

**BİYOKÜTLE ATIKLARDAN ELDE EDİLEN
ALTERNATİF YAKIT KULLANIMININ MOTOR
PERFORMANS VE EMİSYONLARA ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ

Arif Hakan YALÇIN

Danışman

Prof. Dr. İbrahim MUTLU

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2021

Bu tez çalışması 16.FEN.BİL.08 numaralı proje ile BAPKB tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BİYOKÜTLE ATIKLARDAN ELDE EDİLEN ALTERNATİF
YAKIT KULLANIMININ MOTOR PERFORMANS VE
EMİSYONLARA ETKİSİ

Arif Hakan YALÇIN

Danışman

Prof. Dr. İbrahim MUTLU

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2021

TEZ ONAY SAYFASI

Arif Hakan YALÇIN tarafından hazırlanan “**Biyokütle Atıklardan Elde Edilen Alternatif Yakıt Kullanımının Motor Performans ve Emisyonlara Etkisi**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 01/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İbrahim MUTLU

Başkan : Prof. Dr. Abdurrahman KARABULUT
Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi.

Üye : Prof. Dr. İbrahim MUTLU
Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi.

Üye : Prof. Dr. Fatih AKSOY
Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi.

Üye : Doç. Dr. Alaattin Osman EMİROĞLU
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.....

Üye : Doç. Dr. Ahmet KESKİN
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Teknik Bilimler MYO.....

İmza

.....

.....

.....

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.
.....

Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

Beyan ederim.

01.07.2021
Arif Hakan YALÇIN

ÖZET
Doktora Tezi

**BİYOKÜTLE ATIKLARDAN ELDE EDİLEN ALTERNATİF YAKIT
KULLANIMININ MOTOR PERFORMANS VE EMİSYONLARA ETKİSİ**

Arif Hakan YALÇIN
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. İbrahim MUTLU

Tez çalışmasında biyokütle atık olan vişne çekirdeklerinin piroliz işlemine tabi tutularak elde edilen vişne çekirdeği pirolitik yağının sıkıştırma ile ateşlemeli (CI) bir test motorunda yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik araştırma yapılmıştır. İlk olarak piroliz işlemi için optimizasyon çalışmaları yapıp 10 °C/dak. ısıtma hızı, 0,5 L/dak. azot gazı akış hızı ve kırılmış (≤ 5 mm) tanecikler olarak parçacık boyutu, 15 dak. piroliz süresi ve 450 °C'lik reaktör sıcaklığında %29,7 maksimum yağ verimi elde edilmiştir. İkinci aşama olarak elde edilen pirolitik yağın içten yanmalı bir dizel motorunda yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik fizikokimyasal yönden en uygun özelliğe sahip olan yakıt karışımları üzerine araştırmalar yapıp ağırlıkça %40 dizel içeren karışım yakıtlar optimum karışım bileşimleri olarak belirlenmiştir. Son olarak fizikokimyasal yönden en iyi özelliğe sahip olan pirolitik yağ ile harmanlanarak elde edilen yakıt karışımlarının tek silindirli ve hava soğutmalı bir dizel motorunda test edilerek motor performans ve emisyonları üzerine olan etkileri dizel ile kıyaslandığında NO_x, HC ve is emisyonları yönünden dizele göre daha çevreci olan emisyon değerlerine sahip olduğu için dizel motorlarında çevreci alternatif bir yakıt olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

2021, xi + 158 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Pirolitik yağ, n-Bütanol, Dizel, Emisyon, Performans, Alternatif yakıt.

ABSTRACT
Ph.D. Thesis

**THE EFFECT OF USING ALTERNATIVE FUEL DERIVED FROM BIOMASS
WASTES ON ENGINE PERFORMANCE AND EMISSIONS**

Arif Hakan YALÇIN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. İbrahim MUTLU

In this thesis study, a research was conducted on the usability of sour cherry kernel pyrolytic oil as a fuel in a compression ignition (CI) test engine, which is obtained by pyrolysis of sour cherry seeds, a biomass waste. First of all, optimization studies were made for the pyrolysis process whereby the maximum oil yield of 29.7% was obtained at 10 °C/min heating rate, 0.5 L/min nitrogen gas flow rate, particle size as broken (≤ 5 mm) particles, 15 min pyrolysis residence time and reactor temperature of 450 °C. As a second step, investigations were made on the fuel mixtures with the most suitable physicochemical properties for the use of the pyrolytic oil obtained as a fuel in an internal combustion diesel engine and the mixed fuels containing 40% diesel by weight were determined as the optimum mixture compositions. Finally, the fuel mixtures obtained by blending the pyrolytic oil, which has the best physicochemical properties, are tested in a single-cylinder and air-cooled diesel engine, and its effects on engine performance and emissions were compared to diesel. Fuel mixtures obtained are more environmentally friendly in terms of NO_x, HC and soot emissions compared to diesel which indicates that it can be used as an environmentally friendly alternative fuel in diesel engines.

2021, xi + 158 pages

Keywords: Biomass, Pyrolytic Oil, n-Butanol, Diesel, Emission, Performance, Alternative fuel.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmaları sürecimin başlangıcından sonuna kadar tecrübeleriyle beni yönlendiren, araştırmalarımın hedeflerim doğrultusunda ilerlemesini sağlayan ve desteklerini esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. İbrahim MUTLU' ya, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Makine Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Muhammet YÜRÜSOY' a, Otomotiv Mühendisliği Uygulama ve Araştırma Laboratuvarında deneysel çalışmalarına vermiş oldukları destek için Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hüseyin BAYRAKÇEKEN' e, Prof. Dr. Fatih AKSOY' a ve Otomotiv Mühendisliği Uygulama ve Araştırma Laboratuvarında görev yapan tüm akademik ve idari personele, 16.FEN.BİL.08 numaralı proje ile maddi olarak tez çalışmalarımı destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAPKB)' ne, tez çalışmama teknik altyapıları ile destek olan Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Doç. Dr. Ahmet KESKİN, Doç. Dr. Alaattin Osman EMİROĞLU ve Doç. Dr. Mehmet ŞEN' e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımın bütün aşamalarında her türlü destek ve fedakarlığı gösteren eşim ve hayatımıza renk ve huzur katan oğlumuzla çok teşekkür ederim.

Arif Hakan YALÇIN
Afyonkarahisar 2021

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları	2
1.2 Türkiye’nin Enerjiyle İlgili Zorlukları	4
1.3 Türkiye’nin Yenilenebilir Enerji Potansiyeli	5
1.3.1 Hidroelektrik	7
1.3.2 Rüzgâr Enerjisi	8
1.3.3 Güneş Enerjisi	8
1.3.4 Jeotermal Enerjisi	10
1.3.5 Biyokütle Enerjisi	11
1.4 Biyokütle	11
1.5 Biyokütlenin Kimyasal Karakterizasyonu	15
1.5.1 Selüloz	15
1.5.2 Hemiselüloz	16
1.5.3 Lignin ve Ligninin Katma Değerlemesi	19
1.5.4 Nişasta.....	21
1.5.5 Küçük Organik Bileşenler	22
1.5.6 İnorganik Madde.....	22
1.5.7 Biyokütlerdeki Diğer Elementler	22
1.5.8 Akışkan Madde	23
1.6 Biyokütlenin Sınıflandırması	23
1.6.1 Odun ve Odunsu Biyokütle.....	24
1.6.2 Otsu Biyokütle	24

1.6.3 Su Biyokütle.....	25
1.6.4 Hayvan ve İnsan Atığı Biyokütlesi.....	25
1.7 Biyokütleden Enerji.....	26
1.8 Dönüşüm Teknolojileri	28
1.9 Biyokütlenin Termo-Kimyasal Dönüşümü	28
1.9.1 Yanma.....	28
1.9.2 Piroliz.....	30
1.9.3 Gazlaştırma	37
1.9.4 Sıvılaştırma	41
1.10 Biyokütlenin Biyokimyasal Dönüşümü	42
1.10.1 Anaerobik Sindirim.....	42
1.10.2 Fermantasyon.....	44
1.11 Biyokütlenin Fizikokimyasal Dönüşümü.....	45
1.12 Diğer Yenilenebilir Enerjilere Karşı Biyokütle	47
1.12.1 Biyokütleden Enerji Üretiminin Ekonomik ve Çevresel Analizi	48
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	52
2.1 Piroolitik Yağ ve Motor Testleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	52
3. MATERYAL ve METOT	70
3.1 Vişne Çekirdeklerinden Piroolitik Yağ Üretimi ve Optimizasyonu	70
3.1.1 Biyokütlenin Temini	71
3.1.2 Biyokütlenin Kurutulması.....	71
3.1.3 Biyokütle ve Parçacık Boyutu	72
3.1.4 Piroliz Proses İşlemi ve Optimizasyon Çalışmaları.....	73
3.2 Piroolitik Yağın Fizikokimyasal Özellikleri ve Yakıt Olarak Kullanılabilirliği.....	79
3.3 Test Yakıtlarının İçten Yanmalı Bir Dizel Motorunda Test Edilmesi	86
3.3.1 Test Motoru.....	87
3.3.2 Dinamometre	88
3.3.3 Tork Ölçüm Ünitesi	89
3.3.4 Egzoz Gazı Analiz Cihazı ve İS Ölçüm Cihazı.....	89
3.3.5 Silindir Basınç Sensörü ve Amplifikatörü	90
3.3.6 Yakıt Hattı Basınç Sensörü.....	91
3.3.7 Enkoder.....	91

3.3.8 Veri Toplama Sistemi	92
3.3.9 Elektronik Terazi	92
3.3.10 Kontrol Panel Sistemi ve Bilgi İşleme.....	93
3.4 Motor Karakteristiklerinin Belirlenmesi	94
3.4.1 Motor Torku (Momenti)	94
3.4.2 Efektif Güç.....	94
3.4.3 Özgül Yakıt Tüketimi	95
3.4.4 Termik Verim	95
3.4.5 Isı Salınım Oranı	95
4. BULGULAR	98
4.1. Piroliz Proses Şartları ve Optimizasyon.....	98
4.1.1. Sıcaklık Artış Hızı	98
4.1.2. İtici Azot Gazı Akış Hızı	99
4.1.3. Piroliz Süresi (Alıkoyma Süresi)	100
4.1.4. Parçacık Boyutu	101
4.1.5. Reaktör İç Sıcaklığı	102
4.2. Pirolitik Yağın Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılabilirliği.....	103
4.2.1. Pirolitik Yağ, Dizel ve N-Bütanol Harmanlama Çalışması	105
4.2.2. Motor Deneyinde Kullanılacak Test Yakıtlarının Belirlenmesi	109
4.3. Test Yakıtlarının Motor Performans ve Emisyon Üzerine Etkileri.....	113
4.3.1. Motor Torku.....	113
4.3.2 Motor Gücü.....	114
4.3.3 Enjeksiyon Karakteristikleri	115
4.3.4 Tutuşma (Ateşleme) Gecikmesi.....	116
4.3.5 Yanma Analizi	118
4.3.6 Motor Performansı	122
4.3.7 Egzoz Emisyonları	125
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	131
6. KAYNAKLAR.....	138
ÖZGEÇMİŞ.....	158

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C	Karbon
Ca	Kalsiyum
C ₄ H ₁₀ O	N-Bütanol
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH(C ₂ H ₅)CH ₂ ONO ₂	2-etilheksil nitrat (2-EHN)
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
H	Hidrojen
HC	Hidrokarbon
K	Potasyum
Mg	Magnezyum
Na	Sodyum
NO _x	Nitrojen oksit
O	Oksijen
P	Fosfor
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit

Kısaltmalar

ASTM/EN-ISO	American Society for Testing and Materials
B	N-Bütanol
CI	Sıkıştırma ile ateşlemeli motor
D	Dizel
D1	D100/PO0/B0/2-EHN0
D2	D40/PO0/B55/2-EHN5
D3	D40/PO5/B50/2-EHN5
D4	D40/PO15/B40/2-EHN5
EB	Enjeksiyon Başlangıcı (°KMA)
EJ	Exajoule
GHG	Sera Gazları
HZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5 (Katalizör)
LHV	Alt ısı değer
MISO	Maksimum Isı Salınım Oranı (J/°KMA)
MSB	Maksimum Silindir Basıncı (bar)
MSBA	Maksimum Silindir Basıncı Açısı (°KMA)
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
MWe	Meagawatt Elektrik
ppm	parts per million (Milyonda bir)
PY	Pirolitik yağ
TG	Tutuşma (Ateşleme) Gecikmesi (°KMA)
YBa	Yanmanın Başlangıcı (°KMA)
YBi	Yanmanın Bitişi (°KMA)
YS	Yanma Süresi (°KMA)
2-EHN	2-etilheksil nitrat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1	Biyokütlenin üretimi ve kullanımı boyunca karbon döngüsü.	12
Şekil 1.2	En önemli biyokütle kaynakları.	13
Şekil 1.3	Linyoselülozik biyokütlenin yapısı.	15
Şekil 1.4	Selülozun yapısal formülü.	16
Şekil 1.5	Selülozda moleküler arası ve içi hidrojen bağı.	16
Şekil 1.6	Hemiselülozun yapısal formülü.	17
Şekil 1.7	Ksilanların ve türevlerinin yapısal formülü.	18
Şekil 1.8	Mannanların ve türevlerinin yapısal formülü.	18
Şekil 1.9	Lignin ve öncülerinin yapısal formülü.	19
Şekil 1.10	Biyokütle yanma şeması.	29
Şekil 1.11	Biyokütle piroliz şeması.	30
Şekil 1.12	Biyokütle gazlaştırma şeması.	37
Şekil 1.13	Biyokütle sıvılaştırma şeması.	41
Şekil 1.14	Biyokütle anaerobik sindirim şeması.	42
Şekil 1.15	Biyokütle fermantasyon şeması.	45
Şekil 1.16	Biyokütle fizikokimyasal dönüşüm şeması.	46
Şekil 1.17	Küresel yenilenebilir enerji kaynakları.	47
Şekil 1.18	CO ₂ ve sera gazı emisyonlarının karşılaştırılması.	50
Şekil 3.1	Piroliz proses akış diyagramı.	74
Şekil 3.2	Motor test düzeneğinin şematik diyagramı.	87
Şekil 4.1	Reaktör sıcaklık artış hızının ürün verimliliğine etkisi.	99
Şekil 4.2	İtici azot gazı akış hızının ürün verimliliğine etkisi.	100
Şekil 4.3	Piroliz süresinin (alıkoyma süresi) ürün verimliliğine etkisi.	101
Şekil 4.4	Parçacık boyutunun ürün verimliliğine etkisi.	102
Şekil 4.5	Reaktör iç sıcaklığının ürün verimliliğine etkisi.	103
Şekil 4.6	Dizel/Pirolitik yağ/n-Bütanol yakıt karışımları üçlü faz diyagramı.	107
Şekil 4.7	Motor devirlerine bağlı olarak motor tork değişimi.	114
Şekil 4.8	Motor devirlerine bağlı olarak motor güç değişimi.	115
Şekil 4.9	Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (1500 dev/dak.).	119
Şekil 4.10	Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (1800 dev/dak.).	120
Şekil 4.11	Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (2400 dev/dak.).	120

Şekil 4.12 Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (3000 dev/dak.).....	121
Şekil 4.13 Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (3600 dev/dak.).....	121
Şekil 4.14 Özgül yakıt tüketimi.....	123
Şekil 4.15 Termal verim.....	124
Şekil 4.16 Test yakıtlarının egzoz sıcaklıkları.....	126
Şekil 4.17 NO _x emisyonlarının motor devirlerine göre değişimi.....	126
Şekil 4.18 CO emisyonlarının motor devirlerine göre değişimi.....	128
Şekil 4.19 HC emisyonlarının motor devirlerine göre değişimi.....	129
Şekil 4.20 İs emisyonlarının motor devirlerine göre değişimi.....	130

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Dünya ve Türkiye için yakıt karşılama oranları.....	3
Çizelge 1.2 Türkiye'nin enerji rezervleri.	4
Çizelge 1.3 Türkiye enerji kaynakları yatırım potansiyelleri.....	6
Çizelge 1.4 Hidroelektrik potansiyeli (GWh/yıl).....	7
Çizelge 1.5 Selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapısı ve bileşimi.	15
Çizelge 1.6 Lignin kaynaklı katma değerli ürünler.	21
Çizelge 1.7 Biyokütle sınıflandırması: gruplar, çeşitler ve türler.	23
Çizelge 1.8 Farklı biyokütle gruplarının tipik kimyasal bileşimi.....	24
Çizelge 1.9 Lignoselülozik malzemeler için ön işlem yöntemleri.	27
Çizelge 1.10 Ana dönüşüm teknolojileri.....	28
Çizelge 1.11 Biyokütlenin biyoenerji arzı.....	47
Çizelge 1.12 Biyokütleden elde edilen ana enerji ürünlerinin küresel üretimi.	48
Çizelge 1.13 Biyokütle teknolojileri ve ekonomi incelemesi.....	49
Çizelge 3.1 Piroлиз reaktörü teknik özellikleri.	75
Çizelge 3.2 Piroлиз parametreleri ve deneysel aşamalar.....	77
Çizelge 3.3 Piroлиз optimizasyon deney planı.	78
Çizelge 3.4 Dizel, n-bütanol ve 2-EHN'nin bileşimi ve yakıt özellikleri.....	80
Çizelge 3.5 Karışım oluşturma deney planı (D, dizel/PY, pirolitik yağ/B, n-bütanol). .	81
Çizelge 3.6 Karışım oluşturma deney planı (D, dizel/PY, pirolitik yağ/B, n-bütanol). .	83
Çizelge 3.7 Deney yakıtları.	85
Çizelge 3.8 Test motoru karakteristikleri.	88
Çizelge 3.9 Egzoz gazı analiz cihazı karakteristikleri.....	90
Çizelge 4.1 Pirolitik yağın bileşimi ve yakıt özellikleri.....	104
Çizelge 4.2 Homojen (+) ve homojen olmayan (-) karışımlar.	105
Çizelge 4.3 Homojen (+) ve homojen olmayan (-) karışımlar.	106
Çizelge 4.4 Harmanlanmış yakıtların hesaplanan fizikokimyasal özellikleri.	109
Çizelge 4.5 Harmanlanmış yakıtların parlama noktası, pH ve setan sayısı.	110
Çizelge 4.6 2-EHN ilavesi ile yakıtların parlama noktası ve setan sayısı.	112
Çizelge 4.7 2-EHN ilavesi ile yakıtların hesaplanan fizikokimyasal özellikleri.....	112
Çizelge 4.8 Test yakıtlarının enjeksiyon ve yanma özellikleri.	116

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1 Yaş olarak temini sağlanan vişne çekirdekleri.....	71
Resim 3.2 Kurutma aşamaları (A: İlk gün, B: 3. gün, C: 10. gün, D: 15. gün).	72
Resim 3.3 Vişne çekirdeği parçacık boyutu.....	73
Resim 3.4 Piroliz reaktörü.....	74
Resim 3.5 Ayırma hunisi ile sulu fazın ayrılması.	76
Resim 3.6 Döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile ayırma işlemi.	77
Resim 3.7 Dizel/pirolitik yağ/n-bütanol karışımları.	81
Resim 3.8 Dizel/pirolitik yağ/n-bütanol karışımları.	82
Resim 3.9 Homojen (A) ve homojen olmayan (B) karışım yakıtların incelenmesi.....	82
Resim 3.10 Motor deneylerinde kullanılacak test yakıtları.	86
Resim 3.11 Motor test düzeneği.	86
Resim 3.12 Test motoru.	87
Resim 3.13 Dinamometre.....	88
Resim 3.14 Tork ölçüm ünitesi.	89
Resim 3.15 Egzoz gazı analiz cihazı (A) ve is ölçüm cihazı (B).....	90
Resim 3.16 Silindir basınç sensörü ve amplifikatörü.....	90
Resim 3.17 Yakıt hattı kelepçe adaptörü ve piezo dirençli basınç sensörü.	91
Resim 3.18 Enkoder.	91
Resim 3.19 Veri toplama sistemi (KiBox).....	92
Resim 3.20 Elektronik terazi.....	93
Resim 3.21 Kontrol panel sistemi.	93
Resim 4.1 Faz ayrımı (ağırlıkça %90 dizel %10 pirolitik yağ).....	104
Resim 4.2 Homojen olmayan üçlü karışımlar (ağırlıkça %D/%PY/%B).	108
Resim 4.3 Homojen olan üçlü karışımlar (ağırlıkça %D/%PY/%B).	108
Resim 4.4 Homojen olan üçlü karışımlar (ağırlıkça %D/%PY/%B).	108

1. GİRİŞ

Dizel motorlar, insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkileyebilecek yüksek motor emisyonlarına sahiptir. Geleneksel yakıtlardan alternatif yenilenebilir biyoyakıtlara geçiş, kirletici emisyonlarda önemli azalma olasılığı sunmaktadır. Biyoyakıt, pirolitik yağ adı verilen piroliz yoluyla biyokütleden elde edilebilmektedir.

Tez çalışmasındaki ilk aşama biyolojik atık olan vişne çekirdeklerinden piroliz yöntemi ile optimum şartlarda pirolitik yağın elde edilmesidir. Optimum şartların belirlenmesi için ısıtma hızı, gaz akış hızı, piroliz süresi, parçacık boyutu ve sıcaklık şeklindeki piroliz parametrelerine bağlı olarak optimizasyon yapılmıştır. Tez çalışmalarındaki ikinci aşama pirolitik yağ ile dizel yakıtının homojen olarak karıştırılmasıdır. Pirolitik yağ, dizel motorlar için alternatif bir biyoyakıt olmasına rağmen dizel motorlarda doğrudan kullanımı, zayıf özellikleri nedeniyle sınırlıdır. Pirolitik yağın yetersiz özelliklerini iyileştirmek için, geleneksel dizel yakıtı ile karıştırılması gerekmektedir fakat yapılan karışım oluşturma çalışmalarında pirolitik yağın dizel ile doğrudan karışım oluşturmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle pirolitik yağın dizel ile homojen olarak karıştırılabilmesi için n-bütanol yardımcı çözücü olarak kullanılmış olup yapılan karışım oluşturma çalışmaları sonucunda pirolitik yağ ve dizel yakıtı n-bütanol yardımı ile başarılı bir şekilde homojen olarak karıştırılmıştır. Karışım oluşturma işlemlerinde pirolitik yağ, n-bütanol kullanılarak çeşitli % ağırlık oranlarında dizel ile harmanlanmıştır. Harmanlama işlemlerinde dizelin % ağırlık oranı sabit tutulurken, pirolitik yağ ve n-bütanol oranları ise ters orantılı olarak belirlenmiş ve bütün oranlar için homojenlik değerlendirme işlemlerine bu şekilde devam edilmiştir. Homojenlik değerlendirme işlemleri sonrasında detaylı bir şekilde sonuçlar, n-bütanol kullanarak pirolitik yağın ve dizelin çok çeşitli kararlı homojen karışımlarının oluşturulmasının mümkün olduğunu ortaya çıkaran üçlü faz diyagramı üzerine işlenmiştir. Üçlü faz diyagramı üzerine işlenen homojen karışımlardan kararlı bir homojen karışım oluşturan pirolitik yağ ve seçilmiş üçlü karışımların fizikokimyasal özellikleri ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda geleneksel dizel yakıtına fizikokimyasal özellikleri bakımından en yakın özelliklere sahip olan karışımın, ağırlık olarak dizel oranının %40 olduğu değer optimum karışım oranı olarak tespit edilmiştir. Tez çalışmalarındaki üçüncü ve son aşamada ise pirolitik yağın optimum

karışım oranlarında dizel ve n-bütanol ile harmanlanması ile elde edilen biyoyakıt numunelerinin motor performans ve emisyonlarına olan etkilerinin belirlenmesine yönelik motor deneylerinin yapılmasıdır. Fizikokimyasal analizler sonucunda geleneksel dizele en yakın özelliklere sahip olan üç farklı numune tek silindirli bir dizel motorunda yakıt olarak kullanılarak deney motoruna ait performans ve emisyon değerleri üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Özellikle son yıllarda, dünyadaki gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin çoğu, daha temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarını araştıran çalışmaları desteklemektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, çevre sorunları ve fosil yakıt kaynaklarının azalması nedeniyle günümüzün giderek küreselleşen enerji piyasasında daha önemli bir rol oynamaktadır. Buna göre, enerji talebinin hızla artmasının bir sonucu olarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının arzı dünya çapında artarak devam etmektedir. Türkiye, Avrupa'da özellikle hidro, rüzgâr, güneş ve jeotermal enerjilerde önemli bir potansiyele sahip olsa da Türkiye'nin toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerji kaynakları oranı istenilen düzeyde değildir. Ayrıca Türkiye zengin fosil yakıt rezervlerine sahip olmadığından, hızla artan enerji ihtiyacını karşılamak için fosil enerji kaynaklarını ithal etmek zorundadır. Buna bağlı olarak, Türkiye'nin cari açığı, uluslararası enerji piyasalarında fosil yakıt kaynaklarının fiyatlarının artması nedeniyle büyümektedir. Öte yandan Türkiye'nin Sera Gazları (GHG) salınımı, 1990 yılından bu yana büyüyen ekonomisi, sanayileşme ve kentleşme süreci nedeniyle fosil yakıt kaynaklarını hızla kullanması sonucunda iki kattan fazla artmıştır. Bu bağlamda Türkiye, fosil yakıt enerji kaynaklarına özellikle ham petrol ve doğalgaza bağımlı bir ülke olarak enerji politikasını fosil yakıtlardan yerli, temiz ve çok daha ucuz yenilenebilir enerji kaynaklarına hızla değiştirmelidir (Cetin ve Vardar 2014).

1.1 Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Özellikle son yıllarda, artan dünya nüfusu nedeniyle dünyanın her yerinde enerji talebi giderek artmıştır. Bu anlamda enerji kaynaklarının geleceğin dünya ekonomisinde önemli bir rol oynayacağını söylemek açıktır. Enerji kaynakları üç kategoriye ayrılır: fosil yakıtlar, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer kaynaklar (Demirbaş 2006). Ancak

günümüzde enerji talebini karşılayan kaynaklar öncelikle petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Öte yandan 2020 yılında dünyanın enerji tüketiminin 14.611,3 milyon tona ulaşması ve tahmin edildiği üzere fosil yakıt tüketim oranının dünya enerji karşılmasına hâkim olmaya devam etmesi bekleniyor (Dünya enerji tüketiminin %80,6'sı) (İnt. Kyn. 10). Bu çevresel bozulmanın arkasındaki sebep, fosil yakıt kaynaklarının giderek daha fazla tüketilmesine bağlı olarak indüklenen progresif (GHG) emisyonlardır (özellikle karbondioksit (CO₂)) (Erdem 2010, Toklu 2013). Bu açıdan bakıldığında, IEA (İnt. Kyn 14) raporundan anlaşılmaktadır ki, beşerî bilimlerin refahı, küresel ısınmadan ve artan doğal çevrenin nüksetmesinden kötü bir şekilde etkilenebilir. Bu kapsamda, fosil yakıt tüketiminden kaynaklanan CO₂ emisyonları sanayi devriminden başlayarak neredeyse sıfırdan yaklaşık 35.000 milyon metrik ton CO₂'ye yükselmiş ve yakın gelecekte beklentilere göre artmaya devam edecektir (İnt. Kyn. 11, Kaygusuz 2009). Türkiye, OECD ortalamasına göre hızla büyüyen bir ekonomiye sahiptir. Ancak Türkiye, enerji talep ve ihtiyaçlarını karşılamak için diğer birçok gelişmekte olan ülkeler gibi yoğun bir şekilde fosil yakıt tüketmektedir. Çizelge 1.1, Dünya ve Türkiye arasında toplam enerji tüketiminin yakıt karşılama oranlarının bir karşılaştırmasını göstermektedir.

Çizelge 1.1 Dünya ve Türkiye için yakıt karşılama oranları (İnt. Kyn. 10).

	Petrol (%)	Doğal gaz (%)	Kömür (%)	Nükleer (%)	Yenilenebilir enerji (%)
Dünya	35,4	23,5	27,8	5,4	7,3
Türkiye	33	29	27	-	10

Çizelgeden de görülebileceği gibi, Türkiye'de birincil enerjinin ortalama %89'u ham petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanmıştır. Bu oran dünya ortalaması ile kıyaslandığında (Dünyada birincil enerji tüketiminin ortalama %86'sı fosil yakıtlardan sağlanmıştır), Türkiye'nin fosil enerji kaynaklarına bağımlılığı kolayca anlaşılabilir. Diğer bir deyişle, Türkiye'deki politika yapımcılar, sürdürülebilir enerjinin gelişimi için mevcut enerji politikasını yeniden gözden geçirmelidir. Ek olarak, hidroelektrik haricinde, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye'nin enerji arzında küçük bir payı vardır. Bu bağlamda literatürde Türkiye'nin yenilenebilir potansiyeli ve bu yenilenebilir kaynakların kullanım alanlarıyla ilgili birkaç araştırma yayınlanmıştır (Erdoğan 2009, Kaygusuz 2010, Vardar vd. 2013).

1.2 Türkiye'nin Enerjiyle İlgili Zorlukları

Türkiye, fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi, dünya fosil enerji kaynak fiyatlarının artması nedeniyle bütçe açığının artması ve çevre kirliliği gibi enerji ile ilgili bazı zorluklarla karşı karşıyadır. Kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar, dünyadaki sınırlı rezervlerden elde edilmekte ve her geçen gün tükenmektedir. Beklentilere göre dünyadaki doğalgaz ve petrol rezervleri 2060 yılına kadar tükenmiş olacaktır (Cetin ve Vardar 2014). Diğer her ülke gibi, Türkiye'de enerji politikasını değiştirmeli ve yatırımlarını fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirmelidir. Türkiye'nin doğal enerji kaynakları oldukça çeşitlidir. Örneğin Türkiye'de üretilen birincil enerji kaynakları taş kömürü, linyit, asfaltit, bitümlü şist, hidro-elektrik enerjisi, petrol, doğalgaz, uranyum, toryum, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve biyokütle enerjisidir. Ayrıca kok kömürü ve briket gibi ikincil enerji kaynakları da Türkiye'de üretilmekte ve tüketilmektedir (Demirbaş 2002). Buna paralel olarak Çizelge 1.2 bu enerji rezervlerinin Türkiye'deki potansiyelini göstermektedir.

Çizelge 1.2 Türkiye'nin enerji rezervleri (İnt. Kyn. 6).

