ini sağlamaktadır (Anonim).

Günümüzde çevreye uyumlu ve sıfır emisyon hedefli temiz kömür teknolojileri, karbondioksit (CO₂) tutma ve depolama teknolojileri dünyanın birçok ülkesinde hızla geliştirilmektedir. Kömür yakan santrallerde yeni yakma teknolojileri uygulanarak santral verimi arttırılmakta, kömürle birlikte biyokütle ve organik atıklar yakılarak birim maliyet düşürülmekte ve CO₂, NO, SO_x emisyonları azaltılmaktadır. Örneğin OECD'de ortalama %38 olan elektrik üretimi verimi, basınçlı akışkan yatak uygulamasıyla %45'e ulaşmaktadır. Kömürün sıvılaştırılması ve gazlaştırılması yoluyla temiz yakıt üretimi de temiz kömür teknolojileri kapsamındadır (Anonim).

Yurdumuzda 1,32 milyar ton taşkömürü rezervi bulunmaktadır. Türkiye Taşkömürü Kurumu'nun 2013 yılı taşkömürü üretimi 1,366 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Üretim talebi karşılayamadığı için sorun 29,2 milyon ton taşkömürü

ithalatı ile çözülmüştür. Buna karşın ülkemiz zengin linyit yataklarına sahiptir. 11,55 milyar ton olan linyitlerimizle ilgili başlıca sorun rezervin %70'inin 2000 kcal/kg'dan düşük ısıl değere sahip olmasıdır. Düşük kaliteli kömürler için en uygun değerlendirme yolu ise elektrik üretimidir. Buna rağmen yurdumuzda yerli kömürün elektrik üretimindeki payı sadece % 18'dir. Ucuz olan kömürün yerini elektrik üretiminde ithal doğalgaz almıştır. Doğalgazdan üretilen elektrik ise çok pahalıdır (TTK,2014).

Linyitten elde edilebilir elektrik enerjisi üretim potansiyeli 120 milyar kWh/yıl olarak hesaplanmıştır. ETKB yatırımlarıyla bu potansiyelin % 44'ünü değerlendirmiştir. Bu potansiyelin tamamının kullanılabilmesi için yılda 190 milyon ton kadar linyit üretilmesi gerekmektedir. Bu ise, 2008'de gerçekleşen 84 milyon tonluk yıllık üretimin iki katından daha yüksek bir yıllık üretimin yapılmasını gerektirmektedir. 11 milyar kWh/yıl potansiyele sahip taşkömürünün ise % 32'lik kısmı üretime kazandırılmıştır (TKİ, 2013).

Linyitlerimiz ev-endüstri ısıtması için ve termik santrallerde doğrudan yakılmaktadır. Ayrıca Kütahya Azot Sanayii tesislerinde gazlaştırılmaktadır. Günümüzde dünyadaki eğilim ise genellikle kömürlerin gazlaştırılması ve sıvılaştırılması ile elde edilen gerek sıvı yakıtların gerekse kimyasal ham maddelerin doğal gaz ve petrolden elde edilen ürünler yerine kullanılması yönündedir (Anonim).

2. TÜRKİYE VE DÜNYADA ENERJİ VE SIVI YAKIT İHTİYACI

Türkiye'nin stratejik konumu, onu başlıca petrol üreticileri olan Ortadoğu ve Hazar Denizi bölgeleri ile tüketici piyasası olan Avrupa arasında doğal bir enerji köprüsü yapar. Türkiye'nin coğrafik konumu yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğunun yaygın olarak kullanımı için birçok avantaja sahiptir. Çoğu Doğu Anadolu Bölgesi'nde olmak üzere ülkenin başlıca yerli enerji kaynağı hidroenerji ve linyittir. Türkiye büyük petrol ve gaz rezervlerine sahip değildir. Türkiye'nin her geçen sene ortalama enerji tüketimi %4,4 artmaktadır. Türkiye'deki yakıt tüketimi de son yıllarda artış gösterdi ve bunun yıllık %2-3 oranında bir artmayla devam edeceği öngörülmüyor. Yakıtlar Türkiye'nin toplam enerji gereksiniminin %50'sini karşılamaktadır (Demirtaş 2001).

Ediger ve Akar (2007)'a göre; yapılan çalışmalardan temel olarak; birbirinden farklı enerji kaynaklarının ortalama yıllık büyüme oranlarının; odun, hayvan ve bitki kalıntılarıyla birlikte artmasına rağmen toplam temel enerjinin 2020'ye kadar uzanan tahmin periyodunda azalması sonucuna ulaşılmıştır. Toplam temel enerji ihtiyacının ortalama yıllık oranı 1950–2005 periyodunda %4,9 iken, bu oran 2005-2020 periyodunda %3,3 olarak belirlenmiştir.

Enerji tüketiminin büyüme oranındaki azalma; önümüzdeki 5-10 yıllık zaman diliminde gayrisafi yurtiçi hasılanın enerji tüketiminden daha hızlı artmasıyla birlikte enerji yoğunluğunun zirvesine ulaşılacağını göstermektedir. Bununla beraber öngörülen sonuçlar, Türkiye'nin enerji geleceğinde fosil yakıtların önemli rol oynamaya devam edeceği yönündedir. Türkiye'nin enerji ihtiyacını ithal kaynaklarla karşılamasının ülke ekonomisinin dışa bağımlılığını kuvvetlendireceği; bunun yerine en düşük artışı gösterecek olan ve ülkenin en zengin enerji kaynağı olan linyitin kullanılması da ülke ekonomisinin enerjide dışa bağımlılığını azaltacağı öngörülen en önemli tahminlerdendir (Ediger ve Akar, 2007).

Diğer ülkelere bakacak olursak, İngiltere'de Bonilla (2009) tarafından yapılan bir araştırmaya göre 2005 yılındaki binek araçların toplam yakıt ihtiyacının; ülkenin toplam enerji tüketiminin %38'ine denk geldiği görülmektedir. Toplam yakıt ihtiyacı özellikle 70'lerden sonra büyük bir artış gösterdi.

Shafiee ve Topal (2008) çalışmalarında, Çin'deki toplam enerji ihtiyacı son 20 yıllık süreçte çok az bir farklılık gösterse de yıllık ortalama %3,8 oranında artış

gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Dünya Enerji Ajansı'na (IEA) 2030 yılına kadar toplam yakıt ihtiyacının yıllık %1,3 oranında bir artış göstererek sürekli bir büyüme göstereceğini belirtmişlerdir. Günlük yakıt ihtiyacının 2015 yılında 99 milyon varil, 2030 yılında ise 116 milyon varile ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Dünya Enerji Görünümü (World Energy Outlook) yayınladığı raporda 2030 yılında fosil yakıtların temel kaynak olmaya devam edeceğini ve enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %83'ünü de fosil yakıtların oluşturacağını belirtti. (Shafiee ve Topal, 2008).

Hayta'nın (2010) araştırmalarına göre; petrol, doğal gaz gibi fosil enerji kaynaklarının gün geçtikçe tükenmekte olması bunların yerini alabilecek alternatif kaynakların araştırılması yönündeki çalışmaları hızlandırmıştır. Sentetik sıvı yakıtlara ve organik kimyasal maddelere kaynak oluşturan petrol türevi hammaddelere gereksinim giderek artmaktadır. Bu gereksinimleri karşılayacak alternatif enerji kaynaklarından olan linyit ve bitümlü şistler, ülkemizde en büyük katı fosil yakıt rezervlerimizi oluşturmaktadır.

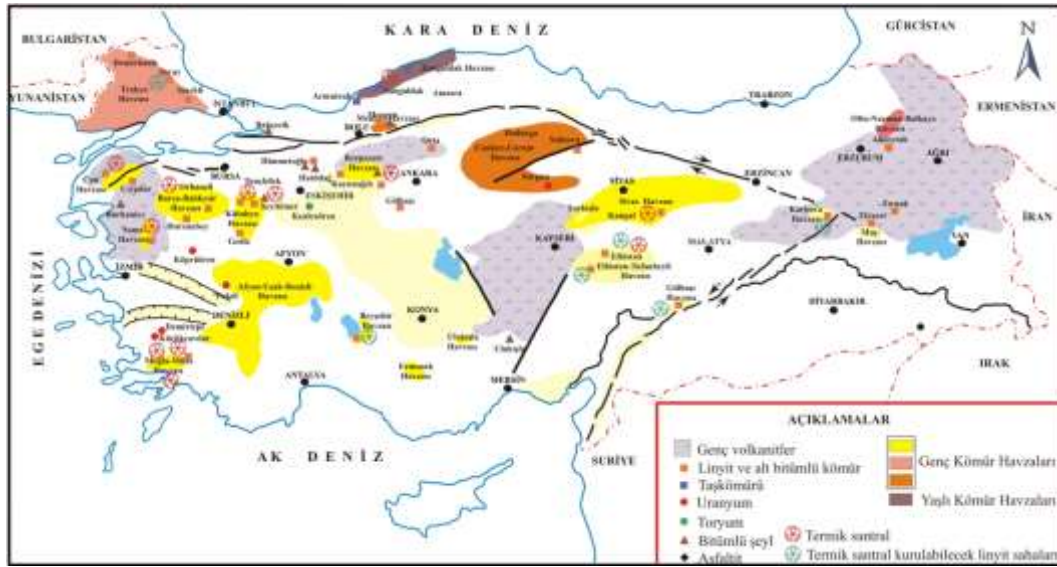
Hızla artan nüfus ve teknolojik gelişmeler; enerji sorununu sürekli olarak insanların gündeminde tutmaktadır. Yeni enerji kaynakları bulabilmek için araştırmalar kesintisiz olarak sürdürülmektedir. Enerji yönünden dışa bağımlı ülkemizde enerji elde edilebilecek her tür seçenek dikkatle araştırılmalıdır (Şensöz, 1994).

Ülkemizde fosil kaynaklar açısından, kömürden sonra en önemli enerji kaynağı olarak tanımlanan bitümlü şistler ve rezerv olarak önemli bir yer tutan linyitlerin daha etkin biçimde enerji ve hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi alanında yapılan çalışmaların önemi Hayta'ya (2010) göre gittikçe artmaktadır.

Fosil kaynakların enerji ve kimyasal madde kaynağı olarak değerlendirme yöntemlerinden biri de piroliz yöntemidir. Piroliz çalışmalarında yüksek verimde petrol eşdeğeri sıvı ürün sağlanması öngörülmektedir. Bu amaçla piroliz ürünlerinin kimyasal yapılarını ve bu ürünlerin verimlerini etkileyen parametrelerin belirlenmesi için çalışmalar sürdürülmektedir (Eken, 2007).

3. TÜRKİYE'DE KÖMÜR REZERVİ

Türkiye’de kömür olarak taşkömürü, linyit ve asfaltit üretilerek tüketilmektedir. Bu kaynaklardan taşkömürü, toplam 1,3 milyar ton rezervi ile Batı Karadeniz Bölgesinde (Zonguldak Havzası) yoğunlaşırken; toplam 9,3 milyar ton linyit rezervi ise, ülkemizin hemen hemen tüm coğrafi bölgelerine yayılmıştır. Asfaltit ise yaklaşık 80 milyon ton gibi sınırlı bir rezerv miktarı ile Güney Doğu Anadolu Bölgesinde bulunmaktadır (DEK/TMK, 2007).



Şekil 3.1. Türkiye’de Kömür Rezervleri ve Potansiyel Kullanım Alanları (www.mta.gov.tr)

Ülkemizde, doğal gaz ve petrol rezervleri oldukça sınırlı olmasına karşın, 515 milyon tonu görünür olmak üzere, yaklaşık 1,3 milyar ton taşkömürü ve 10,8 milyar tonu görünür rezerv niteliğinde toplam 11,8 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır (ETKB/EİGM, 2011). Bu miktar dünya kanıtlanmış işletilebilir kömür rezervlerinin %1,5’ini oluşturmaktadır. Linyit rezervlerimiz ise dünya linyit rezervinin %6’sı büyüklüğündedir (TTK, 2012).

3.1. Kömürün Sıvı Yakıtlara Dönüştürülmesi

Kömürlerin sıvılaştırılması, katı kömürlerin petrol benzeri sıvı ürünleri dönüştürülmesi işlemidir. Kömürden sıvı yakıt elde etmek için aromatik yapıyı çeşitli düzeylerde parçalamak gerekir. Doymamış halkalı bileşiklerde, halkadaki karbon atomlarının sırasıyla tek ya da çift bağlı olarak dizilmesiyle meydana gelen kararlı yapıya aromatik yapı denir. Parçalama işleminden sonra da hidrojenle zenginleştirilir ya da karbonca fakirleştirilir (Tekeş, 2007).

Sıvılaştırma, kömürün gerek sıvı yakıt, gerekse kimyasal hammadde gereksinimlerini karşılamak üzere ısı değeri yüksek olan, kolayca depolanıp taşınabilen ve çevre kirliliği yaratmayan sıvı ürünlere dönüştürülmesi olarak da tanımlanabilir. Bu konuda özellikle 1973 petrol krizinden sonra yoğunlaşan ve yaygınlaşan araştırmalar sonunda bugün kömürden ağır yağlar, orta destilatlar, hafif fraksiyonlar ve önemli kimya sanayi girdileri gibi hemen hemen tüm ham petrol ürünlerinin elde edilebileceği bilinmektedir. Kömürden çıkan sıvılar petrol türevi ürünlerle iki alanda yarışabilir. Birincisi elektrik gücü ve endüstriyel buhar üretimi için kullanılan düşük kül ve kükürtlü kazan yakıtları; ikincisi ise benzin, metanol, motorin, gibi yakıtlar ve eşitli kimyasal hammaddelerdir (Tekeş, 2007).

3.1.1. Dolaylı Sıvılaştırma

Dolaylı sıvılaştırma, kömürün önce gazlaştırılıp elde edilen sentez gazından uygun reaksiyon şartlarında istenilen ürünlerin elde edilmesi işlemidir. Bu sıvılaştırma yöntemi Almanya'da sentez olarak adlandırılırken, Amerika'da ise dolaylı sıvılaştırma şeklinde değiştirilmiştir. Dolaylı sıvılaştırmada kömür; su buharı, oksijen ya da hava ile reaksiyona sokularak gazlaştırılır ve yapısındaki C-C ve C-H bağları kırılarak karbonmonoksit (CO) ve hidrojen (H) karışımı elde edilir. Gazlaştırma işleminde oksijen kaynağı olarak hava kullanıldığında, düşük ısıl değerli gazlar üretilir ve gaz ürünlerin ana bileşeni azottur. Bu yöntemle az miktarda karbonmonoksit ve metan da içeren, yüksek ısıl değere sahip sentez gazları üretilir. Daha sonra, elde edilen sentez gazı hidrokarbonlara (C_xH_y) dönüştürülür (Anderson 1995).

Bugün bu yöntemin kullanıldığı üç önemli uygulama vardır;

3.1.1.1. Fischer-Tropsch Sentezi

1920'li yıllarda Almanya'da geliştirilen bu yöntem, üzerinde en fazla çalışılan dolaylı sıvılaştırma yöntemidir. Fischer-Tropsch prosesinin temeli, karbonmonoksitin katalizör varlığında hidrojenasyonudur. Önce gazlaştırma ile karbonmonoksit ve hidrojen karışımı elde edilir ve elde edilen sentez gazından safsızlıklar giderilir. Daha sonra CO/H₂ oranı yaklaşık 1/2 olacak şekilde ayarlanır ve katalizörlü ortamda, sabit ya da akışkan yataklı reaktörlerde, sentez gazından benzin elde edilir (Karaca 1998). Bu

sentezden elde edilen ürünler, ağırlıklı olarak hidrokarbonlar ve oksijen içeren bileşiklerden oluşmaktadır.

Fischer-Tropsch sentezinde temel dönüşüm reaksiyonları şu şekilde özetlenebilir;



Bu reaksiyonlarda katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ru ve Mn gibi metaller kullanılmaktadır (Mangold ve ark., 1982).

3.1.1.2. Metanol Sentezi

Kömürün sıvılaştırılmasında uygulanan bir diğer yöntem, karbonmonoksitin hidrojenle reaksiyonu işlemiyle gerçekleştirilir. Metanol, 365-450°C sıcaklık ve 300 atm. basınç altında yürütülen tepkime sonucunda elde edilir. Anderson (1995) çalışmalarının sonucunda, metanol sentezinde en büyük problemin, sentez reaktörlerindeki katalitik reaksiyon bölgelerinde açığa çıkan ısının giderilmesi olduğunu belirtmiştir. Sentez gazından metanolün yanı sıra CO₂, CO, H₂O gibi bileşenler de oluşabilir.



3.1.1.3. Metanol-Benzin Dönüşümü

Bu yöntem ise Fischer-Tropsch sentezinden elde edilen sentez gazından katalitik olarak metanol üretimi esasına dayanır. Üretilen metanol dimetiletere dönüştürülerek hidrokarbonların eldesi başlatılır. Ardından dimetileterin dehidrasyonu ile etilen grupları oluşturulur. Tepkimelerde katalizörlerden yararlanır; yan ürün olarak elde edilen metan, sentetik doğalgaz üretiminde kullanılır. Diğer metotlarla karşılaştırıldığında bu yöntemde katalizör kullanımı dolayısıyla istenilen ürünlerin molekül büyüklükleri daha dar kapsamda elde edilebilir (Anderson 1995).



3.1.2. Doğrudan Sıvılaştırma

Doğrudan sıvılaştırma genel olarak bir çözücü ortamında ve hidrojen basıncı altında yapılmaktadır. Sıvılaştırma işleminde birbiriyle yarış halinde çeşitli kimyasal tepkimeler oluşmaktadır. Bunlardan başlıca olanlar; ısıl bağ kırılmaları (termoliz), hidrojenleme, alkil gruplarının ana yapıdan kırılarak ayrılması, makromoleküler yapıdaki yapı birimlerini birbirine bağların kırılması, kükürt giderilmesi, azot giderilmesi, su ayrılması, halka açılmaları ve kondensasyon reaksiyonlarıdır. Reaksiyon sırasında oluşan serbest radikaller, kömürün kendi yapısından veya dış kaynaklardan (kullanılan çözücünden, H₂S veya H₂'den ya da çözücü ve H₂'den) hidrojen alarak kararlı hale gelirler (Wiser, 1968).

3.1.2.1. Hidrojenasyon

Moleküler hidrojen ile bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyon genellikle katalizör eşliğinde gerçekleşir. Hidrojenasyon, molekül yapısı içindeki iki atom arasındaki ikili veya üçlü bağa hidrojen katılmasıyla oluşmaktadır. Uygulanan şartların ağırlaştırılması diğer bir deyişle yüksek sıcaklık ve basınç uygulanmasıyla da parçalanmalı hidronizasyon oluşur. Koşulları biraz daha değiştirip yüksek molekül yapılarını parçalayarak hidrojen atmosferinde tamamen küçük moleküllere dönüştürme işlemi de “hidrokraking” (hydrocracking) olarak adlandırılır. Hidrojen ve azotun amonyak oluşturması ya da karbon monoksit ve hidrojenin metanol ve hidrokarbon oluşturması, tepkimeleri seçilen katalizöre de bağlı olarak tipik birer hidrojenasyon örnekleridir(Altın, 2005).

3.1.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu

Kömür - çözücü ilişkisi çok karmaşıktır ve ekstraksiyon verimi çözücünün ve kömürün doğasına bağlı olduğu kadar ekstraksiyon koşullarına da bağlıdır (Bhole, 2002).

Fiziksel özelliklerine göre çeşitli çözücülerin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ancak bu çalışmalar, sadece çözücünün özelliklerinin değil kullanılan kömürün özelliklerinin de çözücünün ekstraksiyon gücünü etkilediğini göstermiştir. Çözücünün iki özelliği (yüzey gerilimi ve iç basınç) kömür ekstraksiyonunda etkili olmaktadır (Van Krevelen, 1993).

Tekeş (2007)'e göre; ekstrakt yapısı kullanılan kömürün türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kömür yapısının çok kompleks ve aynı zamanda heterojen olmasından dolayı bir veya birkaç analiz yöntem ile elde edilen bilgiler kömür yapısını aydınlatmak için yeterli olmamaktadır. Kömür yapısı hakkında bilgi edinmeyi sağlayan en önemli yöntemlerden birisi kömürün çözücü ekstraksiyonudur. Çözücü ekstraksiyonunda etkin olan faktörler şunlardır:

- Kullanılan kömürün özellikleri
- Ekstraksiyon şartları
- Kullanılan çözücünün özellikleri

3.1.2.3. Piroliz

Piroliz işlemi havasız ortamda gerçekleşen ısıl bozundurma işlemidir. Bu işlemde karbonizasyondan farklı olarak daha yüksek verimle sıvı ürün ve gaz ürün elde edilebilir. Karbonizasyon, kok veriminin daha yüksek olacak şekilde tasarlandığı bir yöntemdir (Dandik, 1996).

Organik maddelerin inert atmosferde bozunmasının sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur. Üretilen madde miktarı ve bileşimi uygulanan piroliz teknolojileri ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Ancak genellikle elde edilen gaz karışımında karbon oksitler, hafif alifatik hidrokarbonlar, hidrojen ve kükürtlü bileşikler bulunmaktadır. Katı ürün karbonca zengindir, kükürt yüzdesi azalırken azot yüzdesinin arttığı belirtilmektedir. Sıvı ürün ise oldukça çeşitli hidrokarbonları içerir. Kömürleşme derecesi yüksek olan kömürlerin pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimi de yüksek olmaktadır. Bununla birlikte karbon oksitler, su ve hidrokarbonlar ise azalmaktadır (Uzun 2002).

Pirolizde kömür havasız ortamda yüksek sıcaklıkta ısıtılır ve gaz, katran ve çar (katı ürün) meydana gelir. Gaz, yakıt olarak kullanılır. Katran hidrojenasyonla düşük kükürtlü sentetik yakıtı dönüştürülebilir. Çar, buhar ya da buhar-hava karışımı kullanılarak sentez gazı ($\text{CO} + \text{H}_2$) elde etmek üzere gazlaştırılabilir. Sentez gazı, H_2S gibi kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla ön işleme tabi tutulur ve ardından metanol ya da amonyak elde etmek için kullanılır. Toplam dönüşüm ve ürün kalitesi ısıtma hızı, sıcaklık ve piroliz atmosferindeki hidrojen içeriğine bağlıdır (Tekeş, 2007).

4. PİROLİZ

4.1. Pirolizin Tanımı

Piroliz, oksijensiz ortamda ısıtma yoluyla özellikle kömür gibi fosil yakıtlardan gaz, sıvı ve katı fazlarda çeşitli ürünler üretme prosesinin genel adıdır. Bu süreç, aynı zamanda karbonizasyon olarak da isimlendirilmektedir (Altun ve ark., 2003).

Pirolizin hammaddesi odun, kömür, biyokütle atıkları ve yerel atıklar, ürünleri ise; gazlar, sıvılar, taneler, yağlar, çar (katı ürün) ve küldür. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen gaz ürünlerin miktarı ve enerji değerlerinin sıcaklık ve katalizörün cinsi ve miktarına göre değişmektedir (Çağlar ve Demirbaş, 2002).

Gazlaşma, ikincil yakıt gazların maksimum miktarda üretildiği bir piroliz türüdür. Pirolizden elde edilen yakıt ürünler orijinal biyokütleden elde edilen yakıt ürünlerden temizlik, kullanım ve nakliye açılarından çok daha uygundur. Elde edilen kimyasal ürünler, diğer prosesler için kimyasal besleme stoku olarak veya doğrudan kullanım kolaylığı bakımından önemlidir. Randıman olarak, biyokütlenin doğrudan yanmasından elde edilen ısı ile ikincil yakıt ürünlerin yanmasından elde edilen ısı değerlerinin karşılaştırılmasında %80-90'a çıkan bir fark bulunmuştur (Twidell ve Weir, 1986).

Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden en verimli ve en ekonomik olanı pirolizdir ve özellikle sıvı hidrokarbon üretiminde en çok kullanılan bir proses olarak dikkat çekmektedir (Soltej, 1988).

Pirolizden sıvı ürünlerin elde edilmesinde sıcaklık, katalizör ve diğer piroliz şartlarının etkisi oldukça büyüktür. Biyokütlenin pirolizi üzerine yapılan çalışmalar, en uygun verimde ve kaliteli ürünlerin elde edilmesi için işleme şartlarının geliştirilmesi üzerinde odaklanmıştır (Gerçel, 1997).

Karbonizasyonla sıvı ve gaz yakıt üretilerek, içten yanmalı motorlar için sentetik yakıt elde edilebilmekte, katı yakıtlardaki kükürtten oluşan çevre kirliliği de önlenmektedir. Karbonizasyon işlemi ayrıca kok üretimi ve briketleme amaçları için de uygulanmaktadır. Piroliz esas olarak, kömürü hidrojenle zengin uçucu bir fraksiyonla, karbonca zengin katı artıktan ayıran bir işlemdir (Ballice, 2002).

Bozkurt (2011)'a göre kömürün pirolizinde gaz, sıvı ve katı ürünler oluşur;

Gaz ürün: Piroliz gazı, karbon oksitler, hafif alifatik hidrokarbonlar, hidrojen ve su buharı karışımıdır. Gazdaki su buharı, kömür neminin buharlaşmasının yanı sıra, çeşitli kimyasal tepkime ve bozunmalar sonucunda da oluşmaktadır. Piroliz gazı, kömürün yapısındaki bağların kırılmasıyla oluşur ve H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 gibi alifatik hidrokarbonlar, CO_2 ve CO gibi düşük molekül kütleli maddeleri içerir. Piroliz gazı, kömürdeki inorganik ve organik kükürtlü yapıların bozunması sonucu, çevreyi kirletici nitelikteki, kükürtlü bileşikler de içerebilmektedir. H_2S ve NH_3 , piroliz gazında istenmeyen bileşiklerdir. Değişik kömürler ve piroliz şartı uygulanarak yapılan çalışmalar sonucunda, gaz ürünlerin hacimce bileşiminin; %8-55 CH_4 , %1-43 C_2 ve C_3 hidrokarbonları, %14-67 H_2 , %5-38 CO , %1-24 CO_2 şeklinde değiştiği ve gaz ürünün, kömürün kütlece %2-26'sını oluşturduğu saptanmıştır (Bozkurt, 2011).

Sıvı ürün: Sıvı ürün, katran veya pirolitik yağ olarak adlandırılmaktadır. Sıvı ürün şeffaf, reçineye benzer bir yapıdadır; başlangıçta sarımsı-turuncu renkte olup ışık etkisiyle hızla siyaha döner. Sıvı ürünün nitelik ve niceliği, kömürün karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının oranlarına ve piroliz sürecinde oluşan yapı taşlarının hidrojen ile birleşebilme özelliklerine bağlıdır. Kömürde, oksijen içeriği azaldıkça sıvı ürün miktarı artmakta, kimyasal su oluşumu azalmaktadır. Bu artış, kömürün karbon içeriği %85-86'a ulaştığında, yerini düşüğe bırakmaktadır. Piroliz sonucunda, kuru temele göre, kömürün % 2-33'nün sıvı ürüne dönüştüğü gözlenmiştir (Bozkurt, 2011).

Katı ürün: Karbonca zengin katı ürün, char olarak adlandırılmaktadır. Katı piroliz ürünlerine yönelik ilgi, dumansız katı yakıt üretimine bağlı olarak gelişmiştir. Genelde, katı üründe elde edildiği kömüre göre, kükürt içeriğinin azaldığı, azot içeriğinin ise arttığı gözlenmiştir (Bozkurt, 2011).

Termo-kimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi ile elde edilen birincil ürünler, katı, gaz veya sıvı olabilir. Katı ürün yakıt olarak kullanıldığı gibi metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde de kullanılır. Pirolizden elde edilen gaz ürün, karmaşık ısıl parçalanma proseslerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H_2 , CO gibi) içerir. Bileşim olarak H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O ve organik bileşiklerin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük

molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir (Iwasaki, 2002).

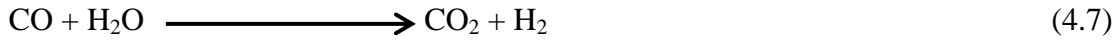
Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddelerdir (Iwasaki, 2002).

Iwasaki (2002)'ye göre piroliz prosesi reaksiyonu aşağıdaki gibidir;

Ana piroliz reaksiyonu



Kısmi reaksiyon



Horne ve Williams (1996), karışık odun artıklarından oluşan biyokütlenin 400, 450, 500 ve 550 °C'de akışkan yatak reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Çar, sıvı ve gaz ürünler elementel bileşim ve ısı değerlerinin belirlenmesi için analiz edilmiştir. Sıvıların homojen ve düşük viskozitede olduğu ayrıca sıvılara fazlaca oksijen katılmış olduğu belirlenmiştir. Hidrokarbonların düşük miktarlarda olduğu, oksijen katılmış ve polar kısımların baskın olduğu belirtilmiştir. Piroliz sıcaklığı ile sıvılardaki polisiklik aromatik hidrokarbonların derişiminin arttığı bulunmuştur. Sıvıların önemli miktarda fenolik bileşikler içerdiği ve alkali türevlerinin 500 ve 550 °C'de en yüksek olduğu belirtilmiştir. Piroliz yağında benzen, tolüen, etil benzen, dimetil benzen, benzofuran, metil benzofuran, naftalin ve çeşitli fenol bileşiklerinin olduğu belirtilmiştir.

Şimşek (2006)'e göre; katı, sıvı ve gaz ürünlerden her birinin özellikleri, reaksiyonun meydana geldiği reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı, içeride kalış süresi gibi parametrelere bağlıdır. Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak piroliz işlemi; geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı ve flash piroliz olmak üzere dört alt sınıfa ayrılır. Ayrıca vakum, ultra ve hidropiroliz gibi teknolojileri de mevcuttur. Bu yöntemler ve bunlardan elde edilen ürünler Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Piroliz Yöntemleri Ve Ürünler

Piroliz Teknolojisi	Reaksiyon Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günlerce	Çok Düşük	T<400	Katı
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	T<600	Katı, Sıvı, Gaz
Hızlı	0,5-5 s	Çok Yüksek	650	Biyoyakıt
Flash(gaz)	<1 s	Yüksek	T<650	Biyoyakıt
Flash(sıvı)	<1 s	Yüksek	T<650	Kimyasallar, Gaz
Ultra	<0,5 s	Çok Yüksek	1000	Kimyasallar
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	T<500	Biyoyakıt
Metanoliz	<10 s	Yüksek	T<700	Kimyasallar

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvıdır. Süreç şartlarına bağlı olarak ürünler farklı miktarlarda elde edilirler. Gaz ürün için 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken, sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir (Encinar ve ark., 1998).

Bridgewater (1994)'a göre; flash piroliz genellikle 500°C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde gerçekleşir. Sıvı ürün genellikle "katran", "biyoyakıt" olarak adlandırılır ve hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Buradan elde edilen sıvı ürünler kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilir.

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün üretimi için günümüzde tercih edilen teknolojidir. Hızlı piroliz, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak flash veya ultra piroliz olarak da adlandırılabilir (Bridgewater ve ark., 2002).

Hidropiroliz süreci hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen bir süreçtir. Biyokütlenin hidrokarbonlarca zenginleştirilmiş sıvılara dönüştürülmesinde yüksek bir uygulama potansiyeline sahiptir (Barth, 1999).

Tablo 3.2.'de piroliz teknolojileri, bu yöntemlerin reaksiyon süreleri ve bu yöntemlerden elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin dağılımı gösterilmiştir. Demirbaş (2002) yapmış olduğu çalışmalardan sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu piroliz tekniğinin “hızlı piroliz” olduğunu belirtmiştir.

Tablo 4.2. Piroliz Yöntemleri Ve Ürün Dağılımları (Demirbaş, 2002)

Piroliz Teknolojisi	Reaksiyon Süresi	Sıvı (%)	Char (%)	Gaz (%)
Hızlı	0,5-5 s	75	12	13
Geleneksel	5-30 dk.	50	25	25
Karbonizasyon	Günlerce	30	35	35
Flash	<1 s	65	25	10

4.2. Birlikte Piroliz

Günümüzde yakıt dönüşüm süreçleri içinde en çok ilgi çekenler ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılanlar piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma. Gerek kömürler gerekse biyokütle kaynakları ve bazı atıklar (atık lastik, atık polimerler, atık yağlar, zirai atıklar, orman artıkları gibi) bu süreçlere tabi tutulabilirler. Bu hammadde kaynakları söz konusu süreçlerde tek başlarına kullanılacakları gibi bunların çeşitli kombinasyonlarının birlikte kullanımları da mümkündür. Bu tür kullanıma "birlikte kullanım" denilebilir. Buna göre birlikte piroliz, birlikte gazlaştırma, birlikte sıvılaştırma ve birlikte yakma süreçleri mümkündür. Birlikte kullanımın fosil olmayan kaynakları değerlendirme; atıkları değerlendirme; biyokütle kaynaklarını değerlendirme gibi çeşitli avantajları vardır (Eken, 2007).

Pirolizi mümkün olan hammaddeler tek başlarına piroliz edilebileceği gibi başka maddeler ile karıştırılarak birlikte de piroliz edilebilirler. Katı, sıvı, gaz ürünler elde etmek amacıyla iki farklı materyalin inert ortamda ısıtılarak bozundurulmasına “birlikte piroliz” denir. Birlikte pirolizin amacı, farklı materyallerin birlikte kullanımınıdır. Böylece hem hammadde açısından alternatifler oluşturulurken hem de farklı materyallerin birlikte pirolizi esnasında “sinerjik etki” gerçekleşmesi umulur. Bu kapsamda biyokütle, kömür, bitümlü şist, endüstriyel ve zirai atıklar, plastik atıkları gibi

atıklar farklı karışım oranları ve kombinasyonlarda karıştırılarak “birlikte piroliz” işlemine tabi tutulabilirler (Hayta, 2010).

Eken (2007)’e göre birlikte pirolizde kullanılan materyallerin ürün verimleri ve/veya ürün bileşimlerini, bu materyallerin tek başlarına oldukları duruma göre değiştirmesine sinerjik etki adı verilir. Literatürde sinerjik etki ürün verimleri üzerinde görüldüğü gibi, sadece ürün bileşimlerinde veya her ikisi üzerinde de görülebilmektedir. Birlikte piroliz sonucu sinerjik etki görülmesi bile farklı materyallerin birlikte kullanımına imkân vermesi önemli bir avantaj olarak görülebilir. Çünkü atıklarda depolama başta olmak üzere maliyetli atık yönetimi göz önüne alınırsa örneğin, pirolizi mümkün atıkların sonlu fosil kaynak olan kömürle pirolizi gibi birlikte kullanım bu sorunlara çözüm olabilecektir.

4.3. Piroliz Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler

Şimşek (2006)’e göre pirolizi etkileyen faktörler; ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, katalizör, ürünlerin tepkime koşulları ve ortam olarak sıralanabilir.

4.3.1. Isıtma Hızı

Encinar ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmalara göre; ısıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarı artar. Yüksek sıcaklıklarda katran bozunarak gaz ürün miktarını da arttırır. Artan basınçla uçucu maddelerin tepkimedede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile katran miktarı artar.

Isıtma hızı piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli bir değişkendir. Ancak ısıtma hızının tek başına piroliz ürünlerine etkisi de oldukça azdır. Bu nedenle bu parametre değerlendirilirken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır. Buna göre; yüksek ısıtma hızlarında, kısa ve orta alıkonma sürelerinde, yüksek sıcaklıklarda maksimum gaz ürün verimi elde edilirken; düşük sıcaklıklarda maksimum sıvı verimi elde edilmektedir. Düşük ısıtma hızlarında ve uzun alıkonma sürelerinde, düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürüne verimleri birbirlerine yakın, gaz ürün verimi ise düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır (Bridgewater, 2002).

4.3.2. Piroliz Sıcaklığı

Ceylan (2006)'a göre piroliz sıcaklığı, uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Sıvı, gaz ve aktif karbon (katı) miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimleri de oldukça farklı olmaktadır. Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürünün ve aktif karbonun H/C ve O/C oranları azalmaktadır. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır.

Katı, sıvı ve gaz miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimlerinde de farklılıklar meydana gelmektedir. Sıcaklığın aşırı artmasıyla, sıvı ve katı ürün oranlarının azaldığı belirlenmiştir (Ballice, 2002).

4.3.3. Parçacık Boyutu

Şimşek (2006)'e göre; piroliz işleminde, parçacık boyutunun artması ile uçucu gazların reaksiyon atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle iletim sınırlaması söz konusu olmaktadır. Uçucular yüzeyle daha uzun süre etkileşmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir.

Polimerleşme tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp, gaz verimini artırma yönünde etki eder. Katı yakıtlarda, H/C oranı arttıkça yakıt, sıvı yakıt özelliğine yaklaşır. Karbon içeren maddelerin dönüşümü ile gaz ile sıvı yapay yakıtlar elde edilir (Ceylan, 2006).

4.3.4. Katalizör

Katalizörler, bir kimyasal tepkimenin hızını ve şeklini değiştiren, fakat reaksiyona girmeyen maddelerdir. Reaksiyon sırasında, çoğu zaman katalizörün fiziksel yapısı değişse bile kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmemektedir. Kimyasal olarak reaksiyon mekanizmasını değiştirir. Katalizörlerin kullanımı ve gelişimi, ürün verimi ve seçiciliği açısından önem taşır. Piroliz sıvısının kalitesinin artırılmasında özellikle kükürt miktarının azaltılmasında katalizör kullanımının önemi büyüktür (Şimşek, 2006).

4.3.5. Tepkime Koşulları ve Piroliz Ortamı

Havasız ortamda gerçekleştirilen piroliz (karbonizasyon) proseslerinde hidrojen, esas olarak kömürün yapısında bulunan hidro-aromatik gruplar tarafından sağlanır. Bu şekilde, hidrojen içeriği orijinal kömüre kıyasla daha zengin ve molekül ağırlığı daha küçük kesimler elde edilirken, kömürün hidrojen içeriği sınırlı olduğundan, kararsız parçacıkların önemli bir kısmı da tekrar birleşerek, polimerize olmuş çözünmeyen katıyı oluştururlar. Sıvılaştırma amacıyla kullanıldığında, bu yöntemin en önemli sakıncası gaz ve sıvıdaki arttırılmış H/C oranının, karbon bakımından zengin ve hidrojen açığı olan bir katının oluşmasını gerektirmesi, dolayısıyla da sıvı ürün veriminin sınırlı olmasıdır. Hızlı ısıtma ile elde edilen katran yavaş karbonizasyonla elde edilene kıyasla daha fazla yüksek kaynayan kesimler içerir. Flaş piroliz olarak bilinen bu yöntemin yanı sıra hidrojen atmosferinde katalizörlü ya da katalizörsüz olarak yürütülen hidropiroliz ile de sıvı verimi arttırılabilir. Hidropirolizin bir başka önemli üstünlüğü de ürünlerdeki kükürt miktarını azaltmasıdır (Koyuncuoğlu, 2005).

Hidrojen, CO, CH₄ ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazlar, katran buharları, CO₂ ve su buharı gibi bazı yanıcı olmayan gazlardan meydana gelen kömürün pirolizi boyunca uçucu maddelerin çıkışı olur. Kömürdeki uçucu maddenin miktarı ve kompozisyonu kömürleşme derecesiyle (rank) büyük değişkenlik gösterir. Kömürün uçucu maddesinin içindeki yanmayan gazların oranı, rank azaldıkça artar. Uçucu madde çıkışı testi bir inert atmosferde sıcaklığa karşı ağırlık kaybı belirlemesine göre yapılır (Küçükbayrak, 1993).

Piroliz işleminde farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir. Özellikle piroliz ortamının inert olması amacıyla, ortamdan oksijen süpürülmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla çoğu zaman N₂ sürükleyici gaz olarak kullanılmaktadır (Şimşek, 2006).

4.4. Piroliz Reaksiyonundan Elde Edilen Ürünler

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan kullanılabilceği gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir (Gerçel ve Koruyucu, 2003).

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük mol kütleli bileşiklerle, yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek mol kütleli organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün elementel bileşimi biyokütleyle benzer ve oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ, bioyağ veya tar olarak adlandırılmaktadır (Gerçel ve Koruyucu, 2003).

Piroliz sonucu elde edilen ürünlerden olan katı ürün, char veya biyoyakıt olarak da adlandırılır. Katı ürün gerek elementel ve kaba analizi gerekse bazı yüzey özellikleri bakımından hammaddeden farklıdır. Katı ürün yakıt olarak kullanılabilmesi gibi yüzey özellikleri uygunsa doğrudan değilse aktifleştirmeden sonra adsorban olarak kullanılabilir. Ayrıca katı ürünü su buharı, CO₂ gibi reaktiflerle gazlaştırmak da mümkündür. Koklaşabilen kömürlerin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürüne ise kok adı verilir ve metalürji sanayisinde kullanılır (Eken, 2007).

4.4.1. Katı Ürün

Pirolizden elde edilen katı ürün, genellikle gözenekli bir yapıya sahiptir ve aktif karbon gibi kullanılmaya elverişlidir. Char olarak da bilinen katı ürün, inorganik maddeleri, organik bileşiklerin ısıl bozulmasından elde edilen karbonlu atıkları ve dönüşüme uğramayan organik atıkları içermektedir. Piroliz sürecinden elde edilen katı ürünün ısıl değeri, linyit ve kokun ısıl değerine yakındır (Zansi ve ark., 1996).

4.4.2. Gaz Ürün

Şimşek (2006)'e göre; pirolizden elde edilen gaz ürün karmaşık ısıl parçalanma işlemlerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H₂, CO gibi) içerir. Genel olarak H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O ve organik bileşimlerinin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde kullanılabilir.

4.4.3. Sıvı Ürün

Sıvı ürün, elementel bileşimi oksijenli hidrokarbonların karmaşık bir karışımıdır. Sıvı ürünün karmaşık yapısının, ligninin bozulması ve fenolik bileşiklerin oluşması ve bunların karşılıklı etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ, biyo-yağ veya tar olarak adlandırılmaktadır (Bridgewater ve Cottam, 1992).