Enerji kaynağı	Mevcut	Potansiyel	Kullanılabilir	Toplam
Taş kömürü (Milyon ton)	526	425	368,4	1.319,4
Linyit (Milyon ton)	10.782,3	826,7	143,1	11.752,2
Asfaltit (Milyon ton)	40,7	29,5	7,3	77,5
Bitümlü şist (Milyon ton)	1.641,4	-	-	1.641,4
Hidrolik (MW/yıl)	36,603	-	-	36,603
Petrol (Milyon ton)	43,13	-	-	43,13
Doğalgaz (Milyar metreküp)	6,2	-	-	6,2
Uranyum (ton)	9.129	-	-	9.129
Toryum (ton)	380.000	-	-	380.000
Jeotermal (MW/yıl)	32.100	-	-	32.100
Güneş (MTEP)	-	-	-	32,6
Rüzgâr (MW)	-	-	-	48.000
Biyokütle (MTEP)	-	-	-	8,6

Çizelge 1.2'den de anlaşılacağı üzere Türkiye'nin petrol ve doğalgaz rezervleri sınırlı görünmekle birlikte kömür ve linyit rezervleri oldukça fazladır. Bu bakımdan Türkiye'nin bazı doğal enerji kaynakları kömür (%0,3), jeotermal (%1), hidroelektrik (%1,6) ve rüzgâr enerjisi (%0,8) gibi dünya rezervlerinde önemli paya sahiptir. Ancak petrol ve doğalgaz rezervleri oldukça sınırlıdır (İnt. Kyn. 10). Avrupa'nın en büyük ülkelerinden

biri olan Türkiye'nin beklenen nüfus artış hızı 2012 ve 2017 yılları arasındaki dönemlerde %1 (İnt. Kyn. 15) ve ortalama gayri safi yurtiçi hasıla (GSYİH) büyüme oranı yıllık %5,2'dir (OECD 2012). Bu bakımdan Türkiye'nin hızla artan nüfusu ve ekonomisinin bir sonucu olarak önümüzdeki on yılda enerji talebinin artması beklenmektedir. Türkiye, hızla büyüyen ekonomisi ve nüfusu nedeniyle enerji yatırımcıları için cazip bir seçenek haline geldi, ancak Türk devleti açısından birkaç zorluk bulunmaktadır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından hazırlanan Mavi Kitap'a (İnt. Kyn. 6) göre, Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarının yerli enerji üretimi 2001 ve 2011 yılları arasında enerji tüketimini eşitleyemedi. Daha da önemlisi üretim ve tüketim arasındaki farkın her geçen yıl hızla arttığı anlaşılmaktadır. Bu farkın konsolide bütçe üzerinde doğrudan bir etkisi oldu. Örneğin uluslararası piyasalarda petrol ve doğalgaz fiyatlarının artmasıyla Türkiye'nin enerji ithalatı, 2003 yılında gayri safi yurtiçi üretimin %4,8'den 2012'de %7,5'e çıkarak cari açığı genişletti ve %60'ını oluşturmuştur (İnt. Kyn. 12). Öte yandan Türkiye'nin karşı karşıya olduğu enerji ile ilgili bir diğer sorun da küresel ısınmanın, iklim değişikliğinin ve çevre kirliliğinin ana nedeni olan Sera Gazları emisyonudur. Tüm bu zorluklar nedeniyle, Türkiye'nin enerji arzını yenilenebilir ve yerli kaynaklara doğru kökten değiştirerek enerji politikasına yeni bir bakış açısı getirmesi gerekiyor. Bu bakımdan yenilenebilir enerji kaynakları, ülkenin çevresel hedeflerine ulaşmasına yardımcı olarak ve ülkenin ithal yakıt arzına olan bağımlılığını azaltarak Türkiye'nin sürdürülebilir ve bağımsız enerji geleceğinde önemli bir rol oynayabilir.

1.3 Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Potansiyeli

OECD'nin en hızlı büyüyen ekonomilerinden biri olan Türkiye'nin enerji tüketimi 2002 ile 2012 yılları arasında hızla arttı. 2002 yılında toplam birincil enerji tüketimi 73,1 MTEP (Milyon Ton Eşdeğeri Petrol) iken 2012 yılında 119,2 MTEP'e yükselmiştir (İnt. Kyn. 9). Maalesef, daha önce de belirtildiği gibi, ülkenin bu enerji tüketiminin çoğu, Türkiye'nin zengin kaynaklara sahip olmadığı fosil yakıtlara (2002 ve 2012'de toplam enerji tüketiminin ortalama %89'u) dayanıyor (İnt. Kyn. 9). Buna paralel olarak, 2003'ten 2012'ye kadar Türkiye'nin birincil enerji ithalatına bağımlılığı hızla artmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi, enerji ithalatının GSYİH içindeki payı 2003 yılında %4,5 iken 2012 yılında %7,5'e yükselmiştir (İnt. Kyn. 12). Bu açıdan ülkenin dışa bağımlılığını

azaltmak, sürdürülebilir kalkınmayı sağlamak ve çevre kirliliğinden kaçınmak için Türkiye daha etkin ve verimli yenilenebilir enerji kaynaklarına öncelik vermelidir (Şimşek ve Şimşek 2013). Coğrafi konumu sayesinde Türkiye, yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğunu kullanmada sayısız avantaja sahiptir. Türkiye, nemli ve sıcak iklim kuşağında yer almaktadır. Bu bakımdan, büyüyen ekonomisi ve çevre dostu teknolojilere yatırım yapacak uygun atmosferi ile Türkiye, yenilenebilir enerji için önemli yatırım fırsatlarına sahiptir (Kaygusuz ve Sarı 2003). Çizelge 1.3, Türkiye'deki yenilenebilir enerji kaynaklarının yatırım potansiyellerini göstermektedir.

Çizelge 1.3 Türkiye enerji kaynakları yatırım potansiyelleri (Yüksel ve Kaygusuz 2011).

Sektörler	Milyon €	Açıklamalar
Hidroelektrik	114	28.600 MW'lık ekonomik gelişme potansiyeli. 100.000 GWh/yıl (Yıllık Gigawatt saat) karşılık gelir.
Rüzgâr enerjisi	57	48.000MW'lık ekonomik gelişme potansiyeli. Rüzgâr hızı >7m/s ile.
Güneş/Termal	165	131.000 GWh/yıl ekonomik gelişme potansiyeli. Yaklaşık 300 milyon m ² kollektör alanı.
Biyogaz	4	Tarım artığı malzeme ve dışkı. Elektrik üretimi için kullanıldığında 1000 MW _e ve 7000 GWh/yıl.
Toplam	340	

Bu çizelgeden de görülebileceği gibi, özellikle hidroelektrik ve güneş-termal enerji kaynakları büyük bir yatırım potansiyeline sahiptir (toplam yatırım potansiyelinin %82'si). Yenilenebilir enerji kaynakları tükenmediğinden, Türkiye ekonomisinin geleceği ve çevre kalitesi için çok önemlidir (Kaya 2005). Türkiye, önemli miktarda yenilenebilir enerji kaynaklarına sahiptir (Çizelge 1.2). Daha önce Çizelge 1.1'de belirtildiği gibi, yenilenebilir enerji üretimi 2002 ve 2012 yılları arasında toplam birincil enerji arzının ortalama %10'unu temsil ediyordu. Bu bakımdan yenilenebilir enerji kaynakları Türkiye'de kömürden sonra ikinci en büyük yerli enerji kaynağıdır. Hidroelektrik, rüzgâr, biyokütle, jeotermal ve güneş, Türkiye'deki temel yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (Kaya 2005).

1.3.1 Hidroelektrik

Temizliği ile hidroelektrik, diğer büyük ölçekli enerji seçenekleri arasında önemli bir enerji kaynağıdır. Öte yandan barajlar ve rezervuarlar sayesinde insanlar yağışlı mevsimlerde su depolayabilir ve kuru mevsimlerde tekrardan kullanabilirler. Böylelikle barajlar ve rezervuarlar, rasyonel olarak projelendirilirse, insanları ve diğer canlıları sel ve kuraklıklardan koruyabilir. Öte yandan hidroelektrik, fosil yakıt enerji kaynaklarının aksine asit yağmuru veya atmosfer kirliliği gibi kötü çevresel etkilere neden olmaz. Nitekim hidroelektrik, küresel ısınma ve iklim değişikliğinin getirdiği olumsuzluklarla mücadelede insanlığın kötü etkilerini hafifletmesine yardımcı olabilir (Yüksel 2013). 1990'larda, dünyadaki elektriğin %20'si hidroelektrikten sağlanmaktaydı (nt. Kyn. 2). Öte yandan hızla artan nüfusu ve ekonomisiyle Türkiye'nin enerji ve elektrik talebi de hızla artıyor. Bu noktada, bu talebi karşılayacak ana yenilenebilir enerji kaynağı, özellikle ülkenin doğu kesiminde verimli olan hidroelektriktir (Yüksel 2013). Bu açıdan bakıldığında, izelge 1.4'ten de görülebileceği üzere, Türkiye'nin brüt hidroelektrik potansiyeli, Avrupa'nın toplam hidroelektrik kapasitesinin yaklaşık %14'dr.

Çizelge 1.4 Hidroelektrik potansiyeli (GWh/yıl) (nt. Kyn. 1).

	Brüt potansiyel	Teknik potansiyel	Ekonomik potansiyel
Türkiye	433.000	216.000	140.000
Avrupa	3.150.000	1.225.000	1.000.000
Dünya	40.150.000	14.060.000	8.905.000

Ayrıca Türkiye brüt potansiyelinin %32,3' ekonomik olarak kullanılabilir. Öte yandan, Türkiye'nin toplam elektrik üretiminin ortalama %60'ı 1980'li yıllarda hidroelektrikten sağlanmıştır. Ne yazık ki 1990'lı yıllardan itibaren elektrik üretiminde sıklıkla doğalgazın kullanılmasıyla bu pay düşmüştür. Bununla birlikte, Türkiye'deki hidroelektrik santrallerinin kurulu kapasitesindeki artışla birlikte, hidroelektrik üretimi 2008'de yaklaşık 33.270 GWh/yıl'dan 2012'de 57.865 GWh/yıl'a çıkarılmıştır. Böylelikle hidroelektrik üretiminin toplam içindeki payı da 2008 ve 2012 yıllarında %16,8'den %24,2'ye çıkarılmıştır. Buna paralel olarak, Türkiye dikkate değer potansiyeli nedeniyle hidroelektrik enerjisine özel bir önem vermelidir (nt. Kyn. 2).

1.3.2 Rüzgâr Enerjisi

Çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak bilinen rüzgâr enerjisinin fosil yakıtlara göre temizlik, sonsuzluk ve ucuz olması gibi birçok avantajı vardır. Rüzgâr elektrik üretim sistemleri, rüzgâr türbinleri vasıtasıyla hareket eden hava kütesinin kinetik enerjisini kullanarak rüzgâr enerjisini elektriğe dönüştürür (İlkılıç 2012). Türkiye, batıda Ege Denizi, kuzeyde Karadeniz, güneyde Akdeniz ve ayrıca bir iç deniz olan Marmara olmak üzere üç tarafı denizle çevrilidir. Bu bakımdan özellikle Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz kıyıları yüksek rüzgâr potansiyeline sahiptir (Kaygusuz 2010a). Meteoroloji Genel Müdürlüğü tarafından hazırlanan rüzgâr atlası raporuna göre (İnt. Kyn. 3) Türkiye'nin rüzgâr enerjisi teknik potansiyeli yaklaşık 48.000 MW'tır (bunun 38.000 MW'ı karasaldan, 10.000 MW'ı kıyıdan sağlanmıştır). Buna ek olarak, mevcut elektrik tedarik sistemi dikkate alındığında Türkiye'de rüzgâr enerjisinin ekonomik potansiyeli 10.000 MW'tır. Ayrıca Türkiye'nin kurulu rüzgâr kapasitesinin 2023 yılında 20.000 MW'a çıkacağı tahmin edilmektedir (İnt. Kyn. 2). Türkiye, büyük rüzgâr enerjisi potansiyeli ile Avrupa ve Asya'nın şanslı ülkelerinden biridir. Bu bakımdan Türkiye'nin enerji politikası, fosil yakıt enerjisine bağımlılığını azaltmak ve hızla artan nüfusu ve ekonomik ihtiyaçlarını karşılamak için yenilenebilir enerji kaynaklarına hem ucuz hem de yerli olması nedeniyle kanalize edilmelidir. Buna paralel olarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını teşvik etmek ve yaygınlaştırmak için Türkiye "Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun" unu kabul etmiştir (İnt. Kyn. 6). Bu bakış açısından, Türkiye'nin politika yapıcıları, enerji yatırımcılarını hidroelektrik, rüzgâr enerjisi, güneş, jeotermal ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına teşvik etmeye devam etmelidir.

1.3.3 Güneş Enerjisi

Dünyadaki tüm enerji kaynakları doğrudan veya dolaylı olarak Güneş'ten kaynaklanmaktadır. Fosil yakıt olarak bilinen kömür, petrol ve doğal gaz da güneş enerjisinin farklı halleridir (Cetin ve Vardar 2014). Ayrıca dünya yüzeyine ulaşan güneş enerjisi potansiyeli, diğer enerji kaynaklarından çok daha fazla potansiyele sahiptir (İnt. Kyn. 2). Bu anlamda güneş ışınlarından enerji üretmek amacıyla yararlanılması için

çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Boyle, bu teknolojileri termal güneş teknolojileri ve güneş pilleri (güneş hücresi) olarak ayırmanın mümkün olduğunu belirtmiştir (Boyle 2004). Bu anlamda termal güneş teknolojilerinde öncelikle güneş enerjisinden elde edilen ısı ya doğrudan kullanılabilir ya da elektrik üretiminde kullanılabilir. Öte yandan, yarı iletken malzemeler güneş ışığını doğrudan güneş pillerinde (fotovoltaik hücreler) elektriğe dönüştürür. Bu bağlamda güneş pilleri fotovoltaik prensibe bağlı olarak çalışır. Hücrenin verdiği elektrik enerjisi kaynağı aslında yüzeyindeki güneş enerjisidir. Güneş pillerinin en önemli özelliği, hücre yüzeyindeki güneş radyasyonunun elektrik enerjisine dönüşme oranını gösteren verim değeridir. Bu verim değerleri malzemeye göre farklılık göstermekle birlikte genellikle %5 ile %20 arasında değişmektedir (Cetin ve Vardar 2014). Fotovoltaik güç sistemlerinin kurulumu bile yüksek bir teknolojiye ihtiyaç duyar, kurulumdan sonra sistem 20-30 yılda neredeyse sıfır işlem maliyeti ile enerji üretebilir (İnt. Kyn. 2).

Türkiye, güneş enerjisi potansiyeli anlamında coğrafi konumu nedeniyle diğer birçok ülkeye göre avantajlı durumdadır. Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2.640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam radyasyon basıncı 1.311 kWh/m²yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m²) olarak hesaplanmıştır. Buna paralel olarak Türkiye'nin tahmini güneş enerjisi potansiyeli 32,6 MTEP'dir (İnt. Kyn. 6). Tüm bunlara rağmen Türkiye, güneş kolektörlerinden sağlanan 0,42 MTEP kurulu ısı kapasitesine sahiptir. Bu bakımdan Türkiye'nin güneş enerjisi teknik potansiyelinin ancak %4,2'sini kullandığı söylenebilir (Cetin ve Vardar 2014). Bununla birlikte, güneş enerjisi üretimi 2001 yılında 287 Ton Eşdeğer Petrol'den (TEP) 2011 yılında 630 TEP'e yükselmiştir ve önümüzdeki yıllarda daha yüksek üretim seviyeleri beklenmektedir (İnt. Kyn. 6).

Türkiye'deki Potansiyel Güneş Enerjisi Atlas'ına (Cetin ve Vardar 2014, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı İntKyn.) göre ülkenin Güneydoğu ve Akdeniz bölgesi, diğerlerine göre en yüksek güneş radyasyon oranına sahiptir. Türkiye'nin Güneydoğu bölgesi yıllık 1460 kWh/m² güneş radyasyonu potansiyeline sahiptir. Ayrıca bu güneş radyasyonu potansiyeli Akdeniz bölgesinde yıllık olarak 1390 kWh/m² olarak tahmin edilmektedir. Bu bilgiler ışığında, Türk hükümeti, Türkiye'nin toplam enerji üretimi içinde güneş enerjisinin payını artırmak için 2005 yılında “Yenilenebilir Enerji

Kaynaklarının Elektrik Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun” u kabul etmiştir (İnt. Kyn. 6). Türk hükümeti, ülkenin merkezinde yer alan Konya şehrinde 3000 MW'lık bir güneş enerjisi santrali (dünyanın en güçlü güneş enerjisi santrali olacak) kurmaya başlamıştır.

1.3.4 Jeotermal Enerjisi

Jeotermal enerji, ısınma ve elektrik üretimi için sürekli olarak kullanılabilen, Dünya'nın içinde ısı olarak bulunan enerjidir. Bu enerjinin kaynağı gezegenimizin iç yapısı ve orada meydana gelen fiziksel süreçlerle bağlantılıdır (Erdoğdu 2009). Bu bakımdan jeotermal enerji, derin yeraltı kayalarında biriken ısının akışkanlar tarafından taşınarak rezervuarlarda depolanmasıyla oluşan sıcak su, buhar ve kuru buhar ve sıcak kuru kayalardan elde edilen ısı enerjisidir. Jeotermal kaynaklar esas olarak aktif fay sistemleri ile volkanik ve magmatik birimler etrafında oluşur (İnt. Kyn. 6). Türkiye, Alp-Himalaya tektonik kuşağı boyunca yer alan konumu nedeniyle yüksek bir jeotermal potansiyele sahiptir. Tahmin edildiği üzere Türkiye'nin teorik jeotermal enerji potansiyeli 31.500 MW'tır. Ayrıca ülkenin bu toplam jeotermal enerji potansiyelinin %77,9'u Anadolu'nun batısında meydana gelmektedir. Ancak jeotermal enerjinin %94'ü termal turizm ve ısıtma gibi doğrudan ihtiyaçlar için kullanılabilen düşük sıcaklık sahalarından elde edilmektedir. Sonuç olarak, jeotermal ısı ve hidrotermal potansiyeli açısından Türkiye, dünyadaki ilk beş ülke arasında yer almaktadır (İnt. Kyn. 6). Türkiye'nin kurulu jeotermal kapasitesindeki payı, dünya toplamının yalnızca %1'idir (İnt. Kyn. 10). Ayrıca Türkiye, jeotermal enerjiden elektrik üretmek için mevcut 17 sahaya sahiptir. Bu alanların tamamı Anadolu'nun batısında yer almaktadır. Bu 17 sahanın kurulu kapasitesi 2010 yılında 91,7 MWe olarak tahmin edilmiştir. Ancak tüm iyileştirme çalışmaları yapıldıktan sonra 2013 yılında jeotermal enerjiden elektrik üretme potansiyeli 706,4 MWe 'ye ulaşmıştır ve bu oranın ilerleyen yıllarda daha da artması beklenmektedir (İnt. Kyn. 13, İnt. Kyn. 6). Yukarıda da belirtildiği gibi, Türkiye büyük bir jeotermal potansiyele sahip olmasına rağmen, Türkiye'nin jeotermal enerjisinin halen kurulu kapasitesi yeterli değildir. Buna rağmen, özellikle Türk hükümetinin 2005 yılında “Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun” u kabul etmesinden sonra, Türkiye'de jeotermal enerjiye olan talep artmıştır.

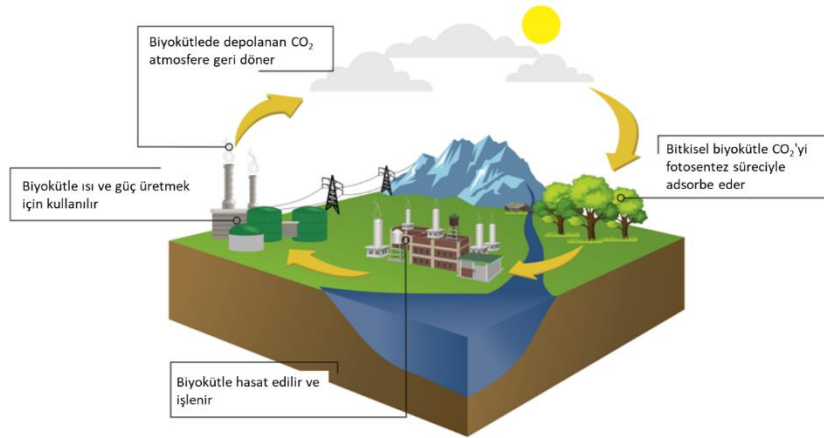
1.3.5 Biyokütle Enerjisi

İnsanlık tarihinin en eski enerji kaynaklarından biri olan biyokütle enerjisi, elektrik üretimi, ev ısıtması ile ilgili enerji talebini karşılamak ve sanayi tesislerinin üretim sürecinde ihtiyaç duyduğu ısıyı temin etmek için kullanılmaktadır (Demirbaş 2008). Biyokütle enerjisi, üç önemli nedenden dolayı önemli bir hammaddedir. Bunlardan biri, biyokütle enerjisinin sürdürülebilir olabilecek tek organik fosil yakıt olmasıdır. Ek olarak, diğer fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında, biyokütle enerjisi, azaltılmış GHG'ler emisyonu nedeniyle iklim üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Üçüncüsü, biyokütle enerjisi özellikle kırsal alanlarda çok sayıda iş fırsatı yaratıyor. Ne yazık ki biyokütle enerjisinin de bazı dezavantajları vardır. Örneğin, biyokütlenin çevre kalitesi üzerinde olumlu bir etkisi olsa da bazı olumsuz etkiler de yaratabilir. Öte yandan, biyokütle enerjisinin depolama, taşıma ve toplama maliyetleri ile pahalı bir enerji kaynağı olduğu söylenebilir (Balat 2005, Demirbas 2008). Türkiye önemli biyokütle enerji potansiyeline sahiptir. Ancak, biyokütle üretiminin Türkiye'nin toplam birincil enerji üretimindeki payı 2007'den beri azalmaktadır (İnt. Kyn. 6). Enerji kaynakları konusunda dışa bağımlı bir ülke olarak Türkiye, enerji politikasını gözden geçirmeli ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına özel bir önem vermelidir.

1.4 Biyokütle

Yaşadığımız onlarca yıl, refahta artışla, ancak aynı zamanda daha yüksek düzeyde kirlilik ve bunun sonucunda, esas olarak endüstriyel ve post-endüstriyel kalkınma için fosil yakıtların artan kullanımından dolayı halk sağlığının bozulmasıyla karakterizedir. Sonuç olarak, küresel toplum enerji üretimi için alternatif yollar bulmaya çalışıyor. Buna paralel olarak, birkaç ülkenin büyük kurumları yenilenebilir enerjileri teşvik etmek için ortak bir düzenleyici çerçeve uygulamaya çalışmış ve böylece geleneksel enerji kaynaklarını değiştirerek tedarik kaynaklarını çeşitlendirmiştir. Çeşitli alternatif enerji kaynakları dikkate alındığında biyokütle, tasarruf ve çevre koruma hükümlerini kalkınma için stratejik uygulama planlarına dönüştürebilen Avrupa Birliği tarafından şiddetle arzu edilen politika bağlamında enerji tartışmalarının vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Aslında biyokütle, ulaşım, elektrik ve ısı için biyoyakıt üretiminde büyük potansiyele

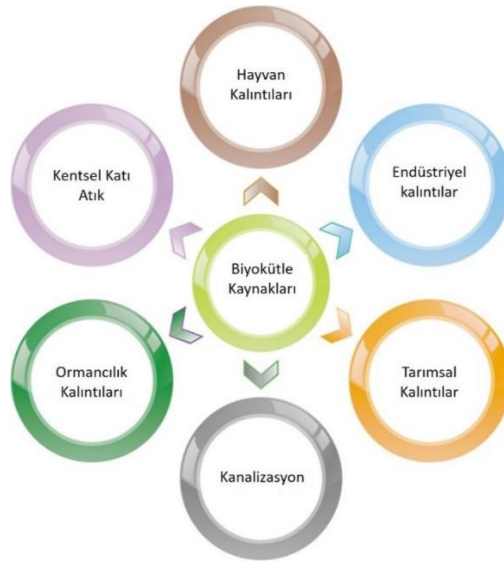
sahip yenilenebilir enerji kaynağı olarak önemli bir rol oynayabilir (Lauri vd. 2014, Reddy 2013). Sanayileşmiş ülkelerde, biyoenerjinin ekonomik ve politik önemi, sırasıyla Avrupa Komisyonu ve ABD Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanan "Biyokütle Eylem Planı" ve "Çok Yıllık Plan" gibi girişimlerle kanıtlandığı üzere kabul edilmektedir (Edenhofer vd. 2011). Önceki belge, karbondioksit (CO₂) emisyonlarının azaltılması ihtiyacının altını çiziyor ve böylece Kyoto Protokolünde imzalanan taahhütlere uyuyor ve özellikle küresel ısınma konusunda farkındalıklarını artırarak onay sürecine dahil olmayan ülkelerle ilgili olarak; son birkaç yılda küresel öneme sahip olan çok önemli bir konu.



Şekil 1.1 Biyokütlenin üretimi ve kullanımı boyunca karbon döngüsü (Tursi 2019).

İkinci belge, birkaç ülke tarafından üstlenilen tarım ve enerji politikaları ile ilgilidir. Tarım politikalarının bir parçası olarak, biyoenerjinin teşviki artmış, arazinin farklı ve daha verimli kullanımına yol açmış ve çiftçilerin gelirinin iyileştirilmesi, kırsal-şehir göçlerinin sınırlandırılması ve çevrenin ve kırsal kültürün korunması dahil olmak üzere kırsal alanlarda ekonomik fırsatların yaratılmasına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Bunlara ek olarak, iklim değişikliği sorunu ülkeleri daha üst düzey taahhütlere taşımıştır ve fosil yakıtların tüketiminden kaynaklanan atmosfere salınan GHG üretimini sınırlandırmak için 1988'deki Uluslararası İklim Değişikliği Paneli gibi bilim camiası tarafından yeni yapılar oluşturulmuştur (Edenhofer vd. 2011, Kaltschmitt 2013). Bu tartışma, enerji güvenliği ve sürdürülebilir kalkınmanın araç olarak bir unsuru olarak biyokütleyle daha yakından odaklanarak yenilenebilir enerjilerin önemi ile paralel olarak devam etmektedir. Biyokütle kullanımıyla ilgili son bilimsel keşiflerle, bu pahalı olmayan

bol doğal malzemelerden elektrik, ısı ve sıvı biyoyakıtların optimize edilmiş üretimini sağlayabilecek ümit verici teknikler geliştirilmiştir. Biyokütlenin tamamen yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğu unutulmamalıdır, çünkü yanma ve kullanım süreçleri ile açığa çıkan CO₂, biyojenik kaynaklı olduğu için atmosferik karbondioksitte bir artışa yol açmamaktadır. Daha doğrusu bitkiler, diğer bitkilerin bozunma süreçleri sonucunda çevreye salınan CO₂'yi büyümeleri ve metabolik süreçleri için kullanırlar (Tkemaladze ve Makhashvili 2016). Bu nedenle, biyokütlenin kullanılması, CO₂'nin atmosfere daha hızlı aktarılmasına yol açar ve bu da bitkiler tarafından yeniden biyokütle üretmek için tekrar kullanılır (Şekil 1.1) (Kaltschmitt 2013).



Şekil 1.2 En önemli biyokütle kaynakları (Tursi 2019).

Fotosentez sürecinden doğrudan veya dolaylı olarak türetilen her organik madde biyokütle olarak kabul edilir (Jacobsson ve Johnson 2000). Malzemelerin heterojenliği, kullanımı ve menşei nedeniyle biyokütlenin tanımı değişmektedir. Bununla birlikte, daha genel olarak biyokütle, çalılar, ağaçlar, algler, mahsuller gibi bitkilerden kaynaklanan doğal olarak türetilmiş malzemelerin yanı sıra petrokimya ve fosil malzemelerden kaynaklanan plastikler dışında organik matristen oluşan tüm malzemelerin birleşimidir (McKendry 2002a). En önemli biyokütle kaynakları (Şekil 1.2'de gösterilmiştir) tarım ve ormancılık kalıntıları (talaş gibi ahşap işleme endüstrisinden kaynaklanan atıklar), hayvan kalıntıları (hayvancılık çiftlikleri), kanalizasyon, algler ve su ürünleridir. Kentsel katı atık ve antropojenik faaliyetlerden kaynaklanan atık akışları da biyokütle

kategorisine girer; yalnızca atıldıktan sonraki işlemlerde yeniden kullanılamazlarsa (Kaltschmitt 2013). Gezegenimiz, ormanlardan okyanuslara kadar farklı alanlarda bulunan büyük miktarda biyokütleyi depolamaktadır. Birkaç rapor, dünyanın toplam biyokütle arazi ve su rezervlerinin sırasıyla 1,8 trilyon ton ve 4 milyar ton olduğunu tahmin ediyor. Enerji açısından bakıldığında, dünyadaki toplam biyokütle 33.000 EJ (Exajoule) potansiyel üretim kapasitesine sahiptir; dünyadaki yıllık enerji tüketiminin 80 katından fazlasına tekabül etmektedir (İnt. Kyn. 7). Bununla birlikte, şu anda biyokütle kısmen sömürülmektedir ve dünyadaki birincil enerjinin yalnızca %14'ünü oluşturmaktadır ve yaklaşık 56 milyon TJ/yıl (Terajoule/yıl) (1.230 MTEP/yıl) seviyesinde durmaktadır. Üstelik bu kaynağın kullanımı dünya genelinde homojen bir dağılım göstermemektedir. Daha spesifik olarak, bazı gelişmekte olan ülkelerde biyokütle, odun, çalılarının yanı sıra bitki ve hayvan kaynaklı atıkların yakılması yoluyla toplam enerji ihtiyacının %50'sine kadarını üretirken, diğer yandan gelişmiş ülkelerde biyokütle enerji üretimi ortalama, üretilen toplam enerjinin yaklaşık %11'ine denk gelmektedir (Edenhofer vd. 2011, İnt. Kyn. 7). Örneğin, ABD biyokütle kullanarak ülkenin enerji talebinin yaklaşık %3'ünü karşılamaktadır, bu da yaklaşık 3,2 milyon TJ/yıl'a (70 MTEP/yıl) karşılık gelmektedir.

Avrupa enerjisinin %3,5'ini biyokütleden (yaklaşık 40 MTEP/yıl) elde ederken, Finlandiya, İsveç ve Avusturya gibi bazı ülkeler ortalamanın oldukça üzerindedir ve toplam enerjilerinin sırasıyla %18'ini, %17'sini ve %13'ünü biyokütleden elde etmektedir (Habert vd. 2010). Genel olarak, biyokütlenin bir enerji kaynağı olarak kullanılması için büyük potansiyeller göz önüne alındığında, bazı orta ve kuzey Avrupa ülkeleri, biyokütle kullanarak ısı ve enerji kojenerasyonu için büyük tesisler kurdular. Örneğin, Avrupa ülkeleri arasında en büyük tarım arazisine sahip olan Fransa, üretimlerini teşvik etmek için biyodizel ve etanol üretimine kapsamlı bir vergi muafiyeti politikası uyguladı. Öte yandan, Büyük Britanya, ekonomik nedenlerden ötürü ihmal edilebilir bir biyoyakıt üretimine sahiptir, ancak hem ısı hem de elektrik üretimi için çöplüklerden büyük ve etkili biyogaz geri kazanım sistemlerinin geliştirilmesine odaklanmıştır. İsveç ve Avusturya gibi diğer ülkeler, geleneksel olarak ısınma ve bölgesel ısıtma amacıyla sürekli olarak yakacak odun kullanımına ve diğer kaynaklara kıyasla daha yüksek verime sahip olan ağaçlandırmalara (söğüt, kavak) eğilim göstermektedir (Habert vd. 2010).

1.5 Biyokütlenin Kimyasal Karakterizasyonu

Biyokütlenin bileşimi büyük ölçüde çeşitlidir. Örneğin, bitki kökenli kalıntılar temelde değişen yüzdelerle selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşurken (Şekil 1.3 ve Çizelge 1.5) sıgır gübresi proteinler açısından zengindir ve tahıllar esas olarak nişastadan oluşur. Farklı kimyasal yapılar açıkça farklı kimyasal özelliklerle sonuçlanır (Tursi 2019).