Bridgewater ve Bridge (1991) tarafından yapılan çalışmalarda; piroliz sıvısının görünümünün genellikle koyu renkte olduğu belirtilir. Hammaddeye ve kullanılan piroliz teknolojisine bağlı olarak, siyah, koyu kahverengi, kırmızı veya koyu yeşil olabilir. Piroliz sıvısında bulunan su oldukça önemli bir etkiye sahiptir.

4.4.3.1. Sıvı Ürün Verimine Etki Eden Faktörler

Genel olarak pirolizden elde edilen ürünlerin verimlerini piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve atığın parçacık boyutu etkiler. Sıcaklık, termokimyasal bir süreç olması itibarıyla pirolizi ve ürün verimlerini etkileyen en önemli faktördür. Piroliz işleminin hedef ürünü pirolitik yağ ise proses sıcaklığı 400–650 °C aralığında olmalıdır. Pirolizin kullanım amacına bağlı olarak sıcaklık istenilen değere ayarlanabilir (Anonim).

Bir diğer önemli faktör de piroliz işlemine maruz kalacak olan atığın sıcaklığının artış hızıdır. Atığı ısıtma hızı ne kadar fazla olursa pirolizden elde edilen sıvı ürün miktarı o kadar fazla olmaktadır. Alıkonma zamanı piroliz işlemi sırasında oluşan buhar fazdaki ürünlerin piroliz ortamında tutulma süresidir. Kısa alıkonma zamanı pirolizin sıvı ürün verimini arttırır. Eğer piroliz işleminde hedeflenen ürün sıvı ürün ise atık hızlı, ultra veya flash piroliz işlemine tabi tutulmalıdır (Anonim).

Yaman (2004) tarafından yapılan çalışmaya göre; piroliz işleminin vakum ortamında gerçekleştirilmesi piroliz buharlarının ortamdaki hızı daha hızlı bir şekilde uzaklaşmasını sağlar; bu da ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller; dolayısıyla prosesin sıvı ürün verimi yüksek olur.

Düşük ısıtma hızlarında oluşan birincil uçucu ürünler reaksiyon ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil ve üçüncül parçalanma ürünleri verirler ve bu ürünlerde ortamı terk edemedikleri için tekrar katıya dönüşme tepkimeleri oluştururlar (Yaman, 2004).

Açıkgöz ve ark., (2004) inert gaz debisinin ve parçacık boyutunun piroliz ürünleri üzerinde önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmalarda; inert gazın ikinci bir reaksiyondan, aynı zamanda yeniden polimerleşmeden kaçınmak ve piroliz prosesindeki dalgalanmaları yok etmek amacıyla kullanıldığını kaydetmişlerdir. Ayrıca yüksek inert gaz debisinin ikincil ayrışma yol açtığını gözlemlemişlerdir.

Demirbaş (2005), çalışmasında çay fabrikası atığının pirolizi ile elde edilen çar ve sıvı ürün veriminin sıcaklık artışıyla (775 K'den 1025 K'e) azaldığını, gaz ürün veriminin ise sıcaklık artışıyla arttığını gözlemlemiştir.

Sıcaklık artışı, çeşitli biyokütle atıklarının pirolizi ile elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimini de benzer şekilde etkilemiştir (Şensöz ve ark., 2000).

Garcia ve ark. (2001), biyokütlenin termokimyasal ayrışmasının yer aldığı reaksiyon yatağı içine gönderilen Ni/Al ortak hızlandırıcı katalizörlü, düşük sıcaklıklarda (650 ve 700 °C) biyokütle katalitik piroliz çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı (750-850 °C) ve katalizörün aktivasyon şartlarının (hidrojen akış hızı) etkisi analizlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı katalizörün özelliklerini ve performansını önemli derecede etkiler. İki reaksiyon sıcaklığı için (650 ve 700 °C) ve 850 °C'de kalsine edilen katalizör kullanılarak azaltma olmayan katalizör kullanımı ile elde edilenden daha yüksek H₂ ve CO verimleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, değişmeyen, 750 °C'de kalsine edilen katalizör 700 °C reaksiyon sıcaklığında iyi performans göstermiştir. Değişmeyen, 750 °C'de kalsine edilen katalizör kullanılarak 700 °C reaksiyon sıcaklığında en yüksek H₂ ve CO verimleri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar düşünüldüğü zaman, 750 °C'de kalsine edilen katalizör kararlı aktif faz oluşan reaksiyon ortamı ile değiştirilir, oysa 850 °C'de kalsine edilen katalizör için daha şiddetli değiştirme şartları gereklidir sonucu çıkarılabilir.

Li ve ark. (2004), iki farklı biyokütlenin (baklagil samanı ve kayısı çekirdeği) hızlı pirolizini çalışmıştır. Biyokütlenin piroliz davranışı onun kimyasal bileşimi ile kuvvetli olarak alakalıdır. Serbest düşme reaktöründe hızlı ısıtma ve piroliz şartları altında, buhar reformu durumunda piroliz ara ürünlerinin oluşumu ile biyokütle pirolizinin etkileşimi daha çok hidrojen zengin gaz verimine neden olur. Gaz üründe CO ve H₂ toplam oranı baklagil samanı için % 65,4 mol ve kayısı çekirdeği için % 55,7 mol miktarına ulaşmıştır. Biyokütlenin hızlı pirolizinde örnek parça boyutunun ve piroliz sıcaklığının etkisi de çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları biyokütlenin hızlı pirolizinin aynı sıcaklıkta yavaş pirolizinden daha uçucu ürünler ürettiğini göstermiştir. Hızlı pirolizden hidrojen zengin gaz ürününün bileşimi ve verimi biyokütlenin bileşimine bağlıdır. Selüloz ve hemiselüloz, ligninden daha çok hidrojen zengin gaz üretmiştir. Sonuçlar, daha yüksek hızlı piroliz sıcaklığı ve daha küçük parça boyutunun hidrojen-zengin gaz üretimini desteklediğini de göstermiştir. Hızlı piroliz sıcaklığının

artması ve parça boyutunun azalması ile biyokütle pirolizinde ısı şoku daha kuvvetli olur. Bu daha küçük moleküllü ürünlerin (bioyağ, gaz, özellikle syngaz gibi) artması ve daha ağır moleküllü ürünlerin (çar gibi) azalması ile sonuçlanır. Çarın gazlaştırılmasının veya biyoyağ ara ürününün buhar reformunun daha çok hidrojen zengin gaza yol açan sebeplerden biri olabileceği belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada ise Çağlar ve Demirbaş (2002), zeytin ağacı kabuklarından hidrojen zengin gaz karışımı elde etmek için piroliz gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, hidrojen zengin gaz ürünler elde etmek için zeytin ağacı kabuğu örnekleri arzu edilen sıcaklıklarda direkt ve katalitik pirolize tabi tutulmuştur. Örnekler, 775 K, 850 K, 925 K, 975 K, 1025 K sıcaklıklarında katalizörlü ve katalizörsüz olarak piroliz işlemine tabii tutulmuştur. Sıcaklığın artması ile her iki pirolizden elde edilen gazın verimi ve toplam hacmi artmıştır. Zeytin ağacı kabuklarından elde edilen en büyük hidrojen zengin gaz verimi yaklaşık % 17 $ZnCl_2$ katalizör kullanılarak yaklaşık 1025 K sıcaklıkta % 70,6'dır. Genel olarak biyokütlenin pirolizinde $ZnCl_2$ katalizörlüğünde hidrojen zengin gaz ürün verimi artmıştır, fakat çar ve sıvı ürünlerin verimlerinin artmasına rağmen pirolitik gaz verimi azalmıştır. Zeytin ağacı kabukları için K_2CO_3 'ün katalitik etkisi Na_2CO_3 'ün katalitik etkisinden daha büyüktür. Zeytin ağacı kabuklarının hidrojen zengin gaz ürünlere (H_2 + parafinler) maksimum dönüşüm verimi $ZnCl_2$, Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalitik çalışmaları için sırasıyla % 70,6, % 62,9, % 62,6 olarak elde edilmiştir.

Morf ve ark (2002), odun yongalarının devamlı pirolizinden elde edilen katranın homojen ikincil reaksiyonlarının mekanizmalarını ve kinetiklerini incelemiştir. Homojen katran dönüşümü sırasında gravimetrik katran veriminin reaksiyon sıcaklığının artması ile azaldığı belirtilmiştir. Katranda asitlerin, fenollerin, benzen, etil benzen, tolüen, etil tolüen, metil stiren, benzofuran, çeşitli naftalin bileşikleri ve 3-6 halkalı polisiklik aromatik hidrokarbonların bulunduğu belirtilmiştir.

Demirbaş (2002), tütün sapı ve sarıçam ağacının pirolizinden elde edilen ürünlerin analizini gerçekleştirmiştir. Metanolün temel olarak üronik asitin metoksil grupları nedeniyle ve pektin gibi bitki maddelerinin ayrışmasından oluşan metil esterler ve/veya eterlerin bozulması nedeniyle arttığı belirtilmiştir. Son piroliz sıcaklığı 675 K'den 1025 K'e artarken tütün sapı ve sarıçam ağacı örneklerinden elde edilen çar ürünlerin verimleri sırasıyla % 33,9'dan % 23,0'a ve % 29,2'den % 17,0'a azalmıştır.

Son piroliz sıcaklığı 675 K'den 1025 K'e artarken tütün sapı ve sarıçam ağacı örneklerinden elde edilen gaz ürünlerin verimleri sırasıyla % 25,0'dan % 40,2'ye ve % 29,7'den % 42,5'e artmıştır. Her iki örnekten elde edilen sıvı ürünlerin verimlerinin sıcaklığın 675 K'den 875 K'e artması ile arttığı ve sonra azaldığı belirtilmiştir.

Tsai ve ark. (2007), işletme parametrelerinin ürün verimine etkisini ve sabit yataklı bir reaktörde yapılan hızlı piroliz işleminin bileşimini araştırmışlardır. Bu araştırmanın sonucunda 3 sonuca varmışlardır;

- Sıcaklık 400°C'den 500°C'ye çıkarıldığında sıvı ürün verimi %10'dan %35'e yükselmiştir.
- Isıtma hızının 100°C/dak 'dan 500°C/dak 'ya yükseltilmesi sıvı ürün verimi açısından önemli bir değişiklik meydana getirmemiştir.
- İçeride kalış süresinin 1 dakikadan 2 dakikaya çıkarılması; 200°C/dak ısıtma hızında sıvı ürün verimini %36'dan %41'e, 400°C/dak ısıtma hızında sıvı ürün verimini %28'dan %42'ye yükseltmiştir.

Korkmaz (2007) tez çalışmasında, Şırnak asfaltinin piroliz özellikleri ve bazı parametrelerin bu özellikler üzerindeki etkileri, termal analiz yöntemleri olan DTA (Differential Thermal Analysis) ve TGA (Thermogravimetric Analysis) metotlarıyla araştırmış, aşağıdaki sonuçları elde etmiştir;

(i) Asfaltit besleme örneği ve bu örnekten elde edilen 1000+850 µm, -212+150 µm ve -45+38 µm boyut fraksiyonlarının DTA eğrilerinde benzer eğimler elde edilmiştir.

(ii) Aynı örneklerin TGA deneyleri de gerçekleştirilmiş olup, öncelikle tane boyunun etkisi araştırılmıştır. TGA deney sonuçlarına göre hem asfaltit besleme örneğinde hem de bu örneğin farklı boyut fraksiyonlarında, 90-130°C aralığında nem kaybına bağlı olarak üç reaksiyon bölgesi tespit edilmiştir.

(iii) Örneklerin TG/DTG termogramlarında her üç reaksiyon bölgesinde de pik sıcaklıkları üzerinde tane boyunun düzenli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

(iv) Örneklerin TG/DTG termogramlarına göre 2. ve 3. reaksiyon bölgelerinde, ısıtma hızının pik sıcaklıklarına etkisine bakıldığında, hemen hemen bütün örnekler için maksimum pik sıcaklıkları, 30°C/dk olan en yüksek ısıtma hızında elde edilmiştir.

Örneklerin kütle kayıp miktarlarının, genelde ısıtma hızından bağımsız olduğu görülmüştür. Şırnak asfaltiti ve boyut fraksiyonlarının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrilerinde, 2. ve 3. bölgelere ait piklerin yükseklikleri, büyük çoğunlukla ısıtma hızının artışına bağlı olarak artmıştır.

Piroliz ürünleri sıvı, gaz ve genellikle katı içerir. Piroliz ürünleri dağılımı değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar kömürün yapısı, ısıtma hızı, sıcaklık ve basınçtır. Kömürün karbonizasyonunda ulaşılan son sıcaklık, ürün yapısını etkilemektedir. Sıvı ve katran çıkışı, 300°C civarında başlamakta ve 500-600°C'de sona ermektedir. Buna karşın, gaz çıkışı 900 1000°C'e kadar sürmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 600°C'e kadar olan işlemlere düşük sıcaklık karbonizasyonu, 900°C'e kadar olan işlemlere orta sıcaklık karbonizasyonu, 900°C'den yüksek sıcaklıklarda olan işlemlere ise yüksek sıcaklık karbonizasyonu denilmektedir. Karbonizasyon işlemi, sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse piroliz olarak adlandırılır (Bozkurt, 2011).

Yapılan bu çalışmada ilk önce farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve bu sıcaklık değerlerine göre elde edilen sıvı ürün miktarları kaydedilmiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3. Farklı Sıcaklık Değerlerine Göre Elde Edilen Sıvı Miktarları

Deney No	Elde Edilen Sıvı Ürün Miktarı
1. deney (300°C)	118 gram
2. deney (350°C)	134 gram
3. deney (400°C)	185 gram
4. deney (450°C)	165 gram
5. deney (500°C)	144 gram

Tablo 4.3.'te gösterilen verilere bakıldığında kömür ve atık pamuk yağının birlikte pirolizi için en uygun sıcaklık değeri 400 °C olarak ölçülmüştür. Piroliz reaksiyonu için bu sıcaklık değeri seçilmiş ve tüm piroliz işlemi bu sıcaklık değerinde yapılarak en verimli şekilde sıvı ürün elde edilmeye çalışılmıştır.

4.4.3.2. Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Piroliz sıvısı, su ve oksijenli hidrokarbonların karmaşık bir emülsiyonudur. Ham durumda ve oda sıcaklığında koyu kahverengi ve serbest akışlı bir yapıya sahiptir. Sıcak buhar filtrasyonunun ardından içerisindeki katıların (char) bertaraf edilmesi sonucunda daha saydam kırmızı – kahverengi renkte bir görünüm elde edilebilir. Bazen yüksek azot içeriği piroliz sıvısına yeşil bir belirti verebilir (Bridgewater, 2002).

Genel olarak piroliz sıvısı iki fazdan oluşur; bunlardan ilki düşük molekül ağırlıklı hafif sulu faz ve diğeri de yüksek molekül ağırlıklı sulu olmayan fazdır. Daha ağır olan kısmı genellikle aromatiklerdir ve fosil dizel yakıtlara bir alternatif olarak uygundur. Hafif olan fazı, hoş olmayan bir koku yayan ve parlama noktası düşük olan hidroksi aseton ve asetik asit gibi kimyasallar oluşturur. Piroliz sıvısında hem organik hem de inorganik bileşikler bulunur. Tipik ahşap kökenli hızlı piroliz yönteminde açığa çıkan piroliz sıvısının kimyasal bileşiminin $C_2H_5O_2$ olduğu belirtilmiştir (Solantausta ve ark, 1994).

Piroliz sıvısı, karbon, hidrojen, oksijen, asitler, alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar, şekerler, fenoller, lignin kaynaklı fenoller gibi çok fonksiyonlu gruplar içerir (Zhang ve ark, 2007).

Thamburaj (2000) tarafından yapılan çalışmalara göre; hızlı pirolizden elde edilen piroliz sıvısı aşağıdaki bileşenlerden oluşur;

- %20-25 su
- %25-30 suda çözünmeyen pirolitik lignin
- %5-12 organik asitler
- %5-10 polar olmayan hidrokarbonlar
- %10-25 diğer oksijen bileşikleri

Khor ve ark. (2009)'nın yapmış oldukları çalışmalara göre; piroliz sıvısının bileşenleri farklılık gösterebilir ve büyük ölçüde piroliz tekniği etkili olmakla birlikte biyokütle tipi ve diğer işletme parametreleri de bu bileşenlerin oluşmasında etkilidir.

Bridgewater ve ark. (2001) ve Park ve ark. (2012)'na göre hızlı piroliz sıvısının içindeki aldehitler ve ketonlar yavaş piroliz sıvısına göre daha fazladır. Aldehit ve ketonların varlığı piroliz sıvılarını özellikle hidrofilik ve yüksek nemli yapar, dolayısıyla suyu onlardan gidermek zordur.

Piroliz sıvılarının viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi ve asitlik değerleri, fosil dizel yakıtlara göre daha yüksektir. Atık lastikler diğer tipik hammaddelerle kıyaslandığında üstün değerler vermiştir ve çoğu piroliz sıvısının aksine fosil dizel yakıtı ile karıştırılabilir olmuştur (Roy ve ark., 1999) (Murugan ve ark., 2009).

Piroliz sıvılarının fiziksel ve kimyasal özellikleri genel olarak aşağıda anlatılmaya çalışılmıştır;

4.4.3.2.1. Su İçeriği

Piroliz sıvısının içerisinde bulunan su, biyokütlenin hammaddesinden gelir veya kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşur. Karl-Fischer titrasyonu ile su içeriği ölçülebilir ve hammadde stokunun nem içeriğine bağlı olarak %15 ile %30 kadar yüksek olabilir. Su piroliz sıvısının ısı değerini düşürür; fakat viskoziteyi azaltmaya ve akışkanlığı arttırmaya yardımcı olduğu için faydalı da olabilir. Su içeriği aynı zamanda tutuşma sıcaklığını da düşürür ve bu şekilde NO_x emisyonları da azalır. Yüksek su içeriği dizel motorlarda yerel sıcaklık ve buharlaşma oranını etkilediği için ateşleme için elverişli olmamaktadır. Yakıtın içerisindeki su aynı zamanda ateşleme gecikme süresinin artışına da bir katkıda bulunur. Ayrıca yüksek su içeriği enjektörlerde ve yakıt besleme sistemlerinde korozyon sorununa sebep olabilir. Piroliz sıvısının içerisindeki su homojen bir biçimde çözülmüştür ve bunun kurutulması zordur (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.2. Viskozite

Viskozite, akış iç direnci ölçer. Fosil dizel yakıtlarla karşılaştırıldığında piroliz sıvısının viskozitesi çok daha yüksektir ve 25 cSt ile 1000 cSt arasında geniş çapta bir farklılık göstermektedir. Viskozite, yakıt enjeksiyon sisteminin tasarımı ve çalışması açısından ve aynı zamanda motor yakıt besleme sistemleri açısından çok önemli bir parametredir. Piroliz sıvısının içerisinde bulunan ve suda çözünmeyen bileşenlerin miktarı daha fazla ise viskozite artar. Ayrıca alkol eklenmesi de piroliz sıvısının viskozitesini düşürür. Ahşaptan elde edilen piroliz sıvısına %5 metanol eklenmesinin piroliz sıvısının viskozitesinde %30 oranında bir azalma yarattığı rapor edilmiştir. Viskozite sıcaklığa bağlıdır ve ön ısıtma yoluyla azaltılabilir (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.3. Asitlik ve Katı Madde İçeriği

Piroliz sıvısı, asetik ve formik asit gibi karboksilik asitleri de içerir. Bu da piroliz sıvısının pH değerinin 2-4 değer aralığına düşmesine ve asitlik korozyona sebep olur. Sıcaklıkla artma eğilimine sahiptir. Sonuç olarak; piroliz sıvısını işlemek ve kullanmak için malzeme seçimi problem yaratabilir. Normal olarak piroliz sıvısı içerisinde ince char parçacıkları ve bazı katılar mevcuttur. Bu da motor enjektörlerinde koklaşmaya ve erozyona sebep olur. Piroliz sıvısı içerisindeki katı madde içeriği, metanol-diklorometan karışımı içerisinde çözünmeyen kalıntı olarak ölçülebilir. Bu değer %0,1 ile %1 arasındadır. Katı madde içeriği ayrıca partikül madde emisyonlarında da artışa yol açar. Piroliz sıvısı yüksek miktarda alkali ve ağır metaller içermez. Alkali metaller ve diğer bileşenler etkileşime girdiğinde yanma sisteminde sıcak korozyon ortaya çıkar (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.4. Isıl Değeri

Bir yakıtın ısıl değeri, yoğunluğuna ve yakıtın kimyasal bileşimine bağlıdır. Yakıtlar, sadece karbon ve hidrojen içerdikleri için yüksek ısıl değere sahip olma eğilimindedirler. Fakat piroliz sıvısı oksijen ve diğer bileşenlere sahip olduğu için ısıl değeri dizelin ısıl değerinden daha düşüktür. Stokiyometrik hava/yakıt oranları farklılık gösterse bile, stokiyometrik karışımlara dayanan ısıl değerlere bakılınca; fosil dizel yakıt ile piroliz sıvısının değerleri neredeyse aynıdır. Nispeten düşük bir stokiyometrik oran piroliz sıvısının alt ısıl değerini dengeler. Piroliz sıvısının hava/yakıt oranı 6,45 ve dizel yakıtında bu oran 14,5 iken, piroliz sıvısının alt ısıl değeri 2,28 MJ/kg, fosil dizel yakıtının alt ısıl değeri ise 2,79 MJ/kg'dır. Yüksek lignin içeren biyokütlenin piroliz edilirse, piroliz sıvısının ısıl değerinin arttığını belirtmekte fayda vardır (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.5. Yoğunluk

Piroliz sıvısının yoğunluğu genellikle sudan ve fosil sıvı yakıttan yüksek olup 1.15 – 1.25 kg/m³ aralığındadır. Yoğunluk; belirli bir enerji içeriğinin ve ateşleme kalitesinin bir göstergesidir. Literatüre göre yoğunlukla NO_x emisyonları arasında bir ilişki olduğunu belirtmektedir; yoğunluk arttıkça NO_x emisyonu artmaktadır. Fosil dizel

yakıtla kıyaslandığında piroliz sıvısının enerji içeriği hacim bazında %60, ağırlık bazında ise %40 olarak kaydedilmiştir (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.6. Karbon, Hidrojen, Azot, Oksijen ve Kükürt İçeriği

Piroliz sıvısının karbon içeriği genelde fosil dizel yakıttaki karbon içeriğinden daha düşüktür. Hızlı pirolizde bu oran %40-60 değer aralığında iken yavaş pirolizde bu oran %70-80 oranındadır. Hidrojen içeriği hızlı pirolizde %6-8 oranında iken bu oran yavaş pirolizde %10-12 oranındadır. Hızlı pirolizden elde edilen piroliz sıvısının oksijen içeriği %35-50 arasında ve fosil dizel ve biyodizele göre bu oran daha yüksektir ve bununla birlikte enerji içeriği de daha düşüktür. Yüksek oksijen içeriği aynı zamanda fosil/hidrokarbon yakıtlarla karışmada zorluklara yol açar. Oksijen piroliz sıvısını kararsız yapma eğilimindedir. Piroliz sıvısındaki azot ve kükürt değerleri ise çok düşüktür. Talaşın hızlı pirolizinden elde edilen piroliz sıvısının kükürt ve azot değerleri sırasıyla %0,1 ve %0,2 dir (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.7. Kül İçeriği

Kül, piroliz sıvısında bulunan inorganik maddelerdir ve bu değer yakıt içerisinde bulunan aşındırıcı madde miktarını hesaplamaya yardımcı olur. Bu maddenin varlığı erozyona, korozyona veya motorda vuruntuya neden olabilir ve küldeki alkali metal bileşenler erozyonu kötüleştirebilir. Yüksek sıcaklık korozyonundan sodyum, potasyum ve vanadyum sorumludur. Külün parçacık boyutu dağılımı, motorun enjeksiyon sistemi açısından kritik önem taşır (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.8. Yüzey Gerilimi

Piroliz sıvısının yüzey gerilimi fosil dizel yakıtinkine göre daha yüksektir. Yüzey gerilimi fosil dizel yakıtlarda 20 °C'de 29,3 mN/m iken ENSYN RTP piroliz sıvısında 40 mN/m değerindedir. Bu değer Sauter Mean çapını ve dolayısıyla motordaki yanma davranışlarını etkiler (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.9. Karbon Kalıntısı

Karbon kalıntısı kok oluşturma eğiliminin göstergesidir ve bu değer normalde Conradson karbon tortu test cihazı kullanılarak ölçülür. Fosil yakıtlarda asfalt

bulunması, yanma odasında karbon tortu oluşumuna yol açar. Piroliz sıvısı içerisinde bulunan karbon kalıntısı, bu sıvının içerisindeki katı maddeler ve diğer bileşenlerin varlığı nedeniyle fosil dizel yakıtlara göre %10-70 daha yüksektir (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.10. Parlama Noktası

Parlama noktası, yakıtın tutuşturmayı başlatmak için yeterli buharı ürettiği minimum sıcaklık değeridir. Piroliz sıvısının parlama noktası biyokütle hammaddesine bağlı olarak fosil dizelden yüksek ya da düşük olabilir. ABD Ulaştırma Yönetmeliği'ne göre parlama noktası 90°C ve üzerinde olan yakıtlar “tehlikeli olmayan” sınıfında kabul edilir. Piroliz sıvıları genellikle düşük parlama noktalarına sahiptirler, aynı zamanda taşıma ve depolanma sırasında ekstra bir dikkat gerekir. Aksine çoğu biyodizel ve saf bitki yağları yüksek parlama noktası sıcaklığına sahiptir (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.11. Setan Sayısı

Setan sayısı, dizel motor yakıtlarının karakteristik bir özelliğidir ve ateşleme kalitesini gösterir. Bu sayı tutuşma gecikmesini; diğer bir deyişle enjeksiyon başlangıcıyla yanma başlangıcı arasındaki zamandır. Setan sayısının yükselmesi tutuşma gecikmesinin düştüğünü gösterir. Literatürde piroliz sıvılarının ölçülmüş setan sayıları mevcut değildir. Fosil dizel yakıtın ve tipik biyodizelin setan sayıları 45-47 arasında değişmekteyken, ahşap kökenli piroliz sıvısının tahmin edilen (deneysel formül kullanılarak bulunan) setan sayısı 30 olarak belirlenmiştir. Bu da piroliz sıvısının tutuşma özelliklerinin düşük kalitede olduğunu gösterir (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.12. Karışabilirlik

Piroliz sıvısına su eklenebilir fakat faz ayrımı başlamadan önce piroliz sıvısının ne kadar limitinin olduğuna da bağlıdır ve bu değer yaklaşık olarak %35'tir. Piroliz sıvısı metanol, aseton vb. polar çözücüler ile karıştırılabilir. Ancak genel olarak fosil kaynaklı yakıtlarla karıştırılmazlar (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.2.13. Damıtma

Piroliz sıvısı tamamıyla gaz fazına geçmeden buharlaştırılmaz. Piroliz sıvısı yaklaşık 100°C’de kaynamaya başlar ve karmaşık yapısından dolayı geniş bir kaynama noktası aralığı vardır. İçerisindeki suyu uzaklaştırmak için piroliz sıvısı 100°C ve üzerinde bir sıcaklığa ısıtılırsa; orijinal yakıtın %50’si civarında katı atık ve uçucu organik bileşiklerle birlikte su üretir. Diğer bir deyişle piroliz sıvısı kimyasal olarak kararsız bir yapıya sahiptir ve bu sıcaklıkla artış gösterir (Hossain ve Davies, 2013).

4.4.3.3.Sıvı Ürünlerin İçten Yanmalı Motorlarda Kullanılabilirliği

Sıvı ürünlerin içten yanmalı motorlarda kullanılabilmesi için bazı parametrelerinin dizel motorlarına uygun olması gerekir. Piroliz sıvısının içten yanmalı motorlarda neden olduğu problemler, sıvı ürünlerin içten yanmalı motorlarda kullanılabilirliğinin araştırılmasında en önemli konudur. Diğerleri ise depolama, korozyon ve püskürtme karakteristikleridir.

4.4.3.3.1. Piroliz Sıvısının Motorlarda Neden Olduğu Problemler

Hossain ve Davies (2013); standart dizel motorlarında kullanılan piroliz sıvısının yanmasındaki yaygın problemlerden bazılarını sıralamışlardır;

- Piroliz sıvısının düşük tutuşma kalitesi nedeniyle motorun çalıştırılmasındaki zorluklar ve akabindeki işleyişi
- Yüksek viskozite
- Fosil dizel yakıtına göre yüksek yakıt tüketimi
- Yüksek CO emisyonları (NO_x emisyonları düşük olmasına rağmen)
- Yakıt besleme sistemleri ve enjektör bileşenlerinde korozyon ve erozyon
- Piroliz sıvısı içerisindeki katılardan kaynaklanan partikül emisyonları
- Enjeksiyon süresi ve tutuşma gecikmesi süresinin dizele göre yüksek olması
- Motor gövde materyallerinin ve diğer bileşenlerin asidite ve katı madde içeriğinden dolayı aşınması
- Pistonun ve silindir gömleklerinin koklaşması sonucu motorun tutukluk yapması
- Yakıt enjeksiyonu süresince sıcaklıklarda meydana gelen değişimlerden kaynaklanan polimerizasyon

Yukarıda bahsedilen problemlerin çözümü için; yüksek tutuşma kalitesi olan, yoğunluk ve viskozite değeri daha düşük olan maddeler birlikte piroliz işlemiyle kullanılabilir. Ayrıca dizel ve benzeri yakıtlara çok düşük oranlarda katılarak karışım oluşturmak da bu sorunların çözümü için önerilebilir.

4.4.3.3.2. Depolama

Yeniden polimerizasyon zamanla oluştuğu için ve dolayısıyla viskozite arttığı için piroliz sıvısı normalde kararsızdır. Piroliz sıvısı içerisinde yer alan daha hafif bileşenler, bu eskime sürecine neden olur. Eskime (yaşlanma) prosesi boyunca piroliz sıvısı katranlı, tortulu ve ince sulu gibi çeşitli fazlara ayrılmaya eğilim gösterir. Piroliz sıvısının uçuculuğu zamanla azalır (Diebold, 2000).

Czernik ve ark. (1994), ahşap kökenli hammaddeden hızlı piroliz yöntemiyle üç farklı sıcaklıkta (37°C, 60°C, 90°C) depolama stabilitesi çalışması yapmışlardır. Bu çalışmalarda pH değerinin değişmeden kaldığını, fakat viskozite, su içeriği ve molekül ağırlığı değerlerinin yaşlanmayla birlikte arttığını gözlemlemişlerdir.

Czernik ve ark. (1994), bunlara ek olarak aşağıdaki sonuçlara varmışlardır;

- Viskozite 37°C' ye göre, 60°C ve 90°C 'de önemli ölçüde daha hızlı artış göstermiştir. Örneğin; 37°C 'deki piroliz sıvısının viskozitesi 84 günde %70 oranında bir artış gösterirken, 90°C 'deki piroliz sıvısının viskozitesi 15 saatte %215 oranında artış göstermiştir.
- Düşük sıcaklıklarda su içeriğindeki değişim çok belirgin değildir, fakat piroliz sıvısı yüksek sıcaklıklarda tutulduğunda bu değer çok belirgindir. Örneğin; 37°C 'deki piroliz sıvısının su içeriği 84 günde %3 oranında artarken, 60°C 'deki piroliz sıvısının su içeriği 9 günde %8 oranında artış göstermiştir.
- Molekül ağırlığı değerlerinin artış oranı yüksek sıcaklıklarda daha yüksektir. Örneğin; 60°C 'deki piroliz sıvısının molekül ağırlığı 9 günde %70 oranında bir artış gösterirken, 37°C 'deki piroliz sıvısının molekül ağırlığı 84 günde %40 oranında artış göstermiştir.

Bununla birlikte hidrokinon gibi bazı inhibitörlerin eklenmesi, termal polimerizasyon tepkimelerini bastırarak piroliz sıvısının viskozitesindeki artış oranının düşmesinde yardımcı olur (Czernik ve ark., 1994).

4.4.3.3. Korozyon Karakteristikleri

Frigo ve arkadaşları (1998) yaptıkları çalışmada, odunun flash piroliz tekniğini kullanarak yapılan pirolizinden elde edilen piroliz sıvısının korozyon özelliklerini test etmişlerdir. Yüzey/Hacim oranı yüksek olan çelik plakaları farklı sıcaklık ve sürelerde piroliz sıvısı içerisine batırırlar. Sonuç olarak 2 saat sonra 50°C’ de %34 metal kaybı ve 90°C’ de ise% 43,5 metal kaybı gözlenmiştir. Bu oran 24 saat sonra ise %90’ a çıkmıştır.

4.4.3.4. Püskürtme Karakteristikleri

Püskürtme karakteristiğinin analizi, motordaki yanma davranışının belirlenmesi açısından önemli bir parametredir. Frigo ve arkadaşları, atmosferik basınçta durgun hava ortamında fosil dizeli ve piroliz sıvısını tek delikten enjekte edebilen bir enjektör test cihazı geliştirdiler. Bu cihazla yaptıkları test sonucunda Sauter Mean çapını ve damlacık boyut dağılımını farklı sıcaklıklarda analiz ettiler. Odunun flash pirolizi ile elde edilmiş piroliz sıvısının Sauter Mean çapının sıcaklıkla birlikte azalmasına rağmen fosil dizel yakıtına göre çok fazla olduğu gözlemlenmiştir. Damlacık boyut dağılımının da sıcaklıkla birlikte iyileştiği yapılan test sonuçlarında analiz edilmiştir (Frigo ve ark., 1998).

5. DİZEL MOTORLARINDA KULLANILACAK YAKITLARIN SAHİP OLMASI GEREKEN ÖZELLİKLER

Dizel motorlarında yakıtlar için en önemli ölçülerden biri olan setan sayısı; kendi kendine tutuşabilme kabiliyetini gösteren bir ölçüdür. Setan sayısı tayininde iki ayrı sıvı muhtelif oranlarda karıştırılır ve numune yakıtın vuruntusuna eşit vuruntu yapan durum setan sayısı yüzdesi olarak tespit edilir. Burada kullanılan setan, kendiliğinden ateşleme kabiliyeti çok iyi olan ve itibari “100” kabul edilen bir madde; Alfa metil naftalin ise kendiliğinden ateşleme kabiliyeti çok zayıf olan ve itibari “0” kabul edilen bir maddedir. Mesela %45 setan ve %55 alfa metil naftalin karışımının standart test motorundaki vuruntusu, setan sayısı tayin edilecek dizel yakıtın vuruntusuna eşit ise; yakıtın setan sayısı “45” denilir. Günümüzde kullanılan dizel yakıtlarının setan sayısı en yüksek “72,5” ve en düşük “20”dir. Yakıtın setan sayısı azaldığı zaman, tutuşma gecikmesi süresi uzar, yatak yükleri artar ve makinanın ilk hareketi zorlaşır (Karakaya, 2000).

Dizel yakıtın setan sayısının ölçümü çok pratik olmadığı için hemen yerine aynı olayı ifade eden ve “dizel indeksi” adı verilen bir sayı kullanılmaktadır. Anilin noktası, eşit hacimde anilin ve numunenin minimum kritik çözünme sıcaklığıdır. Anilin noktası testi, dizel yakıtının içindeki parafinik yapıli hidrokarbonların miktarını gösterir. Anilin noktasının yüksek olması, dizel yakıtında parafinik hidrokarbon oranının yüksek olması demektir (Küçükşahin, 1980).

Yakıtın gravitesi API serisi içinde viskozite ve tutuşma kalitesinin müsaade ettiği sınırlar içinde düşük olmalıdır. Çünkü azami ekonomik ve yüksek ağırlıklı yakıtlar ile elde edilir (Karakaya, 2000).

Yakıtın viskozite değeri ise akıcılığı gösterir ve yakıtın düşük çalışma sıcaklığında dahi kolayca akacak kadar viskozitesinin düşük olması gerekir. Aynı zamanda sızıntıya mani olacak ve enjeksiyon sisteminin yağlayacak kadar da yüksek viskoziteli olmalıdır. Bunlarla beraber, yanma hücrelerinde kolayca atomize olabilecek uygun viskozitede olmalıdır. Viskozite gereğinden yüksek olmamalıdır. Çünkü viskozitenin artması, püskürtme sırasında büyük bir direncin meydana gelmesine neden olur. Dizel motorlarında kullanılan yakıtlardaki yüksek viskozite; dumanlı egzoz

gazlarına, düşük viskozite ise enjektörün aşınmasına ve yakıt pompası kaçaklarına neden olur (Anonim).

Donma noktası, motor soğuk iken ve ilk hareket esnasında yakıtın tanklardan motora aktarımı için önemlidir. Yüksek donma noktası, yakıtın ısıtılması istisna edilirse, ilk hareket zorluklarına neden olmaktadır. Motorların donma noktası dolayındaki sıcaklıklarda çalıştırılmaları sırasında yakıt filtreleri tıkanır. Bu nedenle gerekli olan donma noktası sıcaklığı, makinanın en düşük işletme sıcaklığına bağlıdır (Anonim).

Alevlenme noktası, yakıtların ısıtıldığı zaman parlayan buharlar meydana getirebildiği en düşük sıcaklıktır. Alevlenme noktası düşük kaynama noktalı bir sıvının karışması ile bir seyrem olup olmadığını tayin etmede önemlidir (Küçükşahin, 1980).

Yakıtın ısıtılarak buharlaştırılmasından sonra geriye kalan artıklara “karbon artığı” denir. Dizel yakıtları oldukça yüksek miktarda artık bırakacak madde içeriyorsa eksik yanma sonucunda makine silindirlerinde karbon birikintileri meydana gelir. Dizel yakıtlarında müsaade edilen maksimum karbon artığı %1’dir. Kükürt gazları nedeniyle aşınmaya sık sık rastlanmaktadır ve müsaade edilen kükürt yüzdesi maksimum %1,5’tir (Karakaya, 2000).

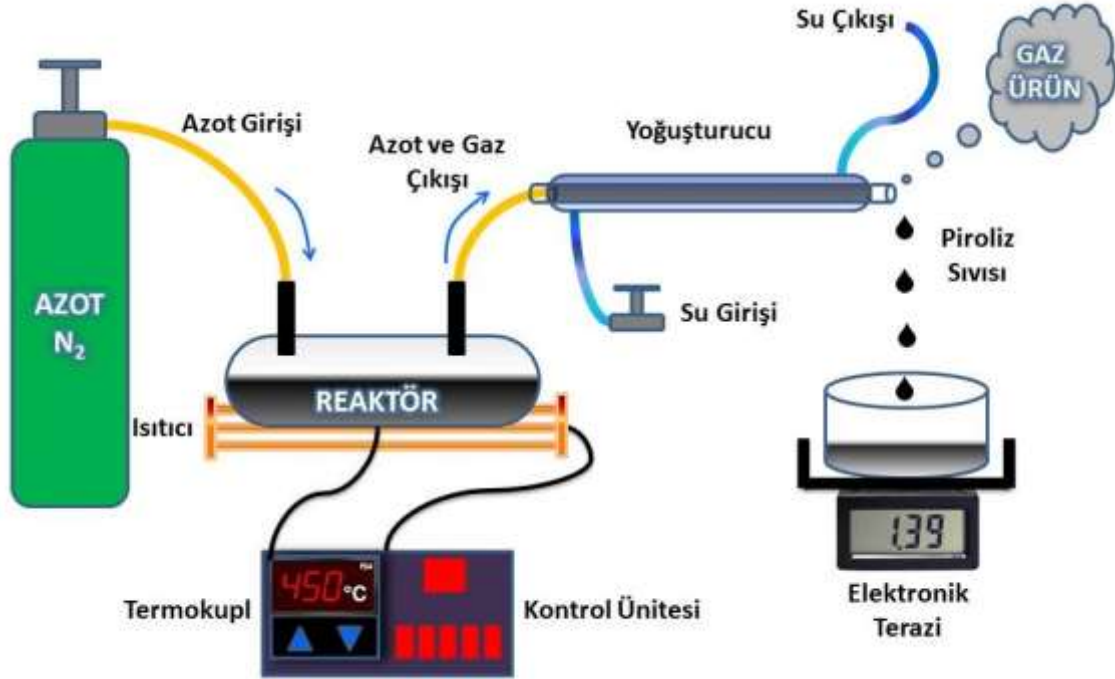
Dizel motorlarında kullanılan yakıtlar motorin olarak adlandırılır. Yakıtların aşağıda sıralanan özelliklere sahip olması istenir;

- Uygun viskozitede olmalıdır.
- Yeterli buharlaşma enerjisine sahip olmalıdır.
- Vuruntuya karşı mukavemetli olmalıdır.
- Yakıt ve yanma ürünleri korozyona sebep olmamalıdır.
- Egzoz emisyonları az olmalıdır.
- Çinkoya karşı aktivitesi az olmalıdır.
- Akma noktası kullanım şartlarına uygun olmalı ve donmaya karşı dayanıklı olmalıdır.
- Tutuşma noktası düşük olmalıdır (MEGEP, 2006).