Şekil 1.3 Linyoselülozik biyokütlenin yapısı (Tursi 2019).

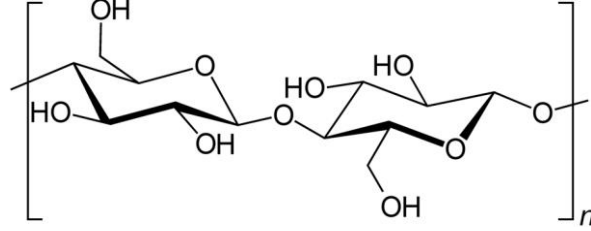
Çizelge 1.5 Selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapısı ve bileşimi (Chen 2014, Xu vd. 2005).

Bileşim element	Alt birimler	Alt birim bağları	Bileşim	Polimer
Selüloz	D-Piranglukoz birimleri	β -1,4-Glikosidik bağlar	β -Glukan	Yüz binden fazla
Hemiselüloz	D-Ksiloz, L-mannoz, L-arabinoz, galaktoz, glukuronik asit	Ana zincirlerdeki β -1,4-Glikosidik bağlar; Yan zincirlerde β -1.2-, β -1.3-, β -1.6-glikosidik bağlar	Poliksiloz, Galaktoglucomannan (Gal-Glu-Man), Glucomannan (Glu-Man)	200'den az
Lignin	Guaiacylpropane (G), syringylpropane (S), p-hydroxyphenylpropane (H)	Çeşitli eter bağları (esas olarak β -O-4); karbon-karbon bağı	G lignin, GS lignin, GSH lignin	4.000

1.5.1 Selüloz

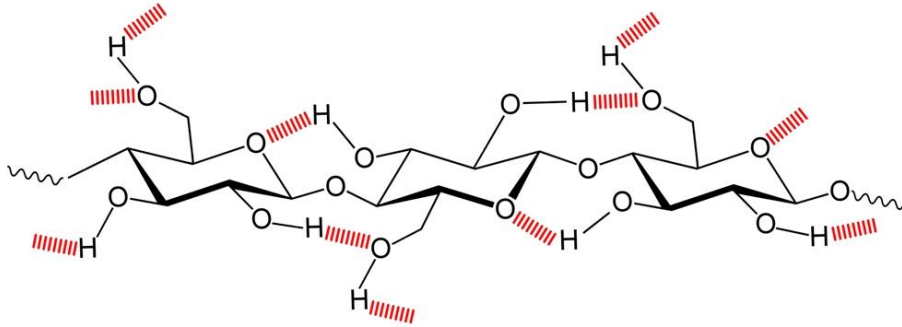
Doğrusal (Lineer) bir polimer olan selüloz, yüksek moleküler ağırlıklı ve β -1,4-glikosidik bağlarla bağlanan maksimum 10.000 monomerik D-glikoz birimine sahip karmaşık bir karbonhidrattır (veya polisakarit). Selüloz moleküler formülü $(C_6H_{12}O_6)_n$ 'dir (n,

polimerizasyon derecesini gösterir) ve yapısal bazı sellobiyozdur (yani, 4-o-β-D-glikopiranozil-Dglukopiranoz) (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Selülozun yapısal formülü (Tursi 2019).

Selüloz, bitki hücre duvarlarında yapısal bir işleve sahip, doğada bulunabilen en bol organik bileşiktir (örneğin, pamuk ve odun yapısının sırasıyla %90 ve %50'si selülozdan oluşur) (Dalena vd. 2017). Selüloz zincirlerinin reaktivitesi ve morfolojisi, C-3 karbon üzerindeki hidroksil grubu ile yakındaki glikosidik halkanın oksijeni arasındaki moleküller arası hidrojen bağından önemli ölçüde etkilenir. Bu bağların oluşumu, molekülleri daha stabil ve sert hale getirir. Bazı durumlarda, birçok moleküller arası bağın varlığı, farklı monomerler arasındaki önemli yakınlık nedeniyle düzenli bir kristal bölge oluşturabilir (Şekil 1.5) (Chen 2014).

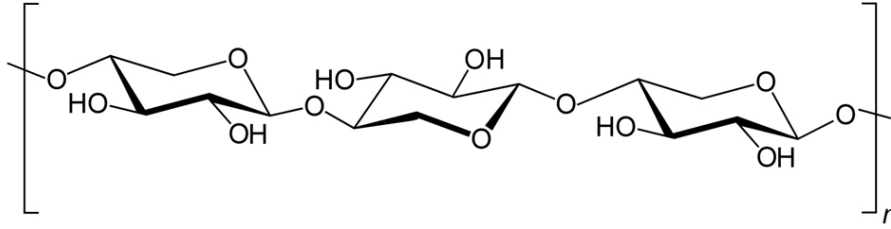


Şekil 1.5 Selülozda moleküler arası ve içi hidrojen bağı (Tursi 2019).

1.5.2 Hemiselüloz

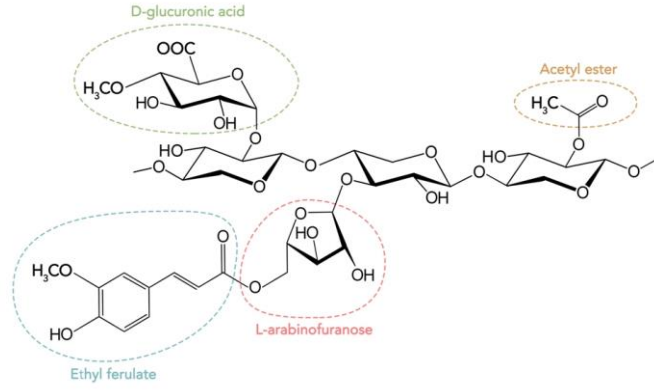
Bitki hücre duvarlarının ana bileşenlerinden biridir ve heterojen dallı polisakkaritlerden oluşur. Selüloz mikrofibrillerin yüzeyine güçlü bir şekilde bağlıdır. Hemiselülozun içeriği ve yapısı, bitkinin türüne bağlı olarak farklılık gösterir (Ahmad vd. 2016). Çeşitli şeker

birimleri, farklı ikame edicilerle ve farklı oranlarda düzenlenmiştir. Hemiselüloz, 180 °C ile 350 °C arasında termal olarak ayrışır, böylece yoğunlaşmayan gaz, kömür ve çeşitli ketonlar, aldehitler, asitler ve furanlar üretir (Carpenter vd. 2014). Doğada hemiselüloz şekilsizdir ve susuz kaldığında sertleşme eğilimi yüksek yapışkan özelliklere sahiptir. Selüloz, β -1,4-glikosidik bağlarla bağlanan glikoz birimlerinden oluşurken, hemiselüloz neredeyse tamamen beş karbon atomlu (ksiloz ve arabinoz) (Şekil 1.6) ve altı karbon atomlu (glikoz, galaktoz, mannoz ve ramnoz) ve ortalama moleküler ağırlığı <30.000 olan şekerlerden oluşur (Dalena vd. 2017, Jindal ve Jha 2016, McKendry 2002a). Hemiselülozu oluşturan farklı molekül grupları arasında ksilanlar, mannanlar, galaktanlar ve arabinogalaktanlar bulunur.



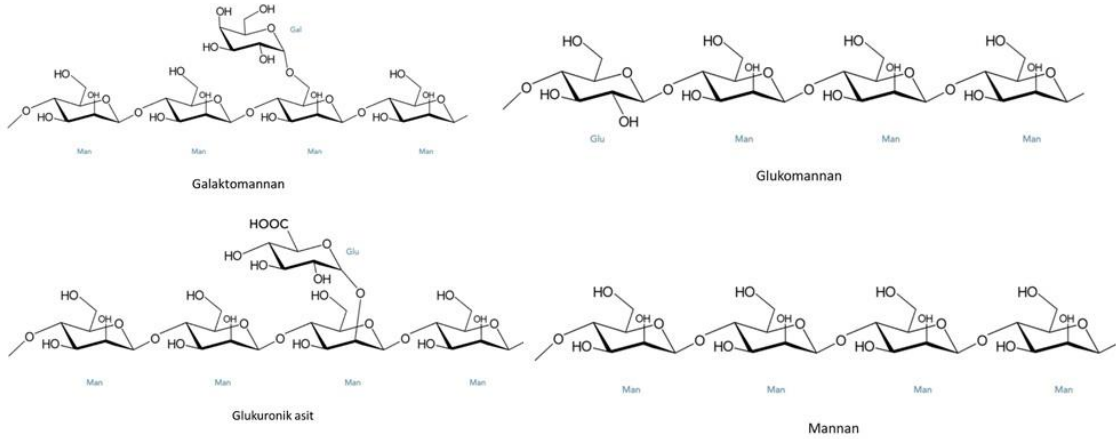
Şekil 1.6 Hemiselülozun yapısal formülü (Tursi 2019).

Ksilanlar: Bitki hücre duvarlarında yapısal bir işleve sahip polisakaritlerdir. Ksilanın ana zinciri selüloza benzer, ancak L-arabinoz izleri olan monomerik birim olarak D-ksilozdan (D-glikoz yerine) oluşur Ksilanlar, d-ksiloz birimleri ve ilgili dallar arasındaki β -1.4 bağlantılarından oluşan bir ana zincir ile karakterize edilir (Şekil 1.7) (Tursi 2019). Ana zincirin dallanma doğası değişkendir: D-ksiloz rezidülerinin 0-3 pozisyonlarına bağlı L-arabinofuranozdan ve D-glukuronik asit, asetil esterler veya 4-O-metil-D-glukuronik asitten oluşan dallar 0-2 konumlarla bağlantılı. Ana zincirin dallanma doğası değişkendir: D-ksiloz rezidülerinin 0-3 pozisyonlarına bağlı L-arabinofuranozdan ve 0-2 pozisyonlarına bağlı D-glukuronik asit, asetil esterler veya 4-O-metil-D-glukuronik asitten oluşan dallar. Diğer gruplar, ferulat gruplar gibi diğer ikame edicilere bağlanabilir (Tursi 2019). Bitki hücrelerindeki bollukları ve bileşimleri bitkinin kökenine bağlıdır. Ksilanların kimyasal yapısı ile botanik kökenleri arasında bir ilişki zaten kurulmuştur (Chen 2014, Tursi 2019).



Şekil 1.7 Ksilanların ve türevlerinin yapısal formülü (Tursi 2019).

Mannanlar: Hemiselüloz esas olarak mannandan oluşur. Mannan bileşikleri arasında mannan, galaktomannan, glukomannan, glukuronik asit mannan, vb. bulunmaktadır (Şekil 1.8.) Mannanlar, β -(1 \rightarrow 4) bağlarıyla birbirine bağlanan mannoz rezidülerinden oluşurken, galaktomannanlar, β -(1 \rightarrow 6) bağlarla bağlanmış galaktoz birimlerinden oluşur (Amidon vd. 2008). Ana glukomannan zinciri glikoz ve mannoz birimlerinden (mannozun hidroksil grubu da asetile edilebilir), 1:3 oranında β -(1 \rightarrow 4) bağlarla bağlanan ve dallı zincir olarak bir galaktoz rezidüsünden oluşur. Hücre duvarında baskın olan glukuronik asit, ana zincirde sırasıyla β -(1 \rightarrow 4) ve β -(1 \rightarrow 2) bağlarıyla bağlanan mannoz ve glukuronik asit rezidülerinden oluşur (Chen 2014).



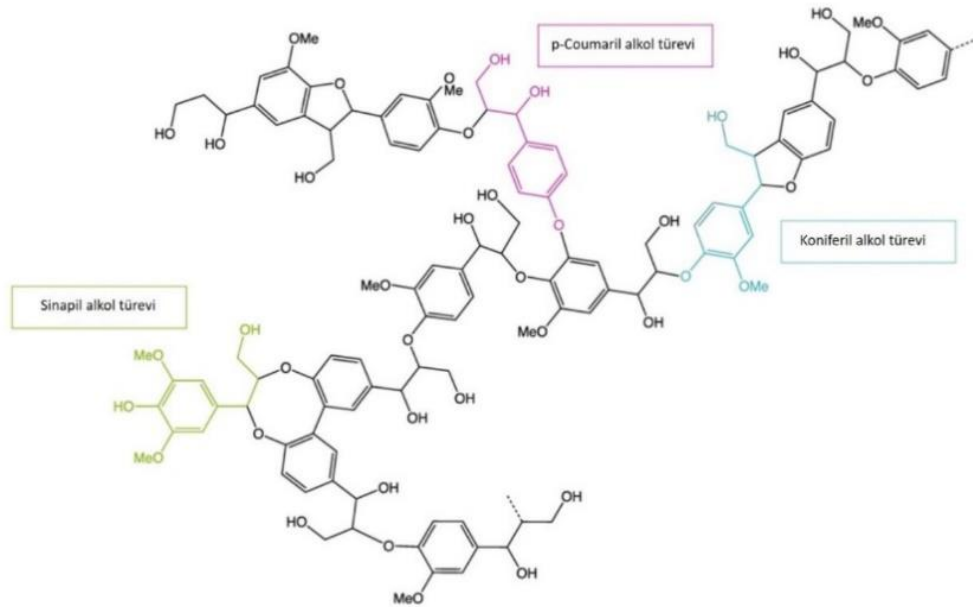
Şekil 1.8 Mannanların ve türevlerinin yapısal formülü (Tursi 2019).

Galaktanlar ve Arabinogalaktanlar: Galaktanların zincir yapısı, β -(1 \rightarrow 4) bağlarıyla bağlanan galaktoz rezidülerinden oluşurken, galaktoz rezidüleri yan zincir olarak O-6'ya bağlanır. Arabinogalaktan, özellikle karaçam kabuğunda (*Larix occidentalis*) bol

miktarda bulunan bir polisakkarittir. Glikoz ve arabinozdan oluşan yanıl zincirlere sahip galaktandan oluşan bir iskelete sahiptir. Galaktoz ve arabinoz 6:1 molar oranında bir arada bulunur. Ayrıca ferulik asit, bazı arabinoz ve galaktoz rezidülerine bağlanabilir (Amidon vd. 2008). En yaygın arabinogalaktan, ana zincirin O-3 veya O-6 pozisyonlarına bağlı galaktoz rezidüleri (terminal de olabilir) ve O-3 veya O-5 pozisyonlarına bağlı arabinofuranoz rezidülerini içerir. Öte yandan, diğer arabinogalaktan türleri, O-4 veya O-3 pozisyonlarına bağlı galaktoz rezidülerine ve bir O-5 bağıyla bağlanan arabinofuranoz rezidülerine sahiptir (Chen 2014).

1.5.3 Lignin ve Ligninin Katma Değerlemesi

Lignin terimi, birbirine bağlanmış fenilpropan birimlerinden oluşan üç boyutlu bir ağı sahip karmaşık bir amorf aromatik polimeri belirtir. Monomerik birimler farklı yollarla bir arada tutulur: iki propil ve fenil grubu veya bir fenil ve bir propil grubu arasındaki oksijen köprüleri yoluyla veya aynı gruplar arasındaki karbon-karbon bağları yoluyla. Özellikle, bu makromolekül, temel yapısal monomerleri temsil eden üç hidroksisinnamil alkolün radikal oksidatif polimerizasyonu yoluyla oluşturulur: p-fenil monomer (tip H), guaiasil monomer (tip G) ve sırasıyla kumarinik, koniferil ve sinapil alkol' den türetilen siringil monomer (tip S) (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Lignin ve öncülerinin yapısal formülü (Tursi 2019).

Lignin içeriği bitki türüne (abanoz gibi çok sert ağaçlarda %25-30 arası %50'ye kadar değerlere) ve yaşa göre değişir; yaklaşık %10-12 içeren yıllık bitkiler. Temel bileşimi yaklaşık %61-65 karbon, %5-6 hidrojen ve geri kalanı oksijendir (Fromm vd. 2003). Son zamanlarda, bilimsel araştırmalar, dağıtıcılar (inşaat sektörü için, geliştirilmiş yağ geri kazanımı, matbaa mürekkebi üretimi vb.), emülgatörler (bitüm katkı maddeleri olarak), öncüler (vanilin, benzen, toluen ve ksilen üretimi için) gibi onu yakmak yerine yüksek katma değerli ürünlerin üretiminde hammadde olarak kullanmak ve son olarak biyokompozitler, biyoplastikler, bağlayıcılar, katkı maddeleri vb. gibi çeşitli biyo-bazlı polimerlerin üretimi için lignin dönüşüm süreçlerini iyileştirmeye odaklanmıştır (İnt. Kyn. 8). Lignin de dahil olmak üzere polimerleri, lignoselülozik biyokütlenin hücre duvarlarından ayırmanın etkinliği, son ürünlerdeki biyokütle dönüşüm oranını yönlendirdiği için çok önemli bir parametredir (Hodásová vd. 2015). Lignini lignoselülozik biyokütleden ayırmak için farklı yöntemler kullanılır ve uygulanan işleme göre sınıflandırılır, yani buhar patlaması, kraft, organosolv, soda, lignosülfonatlar ve pirolitik lignin (Wang vd. 2013). Alkali ve asidik prosedürler, lignin ekstraksiyonu için en etkili yöntemlerdir. Ayrıca, yaklaşık 200 °C'lik bir sıcaklıkta alkol ve su karışımlarını kullanan organosolv işlemi, bu amaç için çok etkili başka bir yöntemi temsil etmektedir (Welker vd. 2015). Bazı durumlarda, depolimerizasyondan sonra, indirgeyici ve oksidatif dönüşüm, hidroksil gruplarının işlevselleştirilmesi ve diğer işlevsel grupların eklenmesi gibi diğer yöntemler, birçok yüksek katma değerli biyo-bazlı ürünün üretimi için kullanılır (Abejón vd. 2018, Laurichesse ve Avérous 2014, Welker vd. 2015). Bununla birlikte, depolimerizasyon, ligninin değerli ürünlere dönüştürülmesinde en zorlu adımdır (Kosa ve Ragauskas 2012, Xie vd. 2016). Homojen ve heterojen katalizin yanı sıra biyolojik, kimyasal ve termokimyasal işlemlerle gerçekleştirilebilir, bu da işlem sonunda aromatik bileşiklerin daha basit yapılara bölünmesine yol açar (Xie vd. 2016). Kimyasal depolimerizasyon/parçalanma farklı işlemlerle gerçekleştirilebilir: piroliz, hidrojenasyon, hidroliz, oksidasyon ve gazlaştırma. İşlem seçimi ve parçalanma etkinliği, esas olarak kullanılan lignin türüne bağlıdır (Pandey ve Kim 2011, Welker vd. 2015). Enzimatik oksidasyon veya mikrop, bakteri, mantar ve metabolik işlevlerini yerine getirmek için biyokütleyi ayrıştırabilen termitlerin kullanımıyla ligninin depolimerizasyonu için biyolojik yöntemler de düşünülmüştür (Sánchez 2009, Welker vd. 2015). Genel olarak, lignin katma değer ürünleri üç gruba ayrılır: (Çizelge 1.6) (İnt. Kyn. 5).

Çizelge 1.6 Lignin kaynaklı katma değerli ürünler (Hodásová vd. 2015).

Sektör	Ürünler	Lignin türü
Biyoyakıtlar	Piroliz ve sıvılaştırmadan elde edilen biyo-yağ Fischer-Tropsch işlemi yoluyla biyodizel Gazlaştırmadan elde edilen sentez gazı	Lignosülfonatlar Kraft Organosolv Pirolitik Kimyasallar
Kimyasallar	Fenolik/aromatik bileşikler Dağıtıcılar Emülgatörler Topaklaştırıcılar	Lignosulfonates Kraft Organosolv Soda Buhar patlaması
Malzemeler (polimerler)	Biyokompozitler ve biyoplastikler Karbon lifler Aktif karbonlar Adsorbanlar Bağlayıcılar Çimento/boyalar için katkı maddeleri	Lignosülfonatlar Kraft Organosolv Soda
Çevresel	Pestisitler Herbisitler Su arıtma maddeleri Toprak ve toz maddeleri	Kraft Organosolv
İlaçlar	Antioksidanlar Kozmetik Prebiyotikler	Yüksek dereceli (Kraft lignin'den türetilmiştir)

1.5.4 Nişasta

Nişasta, sebze yumruları ve tohumlarındaki karbonhidratların ana rezervini temsil eder. Her biri birkaç milyon amilopektin molekülü ve çok sayıda amiloz molekülü içeren granüller (bitki türlerine bağlı olarak farklı morfolojik görünümünde) şeklinde bulunur. Doğada nişasta iki şekilde bulunabilir: sıcak suda çözünür olan amiloz olarak yaklaşık %25-27 ve suda çözünmeyen amilopektin olarak yaklaşık %73-75. Amilopektin (amilozsuz) "mumsu" mısır nişastasından izole edilebilirken, amiloz (amilopektin olmadan) amilopektinin pullulanaz ile hidrolizi ile izole edilir (Vorweg vd. 2002). Nişastanın ampirik formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ 'dir, burada n, yüzden ila birkaç bin arasında değişen bir değişken sayıdır; polimerleri oluşturmak için birbirine bağlanan α -D-glikoz birimlerinin (4C_1 yapısında) rezidülerini gösterir (Edwards vd. 2003).

1.5.5 Küçük Organik Bileşenler

Çeşitli çalışmalar, farklı biyokütle substratlarının, işlem süreçlerini etkileyebilecek önemli miktarlarda küçük organik bileşenler içerebileceğini göstermiştir. Bunlar aşağıda sıralanmıştır (Vassilev vd. 2012); Alglerde lipitlerin %2-40'ı, proteinlerin %6-71'i ve nükleik asitin %6'sına kadar (Demirbas 2010), Bazı payet ve ketenlerde %2-4 asetil (Tamaki ve Mazza 2010), Çam, okaliptüs ve sorgum otundaki üronik asitlerin %1-4'ü, Çam, saz, ladin, huş ağacı ve mısırdaki %10'a kadar protein (Huber vd. 2006, Tamaki ve Mazza 2010).

1.5.6 İnorganik Madde

Genel olarak biyokütle, miktarları hammadde türüne göre değişen inorganik maddeler (kül) de içerir (Alaswad vd. 2015). Bunlar arasında ortak elementler kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum, fosfor, silikon, alüminyum ve demir gibi metallerdir (Werkelin vd. 2005). Çeşitli kristalize mineral türlerine ek olarak, inorganik madde (ortalama olarak yaklaşık %7) ayrıca doğal kaynaklı farklı amorf fazlar içerir. Normalde, biyokütlerde bulunan en yaygın katı kalıntılar, klorürler, sülfatlar, oksalatlar, nitratlar, karbonatlar gibi suda çözünür kalıntılar ve hem organik hem de inorganik amorf malzemelerdir. Bazı ön işlem prosesleri sırasında, biyokütle 105 °C'de kurutulur ve ayrıca fırınlarda 750 °C'ye ulaşan sıcaklıklarda ısıtılır. Bu şartlar altında karbon, hidrojen, oksijen, nitrojen ve kükürt gibi elementler kimyasal özelliklerinden dolayı gaz halinde bileşikler olarak buharlaşırken, kül kalıntısı ise oksit formunda mineral elementler içeren halde kalmaktadır (Chen 2014).

1.5.7 Biyokütlerdeki Diğer Elementler

Linyoselülozik malzemelerde ve bitkilerde (karbon, hidrojen, oksijen ve diğer temel elementler hariç), küçük miktarlarda başka azınlık bileşenler, yani pigmentler, mumlar, alkaloidler ve terpenler vardır.

1.5.8 Akışkan Madde

Akışkan madde sulu bir çözeltilidir. Çeşitli katyon ve anyon türlerini içerir. Biyokütlenin nem içeriği normalde %10-60 aralığındadır, ancak bazı ham biyokütle türlerinde %80-90'a kadar çıkabilmektedir. Sıvı madde içeriği, biyokütlenin başlangıç bileşimine bağlıdır ve gözlemlenen yüzde değerleri, canlı hücrelerdeki yüksek su içeriği ile ilişkili olabilir. Örneğin hızlı büyüyen mahsuller, yüksek su içeriklerine ve Na, Ca, K, Mg, N, P, Cl ve S gibi bitkisel fizyolojiyle ilgili tipik elementlere sahiptir (Vassilev vd. 2012).

1.6 Biyokütlenin Sınıflandırması

Biyokütlenin çeşitliliği ve miktarı açısından önemli farklılıklar ve bunların farklı bileşim özellikleri nedeniyle, biyokütlenin tek anlamlı bir sınıflandırma yolu yoktur, bu nedenle bunlar, amaca ve kapsama bağlı olarak farklı şekilde gruplandırılabilir ve doğada bulunan biyokütle türlerine göre sınıflandırma (ekoloji veya bitki örtüsü türüne göre) ve biyokütlenin hammadde olarak kullanımına ve uygulamasına göre sınıflandırma. İlki, biyokütleyi farklı gruplara ayıran en çok kullanılan sınıflandırmadır (Çizelge 1.7); odun ve odunsu biyokütle, otsu biyokütle, su biyokütlesi, hayvan ve insan atığı biyokütlesi ve biyokütle karışımları. Farklı biyokütle gruplarının tipik kimyasal bileşimi ise Çizelge 1.8'de verilmiştir.

Çizelge 1.7 Biyokütle sınıflandırması: gruplar, çeşitler ve türler (Vassilev vd. 2012).

Biyokütle grubu	Çeşitler ve türler
Odun ve odunsu biyokütle	İğne yapraklı veya yaprak döken; Kapalı tohumlu veya açık tohumlu, Çeşitli ağaç türlerinden saplar, dallar, yapraklar, ağaç kabuğu, cipsler, topaklar, peletler, briketler, talaş, kereste ve diğerleri.
Otsu biyokütle	Otlar ve çiçekler (yonca, arundo, bambu, bana, brassica, baston, cynara, miscanthus, switchgrass, timothy, diğerleri); payet (arpa, fasulye, keten, mısır, nane, yulaf, kolza, pirinç, çavdar, susam, ayçiçeği, buğday, diğerleri); diğer kalıntılar (meyveler, kabuklar, gövdeler, çukurlar, çekirdekler, tahıllar, tohumlar, hindistan cevizi, saplar, koçanlar, çekirdekler, küspe, yiyecek, saman, posalar vb.).
Su biyokütlesi	Deniz veya tatlı su algleri; makroalg (mavi, yeşil, mavi-yeşil, kahverengi, kırmızı) veya mikroalg; deniz yosunu, yosun, göl otu, su sümbülü vb.
Hayvan ve insan atığı biyokütlesi	Kemikler, et-kemik unu; çeşitli gübre vb.

Çizelge 1.8 Farklı biyokütle gruplarının tipik kimyasal bileşimi (Vassilev vd. 2010).

Biyokütle grubu	C (%)	O (%)	H (%)	S (%)	N (%)	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)	Nem (%)	Kül (%)
Odun ve odunsu	49-57	32-45	5-10	<1-1	<1-1	30-80	6-25	5-63	1-8
Otsu	42-58	34-49	3-9	<1-1	<1-3	41-77	9-35	4-48	1-19
Su	27-43	34-46	4-6	1-3	1-3	42-53	22-33	8-14	11-38
Hayvan ve insan atığı	57-61	21-25	7-8	1-2	6-12	43-62	12-13	3-9	23-34
Karışımlar	45-71	16-46	6-11	<1-2	1-6	41-79	1-15	3-38	3-43

1.6.1 Odun ve Odunsu Biyokütle

Odunsu biyokütle, esas olarak karbonhidratlar ve lignin'den oluşan farklı bileşenleri içerir. Genel olarak, bu kategori, doğrudan yanma (veya gazlaştırma) veya çeşitli dönüştürme işlemleriyle enerjiye dönüştürülebilen, ağaç ve kök kalıntıları hem yerin üstünde hem de altındaki odunsu çalılarının kabuğu ve yaprakları gibi materyallerden oluşur. Tipik olarak, enerji ve yakıt üretimi için kullanılan biyokütle dört ana kaynaktan gelir: üretim artıkları, ticari olmayan kereste kalıntıları, tüketim sonrası odun atıkları ve kentsel ve tarımsal atıklar. Odunsu biyokütle şu anda dünyadaki en önemli yenilenebilir enerji kaynağıdır. 2010 yılında, odunsu biyokütlenin küresel kullanımı, yaklaşık 30 EJ'lik bir enerji üretimine yol açarken, 16 EJ, evdeki yakacak odunla ve 14 EJ, odunsu biyokütlenin endüstriyel kullanımıyla ilişkiliydi (Lauri vd. 2014).

1.6.2 Otsu Biyokütle

Katı biyoyakıtları sınıflandıran Avrupa standardı EN 14961-1, otsu biyokütle için aşağıdaki tanımı önerir (Chum vd. 2011): “Otsu biyokütle, odunsu olmayan bir gövdeye sahip olan ve büyüme mevsiminin sonunda ölen bitkilerden elde edilir. Gıda işleme endüstrisinden elde edilen tahılları veya tohum mahsullerini ve bunların tahıl samanı gibi yan ürünlerini içerir”. Genel olarak, otsu biyokütle kaynakları aşağıdaki iki ana gruptan birine, yani tarımsal kalıntılar ve enerji bitkilerine aittir. Tarımsal kalıntılar gıda, lif veya gıda endüstrilerinin yan ürünleridir. Bu kalıntılar tam olarak izlenmez ve bunların farklı bölgelerdeki mevcudiyeti ve biyoenerji olarak potansiyel uygulamaları tam olarak net değildir. Enerji mahsulleri ise yalnızca biyoenerji sektöründe değerlendirilmektedir. Bu biyokütlenin verimli bir şekilde kullanılması, fosil yakıtların yerini alarak ve yeni işler ve gelirler yaratarak bölgesel düzeyde olumlu etkilere yol açabilir.

1.6.3 Su Biyokütle

Su biyokütlesi terimi, makroalgleri, mikroalgleri ve yeni ortaya çıkan bitkileri içerir (Dibenedetto 2011). Makroalgler, kısa sürede 60 m uzunluğa ulaşabilen çok hücreli organizmalardır. Mikroalgler, aşağıdaki alt gruplara ayrılabilen mikroskobik organizmalardır: diatomlar, yeşil ve altın algler. Diatomlar tek hücreli ve kahverengi alglerdir, genellikle sadece birkaç µm boyutundadır; sucul mikrofloranın ana bileşenlerinden birini ve dünyadaki en büyük biyokütle kaynaklarından birini temsil ederler.

Yeşil algler, tatlı su kaynaklarında özellikle bol miktarda bulunur. Bu alglerden elde edilen ana ürün nişastadır, ancak yağlar da üretilebilir. Altın algler diatomlara benzer ve yağlar ve karbonhidratlar üretir. Ortaya çıkan bitkiler kısmen bataklık ve bataklıklara batmış halde büyür. Doğada yaklaşık 55.000 tür ve 100.000'den fazla acı su, tatlı su ve karasal alg türü vardır. Bu basit organizmaları kullanmanın en büyük avantajı, güneş ışığını, suyu ve CO₂'yi alg biyokütlesinde sonuçlanan çok çeşitli metabolitlere ve kimyasallara dönüştürme yetenekleridir (Vassilev ve Vassileva 2016). Konsantrasyonları, sıcaklık, pH, tuzluluk ve besinler gibi sucul biyokütlenin performansını etkileyen birçok parametre olduğu unutulmamalıdır (Tursi 2019).