6. YAKIT ÜRETİMİ VE ANALİZİ

6.1. Yakıt Üretimi

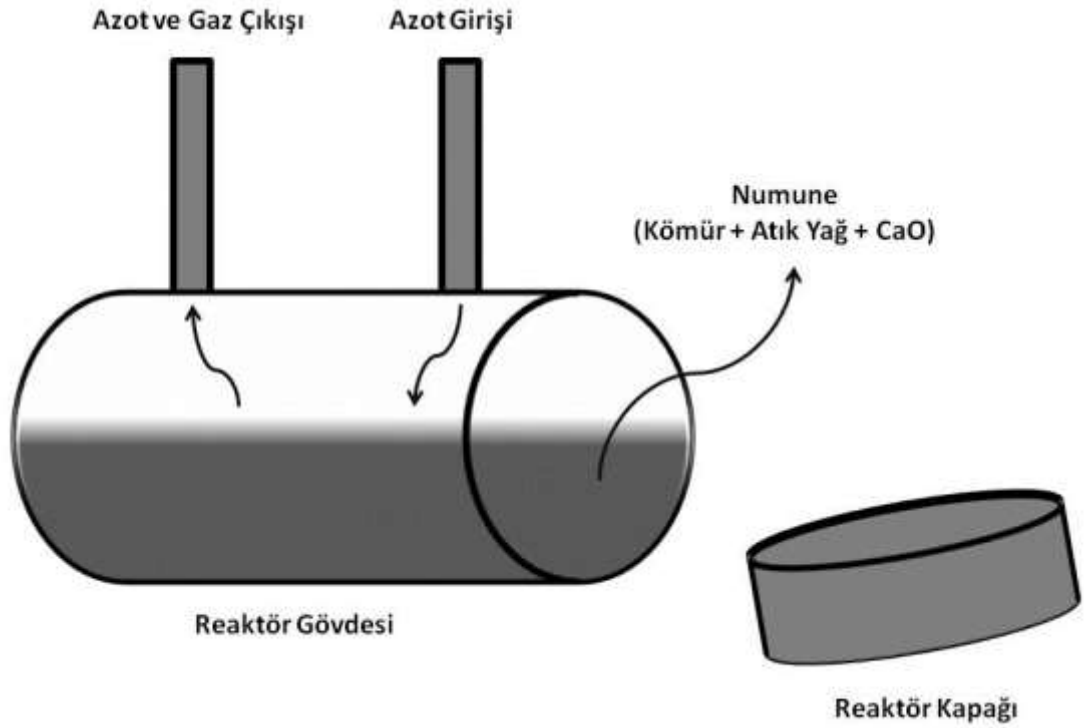
Yakıt üretimi, Batman Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü, Otomotiv Anabilim Dalı Motor Test Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Piroliz prosesi ile yakıt üretim düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Piroliz Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi

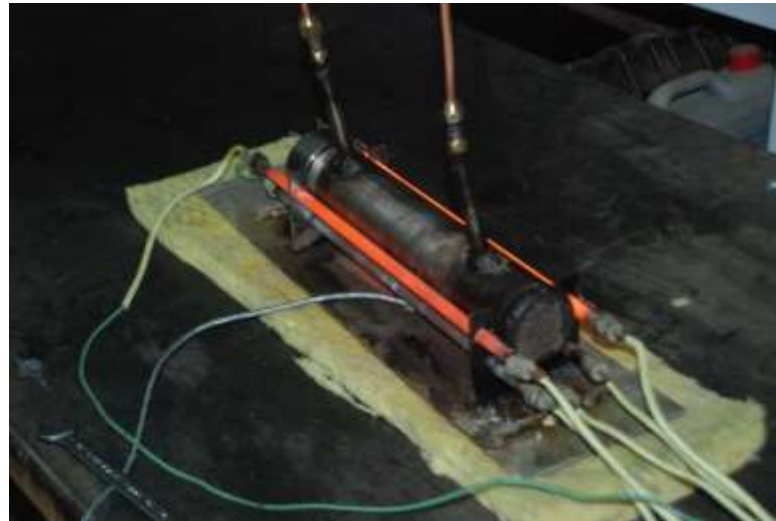
Yakıt üretimi için öncelikli olarak reaktör ve deney düzeneği hazırlanıp azot gibi temel eksiklikler giderildi. Bu aşamada krom-nikel alaşım malzemenin yüksek sıcaklıklara dayanıklı, açılabilir kapaklı ve sızdırmaz bir reaktör torna atölyesinde yaptırıldı. Bununla birlikte reaktörün giriş ve çıkışları bakır boruların takılıp çıkarılmasına uygun hale getirildi. Ayrıca reaktörün sızdırmazlığını sağlamak için sızdırmazlık malzemesi (klingrit conta) kullanılarak kapak ve gövde arasına uygun bağlantı yapılmıştır.

Reaktör, içerisine atık pamuk yağı ve kömür tozunun kalsiyum oksit (CaO) eklenerek yapılacak olan karışımların ısıtılacağı düzenektir. Reaktörün şematik gösterimi Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Deneylerde Kullanılan Reaktörün Şematik Gösterimi

Reaktörün yatağında bulunan düzeneğin ısıtıcıları Şekil 6.3'te gösterildiği gibi yenilendi ve ısıtıcıya bir kontrol ünitesi yapıldı.



Şekil 6.3. Deneylerde Kullanılan Reaktör ve Isıtma Düzeneği

Deney düzeneğinin sıcaklığını sürekli sabit tutmak için kullanılan termokupl (thermocouple) düzeneği de elektronik kontrol ünitesinin içerisine entegre edildi. Deneyde ihtiyaç duyulan elektronik hassas terazi, azot tüpü ve yoğuşurucu Batman Üniversitesi'nde bulunan laboratuvarlardan temin edildi.

Malzemelerden ilk olarak ihtiyaç duyulan kömür yeteri kadar temin edilmiş, ardından Batman'da bir tuğla fabrikasında ufak parçalar haline getirilmiştir. Ufaltılan kömür, küçük parçacıkların tamamen ayrışması için süzgeçten geçirilerek tamamen toz haline getirilmiştir.

Batman'da özellikle tatlı imalatı yapan işyerlerinde bulunan atık pamuk yağı yeterli miktarda temin edilmiş ve iyice süzülerek içerisindeki pislik, parçacık gibi yabancı maddelerden arındırılmıştır.

Yakıt üretimi için ihtiyaç duyulan kalsiyum oksit (CaO) toz haline getirildi ve kullanıma hazır hale geldi.

Numuneleri hazırlamak için ihtiyaç duyulan tüm ürünler karışıma hazır hale getirildikten sonra %70 atık pamuk yağı, %25 kömür ve %5 oranında kalsiyum oksit (CaO) karıştırılarak numuneler oluşturuldu.

Deney düzeneği kuruldu ve reaktörün içerisine hazırlanan karışımdan konuldu. Gaz çıkışını engellememesi amacıyla reaktör tamamen doldurulmadı.

Azot tüpü de açılarak reaktörün içerisindeki karışım 400°C ' ye kadar ısıtılarak ve bu sıcaklıkta termokupl yardımıyla sıcaklığı bu noktada sabit tutarak düşük ısıtma hızıyla Şekil 6.4'te gösterildiği gibi piroliz işlemleri gerçekleştirildi.



Şekil 6.4. Piroliz Deney Düzeneği

Termokupl ile yapılan ölçümlerin doğruluk derecesi, aynı zamanda farklı termometre ile yapılan ölçümlerde doğrulanmıştır. Termokupl ile yapılan ölçümde

343°C elde edilmiş ve aynı anda farklı bir termometre ile yapılan ölçümde aynı sıcaklık değerinin ölçüldüğü Şekil 6.5'te gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Termokupl ve farklı termometrenin ölçümleri (343°C)

İlk deneyde karışımdan 200 gram alınarak reaktöre kondu ve çıkan piroliz sıvısının toplam ağırlığı 86 gram olarak ölçüldü. Ardından reaktör soğutulma - temizlenme işlemine tabii tutuldu ve aynı miktar karışım reaktörün içerisine konarak işlem tekrar 400°C' de tekrar edildi. Bu piroliz işleminin sonucunda elde edilen sıvının ağırlığı ise 58 gram olarak ölçüldü. Üçüncü piroliz deneyinde ise 32 gram olarak ölçüldü. Elde edilen piroliz sıvısı Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.6. Piroliz Sıvısı Elde Edilmesi

Yapılan deneylerden çıkan piroliz sıvısı miktarları Tablo 6.1.'de ve Şekil 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Yapılan Deneylerden Çıkan Piroliz Sıvısı Miktarları

Karışım Oranı	Deney No	Çıkan Piroliz Sıvısı
%70 Atık pamuk +	1	86 gram
%25 Kömür +	2	58 gram
%5 CaO	3	32 gram



Şekil 6.7. Elde Edilen Piroliz Sıvıları (1., 2., 3. deney)

Deney düzenekleri mazot ve toluen ile yıkanmaya ve temizlenmeye çalışılsa da önceki deneylerden bir miktar kalıntının, özellikle giriş ve çıkışlarda tıkanıklığa sebep olduğu belirlenmiştir. Deney sonuçlarında elde edilen piroliz sıvısının miktarının zamanla düşmesi de buna örnektir.

Elde edilen piroliz sıvısı eurodiesel yakıtı ile aşağıdaki oranlarda Şekil 6.8'de gösterildiği gibi karıştırılmış ve motor deneylerinde kullanılacak olan numuneler aşağıdaki oranlarda elde edilmiştir;

- % 7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel
- % 5 piroliz sıvısı %95 eurodiesel
- % 2,5 piroliz sıvısı %97,5 eurodiesel



Şekil 6.8. Piroliz Sıvısının Eurodiesel Yakıtı ile Karıştırılması ve Yeni Numunelerin Hazırlanması

6.2. Yakıt Analizi

6.2.1. Elementel Analiz

Elde edilen piroliz sıvısının ve yapılan karışımların içerisindeki Hidrojen (H), Karbon (C), Azot (N) ve Sülfür (S) içeriğini analiz edebilmek için Batman Üniversitesi Petro-Kimya Laboratuvarı'nda bulunan elementel analiz cihazıyla numunelerin elementel analizleri yapılmıştır (Şekil 6.9).



Şekil 6.9. Elementel Analiz Cihazı (CHNS-932)

Elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~2mg) örnek kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilir. Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanabilir;

İlk aşamada numune kalay (Sn) bir kapsüle konulur ve daha sonra yakılarak yükseltgenir ve bu da taşıyıcı inert bir gaz ile (He) bir kromatografi kolonuna gönderilir.

Burada Oksijen (O₂) gazı ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları bir termokondüktif dedektöre (TCD) yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir.

Elementel analiz cihazına numuneler;

- % 100 piroliz sıvısı
- % 7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel
- % 5 piroliz sıvısı %95 eurodiesel
- % 2,5 piroliz sıvısı %97,5 eurodiesel
- % 100 eurodiesel

olarak konuldu ve analizler yapıldı. Numunelerdeki azot (N), karbon (C), hidrojen (H) ve sülfür (S) yüzdeleri ölçüldü. Analiz sonucu kaydedilen değerler Tablo 6.2’de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Batman Üniversitesi Petro-Kimya Laboratuvarı’nda Yapılan Elementel Analiz Sonuçları

No	Numune Adı – Karışım Oranı	Azot	Karbon	Hidrojen	Sülfür
1	%100 Piroliz Sıvısı	0,13	73,92	11,12	Ölçüm Aralığında Değil
2	%7,5 Piroliz Sıvısı % 92,5 Eurodiesel	0,30	83,97	13,18	
3	%5 Piroliz Sıvısı % 95 Eurodiesel	0,28	84,91	13,38	
4	%2,5 Piroliz Sıvısı % 97,5 Eurodiesel	0,23	85,18	13,46	
5	%100 Eurodiesel	0,17	85,31	13,52	

Kömür yapısında oldukça düşük bir kütle yüzdesine sahip azotun miktarı az olduğundan, bunun analizi de oldukça zor olmaktadır. Ancak kömür ekstraktlarının analizine bakıldığında, kömürleşme derecesinin artmasıyla azot miktarının da azaldığı

görülmektedir. Buna sebep olarak da amino formundaki azotun (-NH₂) halkalı yapılarda heterosiklik hale dönüşmesi gösterilmektedir (Hayta, 2010).

Azot (N) yüzdesine bakılacak olursa; %100 piroliz sıvısının azot içeriği %0,13 iken %7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel karışımının azot içeriği %0,3 olmuştur. %5 piroliz sıvısı %95 eurodiesel karışımının azot içeriği %0,28 iken, %2,5 piroliz sıvısı %97,5 eurodiesel karışımının azot içeriği %0,23 olarak kaydedilmiştir. Azot içeriğinin kömürün pirolizinden elde edilen piroliz sıvısında düşük çıkması daha önceki araştırmaları destekler niteliktedir. Piroliz sıvısının oranının düşmesi de azot yüzdesini düşüren bir etki yaratmıştır.

Önceki araştırmalara bakacak olursak; Tekeş (2007) yapmış olduğu çalışmada kömürün karbon içeriğinin %62 ile %76 arasında değiştiğini belirtmiştir. %100 piroliz sıvısının karbon yüzdesi %73,92 olarak analiz edilmiştir. Bu da önceki araştırmaları destekler nitelikte bir sonuç olmuştur.

Karbon (C) yüzdesindeki değerler ise %7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel karışımının karbon içeriği %83,97 iken %5 piroliz sıvısı %95 eurodiesel karışımının karbon içeriği %84,91 olarak ölçülmüştür. %2,5 piroliz sıvısı %97,5 eurodiesel karışımının karbon içeriği ise %85,18 olmuştur. Karışıma piroliz sıvısı eklemek, karbon (C) yüzdesini düşürmüştür.

Kömürün oksijen yüzdesinin ve neminin fazla olması, sıvılaştırma reaksiyonları için bir dezavantajdır. Kullanılan hidrojenin büyük bir kısmı kömürdeki oksijen ile tepkimeye girerek su verir ve böylece hidrojen harcanmış olur (Tekeş, 2007). Bu da pirolize tabii tutulmuş kömürün hidrojen içeriğinin düşük olmasını açıklar.

Yapılan elementel analiz sonuçlarına göre %2,5 piroliz sıvısı %97,5 eurodiesel karışımının hidrojen içeriği %13,46 iken %5 piroliz sıvısı %95 eurodiesel karışımının hidrojen içeriği %13,38 ve %7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel karışımının hidrojen içeriği %13,18 olarak kaydedilmiştir. %100 piroliz sıvısının hidrojen içeriği ise %11,12 olarak ölçülmüştür. Eurodiesel yakıtına piroliz sıvısı eklenmesi karbon (C) yüzdesinde olduğu gibi hidrojen (H) yüzdesini de düşürmüştür. Sülfür (S) içerikleri ise ölçüm aralığında olmamıştır.

6.2.2. Yoğunluk, Parlama Noktası, Akma Noktası ve Viskozite Analizleri

Elde edilen piroliz sıvısının ve yapılan karışımların dizel motorlarında kullanılabilirliğinin tayini için bazı analizlerin yapılması gereklidir. Bu analizler yoğunluk, parlama noktası, akma noktası ve viskozite değerlerini tayin ederek numunenin deneyler için uygunluğunu kontrol etmeye yarar.

TPAO Batman Bölge Müdürlüğü Üretim Müdürlüğü Rezervuar Laboratuvarı'nda 13.02.2014 tarihinde numunelerin analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3. Yoğunluk, Parlama Noktası, Akma Noktası Ve Viskozite Analizi Sonuçları

No	Numune Adı Karışım Oranı	Yoğunluk (g/cm ³)	Parlama Noktası (°C)	Akma Noktası (°C)	Dinamik Viskozite (mPa.s)	Kinematik Viskozite (mm ² /s)
1	%7,5 Piroliz Sıvısı % 92,5 Eurodiesel	0,8350	82	<-40	4,6654	5,5871
2	%5 Piroliz Sıvısı % 95 Eurodiesel	0,8331	80	<-40	4,4250	5,3112
3	%2,5 Piroliz Sıvısı % 97,5 Eurodiesel	0,8312	78	<-40	4,1385	4,9791
4	%100 Eurodiesel	0,8292	77	<-40	4,0213	4,7893

6.2.2.1. Yoğunluk

Bir kömürün yoğunluğu sabit karbon, uçucu madde, nem ve içerdiği kül miktarına bağlıdır. Kömürün külü arttıkça yoğunluğu da artar. Ancak bu artışlar birbiriyle doğru orantılı değildir (Pişkin, 1988). Bazı kömürlerin yoğunlukları şu şekildedir; Linyit, 0,50-1,30 g/cm³, Bitümlü kömürler 1,15-1,50 g/cm³.

Yoğunluk tayini; ham petrol ya da petrol mahsullerinin belirlenen sıcaklık değerlerinde, cihaz numune haznesine (u tüp) alınmış sabit hacimdeki kütlelerinin yapmış olduğu salınımın ölçülmesi esasına dayanır. Numunelerin yoğunluk tayinlerinin yapıldığı cihaz Şekil 6.10'da gösterilmiştir.



Şekil 6.10. Yoğunluk Tayin Cihazı (ANTON PAAR DMA 5000 M)

Yoğunluk değerlerine göre; %7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel karışımının yoğunluğu $0,8350 \text{ g/cm}^3$ iken %5 piroliz sıvısı %95 eurodiesel karışımının yoğunluğu $0,8331 \text{ g/cm}^3$ olmuştur. %2,5 piroliz sıvısı %97,5 eurodiesel karışımının yoğunluğu $0,8312 \text{ g/cm}^3$ iken %100 eurodiesel yakıtının yoğunluğu $0,8292 \text{ g/cm}^3$ olmuştur. Piroliz sıvısının yoğunluğu içerisindeki kömürden dolayı yüksektir ve bu yükseklik; piroliz sıvısının oranının artmasıyla karışımın yoğunluğunu da yükseltmiştir.

6.2.2.2. Parlama Noktası

Pirolize tabii tutulan hammaddelerden elde edilen piroliz sıvılarının parlama noktaları yüksektir. Çoğu biyodizel ve saf bitki yağları yüksek parlama noktası sıcaklığına sahiptir (Hossain ve Davies, 2013).

Parlama noktası tayini; ham petrol ya da petrol mahsullerinin Cleveland açık kap metodu ile parlama noktasının belirlenmesi işlemidir. Numune kabına belirlenen işarete kadar ham petrol numunesi konulur. Numune sıcaklığı sabit bir ısı verilerek düşük hızda yükseltilir. Belirlenen aralıklarda numunenin alevlenme noktası tahmini 120°C altında ise net 1°C 'de bir, 120°C üzerinde ise 2°C de bir küçük bir alev, kabın üstünden geçirilir. Sıvının en düşük sıcaklıkta yüzeye buhar vermesi ve geçirilen alev ile tutuştuğu sıcaklığa parlama noktası denir. Numunelerin parlama noktası tayinlerinin yapıldığı cihaz Şekil 6.11'de gösterilmiştir.



Şekil 6.11. Parlama Noktası Tayin Cihazı (TAB - 400)

Laboratuvar sonuçlarındaki parlama noktası değerlerine göre; %7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel karışımının parlama noktası 82°C iken %5 piroliz sıvısı %95 eurodiesel karışımının parlama noktası 80°C olarak ölçülmüştür. %2,5 piroliz sıvısı %97,5 eurodiesel karışımının parlama noktası 78°C iken %100 eurodiesel yakıtının parlama noktası 77°C olarak kaydedilmiştir. Piroliz sıvısı eklenmesi parlama noktasını yükseltmiştir.

6.2.2.3.Akma Noktası

Akma noktası tayini; ham petrol yada petrol mahsullerinin belirlenmiş standart şartlar altında soğutuluyorken akıcılığını devam ettirebildiği en düşük sıcaklığın belirlenmesi işlemidir. Deney numunesi deney tüpü çizgisine kadar doldurulup numune deneyden önce 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilir. Numunenin akma noktası -33°C nin üzerinde ise numune 45°C ye kadar ısıtılır. Daha sonra beklenen akma noktasının 12°C üzerinde bir sıcaklığa getirilir ve bir süre sabit tutulur. Numune sıcaklığı beklenen akma noktasının 9°C üzerinde bir sıcaklığa ulaştığında akış gözlemlerine başlanır. Numunenin akma noktası -33°C nin altında ise numune 45°C ye kadar ısıtılır ve 15°C ye kadar soğutulur. Bu sıcaklıkta deney tüpü dikkatli bir şekilde banyodan çıkarılır ve dış yüzeyi temiz bir bezle silinir.

Sıcaklık beklenen akma noktasının 9°C üzerindeki sıcaklığa ulaştığında akış gözlemlerine başlanır. Akış gözlemlerinin yapılması: İlk gözlem sıcaklığının altında 3°C katlarındaki sıcaklıklarda yapılan her termometre okunmasında deney tüpü etil alkol banyosundan çıkarılır ve içindeki numunenin hareketli olup olmadığı anlaşılacak şekilde yeterince eğilir. Deney tüpünün çıkarılması numunenin akış gözlemlerinin yapılması ve deney tüpünün banyoya tekrar yerleştirilme işlemlerinin tamamı 3 saniyeyi geçmemelidir. Deney tüpü eğildiğinde numune akmaz ise bir süreölçer kullanılarak 5 saniye süreyle deney tüpü yatay olarak tutulur ve dikkatle gözlenir. Numunede hareket görüldüğünde deney tüpü banyoya yeniden yerleştirilir ve bir sonraki 3°C daha düşük olan sıcaklıkta gözlem tekrarlanır. Deney tüpü yatay tutulduğunda numunenin 5 saniye süreyle hareket göstermediği sıcaklığa ulaşıncaya kadar deneye devam edilir.

Numunelerin akma noktası tayini Şekil 6.12’de gösterilen cihaz ile yapılmış ve tüm numunelerin akma noktası değerleri 40°C’ den küçük çıkmıştır.



Şekil 6.12. Akma Noktası Tayin Cihazı (WISD WiseCircu WCR P-30)

6.2.2.4. Dinamik Viskozite

Bitkisel yağların dizel motorlarında yakıt olarak kullanımıyla ilgili en önemli sorun yağın viskozitesinin yüksek olması; bunun yanında tutuşma sıcaklığının da yüksek olmasıdır (Demirbaş 2002). Piroliz sıvısının oranının artmasıyla dinamik viskozitenin artması da önceki araştırmaları destekler niteliktedir.

Viskozite tayini; ham petrol ya da petrol mahsullerinin belirlenen sıcaklık değerlerinde cihaz numune haznesine alınmış belli hacimdeki numunenin hazne içerisinde bulunan rotun dönüş hızının ve buna bağlı olarak göstermiş olduğu akmaya karşı direncin belirlenmesi işlemidir.