1.6.4 Hayvan ve İnsan Atığı Biyokütlesi

En yaygın kaynaklar kemikler, et yemeği, çeşitli hayvan gübreleri ve insan dışkıdır (Vassilev vd. 2012) (Çizelge 1.7). Geçmişte, bu atıklar geri kazanıldı ve gübre olarak satıldı ya da sadece tarım arazisinde kullanıldı, ancak kirlilik, sağlık ve koku endişelerine ilişkin daha katı çevre düzenlemelerinin getirilmesi, uygun atık yönetimine yol açtı. Bu atıkları faydalı ürünlere dönüştürmek için en uygun yöntem anaerobik sindirimdir. Örneğin, sürecin bir biyoenerji ürünü olan biyogaz, türbinlerde ve içten yanmalı motorlarda elektrik üretmek için kullanılabilir veya doğrudan yemek pişirmek veya odaları ve suyu ısıtmak için yakılabilir (Tursi 2019). Biyokütle karışımları bazı durumlarda, yukarıda bahsedilen farklı sınıflara ait birkaç substrat karışık formda olduğunda, bunlar bu kategoride sınıflandırılır.

1.7 Biyokütleden Enerji

Daha önce de belirtildiği gibi, biyokütle bir yenilenebilir enerji kaynağı olabilir ve fosil yakıtların değiştirilmesi çevre üzerindeki etkilerini önemli ölçüde sınırlayabilir. Biyokütle, işlem ve dönüştürme süreçleri yoluyla farklı enerji taşıyıcı türlerine dönüştürülebilir. Üretim sürecinin seçimini belirleyen parametreler çok çeşitlidir ancak en önemlileri, ihtiyaç duyulan yenilenebilir son ürün, biyokütlenin kalitesi ve miktarı ve sürecin maliyetidir (Dalena vd.2017).

Biyokütle, iki ana enerji taşıyıcı türüne dönüştürülebilir (McKendry 2002a); elektrik / ısı enerjisi ve Taşıt yakıtları. Biyokütlenin aşağıdaki fizikokimyasal özellikleri, mevcut hammaddeyi bu alanların her ikisine veya herhangi birine yönlendirmede önemli bir rol oynar: Nem içeriği (içsel ve dışsal), Kalorifik değer, Sabit karbon ve uçucu maddelerin oranları, Kül içeriği, Alkali metal içeriği, Selüloz / lignin oranı. İlk beş özellik, kuru biyokütlenin dönüşüm süreçlerini büyük ölçüde etkilerken, birinci ve sonuncusu ıslak biyokütlenin dönüşüm süreçleri için gereklidir (McKendry 2002b).

Lignoselülozik biyokütle ile ilgili olarak, taşıt yakıtlarına ve katma değerli yan ürünlere dönüşmeye uygun hale gelebilmesi için ön işlem süreçlerinden geçirilmesi gerekmektedir (Agbor vd. 2011, Dalena vd. 2017). Aslında, ön işlem eşzamanlı olarak selülozun kristallik indeksini azaltmayı ve lignin ve hemiselüloz katmanlarını kaldırarak mevcut yüzey alanını artırmayı ve böylece daha verimli bir selüloz hidrolizini sağlamayı amaçlamaktadır (García vd. 2011, Mosier vd. 2005, Zhao vd. 2012). Lignoselülozik malzemeler için kullanılan ön işlem yöntemleri mekanik, kimyasal, kimyasal/mekanik ve biyolojik yöntemler olarak sınıflandırılır (Çizelge 1.9).

Çizelge 1.9 Lignoselülozik malzemeler için ön işlem yöntemleri (Tursi 2019).

Ön işlem kategorisi	Tip	Açıklama
Mekanik	Öğütme	Biyokütlenin boyutunu küçültmek için tekniklerin ve mekanik cihazların kullanılması.
	Ultrasonik	Biyokütleyi daha küçük moleküllere ayırmak için ultrasonik tekniklerin ve aparatların kullanılması.
Kimyasal	Sıvı sıcak su	150–230 °C aralığında yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda, lignin, hemiselüloz ve selüloz hidrolizi için su ile ön işlem gerçekleştirilmiştir (Harmsen, Huijgen, Bermúdez, & Bakker, 2010).
	Zayıf asit	Hammaddeye seyreltik asit püskürtülür ve karışım, lignin, hemiselüloz ve selüloz hidrolizi elde etmek için kısa sürelerle 160-220 °C'de tutulur (J. Chen et al., 2017).
	Güçlü asit hidrolizi	Güçlü konsantrasyonlu asitler (H ₂ SO ₄ ve HCl gibi), lignin, hemiselüloz ve selüloz hidrolizi için kullanılır (Sun & Cheng, 2002).
	Alkali hidroliz	Kalsiyum (veya sodyum) hidroksit ve amonyak, lignin içeriğini azaltmak ve bir miktar hemiselülozu çıkarmak için kullanılır.
	Organosolv	Selüloz enzimatik hidrolizden önce lignini çıkarmak için organik çözücü veya suyla organik çözücü karışımları kullanılır.
	Oksidatif	Selülozun delignifikasyonu için H ₂ O ₂ , ozon, oksijen veya hava gibi oksitleyici ajanlar kullanılır.
Kimyasal/Mekanik	Oda sıcaklığı iyonik sıvılar (RTIL)	İnorganik anyonlar ve organik katyonlar, ligninin ayrıştırılması ve asidik veya alkali solüsyonlar kullanılmadan çevresel koşullar altında selülozun erişilebilirliğini artırmak için kullanılır (Imai, Ikari, & Suzuki, 2004).
	Buhar patlaması	Yüksek basınçlı doymuş buhar, biyokütle ile doldurulmuş bir reaktöre enjekte edilir ve ardından, basınçta ani bir düşüşle, biyokütle patlayıcı bir dekompresyona uğrar ve lignini kırar ve hemiselülozu parçalar (Harmsen et al., 2010).
	AFEX	Sıvı amonyak, bir reaktörde yüksek sıcaklık ve basınçta kullanılır. Daha sonra, basınçta büyük bir azalma uygulanır ve selüloz dekrystalize olurken lignin ve hemiselüloz içeriklerinin azalmasına yol açar (Harmsen et al., 2010; Teymouri, Laureano-Perez, Alizadeh, & Dale, 2005).
	CO ₂	Biyokütle içeren reaktöre yüksek basınçlı CO ₂ enjekte edilir. Basınç düşüşü, müteakip hidrolizi iyileştiren patlayıcı bir dekompresyon üretir (Sun & Cheng, 2002).
Biyolojik	Mekanik/alkali ön işlem	İşlem, bir alkali ilavesiyle lignoselülozik biyokütlenin sürekli bir mekanik ön işleminden oluşur. Sonuç, selülozun çözünmeyen kısmına ek olarak lignin, hemiselüloz ve diğer bileşiklerin çözünür bir fraksiyonudur (Harmsen et al., 2010).
	Biyolojik hidroliz	Bir reaksiyon partisinde, mikroorganizmalar (beyaz ve kahverengi mantarlar gibi) hemiselülozu ve lignini parçalamak için kullanılır (Harmsen et al., 2010).

1.8 Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesiyle ilgili süreçler genellikle aşağıdaki şekilde sınıflandırılır (Çizelge 1.10); termokimyasal dönüşümler, biyokimyasal dönüşümler ve fizikokimyasal dönüşümler.

Çizelge 1.10 Ana dönüşüm teknolojileri (Mesa vd. 2010, Portha vd. 2017, Reddy 2013).

Yöntem/Teknoloji	Hammadde	Kullanılabilir son ürün	
Termokimyasal dönüşüm	Yanma	Tarımsal kalıntılar Odunsu kalıntılar Hayvansal atıklar	Isı Elektrik
	Piroliz	Tarımsal kalıntılar Odunsu kalıntılar	Pirolitik yağ Gaz Kömür
	Gazlaştırma	Tarımsal kalıntılar Odunsu kalıntılar	Gaz Sıvı yakıtlar Kömür
	Sıvılaştırma	Tarımsal kalıntılar Alg biyokütlesi	Gübre / biyoyakıt Sentez gazı Sıvı yakıtlar
Biyokimyasal dönüşüm	Anaerobik sindirim	Hayvan atıkları Kanalizasyon çamuru	Sıvı yakıtlar, Biyogaz Elektrik
	Fermantasyon	Tarımsal kalıntılar Şekerler Nişasta	Sıvı yakıtlar (biyoetanol)
Fizikokimyasal dönüşüm	Esterifikasyon / Transesterifikasyon	Bitkisel yağlar Hayvansal yağlar Atık yağlar	Sıvı yakıtlar Gliserol

1.9 Biyokütlenin Termo-Kimyasal Dönüşümü

Termo-kimyasal dönüşüm süreçlerinde enerji, ısı ve kimyasal işlemler uygulanarak üretilir. Dört termo-kimyasal dönüşüm işlemi, yani yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma vardır.

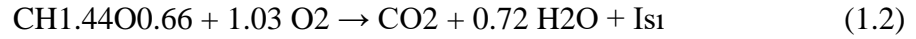
1.9.1 Yanma

Yakma süreçleri, biyokütleden elde edilen toplam yenilenebilir enerjinin yaklaşık %90'ını üretir. Yakma tesisleri odun, kuru yapraklar, sert sebze kabukları, pirinç kabuğu, kurutulmuş hayvan gübresi vb. gibi farklı biyokütle türleri üzerinde çalışabilir (Reddy

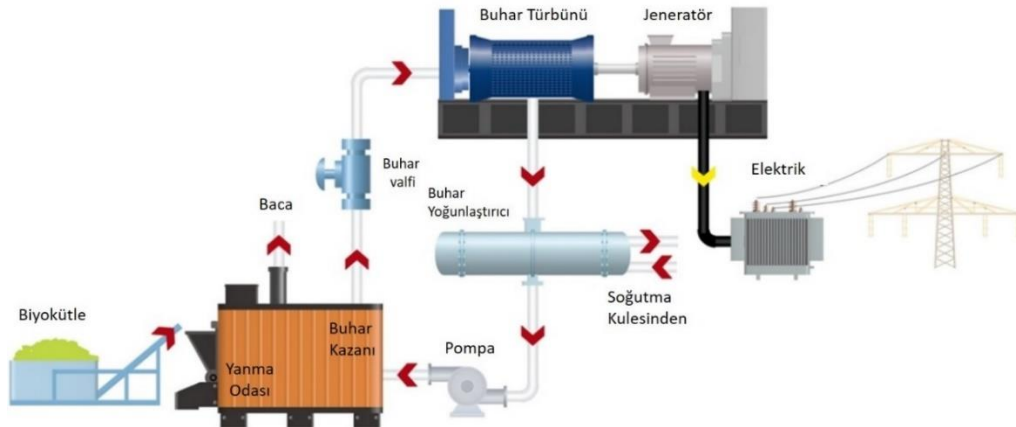
2013). Yanma sürecinde, biyokütle ve oksijen, karbondioksit, su buharı ve ısı oluşturmak için yüksek sıcaklık ortamında birleştirilir (Eşitlik 1.1 ve 1.2).



Biyokütle yanması için yaklaşık kimyasal denklem:



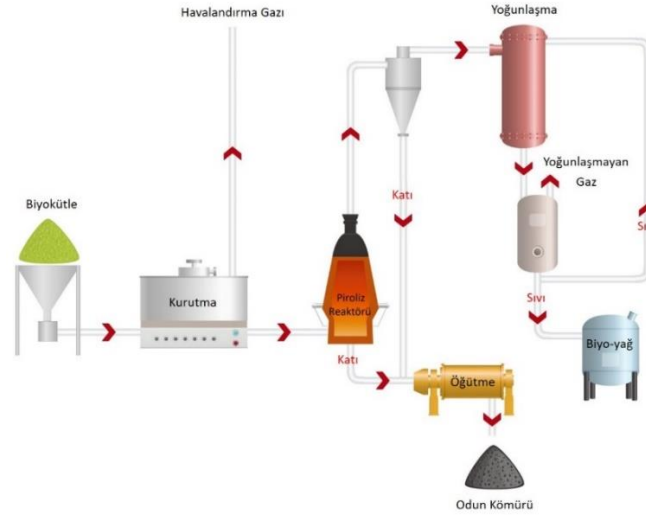
Üretilen ısının miktarı birçok faktöre bağlıdır, ancak esas olarak işlemde kullanılan biyokütle türüne bağlıdır, ancak üretilen ortalama termal enerji 20 MJ/kg biyokütle (Nussbaumer 2003). Eşitlik 1.1 ve 1.2'nin gösterdiği gibi, yanma işlemi ekzotermik bir kimyasal reaksiyondur, yani biyokütle, mekanik ve elektrik enerjisine dönüştürülebilen kimyasal enerjinin daha sonra serbest bırakılmasıyla havanın varlığında yakılır (Reddy 2013, Tursi 2019). Yakma işlemi yanma odaları içerisinde 800 ile 1000 °C arasında değişen sıcaklıklarda yapılmaktadır. Kullanılan kuru biyokütlenin temel bir gerekliliği, %50'den az olması gereken nem içeriğidir. Tipik olarak, biyokütle yakma tesisleri (yakıt olarak odun ve orman kalıntılarını kullanan), %25-30'luk elektrik verimleri ile 20 ila 50 MWe arasında üretmektedir. Bu sistemlerin daha ileri gelişmeleri ve akışkan yatak sistemleri ve ileri gaz temizleme uygulamaları, biyokütleden 50-80 MWe'lik bir ölçekte elektrik üretiminin %30-40'a varan elektrik verimleri ile artmasıyla sonuçlanmıştır (McKendry 2002b). Biyokütle yanma sürecinin tipik bir şeması Şekil 1.10'da gösterilmektedir.



Şekil 1.10 Biyokütle yanma şeması (Tursi 2019).

1.9.2 Piroliz

Piroliz, belirli biyokütlenin, 500 °C civarındaki sıcaklıklarda ve oksijen yokluğunda kısmi yanma yoluyla sıvı (biyoyağ), katı (odun kömürü) ve gazlı (yanıcı gaz) ürünlere dönüştürülmesi işlemidir (Reddy 2013). Yüksek sıcaklıklar, buharları sıvılaştırma yoluyla sıvılara yoğunlaştırılan biyokütle üreten gazların uçucu bileşenlerinin buharlaşmasına izin verir. Bu işlemde kaynaklanan sıvı yakıt depolanabilir ve daha sonra çeşitli ısıtma ve elektrik üretim uygulamaları için kullanılabilir. Piroliz işlemi sıvı yakıtlara ek olarak kömür, gaz ve diğer birçok katma değerli kimyasal gibi diğer yanıcı ürünleri de üretir (Tursi 2019). Biyokütle piroliz işleminin tipik şeması Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Şekil 1.11 Biyokütle piroliz şeması (Tursi 2019).

Piroliz işleminden gelen yoğunlaştırılmış sıvılar (katran, piroleptik asit ve türevleri) ayrılabilir. 100 kg kuru odundan ürünlerin yaklaşık verimi: 30 kg odun kömürü, 14 m³ gaz (kalorifik değer 10,4 MJ/m³), 7,6 L odun yağı ve hafif katran, 1,4 L metil alkol, 3 kg zift, 5,3 L asetik asit, 0,8 L ester, vb. (Damartzis ve Zabaniotou 2011). Biyo-yag, sentez gazı ve karbonlu kalıntıların üretimini etkileyen pirolitik süreci gerçekleştirmenin farklı yolları vardır: a) 300 ila 500 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelen en eski ve bilinen piroliz işlemi olan karbonizasyon (Kaltschmitt 2013). Bu işlemde sadece bir katı kısım (sebze kömürü) geri kazanılır. b) Yavaş veya geleneksel piroliz, yaklaşık olarak üç fraksiyonun eşit oranlarda elde edildiği ortalama sıcaklıklarda 500 °C civarında meydana gelir. Yavaş piroliz, düşük sıcaklık ve ısıtma değerleri nedeniyle hızlı pirolize göre daha

uzun reaksiyon ve dönüşüm süreleri gerektirir. c) Hızlı piroliz, gazlaştırma reaksiyonlarının hızlı ve kısa temas süreleriyle gerçekleştiği orta-düşük sıcaklıklarda (500 ila 650 °C) gerçekleşir, böylece ara bileşikler yeniden biçimlendirilir ve sıvı fraksiyon üretimini gelen biyokütlenin ağırlıkça %70-80'e çıkarır. Genel olarak, bu tip piroliz, %60 biyoyağ, %20 biyokömür ve %20 gaz üretir. d) Flaş piroliz, 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, bir saniyeden daha kısa temas süreleri ile gerçekleştirilir ve gaz halindeki fraksiyonun üretimini kolaylaştırır (%80'e ulaşan verimlilik). e) Şu anda, piroliz işlemi esas olarak sıvı fraksiyonun, yani ortak oluşturucular aracılığıyla enerji üretimi için yakıt olarak kullanılabilen biyoyağın üretimi için kullanılmaktadır. Biyo-yağ kullanımının, diğer biyoyakıtlara kıyasla daha rekabetçi üretim maliyeti, nötr CO₂ emisyonları dengesi ve iyi rafine edilirse yüksek enerji yoğunluğu gibi önemli avantajları vardır (Kaltschmitt 2013).

1.9.2.1 İşleme Parametrelerinin Pirolitik Yağ Verimi Üzerindeki Etkisi

Piroliz sırasında, biyokütlenin parçalanması hem ısı hem de kütle transfer mekanizmasını içeren birincil ve ikincil reaksiyonlarla yapılır. Birincil reaksiyonlar, birincil ürünleri ve ara ürünleri oluşturmak için hemiselüloz, selüloz ve ligninin parçalanmasını içerir. İkincil reaksiyonlar, ara ürünlerin ayrışmasını ve buharlaşmasını içerir. Selülozu şeker üretmeye dönüştürmenin genel şeması, (i) birincil ürünlerin daha küçük moleküllere parçalanması ve (ii) daha büyük moleküllere ve kömüre dönüştürülmesidir (Mamleev vd. 2009). Pirolitik yağ verimi üzerine etki eden parametreler; sıcaklık, hammadde, partiküllerinin boyutu, piroliz süresi, biyokütle türü, katalizör, ısıtma hızı, biyokütlenin ilk nemi ve basınç'tır.

Sıcaklık: Sıcaklık, piroliz işlemi için önemli parametrelerden biridir. Biyokütle bileşenlerinin ayrışması ve buharlaşması, farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. 300 °C'nin altındaki düşük sıcaklıklarda, hemiselülozun ve yoğunlaşmayan gazların ayrışması ağır katranlar üretir. Yüksek sıcaklıklarda (>550 °C), biyokütlenin çeşitli fragmanlarına ayrışması, çok sayıda bileşik türü üretir. Asetik asit, levoglukoza, hidroksiasetaldehit ve 5-hidrometilfurfural gibi bileşikler selülozdan (Ronsse vd. 2012), fenolik bileşikler ise ligninden kaynaklanmaktadır (Mohan vd. 2006). Literatürde piroliz

işleminde sıcaklığın rolünü tartışan çeşitli çalışmalar bildirilmiştir (Demirbas 2007, Luo vd. 2004, Ozbay vd. 2006, Tsai vd. 2007, Uçar ve Karagöz 2009, Zhang vd. 2005). Hızlı piroliz için, 500 °C'lik sıcaklık aralığı, yüksek verimli biyoyağların üretimi için optimum sıcaklıktır. Piroliz sıcaklığındaki artış, kömür verimini düşürür. Ayrıca, daha yüksek sıcaklıktaki ikincil kömür oluşumunun, birincil kömürün daha fazla buharlaşması ile dengelendiği de gözlemlenmiştir (Bridgwater vd. 1999). Toplam yığın dönüşümünün yaklaşık %80-90'ı 300-400 °C sıcaklık aralığında elde edilir (Biagini vd. 2006). İşlemin nihai piroliz sıcaklığı, sıvı ürünün bileşimini ve yağın önemli ölçüde etkiler. Katı biyokütlenin ayrışması sıcaklık arttıkça değişir. Soya küspesi durumunda sıcaklığın 400'den 700 °C'ye değişmesi %11,82 fazladan ayrışma meydana gelir (Uzun vd. 2006). Ayçiçeğinin posasının ise 450-700 °C sıcaklıkta ayrışması %10,7 idi (Yorgun vd. 2001).

Piroliz işlemi için, maksimum sıvı verimi elde etmek için 500–550 °C sıcaklık aralığı uygundur. 600 °C'den sıcaklık değişimi, gaz oluşumu ve kömür veriminin arttığı ikincil reaksiyonların hızını artırır. 430 °C'den 730 °C'ye sıcaklık artışı, gazların verimini artırırken, yağ verimi 570 °C'de azalmaktadır (Shen ve Gu 2009). Biyo-yağın bileşimi, sıcaklık artışıyla birlikte değişir. Pirolitik yağ, farklı kimyasal gruplardan çeşitli organik bileşiklerin karmaşık bir karışımıdır. Oluşan farklı bileşik sınıfları, karboksilik asitler, n-alkanlar ve alkenler, aromatik hidrokarbonlar (mono ve polisiklik), aromatik ve alifatik amidler, uzun zincirli alifatik amidler ve steroidlerdir. Piroliz sırasında portakal atığının organik ürününün karboksilik asitler, aldehitler veya ketonlar, alkanlar, eterler, alkoller, fenolik bileşikler ve alifatik ve/veya doymamış aromatik bileşiklerden oluştuğu görülmektedir (Velazquez vd. 2013). Pirolizin son sıcaklığındaki artış, ikincil reaksiyon sırasında bileşikleri içeren fonksiyonel grup daha stabil türler üretir. Daha yüksek sıcaklıklarda genellikle piren, fenantren ve diğerleri gibi polisiklik aromatik hidrokarbonlar oluşur ve sıcaklık artışıyla konsantrasyonları yükselir. Yüksek sıcaklık, biyoyağın karbon içeriğini artırır ve dehidrasyon ve dekarboksilasyon nedeniyle oksijenli konsantrasyonu azaltır.

Hammadde Partiküllerinin Boyutu: Partiküllerinin boyutu, yağın verimini ve özelliklerini etkiler. Biyokütlenin küçük partikül boyutunun, üniform ve kolay bir şekilde ısındıkları için piroliz sırasında genellikle tercih edildiği görülmektedir. Dönen koni

pirolizi için <200 mm partikül boyutu, akışkan yataklı sistemler için <2 mm ve dolaşan akışkan yatakları için <6 mm optimum boyut olarak önerilmektedir. Portakal atıklarının piroliz çalışmasında farklı partikül boyutları (300–180,180–150 ve <150 µm) gözlemlenmiştir (Velazquez vd. 2013). Piroliz işleminin başlama ve bitişinin termal davranışının, özellikle <150 µm'den küçük partikül boyutu için değiştiği gözlemlendi. Aradaki fark, yüzey alanını da değiştirdiği için ısı ve kütle transferi olgusundan kaynaklanmaktadır. Büyük biyokütle parçacığı, sıvı verimi düştüğü için zayıf ısı transfer katsayısına sahip olan daha fazla ısı gerektirir. Büyük partiküller için aktivasyon enerjisi, ısı transferi kısıtlamaları nedeniyle artar (Acma 2006). Büyük parçacıklar için, yağın kütle yoğunluğu ve oksijen içeriği gibi özelliklerinde farklılık varsa, yüksek sıvı verimi elde edilecektir. Daha az işlem gören partiküller için sıvı ürünü azalır. Daha fazla oksijenin varlığı daha az reaktif tür gösterir ve sıvı enerji içeriğini azaltır. Parçacık boyutunun küçültülmesi, öğütme ekipmanları gerektiğinden işlem maliyetini artırır. Enerji, daha büyük parçacığın daha küçük hale dönüştürülmesini gerektirir, bu da işlemin maliyetini artırır. Biyokütlenin parçacık boyutunun tamamen biyokütle türüne ve işlemede kullanılan piroliz cihazının türüne bağlı olduğu gözlemlenmiştir. İyi bir piroliz cihazı ve biyokütle türü seçimi, maksimum sıvı ürün verimi sağlayacaktır.

Piroliz (Alıkoyma) Süresi: Piroliz süresi, sıvı yakıt üretimi için önemli bir parametredir. Pirolizde maksimum sıvı verimi elde etmek için optimum kalma süresi birkaç saniye ile birkaç dakikadır. Genellikle düşük sıcaklık ve düşük piroliz süresi tercih edilir. Pirolizde, zaman arttıkça, sıvı ürün verimini azaltan ikincil reaksiyon meydana gelir. Tam dönüşüm için piroliz süresinin daha büyük olabileceği, ancak maksimum sıvı verimine ulaşmak için düşük olması gerektiği gözlemlenmiştir. Alıkoyma süresinin biyoyağ verimi üzerindeki etkisini bilmek için literatürde birçok çalışma bildirilmiştir. Düşük basınç altında kısa alıkoyma süresi, sıvı ürünlerin verimini iyileştirmiştir (Kaur vd. 2015). Alıkoyma süresinin etkisi, 15-40 dakikalık bir zaman aralığında köknar talaşı kullanılarak Guo ve diğerleri (2016) tarafından gözlemlenmiştir (Guo vd. 2016). Maksimum sıvı ürün verimi (%21,22) 30 dakikada elde edilmiştir. Isıtma süresinin etkisi, bir piroliz reaktöründe hızlı piroliz ile de gözlenir (Gable ve Brown 2016). Çalışma, biyokütle ısıtma süreleri ile biyoyağ veriminin 40'lı saniyelerin üzerindeki zamanlarda bile arttığını öne sürüyor. Piroliz sırasında mevcut oksijen miktarı aynı zamanda yağın kalitesini de etkiler.

Oksijen içeriğini en aza indirmek için iki aşamalı piroliz kullanılır: (i) piroliz ve (ii) yağın iyileştirilmesi. Bu işlem, sıvı ürünün kalitesini iyileştirmek için kullanılan normal alıkoyma süresine kıyasla daha fazla zaman alır. Yüksek kaliteli ve yüksek sıvı ürün verimi elde etmek için kalma süresinin optimizasyonu gereklidir.

Biyokütle Türü: Biyokütle, çeşitli oranlarda üç bileşenden oluşur: selüloz, hemiselüloz ve lignin. Hemiselülozun bozunma sıcaklık aralığı 197–257 °C, selüloz 237–497 °C ve lignin 277–497 °C'dir. Biyokütlerde küçük miktarlarda inorganik bileşikler de (K, Na, P, Ca ve Mg) bulunur ve bunlar sonunda kül şeklinde görünür. Ortaya çıkan ürün bileşenleri, bu bileşenlerin bileşimine büyük ölçüde bağlıdır. Literatürden, başlangıçtaki selüloz ve hemiselüloz içeriği arttıkça yağ veriminin arttığı görülmektedir. Her üç bileşenin parçanlama sıcaklığı farklıdır (Yang vd. 2007). Selüloz, doğası gereği kristaldir ve önce ayrıştırır, oysa lignin doğası gereği karmaşıktır ve daha yüksek derecede polimerizasyona sahiptir. Literatürde, biyokütle bileşenlerinin sıcaklığına karşı ağırlık kaybını gösteren farklı çalışmalar bildirilmiştir. Odun talaşında bulunan mineral maddenin etkisi gözlemlenmiştir (Messina vd. 2016). Biyokütlenin demineralizasyonu işlem başlangıcını, maksimum bozunma hızını daha yüksek sıcaklığa kaydırır ve aktivasyon enerjisinin 56 kJmol⁻¹'den 60 kJmol⁻¹'e yükselmesine neden olur.

Katalizör: Biyokütlenin pirolizi, katalizörlerin yokluğunda ve varlığında gerçekleştirilir. Biyoyağ bileşenlerinin yeniden polimerizasyonu, yüksek toplam asit sayısı, yüksek koroziflik ve petrol ürünleri ve diğerleri ile uyumluluk gibi çeşitli parametreleri iyileştirmek için katalizörler kullanılır. Farklı piroliz işlemlerinde farklı katalizörler kullanılmaktadır (Aysu ve Küçük 2014, Cardoso ve Ataíde 2013, Veses vd. 2014, Zhang vd. 2013). Katalizör kullanımının ürünlerin bileşimini iyileştirdiği görülmektedir (Xue vd. 2016). Katalitik piroliz sırasında genellikle akışkanlaştırılmış ve sabit yataklı reaktörler kullanılır. Kullanılan iki tip faz kontak katalizörü katı ve buhar fazlı kontaklardır. Temas süresi ve reaksiyon mekanizması her iki işlemde de farklıdır ve bu da ürünleri değiştirir. Böcekler tarafından öldürülen ağaçlar, HZSM-5 katalizörü varlığında pirolizin veriminin yükseltilmesini gerçekleştirmek için kullanılır (Luo ve Resende 2016). Her iki işlemin de aynı ürünleri verdiği görülmüştür. İyileştirmeler daha yüksek benzen ve toluen seçiciliği sergilerken, karbon 9 ile ksilenlere ve aromatlara

karşı daha yüksek seçiciliğe sahiptir. Japon Sedir ağaç yongalarının katalitik etkisi, ZrO_2 katalizör varlığında gözlenir (Mansur vd. 2013). 623K'da maksimum keton üretiminin %30 C mol'e ulaştığı görülmüştür. Ham madde beslemedeki pirolijen asidin akış hızına ne kadar çok katalizör olursa, keton fraksiyonu o kadar fazla olacaktır. Yavaş pirolizde, 150–550 °C'de kolza tohumu posası için farklı katalizör türleri kullanılır. Toplam organik bileşiklerin katalitik olmayan testler (ağırlıkça %34,06) > Na_2CO_3 (ağırlıkça %27,10) > HZSM-5 (ağırlıkça %26,43) > $\gamma-Al_2CO_3$ (ağırlıkça %21,64) olduğu görülmüştür (Smets vd. 2013). Susuzlaştırılmış ZSM-5 zeolit, hızlı piroliz kullanılarak lignoselülozik biyokütle için katalizör olarak kullanılmıştır (Li vd. 2014). Susuzlaştırılmış ZSM-5 miktarının kontrol edilmesinin dönüşümü iyileştirdiği ve istenmeyen kok miktarını azalttığı gözlemlenmiştir.

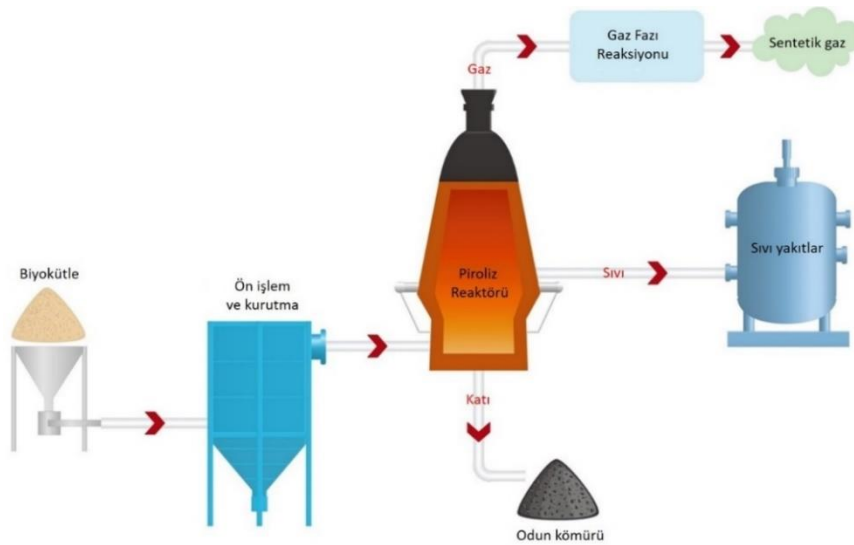
Isıtma Hızı: Isıtma hızı, biyokütlenin ürünlere ayrışması için önemli bir faktördür. Hızlı pirolizde, biyokütlenin bileşenlerine hızlı bir şekilde ayrışması yüksek ısıtma hızları gerektirir. Bu işlemde ayrıca yüksek ısıtma hızlarında ve kısa kalma sürelerinde maksimum sıvı ürün oluşur. Bu nedenle, ikincil reaksiyonun temas süresi daha azdır ve bu sayede daha az miktarda istenmeyen ürün oluşur. 1000 °C/dak.'ya kadar ısıtma hızları önerilmiştir. Isıtma hızlarının etkisini anlamak için farklı araştırmacılar tarafından çeşitli çalışmalar bildirilmiştir (Debdoubi vd. 2006, Pütün vd. 2007, Quan vd. 2009, Şensöz ve Angın 2008). Hindistan cevizi biyokütlesinin hızlı pirolizi, ısıtma hızını artırmanın alifatik ve karbonil bileşiklerin verimini artırdığını göstermektedir (Siengchum vd. 2013). Literatürden, yüksek ısıtma hızlarının maksimum yağ verimi elde etmek için optimum sıcaklığı etkilediği görülmektedir. Esparto otu biyokütlesi, farklı ısıtma hızları (50 °C/dak., 150 °C/dak. ve 250 °C/dak.) altında pirolize edildi ve 500 °C'de sıvı veriminin 50 °C/dak. ve 150 °C/dak. için sırasıyla %45 ve %57 olduğu sonucuna varıldı. 250 °C/dak. ısıtma hızı için, optimum sıcaklık 500 °C'den 550 °C'ye yükseldikçe yükselir. Yüksek ısıtma hızlarında daha fazla uçuculuğun olduğu görülmektedir. Sıcaklığın en yüksek değerine kayması, yüksek ısıtma hızları için geçerliken, yavaş ısıtma hızları için sıcaklıkta daha yüksek değerine herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir (Şensöz ve Angın 2008). Yüksek ısıtma hızlarında, su içeriğinin azalması ve ikincil reaksiyonu engellemesi ve oksijen içeriğinin azalması nedeniyle kaliteli ürünler üretilmektedir.

Biyokütlenin İlk Nemi: Lignoselülozik biyokütle, yaklaşık %50-60 nem içeriği içerir. Piroliz için, bu biyokütlenin <%30'a kadar kurutulması gereklidir. Biyokütlerde su içeriğinin varlığı, nihai ürünün fizikokimyasal özelliklerini ve davranışını değiştirir. Çıkarılacak su miktarı, biyokütle ısıtma hızına ve işlemin son sıcaklığına bağlıdır. Biyokütle yüksek miktarda nem içerdiğinden ısıtma hızını yavaşlatır ve maliyet artar. İlk nemin pirolizden elde edilen sıvı ürün verimi üzerindeki etkisi literatürde bildirilmektedir (Demirbas 2004). Biyokütlenin ilk nem içeriğindeki artışla birlikte toplam yağ veriminin arttığı görülmektedir. Ladin ağacının toplam yağlı ürününün nem içeriği %6,5, fındık kabuğu nem içeriği %6,0 ve buğday samanı nem içeriği %7,0 olup, sıcaklık 302 °C'den 427 °C'ye değişirken sırasıyla %8,4, 6,7 ve 6,2'den %33,7, 30,8 ve 27,4'e yükselmiştir. Sonuçlar, daha yüksek başlangıç nem içerikleri için, kuru besleme bazında maksimum sıvı veriminin 416 °C ile 430 °C arasındaki daha düşük piroliz sıcaklıklarında gerçekleştiğini göstermektedir. İlk nem içeriği, bileşimi ve fiziksel özellikleri etkiler. Sulu fazın yaklaşık %18–25'i sudur ve organik fazda su içeriği en az %15'tir (Scott vd. 1999). Nihai üründe su bulunması yakıt değerini düşürür. Daha az nem içeriğine sahip biyokütlenin; daha az enerji gerektirdiği, iyi yağ kalitesi ve daha az piroliz süresi gerektiği için tercih edildiği görülmektedir. Isı transferi sırasında pirolizi arttırmak için minimum miktarda nem bulunmalıdır çünkü su bir reaktan görevi görür.

Basınç: Genellikle yavaş piroliz atmosferik basınçta (veya buna yakın) gerçekleştirilir. İşlemin gerçekleştirildiği çevre şartları ürünlerin bileşimini etkiler. Pirolizde buharlar, daha fazla kömürün oluştuğu ikincil reaksiyon oluşturur. 3 ile 14 MPa arasındaki basınçlar kullanılarak gözlemlenir. Üretilen kömür miktarı %36 ile %40 arasında kalmaktadır ki bu, atmosferik basınçlardakinden daha yüksektir. Piroliz işleminde Azot (N₂), Argon (Ar) ve su buharı gibi farklı tipte inert gazlar kullanılır. Genel olarak kullanılan inert gaz N₂'dir. Sıvı yağ veriminin inert gazdan etkilenmediği görülmektedir. Akış hızının 50 cm³/dak.'dan 100 cm³/dak.'ya artırılmasıyla sıvı veriminde %3 artış vardır (Acikgoz vd. 2004). Bununla birlikte, düşük gaz akışı, maksimum sıvı ürün verimi elde etmek için iyidir. Daha fazla gaz akış hızı, daha fazla gaz oluşturan daha fazla uçucu madde uzaklaştırılır. Süpürme gazı olarak buhar da kullanılır. Süpürme gazı olarak buhar kullanımının sıvı verimini artırdığı görülmektedir (Pütün vd. 2004).

1.9.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma işlemi, katı karbon malzemelerini (katı biyokütle), sentez gazı olarak adlandırılan, esas olarak CO, hidrojen (H₂) ve nitrojenden (N₂) oluşan bir gaza dönüştürür. Sentez gazı, elektrik üretmek için yakıt olarak veya metanol, amonyak, sentetik benzin vb. gibi petrokimya ve rafineri endüstrilerinde çok sayıda ürün için temel olarak kullanılabilir (Rahimpour vd. 2012). İlk gazlaştırma teknolojileri, yirminci yüzyılın başlarında geliştirildi. Farklı işlem türleri ve süreçler vardır, ancak hepsi bazı ortak özellikleri paylaşır. Tabii ki, baskın teknoloji, katı matrisin yüksek sıcaklıklarda kısmi oksidasyonudur; bu durum çeşitli oranlarda CO ve H₂'den oluşan bir sentez gazı üretirken, bunların kombinasyonu toplam hacmin %85'inden fazlasını oluştururken, kalan gaz CO₂ ve CH₄ içerir (Molino vd. 2016). Bu işlem, atmosfer basıncına göre hava emişi veya düşük hava basıncı altında kapalı hava geçirmez bir odada gerçekleştirilebilen oldukça karmaşık bir termokimyasal işlemdir. Gazlaştırma ile üretilen gaz daha sonra safsızlıkları gidermek ve iz miktarda elementleri bir kerede geri kazanmak için kullanılır. Bu, tüm kirleticileri sentez gazından, özellikle de yüksek heteroatom içerikli malzemeler veya diğer prosedürlerle işleminden geçirilemeyen katışıklar açısından uzaklaştırma yeteneği sayesinde, gazlaştırmayı çok ilginç bir işlem haline getirir. Örneğin, bu teknoloji sayesinde, kükürt genel olarak temel formda geri kazanılabilirken, saflaştırılmış gaz kimyasal üretimi ve/veya elektrik üretimi için kullanılabilir (Şekil 1.12).



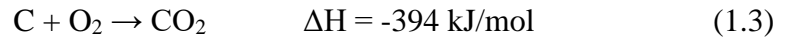
Şekil 1.12 Biyokütle gazlaştırma şeması (Tursi 2019).

Üretilen gaz birkaç yanıcı ve yanmaz fraksiyondan oluşur hem biyokütle türüne hem de sürecin operasyonel koşullarına bağlı olarak. Genel olarak, üretilen gazın kalorifik değeri 4,5 ile 6 MJ/m³ arasındadır ve doğal gazın kalorifik değerinin %10 ila 50'sine karşılık gelir (Yazdani vd. 2014). Biyokütle gazlaştırma süreci temelde dört farklı süreci içerir (Portha vd. 2017) (Şekil 1.12).

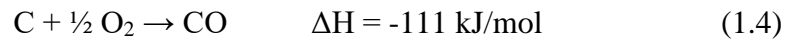
1.9.3.1 Oksidasyon (Ekzotermik Aşama)

Biyokütle gazlaştırmanın oksidasyon aşaması, endotermik süreçleri uygulamak için gerekli çalışma sıcaklığına ulaşmak için gerçekleştirilir. Oksidasyon, oksijen yokluğunda gerçekleştirilir (Molino vd. 2016). Oksidasyon aşamasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Eşitlik 1.3, 1.4 ve 1.5) (Kaltschmitt 2013):

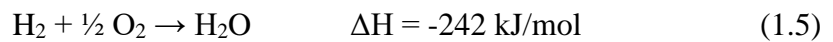
Kömürün yanması:



Kısmi oksidasyon:



Hidrojen yanması:



Bu nedenle, bu adımın temel amacı, tüm işlemin gerçekleştirilmesine izin veren termal enerjiyi elde etmektir. Ortaya çıkan yanma ürünü, CO, CO₂ ve su karışımıdır.

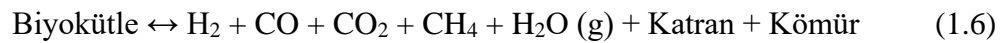
1.9.3.2 Kurutma (Endotermik Aşama)

Kurutma aşamasında, biyokütledeki nem 100 °C'nin üzerinde buhara dönüştürülerek uzaklaştırılır ve ardından işlemi tamamlamak için sıcaklık 150 °C'ye yükseltilir. Bu

aşama için gerekli olan ısı girdisi, hammaddenin nem içeriği ile orantılıdır ve genellikle önceki oksidasyon aşamasından kaynaklanır (Molino vd. 2016).

1.9.3.3 Piroliz (Endotermik Aşama)

Piroliz, biyokütleden türeyen karbonlu malzemenin anaerobik termal ayrışmasıdır ve katı bir fraksiyon ("kömür" olarak adlandırılan yüksek karbon içerikli bir fraksiyon ve kül formundaki atıl kalıntılar ile temsil edilir), bir sıvı fraksiyon (nispeten düşük sıcaklıklarda karmaşık ve yoğunlaşabilir organik maddelerden oluşan "katranlar") ve bir gaz fraksiyonu (H₂, CO₂ ve CO gibi yoğunlaştırılmayan gazlar ile piroliz gazı adı verilen oda sıcaklığında hafif hidrokarbonların bir karışımı) oluşturur (Tursi 2019). Bu adımda moleküllerin kimyasal bağlarının kırılması (daha yüksek moleküler ağırlığa sahip), daha hafif moleküllerin oluşumuna yol açar. Piroliz aşaması endotermiktir ve 250 ile 700 ° C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleşir (Eşitlik 1.6):

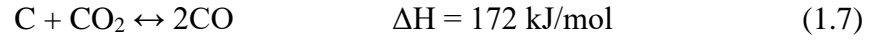


Eşitlik 1.6'da biyokütle zaten işlendiğinden, biyokütle terimi, matrisin toplam ağırlığının yaklaşık %50-55'ine katkıda bulunan biyokütlenin ana bileşeni olan selüloz C₆H₁₀O₆ formülü ile değiştirilebilir (Molino vd. 2016). Selüloz ile ilgili olarak, piroliz reaksiyonları 600 ila 700 °C arasında gerçekleşir. Bu işlem adımında, ortalama 12,01 kg karbon, 22,26 m³ CO ve yaklaşık 0,04 GJ ısı üretmek için havanın sağladığı 22,39 m³ oksijen ile tamamen oksitlenir (Molino vd. 2016).

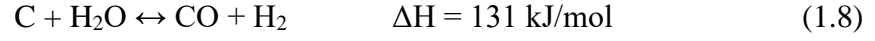
1.9.3.4 Redüksiyon (Endotermik Aşama)

Redüksiyon aşamasında (gaz fazı reaksiyonları), önceki piroliz ve oksidasyon aşamalarından türetilen gaz ve kömür karışımı dönüştürülür. Önceki aşamaların ürünleri birbirleriyle reaksiyona girerek nihai sentez gazının oluşmasına yol açar. Redüksiyon aşamasında meydana gelen ana reaksiyonlar Eşitlik 1.7, 1.8, 1.9 ve 1.10'da gösterilmektedir (Zhang vd. 2013):

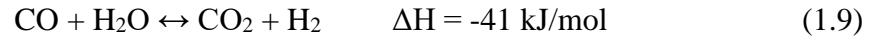
Boudouard reaksiyonu:



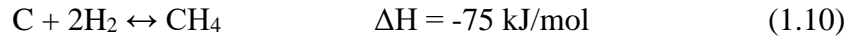
Karakter reformu:



Su gaz yer değiştirme reaksiyonu:



Metanasyon:



Eřitlik 1.7 ve 1.8 endotermiktir ve sıcaklık artıřları tarafından tercih edilirken, Eřitlik 1.9 ve 1.10 ekzotermiktir ve dūřuk sıcaklıklar tarafından pozitif olarak desteklenir; nihayetinde kūresel endotermik katkı ekzotermik katkıdan daha būyūktür ve reaksiyonların katkısını kūresel olarak endotermik hale getirir, bōylece tūm adım enerji gerektirir. Redūksiyon sıcaklıęı, sentez gazının ve nihai katı kalıntının bileřiminin ve özelliklerinin (katran oluřumu ve daha dūřuk ısıtma kapasitesi gibi) belirlenmesinde temel bir parametreyi temsil eder. Aslında, iřlemin sıcaklıęı ne kadar yūkseksse, kōmūrūn oksidasyon derecesi o kadar yūkseks olacaktır; iřlemin sonunda dūřuk seviyelerde katı kalıntı ve katran ile sonuēlanır. Gazlařtırma iřlemleri, 800 ile 1100 °C arasında deęiřen sıcaklıklarda gerēekleřtirilirken, iřlem gazlařtırma ařaması iēin oksijen kullanımını gerektirdiēinde bu aralık 500 ile 1600 °C arasında olabilir (Shen vd. 2011). Sonuē olarak, gazlařtırma teknoloji prosesi tarafından yan ūrūnler olarak potansiyel olarak ūretilen yūkseks kirletici konsantrasyonlarına (yani katran, amonyak, hidrojen sūlfūr ve hidroklorik asit) raęmen, biyokūttleden enerji ūretimi iēin uygun bir ēōzūm olabilir.

1.9.4 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, 280 ila 370 °C arasında değişen orta sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda (10-25 MPa) suda gerçekleştirilen bir biyokütle dönüştürme işlemidir. Ham petrole benzer sıvı bir biyogranülat ve diğer gazlı, sulu ve katı yan ürünler de üretilir (López Barreiro vd. 2013). Elde edilen ürünler, yüksek bir ısıtma ve düşük oksijen içeriğine sahip olduğundan kimyasal olarak stabil bir yakıttır. Sıvılaştırmanın temel amacı, yüksek H ve C oranına sahip yağ elde etmektir. Bu tür bir dönüştürme için, kullanılan hammaddelere dayalı iki işlem ayırt edilir: lignoselülozik biyokütle (kuru ham madde) sıvılaştırma ve algal biyokütle (ıslak ham madde) sıvılaştırma. Her iki durumda da hammadde, odunsu biyokütle kirleticilerinin giderilmesinden ve stabil bir süspansiyon elde edilmesinden oluşan bir ön işlem gerektirir, böylece reaktörlere kolay pompalama için partiküllerin boyutunu (alkali işlemler yoluyla) azaltır (Gollakota vd. 2018). Prensipte olarak, en çok kullanılan işlem, yaklaşık 350 °C'lik bir sıcaklıkta ve yaklaşık 15 dakika boyunca 150 bar'lık bir basınçta işlenen lignoselülozik biyokütlenin kullanımını içerir. Bu işlem koşulları altında, gaz halindeki bir CO₂ fazı, katı kalıntılar, biyolojik ham madde ve küçük bir sulu faz oluşturarak kendiliğinden bir faz ayrımı gerçekleşir (Rowbotham vd. 2012). Elde edilen katı faz malzemesi doğrudan biyoyakıt olarak kullanılabilir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 Biyokütle sıvılaştırma şeması (Tursi 2019).

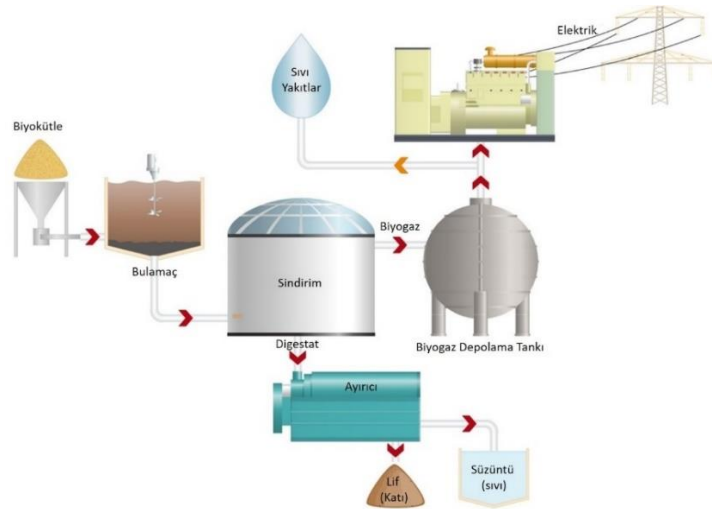
Sulu faz, tesis içinde su gerektiren işlemler için veya anaerobik sindirimde kullanılabilir. Düşük oksijen içeriğine sahip üretilen biyolojik ham madde, ticari olarak kullanılması için daha fazla arıtma gerektirir (Yu vd. 2011).

1.10 Biyokütlenin Biyokimyasal Dönüşümü

Biyokimyasal dönüşüm biyokütlenin bakteri, enzim vb. biyolojik ajanlar kullanılarak sıvı yakıtlara ve biyogazın yanı sıra farklı biyoürünlere dönüştürülebilen mevcut karbonhidratlara ayrışmasına izin verir (Tursi 2019). En çok kullanılan biyokimyasal teknolojiler anaerobik sindirim ve fermantasyondur (Brethauer ve Studer 2015).

1.10.1 Anaerobik Sindirim

Anaerobik sindirim, yalnızca uygun atık yönetimi için değil, aynı zamanda yenilenebilir enerji üretimi için de yararlı olan çok aşamalı bir biyolojik süreçtir (Tursi 2019). Dört temel aşamadan oluşur, yani hidroliz, asidojeniz, asetogenez ve metanojeniz. Tüm süreç boyunca, oksijensiz bir ortamda mikroorganizmalar tarafından sağlanan, doğal metabolik yollarla meydana gelen bir dizi kimyasal reaksiyon vardır. Bu reaksiyonlar, organik makromolekülleri daha basit moleküllere bölerek biyogaz (metan ve karbondioksit karışımı ve diğer gazların izleri) ve digestat'a (Biyogaz Atığı) yol açar. Bu tür bir işlemden yaygın olarak kullanılan hammaddeler, kanalizasyon çamuru, tarımsal kalıntılar, kentsel katı atık ve hayvan gübresini içerir (Tursi 2019). Anaerobik sindirim sürecinin şematik bir sunumu Şekil 1.14'te gösterilmektedir.



Şekil 1.14 Biyokütle anaerobik sindirim şeması (Tursi 2019).

Üretilen biyogaz, hammaddenin ısı değerinden %20-40 daha düşük enerji içeriğine sahiptir. Yöntem, nem içeriği %80 ila 90 arasında değişen organik atıklar için idealdir. Yöntemin avantajlarından biri, nihai biyogazın doğrudan ateşlemeli gaz motorlarında ve gaz türbinlerinde kullanılma potansiyelinde yatmaktadır. Bu işlemin genel dönüşüm verimliliği %21'dir. Motorlardan ve türbinlerden gelen artık ısı, bir eşanjör aracılığıyla geri kazanılabilir. Anaerobik sindirim sürecinin temel aşamaları aşağıda açıklanmıştır (Tursi 2019).

Hidroliz: Hidroliz, sürecin ilk aşamasını temsil eder: biyokütle (yağlar, karbonhidratlar ve proteinler gibi çok büyük organik polimerlerden oluşur) sırasıyla yağ asitleri, basit şekerler ve amino asitler gibi daha küçük moleküllere dönüştürülür (Tursi 2019). Büyük moleküllerin çoğunun asidogenez aşamasında daha da ayrıştığı unutulmamalıdır. Diğer yandan, hidrojen ve asetat dahil olmak üzere hidroliz aşamasından kaynaklanan diğer yan ürünler, işlemin son aşamasında, yani metanojenezde kullanılır.

Asidojenez: Asidojenez, asidojenik mikroorganizmaların (fermentatif bakteriler) hidroliz aşamasının ürünlerini daha da ayrıştırarak NH_3 , CO_2 , H_2 , H_2S , alkoller, daha hafif uçucu yağ asitleri, karbonik asitler ve alkoller ürettiği anaerobik sindirimin ikinci aşamasıdır. Asidogenez süreci, biyokütleyi yalnızca kısmen ayrıştırır; bu nedenle, son metan üretimi için asetogenez işlemi gereklidir.

Asetogenez: Bu adım, asidojenez aşamasında oluşturulan ürünleri asetik asit (CH_3COOH), CO_2 ve H_2 'ye katabolize eden asetojenik mikroorganizmaları kullanır. Asetojenler, biyokütlenin parçalanma sürecini tamamlayarak metanojenik arkelerin biyoyakıt olarak metan üretme eylemini kolaylaştırır.

Metanojenez. Metanojenez, daha önce de belirtildiği gibi, sırasıyla Eşitlik 1.11 ve 1.12'de gösterildiği gibi, hidrojenotrofik metanojenez ve/veya asetoklastik metanojenez yoluyla asetogenezin (yani CH_3COOH ve CO_2) ana ürünlerinden metanın üretildiği anaerobik sindirimin son aşamasıdır.

Hidrojenotrofik metanojenez:

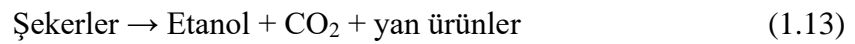


Asetoklastik metanojenez:



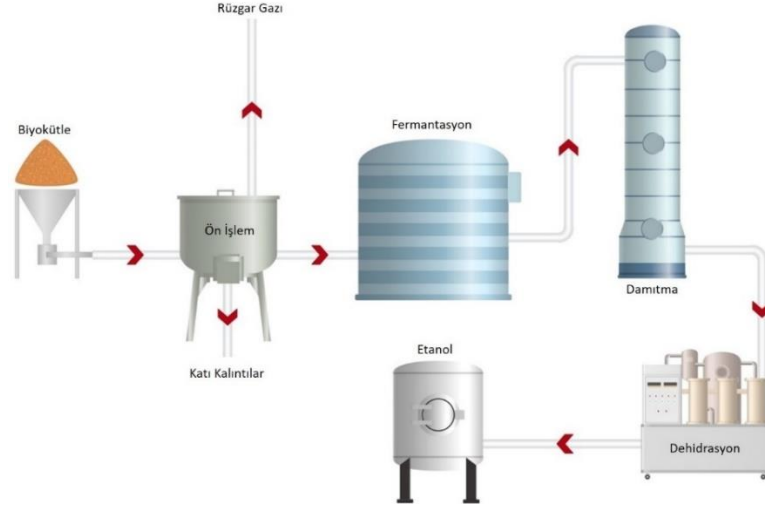
1.10.2 Fermantasyon

Organik materyallerin fermantasyon süreci, basit şekerleri (heksozlar ve pentozlar) mikroorganizmalar esas olarak mayalar tarafından anaerobik koşullar altında etanol ve CO₂'ye dönüştüren bir dizi biyokimyasal reaksiyondan oluşur (Eşitlik 1.13). İşlemi gerçekleştirmek için yaygın olarak kullanılan mikroorganizmalar *Saccharomyces Cerevisiae*'dir, bu tür işlem için kullanılan hammadde ise üç farklı sınıfa ayrılır: şekerler, nişasta ve lignoselülozik substratlar. Ayrıntılı olarak, işlemin teorik verimi, 100 g heksoz veya pentozdan (Eşitlik 1.14 ve 1.15) 51,14 g etanol ve 48,86 g CO₂'dir. Etanol ve CO₂'ye ek olarak gliserol ve karboksilik asitler de yan ürün olarak üretilir. İşlemin kalitesi ve verimi, hammadde, sıcaklık, pH, aşılama ve fermantasyon süresi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Tursi 2019).



Şekerlerin etanole dönüşümü, başlangıç substratına bağlı olarak farklı metabolik yollarla gerçekleşebilir. Daha spesifik olarak, (a) glikoliz veya Embden-Meyerhof yolu (Taherzadeh ve Karimi 2008) yoluyla glikoz gibi heksozlardan ve (b) pentozlardan, bir pentoz fosfat yolundan. Heksozların dönüşüm reaksiyonları pentozlarınkinden daha hızlıdır. Dönüşüm işleminin sonunda konsantre alkol elde etmek için etanol damıtılır ve

susuzlaştırılırken, katı kalıntılar kazanlarda gaz üretimi için yakıt olarak kullanılabilir veya hayvancılık için yem olarak kullanılabilir (Tursi 2019). Biyokütle fermantasyon sürecinin şematik bir sunumu Şekil 1.15'te gösterilmektedir.

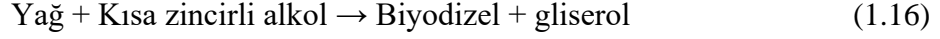


Şekil 1.15 Biyokütle fermantasyon şeması (Tursi 2019).

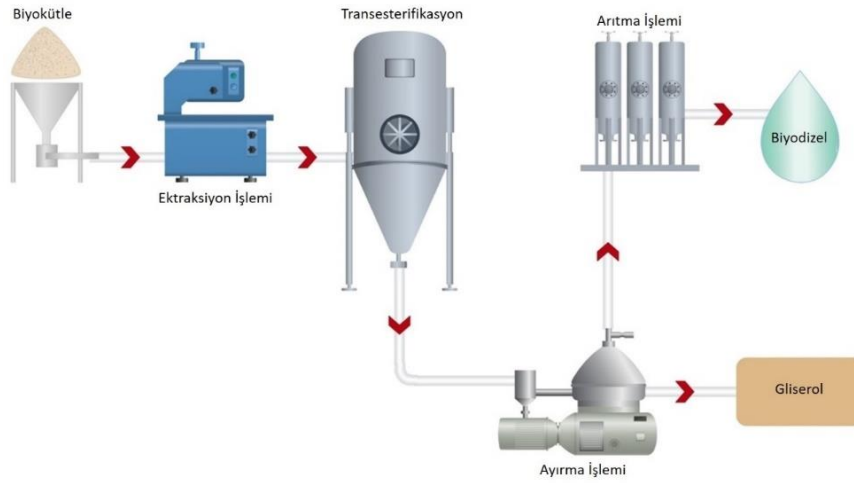
1.11 Biyokütlenin Fizikokimyasal Dönüşümü

Biyokütlenin fiziko-kimyasal dönüşüm süreçleri, yüksek yoğunluklu biyoyakıtların üretimine yol açar (Şekil 1.16). Daha spesifik olarak, çeşitli türlerdeki bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar, esterleştirme ve/veya transesterifikasyon işlemleri yoluyla biyodizel dönüştürülür. Birinci nesil biyodizel üretiminde kullanılan başlıca bitkisel yağlar, dünya genelindeki toplam biyodizel üretiminin sırasıyla %80-85'ini ve %10-15'ini oluşturan kolza tohumu yağı ve ayçiçek yağını içerir (Fukuda vd. 2001). Atık kızartma yağı içeren atık yağlar ve alg yağı içeren mikrobiyal yağ da sırasıyla ikinci ve üçüncü nesil biyodizel üretiminde kullanılabilir. Yağların esas olarak, kullanılabilir bir yakıtı temsil etmeyen trigliseridlerden oluştuğu unutulmamalıdır. Aslında ham bitkisel yağın dönüşümü gereklidir, aksi takdirde tam olmayan yanma ve buna bağlı olarak motorlarda kalıntı birikmesi gibi sorunlar beklenir. Bu nedenle, trigliserid moleküllerini bileşenlerine, yani yağ asitleri ve gliserole ayırmak için, ham maddenin daha fazla işleminden geçirilmesi, yani esas olarak transesterifikasyona tabi tutulması gerekir. İkincisi aslında yüksek viskoziteli bitkisel yağların kaynağıdır. Transesterifikasyon reaksiyonu yoluyla, trigliseridler,

çoğunlukla bir alkali katalizör (yani, NaOH veya KOH) varlığında sırasıyla metil veya etil alkol kullanılarak metil veya etil esterlere (biyodizel) dönüştürülür (Eşitlik 1.16).



Trigliseridlerin transesterifikasyon süreci düşük sıcaklıklarda (50-70 °C) ve atmosferik basınçta gerçekleşir. Elde edilen ürün, özellikle gliserol varlığında nötralize edilir ve saflaştırılır (Leung vd. 2010). Gliserol fraksiyonu, biyodizel fraksiyonundan çok daha yoğundur, bu nedenle bir faz ayırıcı kullanılarak biyodizelden ayrılabilir. Gliserol ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra, fazla alkol damıtma veya kısmi buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılabilir. Biyodizel, gliserolden ayrıldıktan sonra, artık katalizörleri ve sabunları uzaklaştırmak için genellikle suyla yıkayarak (sıvı-sıvı ekstraksiyonu) saflaştırılır. Ürün nihayet kurutulur ve saklanır.

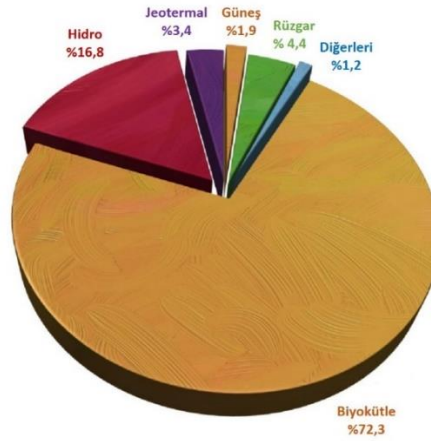


Şekil 1.16 Biyokütle fizikokimyasal dönüşüm şeması (Tursi 2019).

Biyodizel yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan bir yakıttır ve fizikokimyasal parametreleri dizele çok yakındır. Yüksek oksijen içeriği ve yüksek yağlama özellikleri gibi bazı benzersiz özellikler, dizel motorlarda biyodizelin verimli yanmasını sağlar. Gliserol (veya gliserin) ile ilgili olarak, onu atık olarak kabul etmek yerine, gıda ve ilaç endüstrileri gibi çeşitli endüstrilerdeki uygulamalarla çeşitli katma değerli bileşikler haline getirilebilir (Canakci ve Gerpen 1999).

1.12 Diğer Yenilenebilir Enerjilere Karşı Biyokütle

Uluslararası Enerji Ajansı (İnt. Kyn. 4) tarafından sağlanan en son tahminlere göre, küresel enerji tüketimi, 2000'de 269 EJ'ye karşı 2016'da 368 EJ olarak son 15 yılda %37 arttı. Şu anda, yenilenebilir enerji kaynakları 66 EJ'yi oluşturuyor ve toplam küresel enerji tüketiminin yaklaşık %18'ini oluşturuyor ve bunun %72,3'üne biyokütle katkıda bulunuyor (İnt. Kyn. 7) (Şekil 1.17).