Şekil 6.13. Viskozite Tayin Cihazı (ANTON PAAR SVM 3000)

%7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel yakıtı karışımının dinamik viskozitesi 4,6654 mPa.s iken %5 piroliz sıvısı %95 eurodiesel yakıtı karışımının dinamik viskozitesi 4,4250 mPa.s okunmuştur. %2,5 piroliz sıvısı %97,5 eurodiesel yakıtı karışımının dinamik viskozitesi 4,1385 mPa.s iken %100 eurodiesel yakıtının dinamik viskozitesi 4,0213 mPa.s olarak okunmuştur.

6.2.2.5. Kinematik Viskozite

Viskozimetre tayin cihazı; yağ ve yakıtların dinamik viskozitesini ve yoğunluğunu ASTM D7042'ye göre ölçer. Elde edilen bu sonuçları kullanarak, SVM3000 kinematik viskoziteyi otomatik olarak hesaplar ve ISO 3104 veya ASTM D445'e denk ölçüm sonuçları verir.

Kinematik viskozite değerlerinde ise dinamik viskoziteye benzer değişimler görülmüştür, piroliz sıvısının oranının düşmesi kinematik viskoziteyi düşürmüştür.

6.2.3. Isıl Değer Tayini

TPAO Batman Bölge Müdürlüğü Üretim Müdürlüğü Rezervuar Laboratuvarı'nda 16.06.2014 tarihinde numunelerin ısıl değer tayini yapılmıştır.



Şekil 6.14. Isıl Değer Tayin Cihazı (IKA Werke C200)

IKA Werke C200 ısıl değer tayin cihazı, 115 V, 50/60 Hz, 0,1 %RSD gibi özelliklere sahiptir ve adyabatik sistemle çalışır. Kömür, yağ, petrol ürünleri, gıda maddeleri, hububatlar ve bitümlü şistler gibi katı ve sıvıların kalori değerlerini tam otomatik olarak tayin edebilmektedir.

Alt ısıl değer ve üst ısıl değer analizi sonuçları Tablo 6.4'te gösterilmiştir.

Tablo 6.4. Alt Isıl Değer ve Üst Isıl Değer Analizi Sonuçları

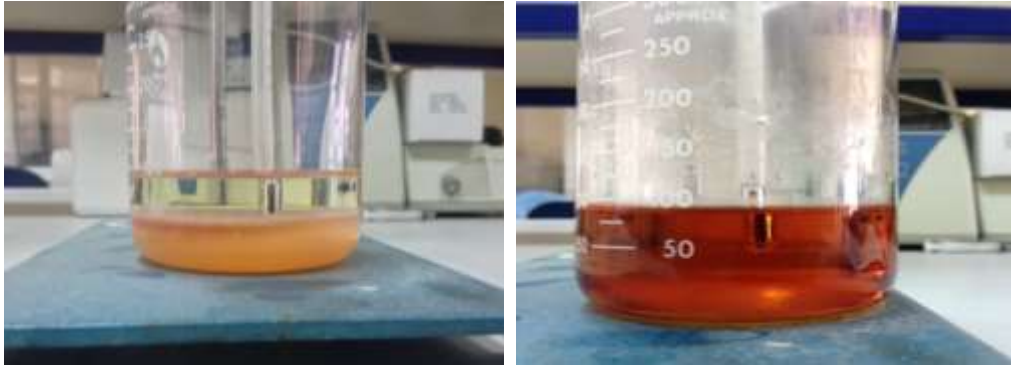
No	Numune Adı – Karışım Oranı	Alt Isıl Değer (kcal/kg)	Üst Isıl Değer (kcal/kg)
1	%100 Piroлиз Sıvısı	7305	7680
2	%7,5 Piroлиз Sıvısı % 92,5 Eurodiesel	9980	10530
3	%5 Piroлиз Sıvısı % 95 Eurodiesel	10055	10640
4	%2,5 Piroлиз Sıvısı % 97,5 Eurodiesel	10120	10720
5	% 100 Eurodiesel	10200	10800

6.2.4. Anilin Noktası Tayini

Elde edilen piroliz sıvısının ve yapılan karışımların setan sayılarını tayin edebilmek için bu numunelerin dizel indeksinin bilinmesi gerekir. Dizel indeksi değerleri için de anilin noktasını bilmek gerekir. Numunelerin anilin noktası tayinlerini yapabilmek için 1 lt Merck marka Anilin alındı ve Batman Üniversitesi Petrokimya Laboratuvarı'nda anilin noktası bulundu.

Anilin noktası, numunenin anilin ile berrak bir karışım oluşturduğu sıcaklığı tespit ederek, parafinik, naftanik ve aromatik yapılarını belirleyen test metodudur. Anilin noktası tayini; belirli hacimdeki numuneyi aynı hacimde anilin ile karıştırıp ısıttıktan sonra çözünmesi sıcaklığını belirlemektir.

Batman Üniversitesi Petrokimya Laboratuvarı'nda numunelerin anilin noktası tayinleri yapıldı.



Şekil 6.15. Anilin Noktası Tayini

Anilin noktası tayininden sonra API Gravite değeri bilinmelidir. API Gravite değerleri, aşağıdaki formülde (6.1) numunelerin yoğunluk değerleri yazılıp bulunur.

$$API\ Gravite\ (60^{\circ}F) = \frac{141,5}{Yoğunluk\ (60^{\circ}F)} - 131,5 \quad (6.1)$$

Bulunan API Gravite değerleri de aşağıdaki formülde (6.2) yerlerine yazılır. Yukarıda bulunan anilin noktası değerleri de yazılarak numunelerin dizel indeksi değerlerine ulaşılır.

$$Dizel\ İndeksi = \frac{API\ Gravite\ (60^{\circ}F) \times Anilin\ Noktası\ (^{\circ}F)}{100} \quad (6.2)$$

Dizel indeksi değerlerinden setan sayısı değerlerine ulaşmak için Tablo 6.5 kullanılır.

Tablo 6.5. Dizel İndeksine Karşılık Gelen Setan Sayısı Değerleri (Anonim)

Dizel İndeksi	Setan Sayısı	Dizel İndeksi	Setan Sayısı
0	18	50	50
5	20	55	53
10	24	60	56
15	28	65	59
20	30	70	62
25	34	80	65
30	37	85	68
35	40	90	71
40	43	95	75
45	46	100	78

Bulunan dizel indeksi, setan sayısı ve anilin noktası değerleri Tablo 6.6'da gösterilmiştir.

Tablo 6.6. Numunelerin Dizel İndeksi, Setan Sayısı ve Anilin Noktası Değerleri

No	Karışım Oranı	Dizel İndeksi	Setan Sayısı	Anilin Noktası
1	%100 Eurodiesel	51,76	51,06	56 °C (132,8 °F)
2	%2,5 Piroiliz Sıvısı % 97,5 Eurodiesel	52,46	51,47	57 °C (134,6 °F)
3	% 5 Piroiliz Sıvısı % 95 Eurodiesel	53,87	52,32	59 °C (138,2 °F)
4	%7,5 Piroiliz Sıvısı % 92,5 Eurodiesel	56,68	53,62	63 °C (145,4 °F)

Dizel yakıtların tutuşma özelliğini belirleyen setan sayısı, uzun düz zincirli doymuş hidrokarbonlarda yüksektir. Orta veya uzun zincirli doymuş hidrokarbonların setan sayıları yüksektir. Yüksek setan sayısı tutuşma gecikmesi süresini azaltır (Anonim).

%100 eurodiesel yakıtının setan sayısı 51,06 iken %97,5 eurodiesel %2,5 piroliz sıvısı karışımının setan sayısı 51,47 olarak bulunmuştur. %95 eurodiesel %5 piroliz sıvısı karışımının setan sayısı 52,32 olarak kaydedilmiştir. %92,5 eurodiesel %2,5 piroliz sıvısı karışımının setan sayısı ise 53,62 olarak bulunmuştur. Piroliz sıvısının karışımındaki oranının artması; setan sayısını arttıran bir etki yapmıştır.

7. DİZEL MOTOR DENEYLERİ

7.1. Deney Materyali ve Yöntemi

Deneyler 1500 dev/dak sabit devir, değişik yüklerde, stand-by gücü 10,4 kW, motor hacmi 1,4 lt, üç silindirli ve dört zamanlı olan su soğutmalı INTERNATIONAL marka bir dizel motorlu jeneratörde yapılmıştır (Şekil 7.1).



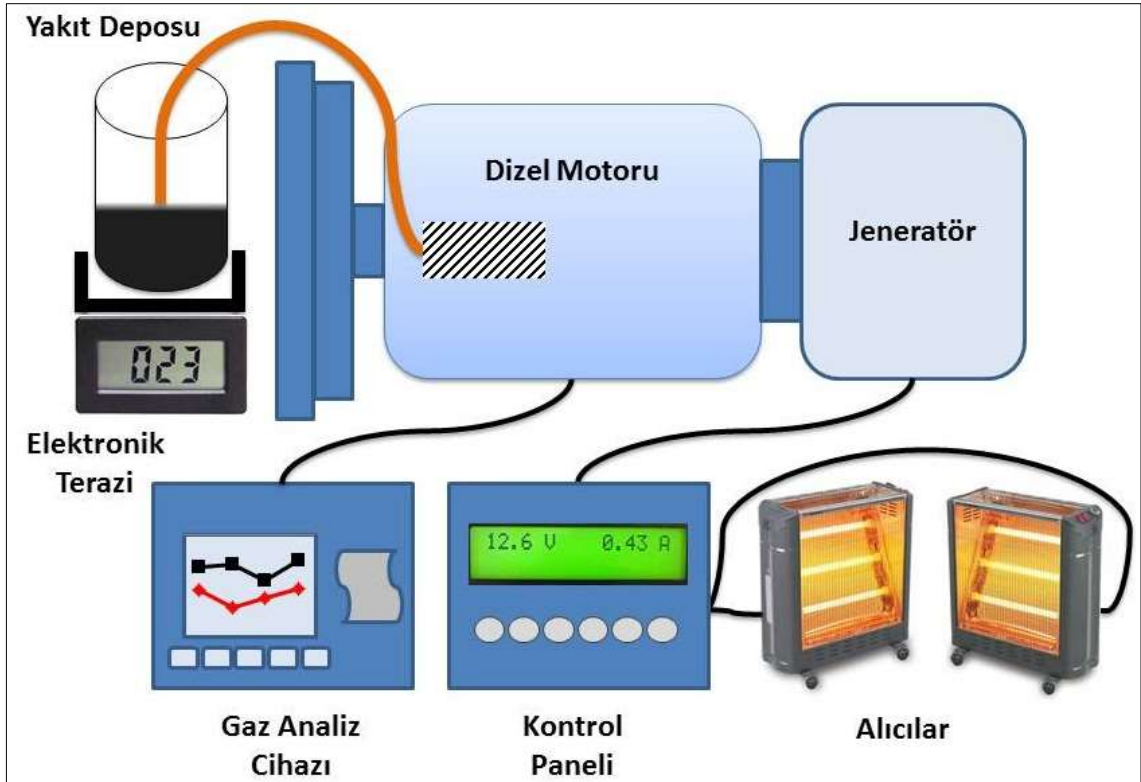
Şekil 7.1. Deneylerin Yapıldığı Dizel Motorlu Jeneratör

Tablo 7.1’de jeneratörün teknik özellikleri verilmiştir.

Tablo 7.1. Jeneratör Motorun Teknik Özellikleri

Jeneratör	
<i>Stand-by Gücü kVA (kW)</i>	13 (10,4)
<i>Prime Gücü kVA (kW)</i>	12 (9,6)
<i>Güç Faktörü (cosθ)</i>	0.8
<i>Frekans Hz</i>	50
Jeneratör Üzerindeki Alternatör	
<i>Tipi</i>	Synchron, Fırçasız 12 saatte
<i>Aşırı Yükleme</i>	1 saat süreyle %110, 2 dakika süreyle %150
<i>İzolasyon Dayanımı 2U+1000V</i>	Minimum 1800 Volt
<i>Kısa Devre Akımı</i>	10 saniye % 400
<i>İzolasyon Sınıfı</i>	H
<i>Gerilimi</i>	231 / 400 V
<i>Gerilim Toleransı</i>	± %0,5

Şekil 7.2’de deney test düzeneğinin şematik görünüşü verilmiştir.



Şekil 7.2. Deney Test Düzeneği Şematik Gösterimi

Yakıt tüketimi dijital göstergeli terazi ile ölçülmüştür (Şekil 7.3).



Şekil 7.3. Yakıt Tüketimi Hesaplamada Kullanılan Elektronik Terazi

Yakıt tüketim zamanını belirlemek için dijital süreölçer kullanılmıştır. Motorun yakıt deposu yerine başka bir yakıt deposu terazi üzerine yerleştirilmiş ve borular yardımıyla yakıt hattına bağlanmıştır.

Deney sırasında alınan veriler motor çalışma sıcaklığına ulaştıktan sonra kaydedilmiş ve deney süresince bu sıcaklıkta tutulmuştur. Yeni bir deneye başlamadan önce motor soğumaya ve dinlenmeye bırakılmıştır. Ayrıca bir önceki deneyde test edilen yakıtın tamamen tükenmesi için motor stop edene kadar çalıştırılmaya devam edilmiş ve daha sonra yakıt deposu yeni yakıt ile doldurulmuş böylece deneylere başlanmıştır. Motorun yüklenmesi jeneratöre alıcı bağlayıp elektrik enerjisi çekilmesi suretiyle yapılmıştır.

Ortalama efektif basıncın hesaplanması için aşağıdaki denklem (7.1) kullanılmıştır.

$$P_{me} = \frac{60 \times P_e}{V_H \times n \times f} \quad (7.1)$$

P_{me} = Ortalama Efektif Basınc

V_H = Silindir Hacmi

f = Krank milinin bir turundaki yanma frekansı (Dört zamanlı motorlarda = 0,5)

n = Devir sayısı $\left(\frac{dev}{dak}\right)$

Özgül yakıt tüketiminin hesaplanmasında aşağıdaki denklem (7.2) kullanılmıştır.

$$b_e = \frac{\dot{m}_y}{P_e} \quad (7.2)$$

b_e = Özgül Yakıt Tüketimi $\left(\frac{g}{kWh}\right)$

\dot{m}_y = Kütlesel Yakıt Debisi $\left(\frac{g}{h}\right)$

P_e = Motorun Gücü (kW)

Egzoz gaz emisyonları ölçümünde Capelec Cap 3200 model egzoz gazı analiz cihazı kullanılmıştır. (Şekil 7.4)



Şekil 7.4. Emisyon Ölçümünde Kullanılan CAPELEC CAP 3200 Egzoz Gazı Analiz Cihazı

Egzoz emisyonları ölçümünde kullanılan gaz analiz cihazının teknik özellikleri Tablo 7.2’de verilmiştir.

Tablo 7.2. Capelec Cap 3200 Gaz Analiz Cihazın Teknik Özellikleri

Parametre		Ölçme Aralığı	Hassasiyet
HC	(Hidrokarbon)	0-20000 ppm	1 ppm
CO ₂	(Karbondioksit)	%0-20	%0,1
CO	(Karbonmonoksit)	%0-15	%0,001
O ₂	(Oksijen)	%0-21,7	%0,01
NO _x	(Azotoksit)	0-5000 ppm	1 ppm

7.2. Deney Sonuçları

7.2.1. Performans Değerleri

Motor deneyleri, motorun sabit devir ve farklı yük altındaki çalışma durumlarında yapılmıştır. Motor gücünü (P_e) ölçmek için jeneratörün gösterge panosundan okunan akım şiddeti (I), gerilim (V) ve alternatif akım olduğu için motorun güç faktörü ($\cos\theta$) değerlerinin çarpılmasından elde edilmiştir.

$$P_e = I.V.\cos\theta \quad (\text{Watt}) \quad (7.3)$$

şeklinde hesaplanmıştır.

Tork değerinin hesaplanması ise; motor gücü (P_e) ve n (devir sayısı) değerleri aşağıdaki formülde yerlerine yazılarak, aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$Md = (9550) \frac{P_e}{n} \quad (7.4)$$

$$M_d = \text{Tork (Nm)}$$

$$n = \text{Devir sayısı} \left(\frac{\text{dev}}{\text{dak}} \right)$$

$$P_e = \text{Motorun Gücü (kW)}$$

Ortalama efektif basınç hesabında ise motor gücü (P_e), n (devir sayısı), V_H (silindir hacmi) ve bir devirdeki çevrim sayısı (f) değerleri yerlerine yazılarak (7.1)'de gösterilen formülden hesaplanmıştır.

Farklı yüklerle yapılan deneylerle hesaplanan tork ve ortalama efektif basınç değerleri Tablo 7.3'te gösterilmiştir.

Tablo 7.3. Performans Değerleri (1500 dev/dak)

Numune 1, 2, 3, 4	Tork(Md) (Nm)	Ortalama Efektif Basınç (P_{me}) (bar)
Yüksüz	0	0
1 kW Yükte	6,366	0,57
2 kW Yükte	12,733	1,14
3 kW Yükte	19,098	1,71
4 kW Yükte	25,466	2,28

7.2.2. Yakıt Tüketimleri

Aşağıdaki tablolarda 4 farklı oranda piroliz sıvısının eurodiesel yakıtına eklenerek oluşturulan numunelerin farklı yüklerdeki yakıt tüketimi ve özgül yakıt tüketimi değerleri gösterilmektedir.

Tablo 7.4. %100 Eurodiesel Yakıtının Farklı Motor Yüklerinde Yakıt Tüketimi ve Özgül Yakıt Tüketimi Değerleri (n=1500 dev/dak)

%100 Eurodiesel	Yakıt Tüketimi (g/h)	Özgül Yakıt Tüketimi (g/kWh)
$P_{me1} = 0,57$ bar	1011,6	1011,6
$P_{me2} = 1,14$ bar	1092,6	546,3
$P_{me3} = 1,71$ bar	1239,2	413,1
$P_{me4} = 2,28$ bar	1427,4	356,8

Tablo 7.5. %97,5 Eurodiesel %2,5 Piroliz Sıvısı Karışımının Farklı Motor Yüklerinde Yakıt Tüketimi ve Özgül Yakıt Tüketimi Değerleri (n=1500 dev/dak)

%97,5 Eurodiesel %2,5 Piroliz Sıvısı	Yakıt Tüketimi (g/h)	Özgül Yakıt Tüketimi (g/kWh)
$P_{me1} = 0,57$ bar	961,8	961,8
$P_{me2} = 1,14$ bar	1152	576
$P_{me3} = 1,71$ bar	1291,2	430,4
$P_{me4} = 2,28$ bar	1513,8	378,45

Tablo 7.6. %95 Eurodiesel %5 Piroliz Sıvısı Karışımının Farklı Motor Yüklerinde Yakıt Tüketimi ve Özgül Yakıt Tüketimi Değerleri (n=1500 dev/dak)

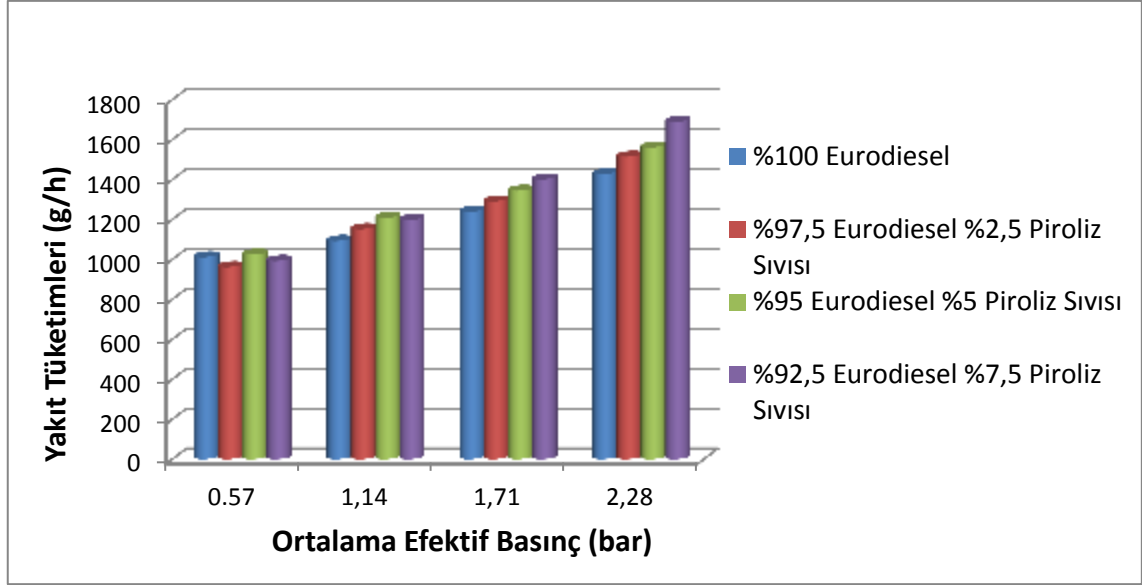
%95 Eurodiesel %5 Piroliz Sıvısı	Yakıt Tüketimi (g/h)	Özgül Yakıt Tüketimi (g/kWh)
$P_{me1} = 0,57$ bar	1024,2	1024,2
$P_{me2} = 1,14$ bar	1208,4	604,2
$P_{me3} = 1,71$ bar	1343,6	447,8667
$P_{me4} = 2,28$ bar	1561	390,25

Tablo 7.7. %92,5 Eurodiesel %7,5 Piroliz Sıvısı Karışımının Farklı Motor Yüklerinde Yakıt Tüketimi ve Özgül Yakıt Tüketimi Değerleri (n=1500 dev/dak)

%92,5 Eurodiesel %7,5 Piroliz Sıvısı	Yakıt Tüketimi (g/h)	Özgül Yakıt Tüketimi (g/kWh)
$P_{me1} = 0,57$ bar	992,4	992,4
$P_{me2} = 1,14$ bar	1198,2	599,1
$P_{me3} = 1,71$ bar	1401,4	467,1333
$P_{me4} = 2,28$ bar	1689	422,25

7.2.2.1. Yakıt Tüketimi

Şekil 7.5'te numunelerin motor yüklerine bağlı olarak yakıt tüketimi değerleri verilmiştir.