Şekil 1.17 Küresel yenilenebilir enerji kaynakları (Tursi 2019).

Biyokütleden elde edilen enerji üretimi, 2000'de 42,8 EJ'den 2016'da 56,5 EJ'ye (+%32) yükselmiş olup, büyük ölçüde son yirmi yıldaki talep artışıyla eşleşmektedir (İnt. Kyn. 7) (Çizelge 1.11).

Çizelge 1.11 Biyokütlenin biyoenerji arzı (İnt. Kyn. 7).

Yıl	Biyokütle Yoluyla Biyoenerji Tedariki (EJ)					
	Toplam	Kentsel katı atık	Endüstriyel atık	Katı biyokütle	Biyogaz	Biyoyakıtlar
2000	42,8	0,74	0,47	40,9	0,28	0,42
2016	56,5	1,43	1,03	49,1	1,31	3,59

Gösterildiği gibi, 2016 yılında, biyokütleden elde edilen enerji üretimine esas olarak katı biyokütle ve sıvı biyoyakıt katkıda bulunmakta ve toplu olarak toplam değerlerin %93'üne katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, 2000-2016 genelindeki üretim trendine göre, sıvı biyoyakıt, 2000'de %1'e kıyasla 2016'da toplam biyoenerji arzının %6'sını oluşturarak kullanımda olağanüstü bir büyüme gösterdi. Biyokütleden elde edilen son ürünler dikkate

alındığında, her durumda, küresel üretimde son 15 yılda muazzam bir artış kaydedildi (Çizelge 1.12), bu da üretim ve tüketime yenilenebilir bir yaklaşıma doğru bir eğilimi teyit ediyor.

Çizelge 1.12 Biyokütleden elde edilen ana enerji ürünlerinin küresel üretimi (İnt. Kyn. 7).

Son ürün	Yıl	Küresel üretim	Birim
Elektrik	2000	164	Terawatt saat (TWh)
	2015	528	
Isı	2000	414.081	Terajoule (TJ)
	2015	940.492	
Sıvı biyoyakıtlar	2000	15,9	Milyar L
	2017	143	
Biyogaz	2000	13,2	m ³
	2016	60,8	

Spesifik olarak ve daha önce belirtildiği gibi, küresel biyoyakıt üretimi, 2000 yılında yaklaşık 16 milyar L'den 2016 yılında 143 milyar L'ye (%65'i biyoetanol, %25'i biyodizel ve %10'u diğer biyoyakıtlar olmak üzere) bir büyüme trendi kaydetti. Ek olarak, elektrik, ısı ve biyogaz üretimde olağanüstü büyüme kaydetti (İnt. Kyn. 7). Ayrıca yenilenebilir enerji sektörü istihdamda büyüme eğilimi kaydetti ve son tahminler, bu sektörün istihdamının 2012'de 2,4 milyondan 2017'de 3,1 milyona yükseldiğini gösteriyor. Bu, biyokütle sektörünün dünya ekonomisini harekete geçirme ve artırmadaki önemli rolünü daha da vurgulamaktadır (İnt. Kyn. 7).

1.12.1 Biyokütleden Enerji Üretiminin Ekonomik ve Çevresel Analizi

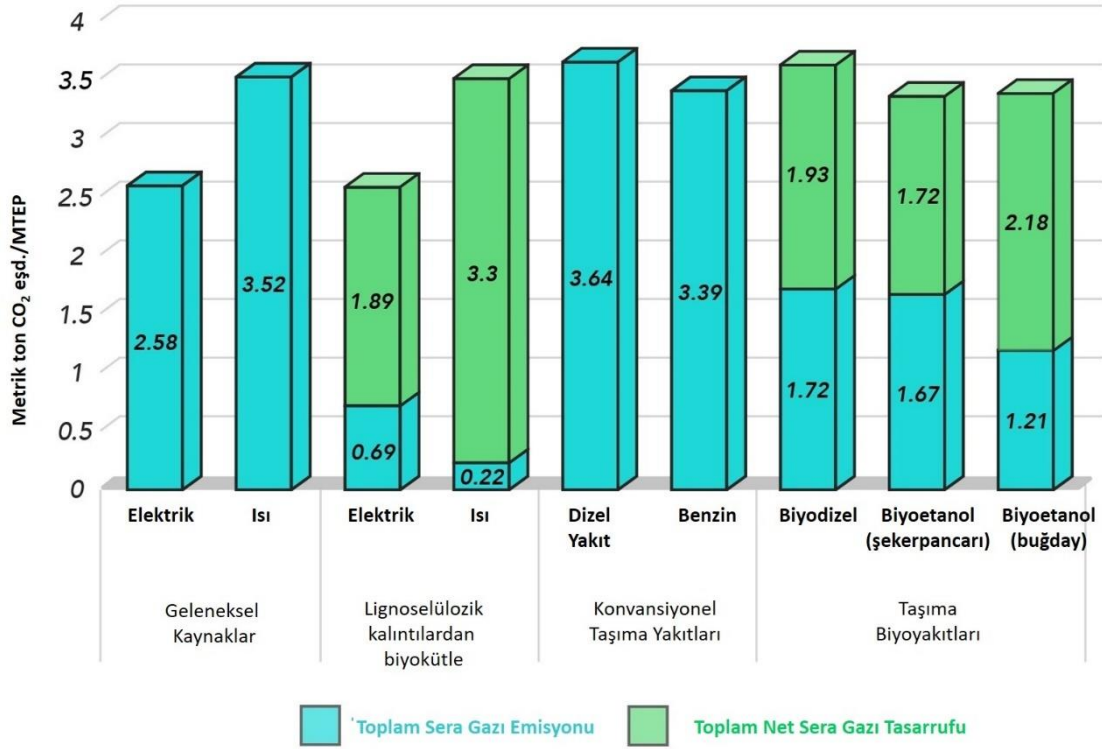
Çeşitli kaynaklar ve yenilenebilir teknolojiler arasında biyokütle, gelişmekte olan ülkeler için en umut verici ekonomik kaldıraç temsil edebilir, istihdam seviyesine fayda sağlar ve aynı zamanda çevreyi korur. Biyokütleden (yani elektrik ve biyoyakıt) ana ürünleri üreten farklı üretim teknolojilerinin ekonomik bir analizini sağlamak için, üretim maliyeti, dönüştürme verimliliği ve işleme boyutunun bir değerlendirmesi sunulmaktadır. Dikkate alınan parametreler, sırasıyla elektrik enerjisi ve biyoyakıt üretimi için seviyelendirilmiş enerji maliyetini (Levelized Cost of Energy - LCOE, USD/kWh) ve nihai biyoyakıt maliyetini (USD/L) içerir. Çizelge 1.13, en yaygın kullanılan teknolojiler ile ilgili değerlendirme parametreleri arasındaki karşılaştırmayı göstermektedir.

Sunulduğu gibi, dikkate alınan işlemlerin üretim maliyeti ve dönüştürme verimliliği, kullanılan hammaddeye ve gerçekleştirilen dönüştürme türüne bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Genel olarak, elektrik üretim maliyeti 0,03 USD ile 0,24 USD/kWh arasında, biyoyakıt için ise üretim maliyeti 0,13 ile 0,99 USD/L arasında değişmektedir. Bununla birlikte, konvansiyonel elektrik ve yakıt fiyatları, biyo bazlı muadillerine kıyasla hala rekabetçidir. Buna rağmen, fosil yakıtların kullanımından farklı olarak çevresel avantajları birkaç nedenden ötürü çok büyüktür; Biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve bu nedenle tükenmez, Biyokütle enerjisi temel olarak, çeşitli sektörler tarafından bertaraf edilen ve aksi takdirde çevreye salınacak olan sürekli artan atıklardan üretilir, Biyokütle kullanımı, sera gazı emisyonlarını önemli ölçüde azaltarak iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi çevresel krizlerin azaltılmasına katkıda bulunabilir.

Çizelge 1.13 Biyokütle teknolojileri ve ekonomi incelemesi (Chen vd. 2012, Wit vd. 2010).

Elektrik			
Teknoloji	Bitki büyüklüğü (Kuru ton/yıl)	Seviyelendirilmiş enerji maliyeti (USD/kWh)	Dönüşüm verimliliği (kWh/ton)
Gazlaştırma	175.000	0,06-0,24	%30-40
Anaerobik sindirim	770.000	0,06-0,19	%25-40
Yanma	350.000	0,03-0,22	%25-35
Piroliz	175.000	0,07-0,24	%33-50
Biyoyakıt			
Teknoloji	Bitki büyüklüğü (milyon L/yıl)	USD/L	Dönüşüm verimliliği (L etanol veya biyodizel/ton)
Enzimatik hidroliz	231	0,37-0,66	%29-33
Termokimyasal işlem	245	0,35-0,88	%24-32
Gazlaştırma	111-143	0,46-0,47	%18-23
Hızlı piroliz	134-220	0,13-0,16	%20-33
Fisher-Tropsch	45-360	0,35-0,94	%14
Transesterifikasyon	30-284	0,68-0,99	%97-99

Son maddeyle ilgili olarak, birkaç çalışma, belirli durumlarda fosil yakıtların biyokütleden elde edilen enerjiyle değiştirilmesine yanıt olarak %90'dan daha fazla, sera gazı emisyonlarında net bir düşüş olduğunu göstermiştir. Şekil 1.18, konvansiyonel enerji kaynaklarının ve biyokütleden türetilmiş enerji kaynaklarının CO₂ emisyonlarının (Metrik ton karbondioksit eşdeğeri (Mt CO₂-eq)/MTEP olarak ifade edilir), sera gazı emisyonlarındaki ilgili tasarrufları ile karşılaştırmasını göstermektedir.



Şekil 1.18 CO₂ ve sera gazı emisyonlarının karşılaştırılması (Tursi 2019).

Sonuç olarak, fosil enerji taşıyıcılarının biyokütleden türetilmiş enerji taşıyıcıları ile değiştirilmesi, ekonomik, çevresel ve sağlık gibi birçok açıdan olumlu etkiler getirebilir. Dahası, biyokütleden elde edilen enerjinin üretimi, tüm dünyada biyokütlenin geniş mevcudiyeti sayesinde herhangi bir coğrafi koşul altında gerçekleştirilebilirken, aynı anda çeşitli atık akışlarının verimli yönetimine katkıda bulunabilir. Üretkenliği artırmaya ve maliyetleri düşürmeye yönelik teknolojik yenilikler, bu tür yenilenebilir enerji taşıyıcılarının payını daha da genişletmek için temel zorluklardır. Çabalar, sahaya daha fazla yatırım çekmek için çeşitli ölçeklerde daha kullanıcı dostu, düşük maliyetli teknolojilerin geliştirilmesine yönelik olmalıdır. Yenilenebilir enerji üretimi için biyokütle kullanımının avantajları konusunda daha fazla farkındalık yaratmak da gereklidir. Biyokütleden türetilen enerji taşıyıcılarının, yani biyoelektrik ve biyoyakıt üretiminin, 2015 yılında Birleşmiş Milletler Genel Kurulu tarafından 2030 yılı için, özellikle de Uygun Fiyatlı ve Temiz Enerji için belirlenen temel Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerinden bazılarını karşılamada etkili bir yolu olarak görülebileceğinin altı çizilmelidir.

Bu tez çalışmasında biyolojik atık maddelerden (biyokütleden) termokimyasal bir yöntem olan piroliz ile yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilen sıvı ürün (pirolitik yağ) elde edilecektir. Partikül boyutu, sıcaklık, ısıtma hızı, piroliz (reaksiyon) süresi, gaz akış hızı gibi çeşitli piroliz parametreleri ürünün verim ve özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle verim olarak en iyi özelliği sahip olacak ürünün elde edilmesi için yukarıda belirtilen piroliz proses parametreleri doğrultusunda optimizasyon yapılacaktır. Optimizasyon sonucunda elde edilecek olan biyoyakıt, içten yanmalı bir motorda kullanılarak deney motoruna ait performans değerleri ve emisyon değerleri kaydedilecektir. Daha sonra elde edilen parametreler çerçevesinde kıyaslamalar yapılarak optimum düzeyde elde edilen alternatif yakıt kullanımının içten yanmalı motorlarda performans ve emisyon değerlerine olan katkısı saptanacaktır. Böylece biyolojik atık maddelerin pirolizi neticesinde yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütleden biyoyakıt üretmek ve bu yakıt karışımlarının dizel motorunda kullanılarak enerjisinden daha verimli bir şekilde faydalanmayı sağlamak hem petrole olan bağımlılığı azaltacak hem de hava kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlayarak araştırmaların bu türden yakıtlar üzerine olan ilgisini arttırılması amaçlanmaktadır.

Tez çalışmasında yapılan araştırmalar literatürde var olan birçok çalışma referans alınarak yapılmıştır. Yapılan literatür taramaları neticesinde tez çalışmalarında yayınlar ve akademik çalışmalar incelenmiş olup referans olarak değerlendirilmiş ve tez çalışmalarında belirlenen yöntemler kullanılarak deneysel aşamalar literatüre uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Biyokütle atıklarından piroliz yöntemi ile elde edilen pirolitik yağın sıkıştırma ile ateşlemeli motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılması ve kullanılan pirolitik yağın motor performans ve emisyonları üzerine araştırmaların yapılmasına yönelik literatürde yer alan birçok çalışma bulunmaktadır. Biyokütle olarak vişne çekirdeği atıklarının piroliz işlemine tabi tutulması ile elde edilen pirolitik yağın içten yanmalı bir motorda test edilmesine yönelik çalışma bulunmamaktadır. Fakat aşağıda listelenmiş olan literatür bilgilerinden faydalanılarak vişne çekirdeklerinin piroliz işlemine tabi tutulması ile elde edilen pirolitik yağın bir dizel motorunda test edilip motor performans ve emisyonları üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

2.1 Pirolitik Yağ ve Motor Testleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Gonzalez vd. (2003) kiraz çekirdeklerini nitrojen atmosferinde piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Oluşturulan gazların, sıvıların ve katıların bileşimleri ve özellikleri, çeşitli sıcaklıklar (300–800 °C) ve ısıtma hızları (5–20 °Cdk⁻¹) üzerinden belirlenmiştir. Sıcaklıkların artmasıyla gaz verimleri yükselirken kömür verimleri düşmüştür. Yağ fraksiyonu verimi maksimum 400–500 °C'de elde edilmiştir. Isıtma oranının artırılması kömür ve yağ veriminde bir azalmaya ve gaz veriminde bir artışa neden olmuştur. Yapılan çalışma sonuçlarına göre üretim sırasıyla, ortalama ısıtma değeri 31,8 MJkg⁻¹, 11,5 MJkg⁻¹ ve 15,7 MJN⁻¹m⁻³ olmak üzere %20–56,8 kömür, %32–58 yağ ve %8,8–47,6 gaz aralıklarında değişiklik göstermişlerdir.

Duran-Valle vd. (2006) çalışmalarında kiraz çekirdeklerini (CS) 400-1000 °C değer aralığında 0-4 saat N₂'de piroliz işlemine tabi tutmuşlardır ve elde edilen kömürlerin, aktif karbon hazırlanmasında kullanımları açısından kimyasal bileşimleri ve gözenekli yapıları hakkında bilgi edinmek için karakterize etmişlerdir. Isıtma koşullarına bağlı olarak, elde edilen ürünler düşük kül içeriğine ve yüksek sabit karbon içeriğine sahip olabilen esasen mikro gözenekli ve makro gözenekli katılar olduğunu ifade etmişlerdir.

Yanık vd. (2007) akışkan yataklı bir reaktörde 500 °C de mısır koçanı, saman ve keklük otu olmak üzere üç farklı tarımsal atığın pirolizi ile elde ettikleri katran, sıvı ve gaz

ürünlerin verilerini ölçmüşlerdir. Piroлиз sıvı ürünü olarak sulu faz ve yağ fazı olmak üzere iki farklı ürün elde etmişlerdir. Yağ ürünleri için verim biyokütle yapısına bağlı olarak %35-%41 arasında değişim gösterirken sıvı ürünler için verim hemen hemen hepsi için aynı olup %6 civarındadır. Çalışmada karakterizasyon için yağ, su ekstraksiyonu ile iki bölüme parçalandı; suda çözünür ve suda çözünemeyen olmak üzere. Sulu faz ve suda çözünür fraksiyon fazların her ikisi de gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile analiz edilmiştir. Ayrıca su içeriği ve sıvı yağların element analizi yapılarak elde edilen diğer gaz ve katran ürünlerin yakıt uygulamalarıyla ilgili kimyasal bileşimleri belirlenmiştir.

Tsai vd. (2007) çalışmalarında, belirtilen koşullarda indüksiyon ısıtma piroliz yöntemi kullanılarak tarımsal atıklardan (pirinç samanı, pirinç kabuğu, şeker kamışı posası ve hindistan cevizi kabuğu) biyo-ham petroler hazırlamayı amaçlamışlar. Biyo-ham petroler içerisindeki 21 öncelikli kirletici polisiklik aromatik hidrokarbonların kantitatif analizlerini gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi kullanarak incelemişlerdir. İncelemeler sonucunda biyo-ham petrol içerisindeki polisiklik aromatik hidrokarbonların, naftalen ve asenaften içeren düşük molekül ağırlığı içerisinde egemen olduğunu belirlemişlerdir.

Lin vd. (2007) restoran atık kızartma yağlarından transesterifikasyon ile biyodizel üretip, elde ettikleri biyodizel ile saf dizel yakıtı karışımlarını (biyodizel, biyodizel-dizel, dizel) hazırlamış ve bu karışımları bir dizel motorunda kullanarak egzoz gazlarına ait oluşumunu karşılaştırmışlardır. B20 yakıtı tüm motor hızlarında en düşük CO konsantrasyonunu üretirken B50 yakıtı tüm motor devirlerinde diğer yakıtlara göre daha yüksek CO₂ üretmiştir. NO_x yönünden ise biyodizel ve biyodizel-dizel karışımlarında çeşitli motor hızlarında daha yüksek üretildiği gözlenmiştir. SO₂ oluşumu ise sadece artan motor hızı ile artan bir eğilim göstermiş olmayıp aynı zamanda yakıtların artan dizel yüzdesine bağlı olarak bir artış eğilimi göstermiştir. Toplanan veriler arasında test edilen motor hızı için B100 yakıtına ait Partikül Madde yoğunluğu diğer yakıt türlerine göre daha yüksekken, genel olarak biyodizel içeriği daha çok olan yakıtlar saf dizel yakıtına göre daha çok partikül madde yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan deneyler neticesinde B20 ve B50 optimum yakıt karışımları olarak tespit edilmiştir.

Biyodizel içeren yakıt türleri motorda test edildiğinde egzozdaki is oluşum türleri temel olarak C_nH_{2n+2} (DEP ve DPS) olup yalnızca B100, B80 ve B50 için gözlenmiştir ancak D yakıtı kullanıldığında ve motor 1200 devirden daha yüksek hızlarda çalıştırıldığında gözlenen is oluşumu aynı sonucu vermiştir. B20 yakıtı için $C_{30}H_{50}$ baskın tür iken B100, B80, B50 ve D yakıtları için $C_{15}H_{32}$ tüm motor hızlarında baskın tür olmuştur.

Honnery vd. (2008) çalışmalarında pirolignöz katranını (PT) %20 ve %40 oranlarında dizel yakıtı ile harmanlayarak elde ettikleri karışımları direkt enjeksiyonlu bir dizel motorunda kullanarak deney motoruna ait performans özelliklerini test etmişlerdir. PT pirolignöz sulu asit fraksiyonu ayrılmasını içeren geleneksel bir fırın yöntemi ile çam hammaddesinden üretilmiş olup yüksek karbon konsantrasyonu, viskozite ve yüksek ısıtma değeri ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak %20 PT karışımı dizel yakıtına göre performans olarak çok küçük bir farklılık göstermiştir. %40 PT karışımının kullanıldığı durumda ise silindir içi gaz basıncı ve sıcaklığı önemli ölçüde daha yüksek bulunmuştur. Her bir karışım için yanma gecikmeleri dizel yakıtına göre daha uzundur. Difüzyon aşamasındaki yakıtın yanma oranı ise dizel yakıtına göre daha düşüktür. Yapılan çalışmalar sonunda %40 veya daha fazla oranda PT içeren yakıt harmanları kullanılan motorların performansları motor sistemlerinin optimizasyonu ile geliştirilebileceğini belirtmişlerdir.

Uzun vd. (2010) yaptıkları çalışmada çay atıklarının pirolizi ile elde ettikleri sıvı ve katı ürünlerin temel özelliklerini ve miktarlarını belirlemek için incelemişlerdir. Piroliz proses değişkenlerini sıcaklık, ısıtma hızı ve azot gazı debisi yönünden incelemişlerdir. Maksimum pirolitik yağ ve katran verimi %30,4 (500 °C) ve %43,3 (400 °C)'dir. Elde edilen sıvı ve sıvıya ait alifatik alt fraksiyonları ve katran ürünleri element analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen katı ürünler için düşük yüzey alana sahip olmaları nedeniyle adsorpsiyon amaçlı uygun olmadıkları, sıvı ürünler için ise enerji elde etmede sıvı yakıt olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir.

Duman vd. (2011) sabit yataklı ve akışkan yataklı reaktörlerde kiraz tohumlarını (CWS) ve kiraz tohum kabuklarını (CSS) farklı piroliz sıcaklıklarında yavaş ve hızlı piroliz yöntemleri ile inceleyip, reaktör tipi ve sıcaklığın elde edilen ürünlerin verimlerine ve

bileşimlerine olan etkilerini araştırmışlardır. Hızlı piroliz durumunda maksimum biyoyağ verimi; kiraz tohumu ve kiraz tohum kabuğu için 500 °C piroliz sıcaklığında yaklaşık olarak ağırlıkça %44 olarak, yavaş piroliz durumunda ise biyoyağ verimi 500 °C piroliz sıcaklığında kiraz tohumu için ağırlık olarak %21 ve kiraz tohum kabuğu için %15 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca her bir piroliz sıcaklığı ve reaktör tipinin biyoyağ bileşimini etkilediği belirlenmiştir. Sonuç olarak yavaş piroliz yöntemiyle elde edilen biyoyağ ürünlerin yanma sistemlerinde, hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen biyoyağ ürünlerin ise kimyasal hammadde olarak kullanılabilceğini belirtmişlerdir.

Doğan (2011) çalışmasında bir dizel motorda n-bütanol/dizel yakıt karışımlarının (dizel yakıtı için bir oksijenasyon katkısı olarak) motor performansı ve egzoz emisyonları üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Bu amaçla, dizel motorda test edilmek üzere B5 (hacim bazında %5 n-bütanol ve %95 dizel yakıt içerir), B10, B15, B20 ve saf dizel olmak üzere beş farklı test yakıtı hazırlamıştır. Testler tek silindirli, dört zamanlı, modifiye edilmemiş ve doğal emişli DI yüksek devirli dizel motorda sabit motor devrinde (2600 dev/dak.) ve dört farklı motor yükünde gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları, yakıt karışımlarında artan n-bütanol içeriği ile hidrokarbon emisyonlarının artarken, duman opasitesi (pusluluk derecesi), nitrojen oksitler ve karbon monoksit emisyonlarının azaldığını göstermiştir. Ayrıca, yakıt karışımlarındaki artan n-butanol içeriği ile frene özgü yakıt tüketiminde ve fren termal verimliliğinde artış olurken, egzoz gazı sıcaklığı düşmüştür.

Prakash vd. (2012) karanja metil esteri (KME) ve ahşap pirolitik yağı (WPO) farklı oranlarda harmanlayarak elde ettikleri emülsiyonları tek silindirli, hava soğutmalı, direk enjeksiyonlu bir dizel motorunda test ederek performans ve emisyonlara olan etkilerini incelemişlerdir. Deneyler sonucunda KME-WPO emülsiyonları için düşük ateşleme gecikmesi ve yüksek silindir iç basıncı değerlerini, KME ve KME-WPO emülsiyonları için düşük özgül yakıt tüketimi ve yüksek egzoz gazı sıcaklık değerleri kaydetmişlerdir. KME ve KME-WPO emülsiyonları için tam yük altında dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında NO emisyon değerlerinin daha yüksek olduğu, HC emisyon değerlerinin daha düşük olduğu ve duman yoğunluk değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Alcala ve Bridgwater (2013) pirolitik yağ ve biyodizel ile karışımlarından elde ettikleri yakıtların oluşturula birliğine yönelik Avrupa Komisyonu ve Rusya arasında ortak bir proje olan Bioliquids-CHP Avrupa Projesi kapsamında, hızlı pirolizden elde edilen biyolikidler ve bitkisel yağ metil esterleri ile beslenen motorlara ve mikro türbinlere dayanan küçük ölçekli CHP üniteleri geliştirmek için bir çalışma yapmışlardır. Biyo-yag ve biyodizel karışımları, her iki yakıtı tek başına kullanmanın bazı dezavantajlarının üstesinden gelmek için değerlendirilmiş ve test edilmiştir. Çözücü olarak etanol, n-bütanol veya 2-propanol şeklinde alkoller kullanılmıştır. Çalışmada oluşturulan harman yakıtların 48 saat sonra homojenliğinin görsel olarak incelenmesi, ürün stabilitesinin bir göstergesi olarak kullanılmış ve sonuçlar, kullanılan her alkol için üç fazlı bir çizelgede çizilmiştir. Uzun vadeli stabilitesini tahmin etmek için seçilen numuneler üzerinde hızlandırılmış bir stabilite testi gerçekleştirilmiştir. Alkol türü ve miktarının karışım oluşumu ve stabilitesi için kritik olduğu sonucuna varılmıştır. İlk olarak n-bütanolün kullanılması ardından 2-propanol ve son olarak etanolün kullanılması ile oluşturulan harmanlar en geniş kararlı harman seçimini sağlamış, böylece n-bütanol harmanları, karışımdaki en büyük bioyağ oranını kabul etmiştir.

Prakash vd. (2013-a) yaptıkları çalışmada tek silindirli, hava soğutmalı, doğrudan enjeksiyonla bir dizel motorunda, atık ahşap ürünlerin pirolizi ile elde ettikleri yağın kullanımını incelemişlerdir. Yanmaya ait performans ve karakteristiklerini incelemek üzere atık ahşap ürünlerden elde edilen pirolitik yağ (WPO) ile hint fıstığı metil esteri (JME) karışımları ve saf dizel yakıtı olmak üzere farklı oranlardaki yakıt karışımlarını deney motorunda kullanmışlardır. Hacimce %5, %10 ve %15 oranında WPO ile hacim olarak %95, %90 ve %85 oranında JME ile harmanlayarak emülsiyon haline getirmişlerdir. Dizel yakıtı ile karışımları kıyasladıklarında JME ve WPO emülsiyonlarında kısa bir tutuşma gecikmesi ile daha yüksek bir silindir iç basıncının oluştuğunu bulmuşlardır. Normal dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında %15 oranında WPO karışımı için NO emisyonlarında %2,5 oranında önemli bir düşüş olurken duman yoğunluğu yönünden ise tüm karışımlar için artış olduğu gözlemlenmiştir.

Parakash vd. (2013-b) biyo dizel ve biyoyağ emülsiyonlarının direkt enjeksiyonlu bir dizel motorunda kullanımının yanma, performans ve emisyon özelliklerine olan etkisini

deneysel olarak incelemiştir. Piroliz yöntemi ile ahşap pirolitik yağı (WPO) çam ağacından, jatropha metil esteri (JME) ise hint fıstığından üretilen hacimsel olarak %5, %10 ve %15 WPO yağının %95, %90 ve %85 JME ile harmanlayarak 3 farklı oranda emülsiyon elde etmişlerdir. Deneyler sonucunda tüm karışımlar için ısı verimleri yüksek olup HC ve CO emisyonları ise düşüktür. WPO-JME emülsiyonları için NO emisyonları normal dizel yakıtına göre daha yüksektir. Duman emisyonları ise normal dizel yakıtı ile kıyaslandığında bir düşüş eğilimi içerisindedir. Tam yük altında emülsiyonlar normal dizel yakıtına göre daha kısa ateşleme gecikmesi sergilemiştir. Silindir iç basınçları ise normal dizel yakıtına göre %5, %10 ve %15'lik emülsiyonlar için sırasıyla %9,8 %7,9 ve %8,8 olmak üzere daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Beld vd. (2013) yaptıkları çalışmada piroliz yöntemi ile elde edilen ahşap pirolitik yağ ya da yakıtlardan elde edilen pirolitik yağ ile çalışan dizel motorlarında kombine ısı ve enerji (CHP) sistemlerinin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Deneyler tek silindirli 20 kW'lık bir dizel motoru ile gerçekleştirilmiştir. Pirolitik yağın zor ve yavaş ateşleme davranışı aşmak için özel önlemlerin hayata geçirilmesinden ziyade, deney motorunda paslanmaz çelikten bir yakıt enjeksiyon sistemi kullanmışlardır. Sıkıştırma oranı 17,6 olan bir motorda hava giriş sıcaklığı 100-120 °C arttırıldığında pirolitik yağın temin edilmesi ve yakılması daha başarılı olabileceği gibi sıkıştırma oranı 22,4'e arttırıldığında hava giriş sıcaklığı yaklaşık 40 °C azaltılabilir. Sonuç olarak pirolitik yağın kullanılmasında silindir iç sıcaklıklarının daha düşük olduğu tespit edilirken CO emisyonlarında artış NO_x emisyonlarında ise azalış olduğunu gözlemlenmişlerdir. Deneyler 40 saat süreyle yapılmış olup gaz emisyonları ve yakıt tüketimi yönünden herhangi bir kayda değer etkisinin olmadığını tespit etmişlerdir. Ayrıca bu durumun umut verici bir durum olduğunu fakat uzun vadede testlerin yapılması gerektiğini vurgulamışlardır.

Yang vd. (2013) biyodizel ve kanalizasyon çamuruna ait ara maddelerin pirolizi ile elde ettikleri yağ çeşitli oranlarda biyodizel ile harmanlayıp herhangi bir modifikasyon yapılmayan dizel motorunda kullanarak performans ve egzoz emisyonları açısından incelemiştir. Pirolitik yağ-biyodizel karışımına ait ısı değerleri biyodizele göre, nispeten yüksek asitlik ve karbon kalıntısı yönünden karşılaştırılabilir bulmuşlardır. 30/70 ve 50/50 oranlarında kullandıkları pirolitik yağ-biyodizel karışımlarını 10 saat

boyunca deney motorunda test ettiklerinde, motora ait çalışmada belirgin olarak hiçbir bozulmanın olmadığını gözlemlemişlerdir. 30/70 oranlarında kullandıkları pirolitik yağ-biyodizel karışımına ait genel motor performans ve yakıt tüketimi değerleri 50/50 oranlarında kullanılan pirolitik yağ-biyodizel karışımına göre daha iyi sonuç göstermiştir. Egzoz sıcaklığı yönünden her iki karışım için aynı değerler bulunurken NO_x yönünden 30/70 oranındaki karışıma ait değerlerin 50/50 oranındaki karışıma göre daha düşük ve CO ve duman emisyonları yönünden ise 50/50 oranındaki karışıma ait değerlerin 30/70 oranındaki karışıma göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Pirolitik yağ-biyodizel karışımları ile çalışan deney motorunun enjektörlerinde ağır karbon birikintileri bulunmuş ve belirgin bir enjektör açılma basıncı düşüşü yaşanmıştır, bu nedenle motorun uzun süreli çalıştırılması durumunda motor performans ve emisyon değerlerinde bozulmalara yol açacağı tespit edilmiştir.

Hossain vd. (2013) yaptıkları çalışmada pirolitik yağı geri dönüşüm amaçlı mürekkebinden ayrıştırılmış olan atık kâğıt hamurundan orta dereceden piroliz yoluyla elde etmişlerdir. Elde ettikleri yağı biyodizel ile 20/80 ve 30/70 oranında harmanlamışlardır. Pirolitik yağ-biyodizel karışımlarını ve normal dizel yakıtını tam yük altında dizel bir deney motorunda test etmişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda pirolitik yağ-biyodizel karışımları ve normal dizel yakıtı ile aynı ısıl verimler elde edilirken NO_x ve CO emisyonları yönünden karışımlardan elde edilen değerlerin normal dizel yakıtına göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Normal dizel yakıtına göre karışımlar için silindir iç basıncı ve yakıt tüketimi artmış ve yanma süresi azalmıştır. %20 oranına kadar biyodizel ile harmanlanmış pirolitik yağın bir dizel motorunda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Lee vd. (2014) yaptıkları çalışmada; bir dizel motorunda dizel, biyodizel, ahşap pirolitik yağ-dizel emülsiyonu ve ahşap pirolitik yağ-biyodizel emülsiyonu yakıtlarına ait yanma performansı ve emisyon özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir. Sonuç olarak emülsiyon yakıtları deney motorunda kullanıldığında motor dengeli bir çalışma göstermiş ve motor çıkış güçleri dizel ve biyodizel yakıtları ile karşılaştırıldığında hemen hemen aynı olduğu saptanmıştır. Ahşap pirolitik yağ-dizel emülsiyonunun deney motorunda kullanılması durumunda toplam hidrokarbon ve karbon monoksit emisyonları ateşleme

gecikmesinin artması ve kötü püskürtme atomizasyonu nedeniyle artarken, yakıt içerisindeki yüksek su içeriği ve yüksek oksijen içeriği nedeniyle azot oksit ve kurum emisyonları da azalmıştır.

Yang vd. (2014) kahve çekirdeği kalıntılarında hızlı piroliz yöntemi ile biyoyağ üretmişlerdir. Emülsiyon halinde yakıt elde etmek için üretilen yağları değişik oranlarda emülsifikasyon yoluyla dizel yakıt ile karıştırmışlardır ve 3 farklı türden yakıt elde etmişlerdir: A) kahve çekirdeği kalıntısı pirolitik yağ %0 + %100 dizel, B) kahve çekirdeği kalıntısı pirolitik yağ %5 + %95 dizel ve C) kahve çekirdeği kalıntısı pirolitik yağ %10 + %90 dizel. Yapılan çalışmada çeşitli yük ve devirlerde çalışan bir dizel motorunun performans endekslerini incelenmiştir. Deney motoruna ait aynı çıkış gücünü elde etme yönünden A, B ve C numuneleri karşılaştırıldığında B ve C'nin A'ya göre yakıt sarfiyatını arttırdığı gözlenmiştir. B ve C numunelerinin düşük ısıl verimleri olmasına rağmen yanma verimlerinin bazı yönleri su içeriği ve emülsifikasyon özellikleri nedeniyle gelişmiştir. Karışımlarda biyoyağ oranının artırılması ile NO_x emisyonları azaltılmış ancak bazı durumlarda yoğun bir duman elde edilmiştir. Biyo-yag eklenmesi ile duman artışının oluşması ısıl değerlerin ve yanma veriminin azalmasından kaynaklanmıştır. Piroliz ile elde edilen yağın emülsiyon özellikleri yağ damlacıklarının mikro boyutta parçalanmasına katkıda bulunmuştur böylece yanma özellikleri gelişmiştir.

Atmanlı vd. (2014) çalışmalarında bitkisel yağ-dizel yakıt karışımlarında n-bütanol kullanımının farklı motor hızlarında tam yükte (%100 gaz kelebeği koşullarında) çalışan herhangi bir motor modifikasyonu olmadan direkt enjeksiyonlu bir dizel motoruna ait motor performansı ve egzoz emisyonları üzerindeki etkisini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Saf kanola-fındık-pamuk tohumu yağı (CHC) ve saf ayçiçeği-mısır-soya yağı (SCS) karışımları % eşit hacimde hazırlanmıştır. Dizel yakıtı (hacimce %70) ve n-bütanol (hacimce %10) aynı anda CHC ve SCS karışımlarına (sırasıyla DCHCnB ve DSCSnB olarak belirtilir) eklenmiştir. DCHCnB ve DSCSnB'nin temel yakıt özellikleri dizel yakıt özellikleri ile benzer özellik göstermektedir. DCHCnB ve DSCSnB'nin motor performansı ve egzoz emisyon test sonuçlarına göre; ortalama fren torku değerleri (-%6,08 ve -%6,67), fren gücü (-%4,12 ve -%4,59), fren termal verimliliği (BTE) (-%10,80 ve -%11,66), egzoz gazı sıcaklığı (-%15,11 ve -%14,99), karbondioksit (CO₂) (-%1,12

ve -%2,30) ve hidrokarbon (HC) (-%36,71 ve -%32,28) daha düşüktür, frene özgü yakıt tüketimi (BSFC) (%18,43 ve %19,58), nitrojen oksitleri (NO_x) (%27,27 ve %30,36) ve karbon monoksit (CO) (%41,57 ve %26,89) dizel yakıttan daha yüksektir.

Yılmaz vd. (2014) çalışmalarında bütanol-biyodizel karışımlarının dört zamanlı, doğal emişli, su soğutmalı, dolaylı enjeksiyonlu dizel motorunda (IDI) test edilerek emisyonları ve performans özellikleri üzerindeki etkisini araştırmayı amaçlamışlardır. Testler, dört farklı motor yükünde biyodizel, standart dizel (D100) ve saf biyodizel (B100) butanol ile harmanlanmış olup, biyodizel-bütanol karışımları hacim bazında %5, %10 ve %20 bütanol kullanılarak (B95Bu5, B90Bu10, B80Bu20) hazırlanmıştır. Bütanol karışimli yakıtlar biyodizel ile karşılaştırıldığında, daha yüksek karbon monoksit (CO) ve yanmamış hidrokarbon (HC) emisyonları sergilerken daha düşük egzoz gazı sıcaklıkları ve nitrojen oksit (NO_x) emisyonları göstermiştir. Butanol ile harmanlanmış yakıtlar, düşük bütanol konsantrasyonları (%5 ve %10) için dizel yakıttan daha düşük CO ve daha yüksek NO_x emisyonları üretmiştir, ancak HC emisyonları açısından önemli bir değişiklik olmamıştır. En yüksek konsantrasyonda bütanol (%20) içeren biyodizel karışım ise dizele göre daha yüksek CO ve HC emisyonlarına ve daha düşük NO_x emisyonuna neden olmuştur. Sonuç olarak en son dizele göre biyodizel ve biyodizel karışimli yakıtlar için frene özgü yakıt tüketim değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

Ballesteros vd. (2014) hayvansal yağlardan eldi ettikleri biyodizel yakıtını, normal dizel yakıtı ile harmanlanmış (%50) hayvansal yağlardan eldi ettikleri biyodizel yakıtını ve normal dizel yakıtı ile harmanlanmış (%5) araç lastiklerinin pirolizi ile elde edilmiş yağ karışımlarını bir dizel motorunda test etmişlerdir. Yakıt içerisindeki biyodizel fraksiyonları neticesinde karbon emisyonları artmıştır. Aynı zamanda pirolitik yağ eklenmesiyle elde edilen karışım sonucunda da karbon emisyonları artmıştır. %5 oranındaki lastik pirolitik yağ ile karışımı yapılan yakıtın belirli emisyonları dizel oksidasyon katalizörlerinden biraz daha yüksek ve reaktiviteleri daha azdır. Sonuç olarak, farklı kuruluşlar tarafından belirlenen farklı parametreler çerçevesinde emisyon toksisitesi karşılaştırılarak incelenmiştir ve bu çalışmadaki elde edilen değerlerin belirlenmiş olan limitlerin çok az üstünde veya altında olduğu tespit edilmiştir.

Bartocci vd. (2015) yaptıkları çalışmada tarımsal ürünlere ait üretim süreçlerinden geriye kalan atıkları, özellikle zeytinyağı fabrikalarına ait atıkları kullanarak geri dönüşüme olan katkısını incelemişlerdir. Temin ettikleri atıklardan zeytin çekirdeğini piroliz ederek elde edilen pirogaz, kömür ve katrana ait verimleri ölçmüşlerdir. Yoğunlaşabilir maddelerin örnekleme için bir hat üzerinden mevcut yönetmeliklere uygun olarak üretilen pirogaz örneklerinden su buharı ve katranı ayrıştırarak analiz etmişlerdir. Üretilen gaza ait ısı değerlerini, katran içeriğini, kütle ve enerji dengelerini verilerin toplamışlardır. Metan gazının ağırlık olarak %40 dan daha fazla olması elde edilen uçucu maddelerin verimlerinin artmasına müsaade etmiştir. Üretilen pirogaz içeriğine ait karbon monoksit ve hidrojen 16MJ/kg değerine eşit olan bir ısı değer vermiştir. Hidrojenin %29,47 oranında yüksek verim göstermesi ile yakıt pillerinde kullanılabilirliği yönünden önemi belirtilmiştir. Sonuç olarak içten yanmalı motorlarda üretilen pirogazların kullanım imkanlarını doğrulamak için farklı referans sıcaklıklarında yapılacak olan piroliz testlerinin gelecekteki gelişmeler yönünden dikkate alınması gerektiğini belirtmişlerdir.

Prakash vd. (2015) yaptıkları çalışmada ahşap pirolitik yağ (WPO) ve hint fıstığı metil esteri (JME) elde edilip bu ürünlerin karakterizasyonu ve emülsiyon olarak kullanımı ile ilgili ön araştırmalar yaparak %15 oranına kadar WPO ile emülsiyon oluşturulup dizel bir motorda yakıt olarak kullanılabileceğini ortaya çıkarmışlardır. Emülsiyon stabilitesi, yanma, performans ve emisyon parametreleri açısından deneysel sonuçlardan faydalanarak %81 oranında JME, %15 oranında WPO ve %4 oranında aktif madde (Z_2JOE_{15}) yardımıyla hazırladıkları emülsiyonun ileriki araştırmalar için en iyi sonuç veren emülsiyon olduğunu ancak Z_2JOE_{15} emülsiyonunun WPO eklenmesi nedeniyle asidik olduğunu bulmuşlardır. Bu araştırmada, Z_2JOE_{15} emülsiyonunun asit kalitesi asitin işlenmesiyle düşürülmüştür ve yeni emülsiyon $ATJOE_{15}$ olarak kayıt edilmiştir. Asit işlenerek elde edilmiş emülsiyon aynı motorda bir yakıt olarak test edilmiştir. Dizel motorun yanma, performans ve emisyon davranışı $ATJOE_{15}$ ile karşılaştırıldığında artış gösterdiği kaydedilmiştir. Z_2JOE_{15} ve $ATJOE_{15}$ emülsiyonları dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında sonuçların sırayla %11,3 ve %8,2 yüksek frenleme ısı verimlilik farkları olduğunu belirtmişlerdir. NO emisyonlarının JME içerisine WPO'nun eklenmesi ile düşüş gösterdiğini bulmuşlardır.

Kraiem vd. (2015) konserve fabrikasına ait atık balık yağlarını sabit yataklı bir reaktörde 500 °C de piroliz ederek elde ettikleri pirolitik yağı yüksek ısıl değeri, viskozite, yoğunluk, parlama noktası, asitlik indeksi, nem içeriği, kül içeriği ölçümleri ve FTIR ve GCMS analizi ile karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri biyoyağ özelliklerini Tunus Dizeli ve Avrupa biyodizeli ile karşılaştırdıklarında iyi bir kalorifik değere (~9391 kcal/kg) sahipken daha yüksek asidite (~103 mg KOH/g) ve viskozite (~7 cSt) değerlerine sahip olduğunu göstermişlerdir. Sonuç olarak bu özelliklerdeki biyoyağların bir dizel motorda alternatif yakıt olarak doğrudan kullanımın sınırlandığını ancak fosil yakıt ile etkili bir karışım yapılarak yakıt özelliklerinin geliştirilmesi ile dizel motorlarında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Kim ve Lee (2015) çalışmalarında direk enjeksiyonlu bir dizel motorunda biyokütle tabanlı iki tür yakıtın; ahşap pirolitik yağ (WPO) ve n-bütanolün kullanımının yanma özelliklerine ve emisyonlara olan etkisini araştırmışlardır. Ahşap biyokütle ürünlerden piroliz ile elde ettikleri yağı yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle n-bütanol ile harmanlayarak, oluşan yeni karışımın viskozitesini dizel yakıtına yakın bir değere düşürmüşlerdir. Sonuç olarak ahşap pirolitik yağın içten yanmalı bir motorda n-bütanol ile harmanlanarak kullanılabilceğini ve yanma verimine bağlı olarak dizel yakıtına göre daha düşük partikül madde emisyon değerlerine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Lee ve Kim (2015) ahşap pirolitik yağın (WPO) düşük enerji yoğunluğu, yüksek asitlik, yüksek viskozite ve düşük setan sayısı şeklindeki yakıt özelliklerine sahip olması ve fosil yakıtlar ile kötü bir karışa bilirlilik özelliğine sahip olması nedeniyle doğrudan yakıtlar ile karıştırma için en uygun yakıtın etanol olduğunu belirlemişlerdir. WPO-etanol karışımlarını hazırlayıp ön enjeksiyonda dizel yakıtı ve ana enjeksiyonda WPO-etanol karışımı olmak üzere çift enjeksiyonlu bir dizel motorunda test etmişlerdir. Sonuç olarak stabil motor çalışması çift enjeksiyon ile mümkün olmasına rağmen belirtilen yakıt dönüşüm verimliliğinin normal dizel yanma verimliliğine göre biraz daha düşük olduğunu göstermişlerdir. WPO-etanol karışımının yüksek su ve oksijen içermesi nedeniyle NO_x ve PM emisyonlarının önemli ölçüde azaldığını ancak HC ve CO emisyonlarının ise hafiften arttığını göstermişlerdir.

Kim vd. (2015) ahşap pirolitik yağın (WPO) düşük setan sayısı, yüksek su içeriği ve yüksek viskozite gibi fakir özelliklerini iyileştirme çalışmaları yaparak sıkıştırılmalı ateşlemeli bir deney motorunda test edip yanma özelliklerini ve emisyonlarını belirlemişlerdir. WPO özelliklerini iyileştirme çalışmalarında ilk olarak; WPO viskozitesini düşürmek için n-bütanol ve tutuşma özelliğini iyileştirmek için PEG 400 (polietilen glikol 400) ve 2-EHN (2-etilheksil nitrat) olmak üzere iki farklı setan iyileştirici katkı maddesi eklemişlerdir. WPO ve n-bütanol karışımları ağırlıkça %75, setan iyileştiriciler ise %25 oranında olmak üzere 4 tür karışım hazırlamışlardır. İkinci olarak; silindir iç sıcaklık koşullarını arttırıp elde edilen karışımların sabit bir yanma özelliğine sahip olması için deney motoruna ait sıkıştırma oranını 17,1'den 25'e çıkarmışlardır. Sonuç olarak sabit yanma özellikleri ağırlık olarak %30 oranındaki WPO içeren karışımda görülmüş olup tüm WPO karışımlarına ait hidrokarbon ve karbon monoksit emisyonları ise normal dizel yanmaya göre daha yüksek değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Fakat ağırlık olarak %30 oranındaki WPO ile harmanlanmış olan yakıt ile elde edilen azot oksit ve partikül madde emisyonlarının normal dizel yakıtına göre aynı, hatta 0,2-0,8 MP aralığında ortalama efektif basınç değerlerinde ise daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Hossain vd. (2016) bitkisel atıklardan piroliz ile elde ettikleri yağı atık pişirme yağları ve bütanol ile harmanlayarak farklı karışımlar hazırlamış (%10, %20 ve %30) ve bu karışımları dizel motorunda test ederek saf dizel yakıtı ile karşılaştırmışlardır. Karışımlar deney motorunda test edilip saf dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında ısıl verimlerin %3-7, yanma sürelerinin %3-12, silindir iç basınçlarının %2-4 oranlarında azaldığını ve ateşleme gecikmesinin arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca karışımların düşük duman seviyelerine ve normal dizel yakıtı ile benzer CO₂ emisyonuna sahip olduklarını gözlemlemişlerdir.

Luna vd. (2017) çalışmalarında ticari bir emülgatör (Atlox 4914) ve ortak yüzey aktif maddeler olarak üç alkol (metanol, etanol ve n-bütanol) kullanılarak dizel yakıtta piroliz biyo-yağının emülsifikasyonu, emülsiyon stabilitesi ve minimum emülgatör kullanımı vurgulanarak araştırılmıştır. Sonuçlar, biyoyağ içeriği ne kadar yüksekse, başarılı emülsifikasyon için gereken nispi yüzey aktif madde içeriğinin o kadar düşük olduğunu

göstermekte olup emülsiyonlara alkol yardımcı yüzey aktif maddelerin eklenmesi, özellikle daha yüksek biyo-yağ içeriğine sahip olanlar için, emülsiyon stabilitesini (metanol>etanol>n-bütanol) önemli ölçüde geliştirdiği gösterilmiştir. Ayrıca bu bulgular, alkol moleküler yapısı, viskozite ve yoğunluklarındaki farklılıklara atfedilip genel olarak, yüksek biyo-yağ içeriğine sahip dizel emülsiyonlarında biyo-yağ üretimi hakkında yararlı bilgiler vermektedir.

Chong ve Bridgwater (2017) yapmış oldukları çalışmada pirolitik yağ, n-bütanol, biyodizel (RME) ve/veya deniz gaz yağı (MGO) içeren 3 ve 4 bileşenli karışımların karışabilirliğini araştırmayı amaçlamaktadırlar. İdeal karışım, pirolitik yağ miktarını en üst düzeye çıkarırken minimum miktarda bütanol içeren stabil homojen bir ürün olup deniz motorlarında kullanıma uygun özelliklere sahip olması istenmiştir. Bir deniz yakıt karışımını ticari gemilerde başarıyla kullanmak için, parlama noktası ≥ 60 °C gibi minimum spesifikasyon gereksinimlerini karşılamalıdır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda pirolitik yağ, RME, MGO ve 1-bütanol karışımları değerlendirilip ve karakterize edilmiştir. Karışık harmanlar, 48 saat sonra homojenlik açısından incelenip sonuçlar, üçlü faz diyagramı üzerinde grafiğe işlenmiştir. Homojen numuneler su içeriği, pH, asit sayısı, viskozite ve parlama noktası açısından test edilerek bir karışımın motor testi için uygunluğu gösterilmiştir.

Damodharan vd. (2017) çalışmalarında doğal olarak oluşan bir biyoyakıt, n-bütanol (B) formunda yenilenebilir oksijenli bir bileşen eklemenin etkilerini araştırmak üzere laboratuvar ölçekli bir kesikli reaktörde piroliz ile elde edilen atık plastik yağın (WPO) ekstraksiyonunu ve karakterizasyonunu araştırmışlardır. Üçlü karışım olarak D50-WPO40-B10, D50-WPO30-B20 ve D50-WCO20-B30 stratejik olarak hem geri dönüştürülmüş bir bileşen (%40'a kadar WPO) hem de yenilenebilir bir bileşen (%30'a kadar n-bütanol) kullanmak üzere üç adet numune hazırlamış ve DI dizel motorun performansı ve emisyonlarını araştırmak için WPO hem de dizel işletimi ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, n-bütanol ilavesinin dizele kıyasla daha düşük duman emisyonları ve daha yüksek HC emisyonları sunduğunu göstermiştir. WPO/ULSD karışımına hacimce %10 n-bütanol eklenmesi hem WPO hem de dizele kıyasla NO_x emisyonlarını olumlu bir şekilde azaltmıştır ancak daha yüksek hacimli n-

bütanol karışımları için karşılık gelen WPO durumundan daha yüksektir. WPO'ya kıyasla karışımlarda artan n-bütanol fraksiyonu ile motorun fren termal verimliliği (BTE) artmış olup üçlü karışımların yakıt tüketiminin WPO'dan daha iyi olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak D50-WPO40-B10 karışımı, dizele kıyasla motor performansında iyileşme ile daha az NO_x ve duman emisyonu sunmuş ve n-bütanolün karışık atık plastikten çıkarılan WPO ile çalışan dizel motorlar için uygun bir katkı maddesi olabileceğini ortaya koyulmuştur.

Park vd. (2018) yaptıkları çalışmada elektrik üretimi için odun pirolitik yağ (WPO) ve bütanol ile harmanlanmış yakıtlarla çalışan bir dizel jeneratörden gelen partikül madde (PM) emisyonlarını araştıran deneysel çalışmalarını detaylandırmayı amaçlamışlardır. Çalışmada Dizel, n-butanol ve WPO-butanol şeklindeki harmanlanmış yakıtlardan partikül sayısı-boyut dağılımları ve PM kütle konsantrasyonları, hızlı hareket edebilen bir partikül boyutlandırıcı ve üç jeneratör çıkışı (0, 3,3 ve 6,6 kW) ile bir aerosol monitörü kullanılarak aerosol (süspansiyon madde) ölçümleriyle incelenmiştir. N-butanol ve WPO-harmanlanmış yakıtlar için, egzoz partiküllerinin toplam konsantrasyon sayısı, geleneksel dizel yakıtına oranla daha yüksek olduğu ve PM kütlelerinin tüm motor çalışma koşulları için neredeyse sıfır olduğu gözlenmiş ve egzoz parçacıklarının morfolojisi, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) mikrografları analiz edilerek incelenmiştir. Ayrıca parçacıkların morfolojisi, test yakıtlarına ve motor yüklerine göre büyük ölçüde değiştirilmiş ve kurum ve kok şekilli partiküller dahil olmak üzere iki tip partikül gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, yakıtların farklı fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimleri nedeniyle yeni başlayan kurum partiküllerinin olgunlaşmamışlığı ile doğrudan ilişkilendirilmiştir.

Kaewbuddee vd. (2018) bu araştırma çalışmasında, n-bütanol ile karıştırılmış atık plastik yağa kıyasla atık plastik yağın piroliz yoluyla yakıt karışımları kullanan motor performansını ve emisyonları ölçmüştür. Nitrojen oksit emisyonu, geleneksel dizel motorlardan kaynaklanan en zararlı emisyonudur. Çalışmalarında atık plastik yağa karıştırılmış n-bütanolün Tek Silindirli Dizel Motordan motor emisyonu üzerindeki etkisini araştırmayı amaçlamaktadırlar. Atık plastik yağı ve bütanol 60/40, 70/30, 80/20 oranlarında ve %100 atık plastik yağı şeklinde 4 adet numune olmak üzere test yakıtları hazırlanılmış ve ardından motorda test edilmiştir. Testler tek silindirli, modifiye

edilmemiş ve farklı motor devirlerinde (2500-3000 dev/dak.) gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları, atık plastik yağ karışımlarının yakıt tüketiminin atık plastik yağdan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Yakıt karışımlarındaki n-bütanol içeriğinin artmasıyla birlikte nitrojen oksit emisyonlarının miktarı azalmış ancak CO emisyonu daha yüksek olmuştur.

Erdiwansyah vd. (2019) motorlarda alkol ve biyodizel gibi alternatif yakıtların kullanılmasının, hava kirliliğini ve enerji maliyetlerini azaltacağını amaçlamaktadırlar. En yaygın olarak kullanılan yüksek alkollü yakıt biyoetanol, izopropanol, propanol, etanol-metanol, bütanol, n-bütanol, tert-bütanol ve izo-bütanoldür. Yaygın olarak kullanılan biyodizel atık kızartma yağı, Pirolitik yağ, Palmoil, Jatropha yağı, Karanja yağı ve Linn yağından elde edilir. Yapmış oldukları çalışmalarda; alkol ve biyodizel gibi alternatif yakıtlar kullanarak motor performansını ve yanma özelliklerini ortaya çıkarmış ve alternatif yakıtların NO_x, CO ve HC gibi emisyon özellikleri üzerindeki etkilerini de özetlemişlerdir.

Şen (2019) çalışmasında, tek silindirli bir dizel motorun yanma, performans özellikleri ve egzoz emisyonları üzerine eurodizel'e ilave edilen kanola yağı biyodizelinin etkisini değerlendirmiştir. Deneyleerde eurodizel yakıtına (COB0) %10, %20 ve %50 kanola yağı biyodizeli (sırasıyla COB10, COB20 ve COB50 olarak adlandırılır) ilave ederek elde ettiği yakıt karışımlarını kullanmıştır. Test motoru, elektrikli dinamometre ile tam yükte yüklenmiş ve veriler, 500 dev/dak. artış ile 1500-3000 dev/dak. aralığında kaydedilmiştir. Sonuç olarak, eurodizel'e biyodizel eklenmesinin özgül yakıt tüketimini artırırken silindir basıncının, motor torkunun ve termal verimin azalttığını bildirmiştir. Biyodizel ilavesiyle tutuşma gecikmesi biraz azalmış ve yakıt karışımlarında biyodizel içeriği arttıkça NO_x emisyonu ve duman yoğunluğunun da azaldığı tespit edilmiştir.

Maroa ve Inambao (2019) çalışmalarında, geleneksel dizel, WPPO ve etanolün 2-etilheksil nitrat (2-EHN) ile doğrudan karıştırılması için atık plastik pirolitik yağ (WPPO) ve etanol kullanmış ve WPPO karışımlarının yanma ve performans özelliklerini iyileştirmek amaçlamışlardır. 2-EHN, karbondioksit, karbon monoksit, yanmamış hidrokarbon, nitrojen oksitleri ve partikül madde emisyonlarını azaltma potansiyeline

sahiptir. Etanol ise WPPO'nun viskozitesini, karışabilirliğini ve oksijen içeriğini iyileştirmektedir. Çalışmalarında beş karıştırma oranı seçmişler ve EHN ile karışım oranı, %0.01'deki toplam harmanlanmış yakıt miktarına dayanmaktadır. %50 motor yükünde, frene özgü yakıt tüketimi 0,04 g/kWh geleneksel dizel (CD) ile karşılaştırıldığında 0,043 g/kWh olmuştur. 90/WPPO5/E5 karışımı, fren termal verimliliği için %14 ile en yüksek değere sahipken, NO_x emisyonlarında üç karışım 90/WPPO5/E5, 80/WPPO10/E10, 70/WPPO15/E15, sırasıyla 384 ppm, 395 ppm, 414 ppm ile 424 ppm değerindeki CD yakıtına kıyasla en düşük değerlere sahiptir. Çalışmadaki çıkarımlar; EHN ile kombinasyonları emisyonları daha önce düşünülenenden daha fazla azalttığı ve motor performansını iyileştirerek geleneksel dizel yakıtı eşit olmasıyla birlikte 792 kg/m³ ve 825 kg/m³ yoğunluklara sahip deney yakıtları 845 kg/m³ değerindeki yoğunluğa sahip olan CD yakıtına yakın olduğundan, etanol ve WPPO karışımlarının modifikasyonlu alternatif bir yakıt olarak dizel motor güç jeneratörlerinde kullanılabilirdir.

Sakthivel vd. (2019) bir dizel motorun motor çalışma özelliklerini (performans ve emisyon) geliştirmek için optimum motor çalışma koşullarını (sıkıştırma oranı, yük ve yakıt karışımına göre) belirlemek amacıyla deneysel bir istatistiksel analiz gerçekleştirmişlerdir. Optimizasyon, diğer tüm yanıtları en aza indirerek BTE ve CO₂'yi aynı anda maksimize etme hedefi ile arzu edilirlilik yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiş olup sonuçlardan, biyoyağ çalışması için optimum koşulların 18:1 sıkıştırma oranı, %20 yakıt karışımı ve %100 yük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca frene özgü yakıt tüketimi (BSFC), fren termal verimliliği (BTE), karbon oksitleri (CO ve CO₂), hidrokarbon (HC), nitrojen oksitleri (NO_x) gibi çıkış tepkisi değişkenleri için yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak tasarlanmış çoklu regresyon modelleri) ve duman opaklığının varyans analizi ile istatistiksel olarak anlamlı olduğu bulunmuştur.

Prasad ve Murugavelh (2020) çalışmalarında piroliz yolu ile 450 °C ile 650 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda domates kabuğunun termal parçalanması gerçekleştirmişlerdir. Biyoyağ verimi 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 650 °C'de sırasıyla %14, %17,5, %32, %40 ve %36 olarak bulunmuştur. Domates kabuğu yağının kinematik viskozitesi 11,82 cSt ve parlama noktası 94 °C olarak tespit edilmiştir. Domates kabuğu yağı ve dizel karışımları, performans ve emisyon özellikleri analizini

değerlendirmek için 4 zamanlı su soğutmalı açık hazneli dizel motorda teste tabi tutulmuş olup %5 domates kabuğu yağı karışımının fren termal verimliliğinin tam yük koşulu altında %31,5 olduğu elde edilmiştir. Ayrıca domates kabuğu yağı karışımlarının karbonmonoksit emisyonlarının dizel yakıtına göre daha az olduğu görülmüştür.

Karagöz (2020) çalışmasında, n-bütanol ilavesinin atık lastik pirolitik yağ ve dizel yakıtına (TDF) etkisi üzerine odaklanmıştır. Testler tek silindirli ve direkt enjeksiyonlu dizel motor üzerinde yapılmış olup motor yükü 500 ila 1250 W arasında 250 W aralıklarla değişmektedir. Çalışmada, deney yakıtında yüksek oranda TDF kullanımının NO_x, CO ve HC emisyonlarını oldukça artırdığı gösterilmektedir. Bununla birlikte, üçlü karışımlara yüksek oranlı n-bütanolün eklenmesi ile emisyonların artan miktarlarını geri çekmek mümkün olup, TDF harmanına kıyasla frene özgü yakıt tüketimi (BSFC) de yüksek n-butanol oranlarının TDF karışımına dönüştürülmesi ile azaltılmış ve n-bütanoldeki üstün kalorifik değer, yoğunluk, viskozite ve oksijen atomları nedeniyle fren termal verimliliği (BTE) iyileştirilmiştir. NO_x, yüksek TDF karışım oranlarında daha yüksekken, n-bütanol ilavesinin NO_x emisyonunda bir düşüş sağladığı ve CO tüm motor yüklerinde saf dizel yakıtına nazaran daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, saf dizel yakıtına göre atık lastik yağı ve bütanol ilavesi ile HC emisyonu önemli ölçüde azalmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada, atık lastik pirolitik yağ ve dizel yakıt karışımlarının ikili formunun, herhangi bir değişiklik yapılmadan bir CI motorunda kullanılabileceği ve atık lastik yağı dizel karışımına bir alkol katkı maddesi kullanılarak emisyon ve performans özelliklerini iyileştirilebileceğini gösterilmiştir.