Şekil 7.5. Numunelerin Yakıt Tüketimi Değerleri (n=1500dev/dak)

Motorun yükü az iken yakıtların yakıt tüketimleri en düşük değerde olup motor yüklendikçe tüm yakıtlar için yakıt tüketimi değerlerinde artmalar görülmüştür.

Motordaki yakıt tüketimi etkileyen faktörlerden olan motor yükü de arttıkça yakıt tüketimi de orantılı olarak artar.

P_{me1} , P_{me3} ve P_{me4} yüklerinde yakıt tüketiminin en fazla olduğu numune %100 eurodiesel yakıtı olmuştur. Bu yüklerde eurodiesel yakıtına piroliz sıvısı eklenmesi yakıt tüketimini düşüren bir etki yaratmıştır.

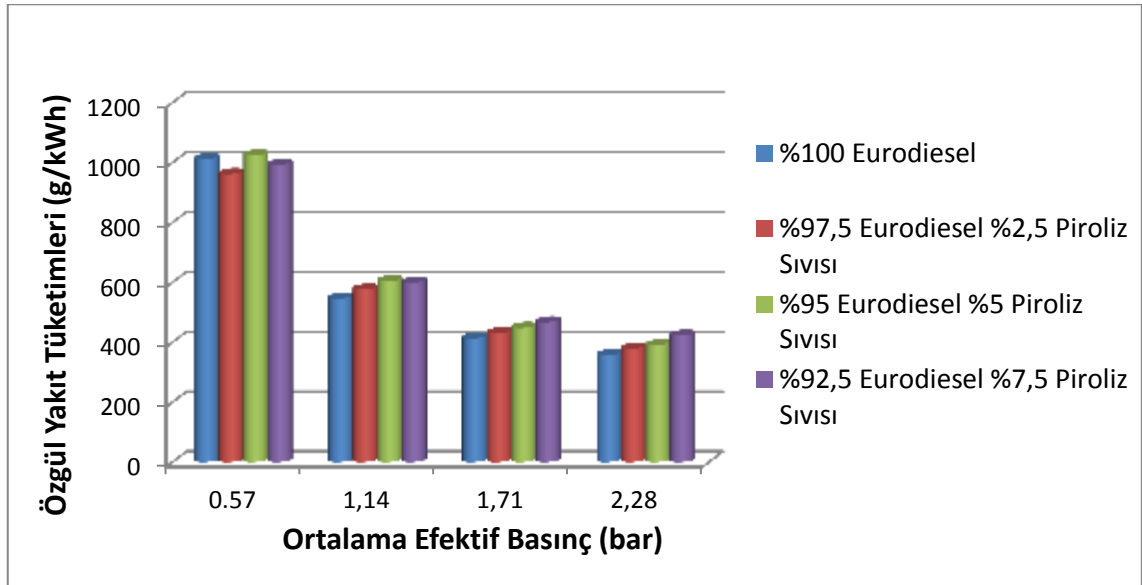
P_{me2} yükünde ise yakıt tüketimi piroliz sıvısı eklendikçe artmıştır.

7.2.2.2. Özgül Yakıt Tüketimi

1 kWh enerji (iş) elde etmek için harcanan kütleli yakıt miktarına özgül yakıt tüketimi denir. Yanma verimi ve yakıt özellikleri özgül yakıt tüketimini etkileyen temel parametrelerdir.

Jeneratöre düşük güçteki alıcılar bağlandığında yani motordan motorun yükü az iken yakıtların özgül yakıt tüketimleri en yüksek değerde olup motor yüklendikçe tüm

yakıtlar için özgül yakıt tüketimi değerlerinde azalmalar görülmüştür. Şekil 7.6'da numunelerin motor güçlerine bağlı olarak yakıt tüketimi değerleri verilmiştir.



Şekil 7.6. Numunelerin Özgül Yakıt Tüketimi Değerleri (n=1500dev/dak)

P_{me1} motor yükünde özgül yakıt tüketimi değerleri birbirine yakınken motor yükü arttıkça farklılıklar daha belirgin hale gelmiştir. P_{me2} yükünde %100 eurodiesel yakıtının ve %97,5 eurodiesel %2,5 piroliz sıvısı karışımının özgül yakıt tüketimi değeri, diğer karışımlarından yaklaşık %25 daha düşük çıkmıştır.

Karışım yakıtları içerisindeki piroliz sıvısı oranı arttıkça özgül yakıt tüketimlerinin arttığı görülmektedir. Piroliz sıvısı oranı arttıkça karışımın ısı değeri düşmektedir. Artan viskozite nedeniyle atomizasyonun kötüleşmesi sonucu yanma veriminin düştüğü bilinmektedir. Bunlar dikkate alındığında karışımdaki piroliz sıvısı oranı arttıkça özgül yakıt tüketiminin artması normal gelmektedir.

Motorun düşük yüklerinde özgül yakıt tüketiminin çok yüksek olmasında, düşük yüklerde silindir içi sıcaklıkların düşük olmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

Piroliz sıvısının yakıt karışımlarındaki konsantrasyonu arttıkça özgül yakıt tüketiminde iyileşme gözlenmiştir.

7.2.3. Emisyon Değerleri

Numunelerin farklı yüklerdeki CO, CO₂, HC, O₂ ve NO_x emisyonları aşağıdaki tablolarda gösterilmektedir.

Tablo 7.8. %100 Eurodiesel Yakıtının Emisyon Değerleri (n=1500dev/dak)

%100 Eurodiesel	CO Emisyonu (%)	CO₂ Emisyonu (%)	HC (ppm)	O₂ Emisyonu (%)	NO_x Emisyonu (ppm)
P_{me0} = 0	0,04	2,3	25	16,5	170
P_{me1} = 0,57 bar	0,04	2,7	43	15,6	233
P_{me2} = 1,14 bar	0,04	3,2	44	15,2	307
P_{me3} = 1,71 bar	0,03	4,6	51	13,1	529
P_{me4} = 2,28 bar	0,02	4,6	53	13,1	543

Tablo 7.9. %97,5 Eurodiesel %2,5 Piroiliz Sıvısı Karışımının Emisyon Değerleri (n=1500dev/dak)

% 97,5 eurodiesel %2,5 piroliz sıvısı	CO Emisyonu (%)	CO₂ Emisyonu (%)	HC (ppm)	O₂ Emisyonu (%)	NO_x Emisyonu (ppm)
P_{me0} = 0	0,05	2,1	32	17,3	141
P_{me1} = 0,57 bar	0,04	2,6	39	16,2	210
P_{me2} = 1,14 bar	0,04	3,1	41	15,4	271
P_{me3} = 1,71 bar	0,03	4,5	44	13,3	499
P_{me4} = 2,28 bar	0,03	4,5	49	13,2	508

Tablo 7.10. %95 Eurodiesel %5 Piroiliz Sıvısı Karışımının Emisyon Değerleri (n=1500dev/dak)

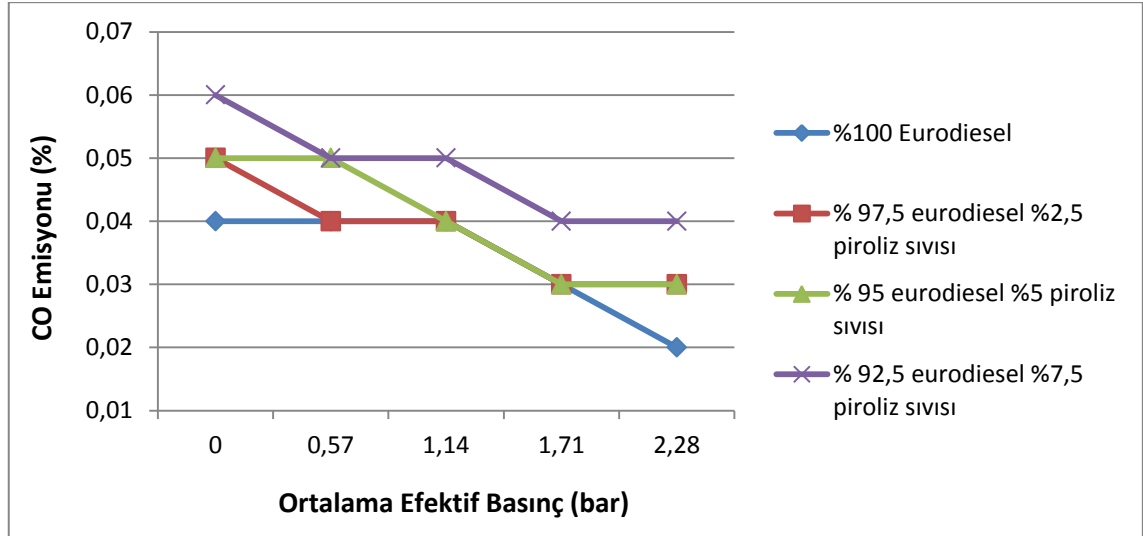
% 95 eurodiesel %5 piroliz sıvısı	CO Emisyonu (%)	CO₂ Emisyonu (%)	HC (ppm)	O₂ Emisyonu (%)	NO_x Emisyonu (ppm)
P_{me0} = 0	0,05	1,9	35	17,5	97
P_{me1} = 0,57 bar	0,05	2,5	36	16,5	171
P_{me2} = 1,14 bar	0,04	3,1	38	15,6	250
P_{me3} = 1,71 bar	0,03	4,5	43	13,5	472
P_{me4} = 2,28 bar	0,03	4,5	45	13,5	477

Tablo 7.11. %92,5 Eurodiesel %7,5 Piroiliz Sıvısı Karışımının Emisyon Değerleri (n=1500dev/dak)

% 92,5 eurodiesel %7,5 piroliz sıvısı	CO Emisyonu (%)	CO₂ Emisyonu (%)	HC (ppm)	O₂ Emisyonu (%)	NO_x Emisyonu (ppm)
P_{me0} = 0	0,06	1,8	26	17,8	76
P_{me1} = 0,57 bar	0,05	2,5	30	16,9	155
P_{me2} = 1,14 bar	0,05	3,1	34	15,7	231
P_{me3} = 1,71 bar	0,04	4,5	39	13,5	455
P_{me4} = 2,28 bar	0,04	4,4	45	13,6	473

7.2.3.1. CO Emisyonları

CO emisyonlarının ortalama efektif basınca göre değişimleri Şekil 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.7. CO Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi (n=1500dev/dak)

Karışım yakıtları içerisindeki piroliz sıvısı oranı arttıkça aynı ölçüm noktalarında CO değerlerinin yükseldiği görölmektedir.

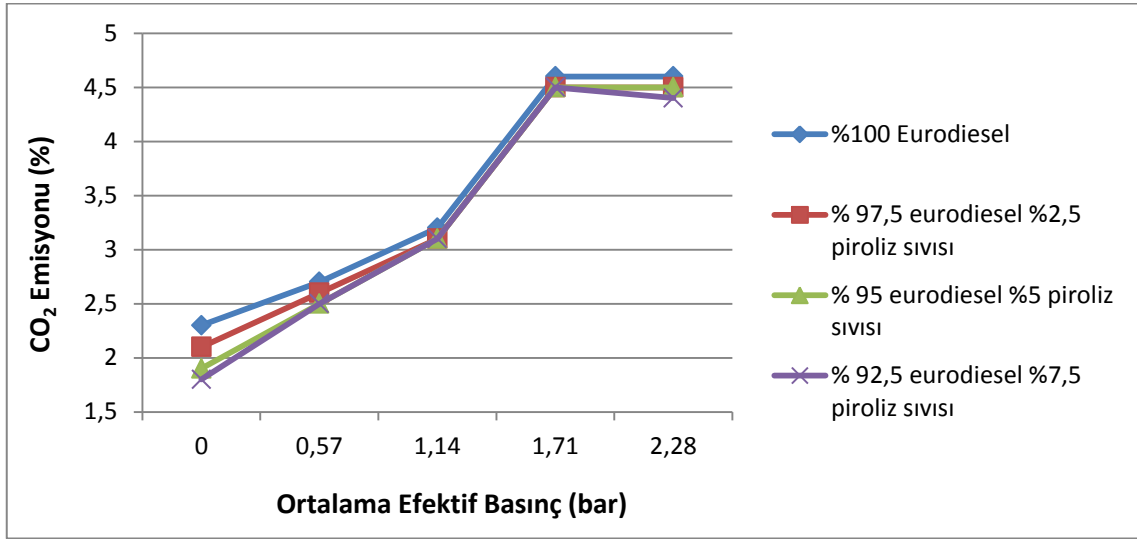
Piroliz sıvısı oranı arttıkça viskozite artar ve ısıl değer düşer, ayrıca atomizasyonun kötüleşmesi sonucu yanma veriminin düştüğü bilinmektedir. Düşük ısıl değer ve düşük yanma verimi çevrim sıcaklığının azalmasına neden olduğundan CO miktarının artacağı söylenebilir.

CO emisyonu, yanma odası içerisinde yetersiz O_2 bulunmasıyla yakıt içerisindeki C atomlarının tam olarak yanamamasıyla oluşur. CO emisyonu yakıtın kimyasal bileşiminde bulunan C atomu sayısı ile de ilişkilidir (Heywood, 1988).

7.2.3.2. CO₂ Emisyonları

Piroliz sıvısı karışımlarının eurodiesel yakıtına göre viskozitesinin ve yoğunluğunun daha yüksek olması, özellikle düşük motor devirlerinde atomizasyon oranını etkilemektedir. Ayrıca, yüksek moleköl ağırlığına sahip yakıtların hidrojen/karbon oranları CO₂ oluşumunu etkilemektedir.

CO₂ emisyonlarının ortalama efektif basınca göre değişimi Şekil 7.8’de gösterilmiştir.



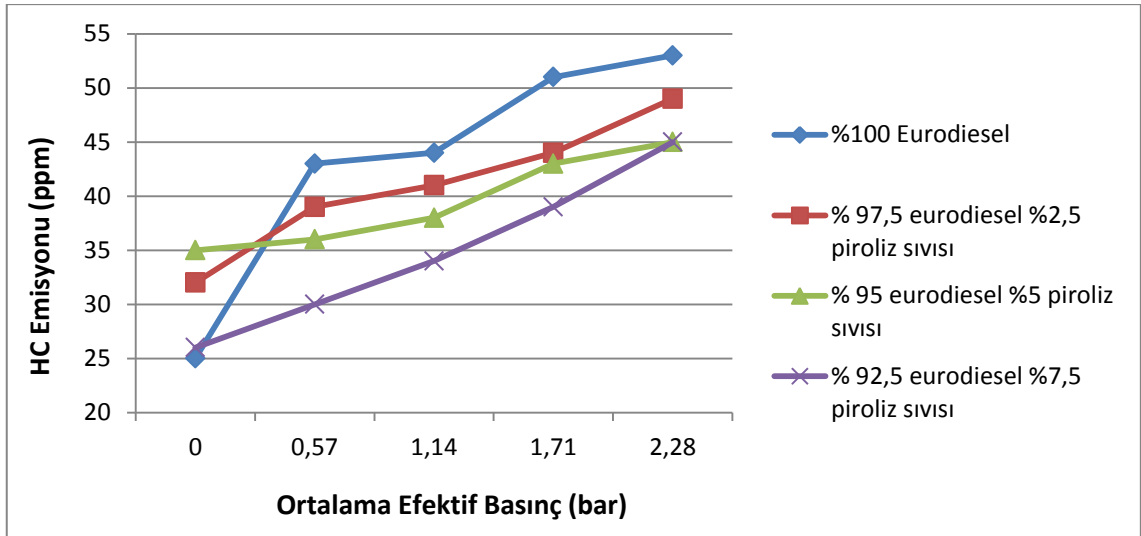
Şekil 7.8. CO₂ Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi (n=1500dev/dak)

Şekil 7.8’den de görülebileceği gibi, motor yüklendikçe silindir içi sıcaklığın ve basıncın artışı ile CO emisyonunun CO₂ emisyonuna dönüşümünü arttığından bütün yakıtlarda hemen hemen doğrusal bir artış görülmüştür.

Şekil 7.8; karbondioksit (CO₂) emisyonlarının, motor yükü arttıkça arttığını ve piroliz sıvısının karışımdaki oranı arttıkça azaldığını göstermektedir.

7.2.3.3. HC Emisyonları

Toplam HC emisyonları yanmamış veya kısmi yanmış hidrokarbon yakıtlardan oluşmaktadır. HC emisyonlarının oluşmasına sebep olan başlıca nedenler fazla zengin veya fakir karışımlar sonucunda oluşan eksik yanma, hava-yakıt karışımı içerisinde bulunan yüksek oranda yanmış egzoz gazları, yanma yüzeylerinde oluşan alev sönmesi, yanma odasındaki karbon birikintileri ve silindir cidarındaki yağ tabakasının yakıt tutması olarak sıralanabilir (Şenbahçe ve ark., 2014).



Şekil 7.9. HC Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi (n=1500dev/dak)

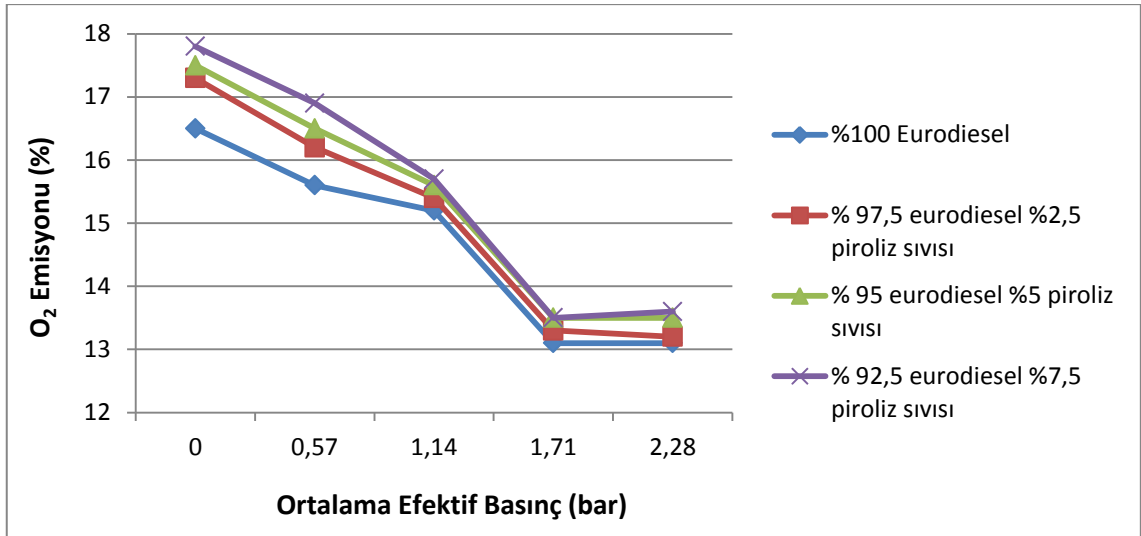
Yanma ürünleri arasında yanmamış HC (hidrokarbon) bulunmasının nedeni, yakıtın tutuşma sıcaklığına gelmemesi veya ortamda oksijenin yeterli miktarda bulunmamasından dolayı yakıtın okside olamaması veya yarı oksitlenmesidir (Challen ve Baranescu, 1999).

Motorun yük miktarı arttıkça silindire gönderilen yakıt miktarı artmaktadır. Bu durumda motor zengin karışımla çalışmakta ve yakıt tutuşma sıcaklığına gelmediği için yeteri kadar yanmamaktadır. Bu durum HC emisyonlarının yük miktarı ile doğru orantılı bir şekilde artmasına neden olmaktadır. Düşük yüklerde karışımın homojenliği ve oksijen miktarının daha fazla oluşu HC emisyonlarının daha az olmasına neden olmaktadır.

Şekil 7.9'daki değerlerden, hidrokarbon (HC) emisyonlarının; motor yükü arttıkça arttığı ve piroliz sıvısının karışımdaki oranı arttıkça azaldığı görülebilir.

7.2.3.4. O₂ Emisyonları

Motorun yük miktarı arttıkça, O₂ emisyonlarında düşüş gözlenmiştir. Bu durumu, motor yüklendikçe daha fazla yakıtın tüketilmesi ve buna bağlı olarak ihtiyaç duyulan oksijen miktarının artması ile açıklanabilir. Piroliz sıvısı içerisinde oksijen olduğundan bütün güç değişimlerinde piroliz sıvısı katkılı yakıtlar eurodiesel yakıtından daha fazla oksijen emisyonu çıkmıştır.



Şekil 7.10. O₂ Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi (n=1500dev/dak)

Yukarıdaki tablolar oksijen (O₂) emisyonlarının; motor yükü arttıkça azaldığını, ve piroliz sıvısının karışımdaki oranı arttıkça arttığını göstermektedir.

Motora binen yük arttıkça piroliz sıvısı – eurodiesel karışımı yakıtlar için yanma işlemi kötüleştiğinden O₂ emisyonu artış göstermiştir.

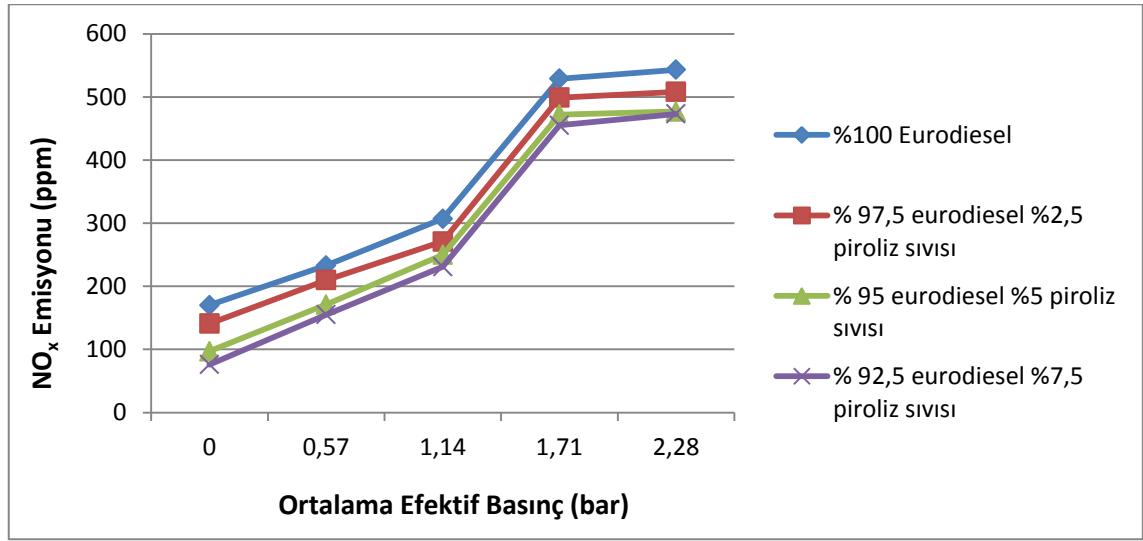
7.2.3.5. NO_x Emisyonları

NO_x oluşumunda azotun oksijenle reaksiyona girmesi için silindir içi yanma sıcaklığının 1800°K üzerinde olması ve reaksiyon için gerekli sürenin etkili olduğu bildirilmektedir (Heywood, 1988).

Motor yükü artırıldığında sabit püskürtme avansı çevrim başına yakıt enjeksiyonu artarak ön yanma odasında daha zengin karışım oluşmakta, yanma sıcaklığı yükselerek NO_x emisyonları artmaktadır (Hotta ve ark., 1997).

NO_x; motor silindiri içerisinde bulunan azotun oksitlenmesi ile oluşur ve temel kaynağı atmosferik azotun oksidasyonudur. NO_x oluşumunda havada %79 oranında bulunan azotun yanında, yakıt içerisindeki azot da (N₂) potansiyel bir kaynak teşkil etmektedir. Azot oksitlerin oluşumu; alev sıcaklığının 1800 ° K değerinin üzerinde kalış süresi, yeterli O₂ bulunan bölgelerdeki maksimum sıcaklık ve mevcut O₂ ile N₂ miktarına bağlıdır (Altın, 1988).

Şekil 7.11’de NO_x emisyonlarının ortalama efektif basınca göre değişimleri verilmiştir.



Şekil 7.11. NO_x Emisyonlarının P_{me} Değerlerine Göre Değişimi ($n=1500\text{dev/dak}$)

Yukarıdaki tablolar azot oksit (NO_x) emisyonlarının; motor yükü arttıkça arttığını ve piroliz sıvısının karışımdaki oranı arttıkça azaldığını göstermektedir.

NO_x oluşumunu silindir içerisindeki sıcaklık büyük ölçüde etkiler ve sıcaklık arttıkça NO_x miktarının hızla arttığı bilinmektedir. Yanma sonu sıcaklıklarının motor yüklendikçe artması bütün karışımların ve %100 eurodiesel yakıtının NO_x emisyonunu artırmıştır. Bu durum yanma sonu sıcaklığının artmasıyla ilişkilidir (Usta, 2005).

Piroliz sıvısı – eurodiesel yakıtı karışımlarında ise piroliz sıvısının oranının artmasıyla viskozitenin artması, yanma sonucu yüksek sıcaklıklara ulaşımı geciktirmiş ve bunun sonucunda NO_x emisyonları da piroliz sıvısı eklendikçe düşmüştür.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fosil yakıtların tükenme tehlikesiyle karşı karşıya kalmasından dolayı alternatif sıvı yakıt elde etme yöntemleri geliştirilmiş ve araştırılmıştır. Yapılan bu araştırmalar sonucunda piroliz yöntemi kullanılmıştır ve yeterli sonuçlar alınmıştır.

Atık pamuk yağından ve kömürden birlikte piroliz yöntemi ile piroliz sıvısı elde edilmiş ve bu sıvı %2,5 , %5 ve %7,5 oranlarında eurodiesel yakıtı ile karıştırılarak numuneler oluşturulmuştur.

Karışımların elementel analizi yapılmış ve karışımların içerisindeki azot, karbon, hidrojen yüzdelerinin de; eurodiesel yakıtının element içerikleriyle birbirine yakın olduğu görülmüştür. Piroliz sıvısının karbon (C) içeriği eurodiesel yakıtına göre %13,35 düşük, azot (N) içeriği de %23,53 düşük çıkmıştır. Ayrıca hidrojen (H) miktarı eurodiesel yakıtından %17,75 düşük çıkmıştır. Anilin noktası tayininden sonra hesaplanan setan sayısı değerleri de eurodiesel yakıtının setan sayısı ile çok yakın olması da motorda kullanılmasının uygunluğunu desteklemektedir. %7,5 piroliz sıvısı %92,5 eurodiesel yakıtı karışımının setan sayısı %100 eurodiesel yakıtından %5 fazla çıkmıştır.

Piroliz sıvısı – eurodiesel yakıtı karışımlarının yoğunluk, parlama noktası, akma noktası, viskozite ve ısıl değer analizleri yapılmış, yapılan analizler sonucunda; piroliz sıvısı eklendikçe yoğunluğun, parlama noktasının ve viskozitenin arttığı ısıl değerlerin ise azaldığı tespit edilmiştir.

Atık pamuk yağından ve kömürden birlikte piroliz yöntemi ile elde edilen piroliz sıvısı ve eurodiesel yakıtı karışımlarının, direkt enjeksiyonlu bir dizel motorunda yakıt olarak kullanılabilirliği deneysel olarak araştırılmıştır.

Elde edilen değerlere göre eurodiesel yakıtı ile piroliz sıvısı karışımlarını karşılaştırdığımızda, aynı yükün karşılanabilmesi için daha fazla yakıt tüketilmesi gerektiğinden piroliz sıvısı - eurodiesel yakıtlarının özgül yakıt tüketimleri eurodiesel yakıtından daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç piroliz sıvısının ısıl değerinin düşük olmasından, piroliz sıvısı karışımlarının tutuşma kabiliyetlerinin eurodiesel yakıtına göre daha kötü olmasından kaynaklanmıştır.

Piroliz sıvısı karışımlarından elde edilen emisyon değerlerine göre; CO emisyonları eurodiesel yakıtından daha yüksek, CO₂ emisyonları daha düşük, O₂ emisyonları daha yüksek ve NO_x emisyonları daha düşük çıkmıştır. HC emisyonlarının ise motor yükü arttıkça arttığı, piroliz sıvısı oranı arttıkça azaldığı görülmüştür.

Deneylere başlarken motorda, fabrika ayarları dışında herhangi bir ayarlama yapılmadan, test yakıtları sorunsuz kullanıldığından ve deneyler sonrasında motor parçalarında herhangi bir sorunla karşılaşmadığından, kömür ve atık pamuk yağı karışımından elde edilecek piroliz sıvısının eurodiesel yakıtı ile yapılacak olan karışımlarının dizel motorlarında kullanılabilir olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmadan da anlaşılıyor ki; yeryüzünde sıvı yakıt ihtiyacı her zaman artmaktadır ve bunu karşılayabilmek için alternatif sıvı yakıt elde etme yöntemleri kullanılmalıdır. Kullanılacak olan piroliz tekniğinden elde edilen piroliz sıvısının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bakıldığında ihtiyaçlara cevap verecek niteliktedir. Fakat elde edilen piroliz sıvısının kalitesinin ve kullanılabilirliğinin artması için yapılacak olan bilimsel çalışmalar arttırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Açıkgöz C, Onay O, Koçkar OM. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004;71:417–29.
- Altın, R., “Bitkisel Yağların Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılmasının Deneysel Olarak İncelenmesi”, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enst., *Doktora Tezi*, Ankara, 1988.
- Altın, S., “Polietilen Atıklardan Pirolizle Elde Edilen Sıvı Ürünün Hidrojenasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005
- Altun, N.E., Hiçyılmaz, C. and Kök, M.V., Effect of Partical Size and Heating Rate on the Pyrolysis of Silopi Asphaltite, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2003), 369-379.
- Anderson, L.L. 1995. Coal liquefaction. *Encyclopedia of energy tecnology and the environment*, John Wilet & Sons.
- Ballice, L., Classification of Volatile Products Evolved from Temperature Programmed Pyrolysis of Soma-Lignite and Sırnak-Asphaltite from Turkey, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(2002), 267-281.
- Barth, T., 1999, Similarities and differences in hydrolyrolysis and source rocks, *Organic Geochemistry*, 30, 1495-1507.
- Bhole , M. R., 2002. The Effect of Solvents and Solvent Extraction of Coal, Morgantown, West Virginia , USA.
- Bonilla, D., Fuel Demand on UK Roads and Dieselisation of Fuel Economy, *Journal of Energy Policy*, 37(2009), 3769-3778.
- Bozkurt, P. A., 2011, Atık Lastik–Kömür Karışımlarının Piroliz ve Kritik Üstü Ekstraksiyonla Değerli Ürünler Dönüştürülmesi, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 108-112
- Bridgwater A, V. Thermal conversion of biomass and waste : the status. Presented at the Fifth European gasification conference. *Gasification:the clean choice for carbon management*. Huis Ter Duin Hotel, Noordwijk,Netherlands; April8–10, 2002.
- Bridgwater AV, Czernik S, Piskorz J. An overview of fast pyrolysis. In: Bridgwater AV, editor. Progress in thermochemical biomass conversion, *Blackwell Science*, 2001. p. 977–97
- Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A., 1991. A.V. Bridgwater (ed.), Pyrolysis liquids upgrading and utilization, *Elsevier Applied Science*, 12, 145-165.
- Bridgwater, A.V. and Cottam, L.M., 1992, Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, *Energy & Fuels*, 6, 113-120.

- Bridgwater, A.V., 1994. Catalysis in thermal biomass conversion, *Applied Catalysis*, 116, 5-47.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G., 2002. A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248.
- Çağlar, A., Demirbaş, A. 2002. Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 43; 109-117.
- Çağlar,A., Demirbaş,A., Conversion of Cotton Cocoon Shell to Hydrogen Rich Gaseous Products by Pyrolysis, *Energy Conversion and Management*,43,(2002)489 –497.
- Çağlar,A., Demirbaş,A., Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Pyrolysis, *Energy Conversion and management*, 41(2000) 1749 – 1756.
- Çağlar,A., Demirbaş,A.,Hydrogen Rich Gas Mixture from Olive Husk via Pyrolysis *Energy Conversion and Management*, 43(2002)109 - 117.
- Ceylan, M.,2006. Linyit-Düşük Yoğunluklu Polietilen Karışımlarının Pirolizle Değerli Kimyasallara Dönüştürülmesi ve Sonuçlara Deney Koşullarının Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Challen, B., Baranescu, R., 1999. Diesel Engine Reference Book, Second Edition, Butterworth Heinemann.
- Czernik S, Johnson DK, Black S. Stability of wood fast pyrolysis oil, *Biomass and Bioenergy*, 1994;7(1–6):187–92.
- Dandik, L. 1996. Kullanılmış yağların pirolizi ile organik kimyasallar ve yakıt üretimi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Demirbaş, A. 2002. Analysis of liquid products from biomass via flash pyrolysis. *Energy Sources*, 24 (4); 337-345.
- Demirbaş, A. 2002. Analysis of liquid products from biomass via flash pyrolysis. *Energy Sources*, 24 (4); 337-345.
- Demirbaş, A. 2005. Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rute conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73:39-43.
- Demirbaş, A., Energy Balance, Energy Sources, Energy Policy, Future Developments and Energy Investments in Turkey, *Journal of Energy Conversion and Management*, 42(2001), 1239-1258.
- Diebold, JP., A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils, NREL/SR-570-27613, USA; 2000.
- DEK (Dünya Enerji Konseyi) Türk Milli Komitesi , 2007, Kömür Çalışma Grubu Raporu, Aralık, 2007

- Ediger, V.Ş., Akar, S., ARIMA Forecasting of Primary Energy Demand by Fuel in Turkey, *Journal of Energy Policy*, 35(2007), 1701-1708.
- Eken, S. 2007., Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Eskişehir, 17.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A. and Gonzales, J.F., 1998. Pyrolysis/Gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: Influence of variables, *Fuel Processing Technology*, 55, 219-233.
- Frigo S, Gentili R, Tognotti L, Zanforlin S. Feasibility of using wood flash- pyrolysis oil in diesel engines. *SAE Technical Paper* (No. 982529); 1998.
- Garcia, L., Salvador, M.L., Arauzo, J. and Bilbao, R. 2001. Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59; 491-501.
- Gerçel, F. 1997. Euphorbia Rigida ve ayçiçeği küspesinin hızlı pirolizi ve hidropirolizi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 36 s.
- Gerçel, F. ve Koruyucu, F. 2003. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak Euphorbia Macroclada'nın pirolizi, *Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*, Eskişehir, 53-54 s.
- Hayta, U., 2010. "Linyit Bitümlü Şist Karışımlarının Pirolyzi", *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Heywood, J.B. (1988). "*Internal Combustion Engine Fundamentals*", McGraw-Hill Book Co., USA.
- Horne, P.A. and Williams, P.T., 1996. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, 75(9); 1051- 1059.
- Hossain, A., Davies, P., Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21(2013),165–189
- Hotta, Y., Nakakika, K., Inayoshi, M., Ogawa, T., Sato, T., Yamada, M.. 1997. Combustion Improvement for Reducing Exhaust Emissions in IDI Diesel Engine, *JSAE Review*, 18: 19-31.
- http://data.obitet.net/obitet/yakitlar_yaglar/motorin_.htm
- <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/index.cfm>
- <http://www.marmore.com.tr/kutuphane-pirolitik-yag>
- <http://www.mta.gov.tr/v2.0/daire-baskanliklari/enerji/images/siteharitalar/6.jpg>

<http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/>

- Iwasaki, W., 2002. A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (9); 939-944.
- Karaca, H., 1998. "Katalizör Emdirme Yöntemi İle Bazı Türk Linyitlerinin Sıvılaştırılması", *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karakaya, U., 2000, "Motorinin Özelliklerinin Katkı Maddeleriyle Geliştirilmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Khor KH, Lim KO, Zainal ZA. Characterisation of bio-oil: A by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches, *American Journal of Applied Sciences* 2009;6(9):1647–52.
- Korkmaz, A. 2007, Şırnak Asfaltinin Piroliz Özelliklerinin Termal Analiz Yöntemiyle Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 17 19,
- Koyuncuoğlu, A., Kömürün Sıvılaştırılması, *Proje Ödevi*, YTÜ 2005, 37-39.
- Küçükbayrak, S., Volatile Release Profiles of Some Turkish Lignites, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (1993), 131-136.
- Küçükşahin, F., 1980. "Dizel Motorları", Teknik Okullar için Beta Yayınları, 92-98, Ankara,
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. and Lu, Q. 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, 85; 1201-1211.
- Madeni Yağ Şube Müdürlüğü, "Yakıtlar ve Yağlar", 52-61, 1980.
- Mangold, E.C., Muradaz, M.A., Ouellette, R.P., Farah, O.G. and Cheremisinoff, P.N., Coal Liquefaction And Gasification Technologies, *Ann Arbor Science Publishers*, Inc. Michigan, USA, 1982.
- MEGEP, 2006, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Motorlu Araçlar Teknolojisi, Dizel Yakıt Sistemleri, Ankara; 17-18.
- Morf, P., Hasler, P. and Nussbaumer, T. 2002. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, *Fuel*, 81; 843-853.
- Murugan S, Ramaswamy MC, Nagarajan G. Assessment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines, *Fuel Processing Technology*, 2009;90: 67–74.
- N. Usta, An Experimental Study On Performance And Exhaust Emissions Of A Diesel Engine Fuelled With Tobacco Seed Oil Methyl Ester, *Energy Conversion and Management*, 46(2005), pp.2373–2386.

- Özbayoğlu, G., Enerji Üretiminde Kömürün Geleceği ve Türkiye’de Durum, *IEA (International Energy Agency)*, 2010
- Park YK, Yoo HW, Lee HW, Park SH, Jung SC, Park SS., et al. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues, *Renewable Energy*, 2012;42:125–30.
- Pişkin, S. 1988. " Kömür Kimyası ve Teknolojisi", Bölüm 3," Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", 59-86, ed. Orhan Kural.
- Roy C, Chaala A. Darmstadt H. The vacuum pyrolysis of used tires end-uses for oil and carbon black products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999;51:201–21.
- Şensöz, S., 1994. “Bitümlü Şist ve Linyitlerden Birlikte Piroliz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi”, *Doktora Tezi*, O.Ü.F.F. Kimya Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Şensöz, S., Pütün E., Koçkar O.M. 2000. Liquid products from pyrolysis of synthetic blends of Turkish oil shales and lignites. *Energy Source*, 22 (8): 751-761
- Shafiee, S., Topal, E., An Econometrics View of Worldwide Fossil Fuel Consumption and The Role of US, *Journal of Energy Policy*, 36(2008), 775-786.
- Şimşek, Y. E., 2006. C3 enerji bitkisi olan enginar (*cynara cardunculus L.*) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Solantausta Y, Nylund N, Gust S. Use of pyrolysis oil in a test diesel engine to study the feasibility of a diesel power plant concept. *Biomass and Bioenergy*, 1994;7(1–6):297–306.
- Soltej, E.J., Pyrolysis Oils from Biomass producing Analyzing and Upgrading, 376. *American Chemical Society Symposium*, 1988, Washington D. C., 356 –365.
- Şenbahçe, A., Temür, M., Sayın, C., “Alkol Yakıtların Buji Ateşlemeli Motorlarda Kullanımının Performans ve Emisyonlara Etkisinin İncelenmesi”, *Fen Bilimleri Dergisi*, 26(1) (2014) 21-35. Marmara Üniversitesi
- Tekeş, A.T., 2007, “Katı Yakıtların Şişme Özelliklerinin İncelenmesi ve Sıvılaştırılması”, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Thamburaj R., Fast pyrolysis of biomass for green power generation. Paper presented at the first world conference and exhibition on biomass for energy and industry, *Dynamotive Energy*, 5–9 June 2000, Sevilla, Spain
- TKİ, Linyit Sektör Raporu, 2012, Mayıs 2013.

- Tsai WT, Lee MK, Chang YM. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 2007;98:22–8.
- TTK (Türkiye Taşkömürü Kurumu). 2012. Taşkömürü Sektör Raporu 2011. Mart 2012.
- TTK (Türkiye Taşkömürü Kurumu). 2013 Yılı Faaliyet Raporu, Mayıs 2014.
- Twidell, J. W., Weir, A. D., Renewable Energy Resources, First Published, Cambridge University, Great Britain, 1986.
- Uzun, D., 2002. “Linyit özellikleri, piroliz ve yakma koşullarının kükürtlü bileşiklerin davranışına etkisi,” *Doktora tezi*, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Van Krevelen, D.W., 1993. Coal Typology-Chemistry-Physics-Constitution, 3rd edition, *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam.
- WISER, W.H., 1968. *Fuel*, 47, 475.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion & Management*, 45, 651–671.
- Zansi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 1996. Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, 75, 545-550.
- Zhang Q, Chang J, Wang T, Ying X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 2007;48:87–92 2007.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fırat ÖZEN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Batman / 18.07.1988
Telefon : 0(488) 213 2710 – 6518
Faks :
e-mail : frtozen@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	Batman Fen Lisesi / Merkez – Batman	2005
Üniversite	Hacettepe Üniversitesi / Çankaya – Ankara	2011
Yüksek Lisans	Batman Üniversitesi / Merkez – Batman	2014

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013 - 2014	TPAO Batman Bölge Müdürlüğü	Makine Müh.

YABANCI DİLLER

İngilizce (Orta), **Almanca** (Temel)