Kumari ve Mohanty (2020) çalışmalarında, çam iğnelerinin pirolizi, biyo-yağ üretimi için partikül boyutu, sıcaklık ve nitrojen akış hızı gibi farklı çalışma parametrelerinde yarı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. 550 °C sıcaklıkta, 100 ml/dak. N₂ akış hızında ve 462µ partikül boyutunda maksimum %43,5 biyoyağ verimi elde edilmiştir. Yukarıdaki optimum koşullarda, katalitik pirolizin biyoyağ veriminin %35,2'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak biyoyağ analizi, zeolit HZSM-5 katalizörünün aromatik hidrokarbon bileşiklerinin üretimini artırdığını ve katalitik olmayan piroliz biyoyağına kıyasla oksijenli bileşikleri azalttığını göstermektedir. Analizden, katalitik biyoyağın, katalitik olmayan biyoyağa kıyasla daha

fazla dizel ve benzin aralığı bileşimi ürettiği doğrulanmış olup pirolizde, benzin menzil bileşikleri ve roket motoru yakıtı olarak kolaylıkla kullanılabilen 2,5 dimetil furan bileşikleri gibi ürünleri bulmuşlardır.

Lee vd. (2020) yetersiz yakıt özellikleri nedeniyle pirolitik yağın (PO) doğrudan geleneksel motorlarda kullanılması zor olduğundan, yakıt özelliklerini iyileştirmek için önerilen çeşitli yöntemlerden organik bir çözücü olarak alkol kullanılmasını ve yakıt özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmek için PO ile dizel yakıtının karıştırılmasını önermişlerdir. Çalışmalarında, dizel motorlu bir jeneratörde dizel, n-bütanol ve öğütülmüş kahve pirolitik yağ (CGO) karışımını uygulamışlardır. Deneysel sonuçlar, yakıt türünden bağımsız olarak kararlı yanmanın mümkün olduğunu göstermiştir. Karıştırılmış yakıtların yakıt tüketim oranı dizele göre yaklaşık %20 daha yüksek olmasına rağmen, tüm test yakıtlarının verimleri benzerlik göstermiştir. NO_x emisyonları, n-bütanolün yüksek buharlaşan gizli ısı ve CGO'nun su içeriği nedeniyle, harmanlanmış yakıtlar için dizele göre yaklaşık %15-30 azalmıştır. Harmanlanmış yakıtlar, n-bütanol ve CGO'daki oksijen nedeniyle dizele göre %70-90 daha düşük PM kütle emisyonları göstermiştir.

3. MATERYAL ve METOT

Biyolojik atık maddelerin piroliz işlemine tabi tutulması neticesinde yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütleden biyoyakıt üretmek ve bu yakıt karışımlarının dizel motorunda kullanılarak enerjisinden faydalanmayı sağlayıp hem petrole olan bağımlılığı azaltarak hem de hava kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlaması araştırmacıların bu konular üzerine olan ilgisini arttırmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında ilk olarak; piroliz yöntemi ile vişne çekirdeklerinden pirolitik yağın elde edilmiştir, ikinci çalışma olarak; elde edilen pirolitik yağın yakıt olarak homojen bir şekilde dizel yakıtı ile harmanlanarak yakıt karışımları oluşturulmuştur ve son çalışma olarak; fizikokimyasal yünden dizel yakıtına en yakın özelliğe sahip karışım yakıtların içten yanmalı tek silindirli bir dizel motorunda yakıt olarak kullanılabilirliği test edilmiştir.

Bu çalışmada piroliz yöntemi ile biyo atıklardan pirolitik yağ üretilerek alternatif yakıt olarak kullanılması sonucu daha çevreci egzoz emisyonlarının elde edilmesi ile birlikte ülke ekonomisine katkı sağlaması yönünden önemlidir. Ayrıca mevcut bir içten yanmalı motorun konstrüksiyonunda herhangi bir değişikliğe gidilmeden alternatif yakıtların içten yanmalı motorlarda kullanımının yaygınlaştırılması yönünden de önem teşkil etmektedir.

3.1 Vişne Çekirdeklerinden Pirolitik Yağ Üretimi ve Optimizasyonu

İlk olarak biyolojik atık olan vişne çekirdeklerinden termokimyasal bir yöntem olan piroliz yolu ile yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilen sıvı ürün elde edilmiştir. Partikül boyutu, sıcaklık, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, piroliz ortamı, biyokütle tipi, katalizör gibi çeşitli piroliz parametreleri ürünün verim ve özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle verim olarak en iyi değere sahip olacak ürünün elde edilebilmesi için yukarıda belirtilen piroliz proses parametreleri doğrultusunda optimizasyon yapılmıştır.

Optimizasyon sonucunda elde edilmiş olan biyoyakıt, içten yanmalı tek silindirli bir dizel motorda kullanılarak test edilmiş ve deney motoruna ait performans değerleri ve emisyon değerleri kaydedilmiştir. Daha sonra elde edilen parametreler çerçevesinde kıyaslamalar yapılarak pirolitik yağ karışımı ile elde edilen alternatif yakıt kullanımının içten yanmalı motorlarda performans ve emisyon değerlerine olan katkısı saptanmıştır.

3.1.1 Biyokütlenin Temini

Çalışmalarda kullanılacak olan vişne çekirdekleri Afyonkarahisar ilinin Sultandağı ilçesinde faaliyet gösteren bir özel meyve suyu fabrikasından Resim 3.1’de gösterildiği gibi yaş olarak temin edilmiştir.



Resim 3.1 Yaş olarak temini sağlanan vişne çekirdekleri.

3.1.2 Biyokütlenin Kurutulması

Piroliz işleminde kullanılacak olan biyokütleyle ait numune örneklerinin bünyelerinde barındırdıkları nem miktarı oldukça büyük bir öneme sahiptir ve numunelerin bu durumdan kaynaklı olarak tüm mekanik ve fiziksel özellikleri etkilenmektedir. Numune bünyesinde bulunan nem içeriği, yanabilir özelliğe sahip olan içeriğin yerine geçeceğinden piroliz işlemi esnasında ortaya çıkan ısı değerinde azalmalara sebep olmaktadır. Nem içeriği piroliz işlemi olumsuz yönden etkileyen bir özellik olduğu için istenmeyen bir durumdur. Ayrıca piroliz ünitesinde kullanılacak biyokütleyle ait nem oranı, buharlaşma ısısı sebebi ile piroliz sisteminin ısı dengesini olumsuz yönde etkileyecektir. Hammaddeye uygulanan piroliz işleminde ısıtma hızının yavaş olduğu koşullarda nem, temel piroliz reaksiyonlarının başlamasından önce uzaklaşır ve

böylelikle piroliz reaksiyonlarını etkilemez ancak piroliz işlemi esnasında hammadde de bulunan nemin uzaklaştırılması fazla enerji gerektirdiği gibi nemin uzaklaşması sırasında gereken enerji istenilen piroliz sıcaklığına ulaşmayı geciktirir ve buna bağlı olarak piroliz süresi de uzar. Bu tür olumsuzlukların bertaraf edilmesi için besleme problemlerin yaşanmamasına yönelik biyokütlenin nem içeriği %10-15'in altında bir değere sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle yaş olarak elde edilmiş olan hammaddedeki nem içeriği ön kurutma işlemine tabi tutularak istenilen düzeye yani minimum seviyeye indirilebilir. Yaş olarak temini sağlanan vişne çekirdeklerine uygulanan ilk işlem kurutma işlemidir. Açık havada serilerek kurutma işlemine tabi tutulan vişne çekirdekleri değişik zamanlarda harmanlanarak yönleri değiştirilerek havalandırılmışlardır. Yaklaşık 15-20 gün bu işlemler aralıklı olarak tekrarlanmıştır ve sonra tamamen kurutularak nem içeriği minimum seviyelere indirilmiştir. Yaş olarak temini sağlanmış olana vişne çekirdeklerinin kurutma işleminin zamana göre değişim aşamaları Resim 3.2'de gösterilmiştir.



Resim 3.2 Kurutma aşamaları (A: İlk gün, B: 3. gün, C: 10. gün, D: 15. gün).

3.1.3 Biyokütle ve Parçacık Boyutu

Biyokütlenin piroliz işlemine tabi tutulmasında kullanılacak olan hammaddeye ait bileşiminin yanında fiziksel yapısı, parçacık boyutu vb. faktörler nedeniyle homojen

olmayan bir yapıya sahiptirler. Parçacık boyutu piroliz parametrelerinden bir tanesi olan ısıtma hızıyla ilgili olup verimliliği etkilemektedir. Isıtma işleminde fiziksel olarak büyük parçaların ısınmalara daha çok yavaş olacağı için ortalama partikül parçacık büyüklüklerine ait sıcaklık değerleri daha da düşük olacaktır. Bu nedenle uçuculuk özelliklerine sahip olan ürünlerin verimliliklerinin daha da düşük olması kaçınılmaz bir durumdur. Homojen olmayan bir yapıdaki en etkin role sahip olan parçacık boyutu, hammaddeye uygulanacak öğütme ve eleme gibi ön işlemler vasıtasıyla homojenlik özelliği kazandırılabilir. Bu aşamada ortalama 10 mm parçacık boyutuna sahip olan kırılmamış vişne çekirdekleri kırma işlemi sonrasında ortalama parçacık boyutu olarak $\leq 5\text{mm}$ şeklinde ölçülmüştür. Vişne çekirdekleri kırma işlemine tabi tutularak piroliz işlemine etki eden faktörlerden parçacık boyutu çerçevesinde küçültülmüş ve homojen bir özellik kazandırılmıştır. Yapılan çalışmada homojen olarak hammaddenin piroliz işlemine tabi tutulabilmesi için 100 gr olarak hassas terazide tartılan vişne çekirdekleri yapılacak olan her bir piroliz işlemi için ayrı ayrı her defasında aynı şekilde tartılarak belirlenmiş ve daha sonra kırma işlemine tabi tutulmuştur. Resim 3.3'de vişne çekirdeklerinin kırılmamış ve kırma işlemine tabi tutulduktan sonraki halleri gösterilmektedir.

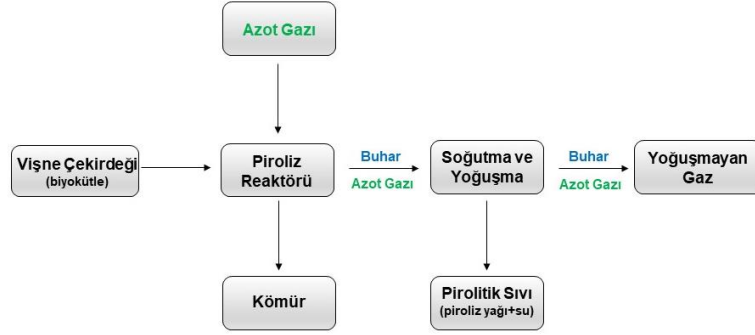


Resim 3.3 Vişne çekirdeği parçacık boyutu.

3.1.4 Piroliz Proses İşlemi ve Optimizasyon Çalışmaları

Biyokütlenin sahip olduğu nem içeriğinin öneminden dolayı çalışmalarda kullanılmak üzere kurutulup piroliz işlemi için hazır hale getirilen vişne çekirdeklerinden

termokimyasal dönüşüm süreçlerinden bir tanesi olan piroliz yöntemi ile pirolitik sıvı ürün elde etmek için piroliz deney düzeneği kullanılmıştır. Piroliz işlemine ait piroliz proses akış diyagramı şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Piroliz proses akış diyagramı.

Piroliz işlemine tabi tutularak elde edilen pirolitik yağın optimum düzeyde elde edilmesine yönelik optimizasyon çalışmaları Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Biyoyakıt Laboratuvarında mevcut piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Resim 3.4).



Resim 3.4 Piroliz reaktörü.

Piroliz reaktörünün çalışma özelliklerinin de piroliz işlemi üzerine etkisi önem teşkil etmektedir. Afyon Kocatepe Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Biyoyakıt Laboratuvarında mevcut olarak bulunan ve akademik çalışmalarda aktif olarak kullanılan piroliz reaktörüne ait teknik özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Piroliz reaktörü teknik özellikleri.

Adı	Teknik özellikleri
Piroliz reaktörü	0,5 litre AISI 304 paslanmaz çelik silindirik reaktör haznesi 1,5 litre AISI 304 paslanmaz çelik silindirik reaktör haznesi 700 °C ye kadar ısıtma olanağı sağlayan izolasyonlu reaktör fırını Otomatik, programlanabilir rampa fonksiyonuna sahip sıcaklık kontrol sistemi Yüksek sıcaklıklarda dahi sıkıntısız ölçüm sağlayan K tipi thermocouple AISI 304 paslanmaz çelik yoğuşturucu AISI 304 paslanmaz çelik sıvı ürün haznesi ve gaz trapları AISI 304 paslanmaz çelik iletim tesisatları ve kolay bağlantı elemanları İnert atmosfer için azot gazı besleme düzeneği ve gaz debimetresi Azot gazı tüpü ve regülatörü.

Piroliz işlemi öncesi yapılması gereken bazı hazırlık aşamaları mevcut olup sistem üzerinde yapılacak hazırlık aşamaları sonrasında piroliz reaktörü piroliz işlemine hazır hale getirilebilmektedir.

Hassas terazide 100 gr olarak tartılan vişne çekirdekleri 0,5 litrelik reaktör haznesine dökülmek suretiyle reaktör haznesi dikey olarak konumlandırılmış olan reaktör fırını içerisine koyulmuş ve üzerinde yüksek sıcaklıklarda dahi sıkıntısız olarak hassas ölçüm sağlayabilen K Tipi thermocouple bulunan reaktör haznesi kapağı kapatılıp civataları anahtar yardımı ile iyice sıkılaştırılmıştır. Piroliz işlemi başlatılmadan önce inert atmosfer için azot gazı besleme hortumları reaktör hazne girişine, yoğuşturucu giriş bağlantısı reaktör hazne çıkışına, yoğuşturucu çıkış bağlantısı sıvı ürün toplama haznesi girişine ve sıvı ürün toplama haznesi çıkış bağlantısı da sistem içerisinde tutulamayan gazların dışarı atılmasında görev alan baca bağlantı elemanına bağlanarak, bağlantı yapılması gerekli olan elemanlar sızdırmaz bir yapıda birleştirilerek kapalı sistem oluşturulmuştur. Daha sonra kapalı bir sistem içerisinde hareket eden, sürükleyici bir gaz olarak görev yapan ve inert bir atmosfer oluşturan azot gazı tüpü vanası açılıp regülatör ve gaz akış metresi (gas flowmeter) ile gaz akış debisi ayarlanmıştır. Son olarak yoğuşturucu soğutma suyu akışı aktif hale getirildikten sonra otomatik programlanabilir rampa fonksiyonuna sahip sıcaklık kontrol sistemi ile zamana bağlı sıcaklık değişim kontrol ayarlamaları yapılarak piroliz reaktörü piroliz proses işlemine başlatılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Sıcaklık kontrol sistemi ile yapılan ayarlama sonrasında belirlenmiş olan piroliz süresi içerisinde sistem başlatılmış ve piroliz süresi tamamlandıktan sonra sistem otomatik olarak kapanarak piroliz prosesi tamamlanmıştır. Reaktör sıcaklığı belirli bir süre soğumaya bırakıldıktan sonra vişne çekirdeklerinden elde edilen pirolitik sıvı ürünün toplanması

işlemine geçilmiştir. Sıvı ürün toplama işleminde organik bir çözücü olarak, metilen klorür olarak da adlandırılan ve kimyasal formülü CH_2Cl_2 olan diklorometan kullanılmıştır. Diklorometan ile pirolitik sıvı ürünleri toplamak için piroliz cihazının gerekli yerlerinde yıkama işlemi yapılarak kapalı sistem içerisindeki tüm pirolitik ürünler bir behere toplanmıştır. Toplanan pirolitik sıvı ürünün içerisinde pirolitik yağ, diklorometan, su ve partikül maddeler bulunmaktadır. Pirolitik sıvı ürün içerisindeki pirolitik yağı elde edebilmek için pirolitik sıvı sırasıyla faz ayırma, süzme ve buharlaştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Ayırma hunisi içerisine alınan pirolitik sıvı; su + pirolitik yağ + diklorometan karışımı şeklinde Resim 3.5'te görüldüğü gibi ikili faz ayırımı göstermektedir. Ayırma hunisi ile pirolitik yağ + diklorometan karışımı ve sulu faz ayırımı yapılarak pirolitik yağ + diklorometan karışımı bir behere alınarak sudan ayrıştırılmıştır. Ayırma hunisi içerisinde kalan su miktarı ise hassas terazi ile tartılarak ağırlıkça % miktarı belirlenmiştir.



Resim 3.5 Ayırma hunisi ile sulu fazın ayrılması.

Pirolitik yağ + diklorometan karışımı içerisindeki partikül madde ve benzeri maddeleri ayırmak için yapılan bir sonraki işlem süzme işlemidir. Süzme kâğıdı kullanılarak yapılan süzme işlemi sonrasında partikül madde ve benzeri maddelerden arındırılmış olan pirolitik yağ + diklorometan karışımı bir sonraki aşama olan döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile buharlaştırma yöntemi ile çözücü olarak kullanılan diklorometanın pirolitik yağdan uzaklaştırılması aşamasıdır. Buharlaştırıcıya ait cam balon içerisine alınan pirolitik yağ + diklorometan karışımı 50 °C'lik sıcak su banyosuna daldırılarak 200

rpm dönüş hızında ve vakum pompası ile oluşturulan vakum ile buharlaşan diklorometan, pirolitik yağdan uzaklaştırılarak ayrılmıştır. Diklorometanın pirolitik yağdan uzaklaştırılması işlemine Resim 3.6’te gösterilen döner buharlaştırıcı ve vakum pompası ile diklorometanın, pirolitik yağdan tamamen uzaklaştırılarak ayrılması işlemi tamamlanıncaya kadar devam edilmiştir. Buharlaştırma işlemi sonunda elde edilen ürün saf pirolitik yağ olup optimizasyon süreci içerisinde pirolitik yağ üretim işlemlerine aynı yöntem ile devam edilmiştir. Ayrı bir toplama kabında sıvı olarak biriken diklorometan ise deneysel çalışmalarda tekrardan kullanılmak üzere değerlendirilmektedir.



Resim 3.6 Döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile ayırma işlemi.

Piroliz işlemine tabi tutularak elde edilen pirolitik yağın optimum düzeyde elde edilmesine yönelik optimizasyon çalışmaları için piroliz reaktöründe gerçekleştirilen deneylerde uygulanan yöntem Çizelge 3.2’de belirtilen piroliz parametreleri aşamalarından oluşmaktadır.

Çizelge 3.2 Piroliz parametreleri ve deneysel aşamalar.

Piroliz parametreleri	Deneysel aşamalar
İtici azot gazının akış hızı	(0, 0,5, 1 ve 1,5) L/dak.
Reaktör iç sıcaklıkları	(300, 350, 400, 450, 500, 550 ve 600) °C.
Reaktör iç sıcaklık artış hızı	(10, 15, ve 20) °C/dak.
Piroliz süresi	(0, 15, 30, 45 ve 60) dak.
Parçacık boyutu	Kırılmamış ve kırılmış.

Çizelge 3.3 Piroliz optimizasyon deney planı.

Deney no.	Sıcaklık °C	Gaz akış hızı L/dak.	Parçacık boyutu mm	Piroliz süresi dak.	Isıtma hızı °C/dak.
1	400	0,5	Kırılmamış	15	10
2	400	0,5	Kırılmamış	15	15
3	400	0,5	Kırılmamış	15	20
4	400	0	Kırılmamış	15	10
5	400	0,5	Kırılmamış	15	10
6	400	1	Kırılmamış	15	10
7	400	1,5	Kırılmamış	15	10
8	400	0,5	Kırılmamış	0	10
9	400	0,5	Kırılmamış	15	10
10	400	0,5	Kırılmamış	30	10
11	400	0,5	Kırılmamış	45	10
12	400	0,5	Kırılmamış	60	10
13	400	0,5	Kırılmamış	15	10
14	400	0,5	Kırılmış	15	10
15	300	0,5	Kırılmış	15	10
16	350	0,5	Kırılmış	15	10
17	400	0,5	Kırılmış	15	10
18	450	0,5	Kırılmış	15	10
19	500	0,5	Kırılmış	15	10
20	550	0,5	Kırılmış	15	10
21	600	0,5	Kırılmış	15	10

Çizelge 3.2’de belirtilen piroliz parametreleri ve aşamaları doğrultusunda optimizasyon çalışmaları her bir piroliz parametresine ait deneysel aşama için sabit bir değer seçilip optimum değerini bulmak istediğimiz parametrenin diğer tüm aşamaları için deneyler üçer tekrarlı şekilde uygulanmıştır. Daha sonra piroliz parametre ve aşamalarına ait bulunan optimum değer sabit tutularak diğer parametre ve aşamalara aynı yöntem uygulanarak her bir parametreye ait aşamaların optimum değerleri tespit edilerek Çizelge 3.3’te gösterilen optimizasyon çalışmalarına yönelik deney planı doğrultusunda her bir deney üçer kez tekrarlanarak optimizasyon çalışmalarına devam edilmiş ve sonuçlandırılmıştır. Optimizasyon çalışmasındaki ilk çalışmaya ait sabit seçilen değerler sıcaklık için 400 °C, gaz akış hızı 0.5 L/dak., piroliz süresi (alıkoyma süresi) 15 dak., parçacık boyutu kırılmamış olup optimize edilecek olan ısıtma hızı ise 10 °C/dak., 15 °C/dak. ve 20 °C/dak. olarak seçilmiştir. Optimizasyon işlemlerine yönelik deneylerin her biri yapılırken her deneyin sonunda faz ayırma sisteminden elde edilen su miktarı ve pirolitik yağ miktarı toplam sıvılara ait miktar olup sıvı ürün, reaktör içerisinde kalan katı

kalıntılara ait miktar katı ürün ve reaktör içerisine koyulan ilk besleme ürününe ait miktardan katı ve sıvı ürünlerin miktar olarak toplamının çıkartılması işlemi ile gaz ürüne ait miktar elde edilmiştir. Aşağıda Eşitlik 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'te gösterilen oluşum yüzdeleri katı, sıvı, gaz ve pirolitik yağ verimi ürünlerine yönelik miktarların belirlenmesi ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Katı} = \frac{\text{Reaktörde kalan katı ürün miktarı (g)}}{\text{Reaktör besleme ürün miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{\text{Su miktarı (g)} + \text{piroliz yağı miktarı (g)}}{\text{Reaktör besleme ürün miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Gaz} = \frac{\text{Reaktör besleme ürün miktarı (g)} - (\text{katı ürün} + \text{sıvı ürün})}{\text{Reaktör besleme ürün miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Piroliz yağı miktarı (g)}}{\text{Reaktör besleme ürün miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.4)$$

3.2 Pirolitik Yağın Fizikokimyasal Özellikleri ve Yakıt Olarak Kullanılabilirliği

Elde edilen pirolitik yağın içten yanmalı bir dizel motorunda kullanılabilirliğine yönelik yapılan çalışmaların bu aşamasında öncelikli olarak pirolitik yağın fizikokimyasal özellikleri hizmet satın alımı yoluyla akredite olmuş özel bir laboratuvarında analiz ettirilerek belirlenmiştir. Fizikokimyasal özellikleri tespit edilen pirolitik yağa ait analiz sonuçlarının değerlendirilmesi için dizel yakıtına ait fizikokimyasal özelliklere göre kıyaslamalar yapılmıştır. Kıyaslamalar neticesinde pirolitik yağın olumsuz fizikokimyasal özelliklerinden dolayı dizel ile karışım yapılarak kullanılabilirliği araştırılmıştır ve pirolitik yağın tek başına dizel motorunda yakıt olarak kullanılamayacağı tespit edilmiştir. Pirolitik yağın dizel motorunda yakıt olarak kullanılması için ilk olarak dizel ile harmanlanabilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak yapılan harmanlama çalışmasında pirolitik yağ ile dizel homojen olarak karışmamıştır. Yaşanan bu homojen olmayan karışım oluşumu nedeniyle pirolitik yağın dizel motorunda yakıt olarak kullanılması için dizel ile harmanlanabilmesine yönelik diğer bir dizi çalışmalar yapılmıştır. Yakıt olarak pirolitik yağın dizel ile homojen olarak karışabilmesi ve dizel motorlarında yakıt olarak kullanılabilmesine yönelik literatürde yer

alan ve daha önce yapılmış akademik çalışmalarda kullanılmış olan n-bütanol veya 1-bütanol olarak adlandırılan, kimyasal formülü $C_4H_{10}O$ olan (CAS No: 71-36-3, saflık: %99) 4 karbonlu birincil bir alkol kullanılmıştır. N-bütanol, pirolitik yağ ile dizel yakıtının harmanlanması işleminde iyi bir çözücü görevine ve homojen karışım oluşturabilme özelliğine sahip olan ayrıca yakıt karışımlara ait fizikokimyasal özellikleri de dizel yakıt özelliklerine yaklaştıran bir yapıya sahiptir.

Pirolitik yağ, dizel ve n-bütanol üçlü karışımları neticesinde elde etmiş olduğumuz yakıt karışımlarının bir dizel motorunda test edilebilmesi için dizel yakıtına özellik yönünden en yakın harmanların seçilmesi yapılacak en doğru tercihtir. Ancak seçmiş olduğumuz özellik yönünden en iyi karışım gurubunda setan sayısı yönünden olumsuz bir durum olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle deney yakıtlarının belirtmiş olduğumuz olumsuz özelliğini iyileştirmek için literatürde yer alan, daha önce yapılmış akademik çalışmalarda kullanılan ve kimyasal formülü $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2ONO_2$ olan 2-EHN (2-Ethylhexyl nitrate) (CAS No: 27247-96-7, saflık: 97%) setan arttırıcı kullanılmıştır. Bileşimi ve yakıt özellikleri Çizelge 3.4'te gösterilen dizel, n-bütanol ve 2-EHN ayrı ayrı yerel tedarikçilerden satın alınmış ve fizikokimyasal özellikleri temininin sağlandığı tedarikçilerden elde edilmiştir.

Çizelge 3.4 Dizel, n-bütanol ve 2-EHN'nin bileşimi ve yakıt özellikleri.

Özellikler	Dizel	n-Bütanol	2-EHN
Kinematik viskozite (mm^2/s) 40°C'de	2,7	2,2	1,8 (20 °C'de)
LHV (MJ/kg)	42,9	33,1	28,5
Su içeriği (ağırlıkça %)	0	0	0,1
C (ağırlıkça %)	86,1	64,8	54,9
H (ağırlıkça %)	13,9	13,6	9,7
O (ağırlıkça %)	0	21,6	27,4
Yoğunluk (kg/m^3)	822	810	963
pH	5,5-8	7	-
Setan sayısı	52	15,9	-
Parlama noktası (°C)	55	35	76,1

Dizel, pirolitik yağ ve n-bütanol karışımları, kısaca üç bileşenli karışımlar, basit bir prosedür izlenerek, oda sıcaklığında değişen ağırlıkça % olarak hazırlanmış olup numune hazırlama şişesine önce dizel, sonra n-bütanol ve ardından pirolitik yağ eklenerek hazırlanmıştır. Dizel, pirolitik yağ ve n-bütanol karışımlarına ait her bir numunenin hacmi

toplamda 10 ml'de sabitlenmiştir. Şişelerde hazırlanan karışımlar kapatıldıktan sonra hafifçe çalkalanarak oda sıcaklığında 48 saat dinlendirilmeye bırakılmış ve daha sonra homojen olarak karışımların oluşup oluşmadığına dair görünüşleri görsel olarak incelenerek değerlendirilmiş ve Resim 3.7'de örnek olarak gösterilen bir kısım numune örneklemeleri fotoğraflanmıştır. Fotoğraflar ile elde edilen bütün karışım numunelerine ait kanıtların sonuçları, üçlü faz diyagramı oluşturmak için kullanılmıştır.



Resim 3.7 Dizel/pirolitik yağ/n-bütanol karışımları.

Hazırlanan karışımların homojenliklerinin tespit edilmesine yönelik ilk çalışma Çizelge 3.5'te gösterilen çalışma planına göre dizel/pirolitik yağ/n-bütanol karışımlarının daha önce belirlemiş olduğumuz prosedür doğrultusunda hazırlanmasıdır.

Çizelge 3.5 Karışım oluşturma deney planı (D, dizel/PY, pirolitik yağ/B, n-bütanol).

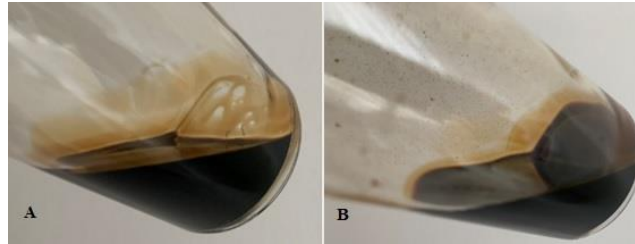
Deney no.	Karışımlar (ağırlıkça %)
1	D90/PY5/B5
2	D80/PY10/B10
3	D70/PY15/B15
4	D60/PY20/B20
5	D50/PY25/B25
6	D40/PY30/B30
7	D30/PY35/B35
8	D20/PY40/B40
9	D10/PY45/B45

Dizel yakıtı ağırlıkça %10 ve katları şeklindeyken pirolitik yağ ve n-bütanol ise ağırlıkça % olarak eşit olacak biçimde Resim 3.8'de gösterilen numune örneklerine ait karışımlar hazırlanmış ve homojen veya homojen olmayan şekilde karışım oluşabilirlik durumları incelenmiştir.



Resim 3.8 Dizel/pirolitik yağ/n-bütanol karışımları.

Görsel olarak numunelerin incelenerek homojen veya homojen olmayan karışım şeklinde karar verilmesine yönelik izlenen yol hazırlanan yakıt karışımlarına ait numunelerin dibine herhangi bir faz ayrışmasından kaynaklı çökmelerin olup olmadığıdır. Yüksek frekanslı ışık altında numune şişeleri, yakıt karışımlarına ait numuneler hazırlandıktan 48 saat sonrasında herhangi bir çalkalama işlemine tabi tutulmadan önce Resim 3.9'da gösterildiği gibi önce bir yana daha sonra diğer yana hassas bir şekilde eğilerek incelenmiş ve daha sonra aynı hassasiyette numune şişesi yavaş bir şekilde tamamen ters çevrilerek şişe diplerinde cam yüzeylerine yapışmanın ve kalıntı birikintilerinin oluşup oluşmama durumları incelenmiştir. Cam şişe yüzeylerinde herhangi bir kalıntı yok ise hazırlanmış olan yakıt karışımları homojen olarak değerlendirilmiş fakat tam tersi olarak kalıntı vb. çökeltilerin olması durumunda ise homojen olmayan yakıt karışımları olarak değerlendirilmişlerdir.



Resim 3.9 Homojen (A) ve homojen olmayan (B) karışım yakıtların incelenmesi.

Daha sonra aynı işlemler oluşturulan karışımların homojen veya homojen olmayan şeklinde karışa bilirliliklerinin daha hassas olarak tespit edilebilmesi için Çizelge 3.6'da gösterilen çalışma planına göre harmanlama çalışmalarına devam edilmiştir. Harmanlama çalışmalarında dizel yakıtı ağırlıkça %5 ve katları olacak şekilde belirlenip pirolitik yağ ve n-bütanol ise ağırlıkça % olarak birbirileri ile ters orantılı olacak şekilde belirlenerek karışımlar hazırlanmıştır.

Çizelge 3.6 Karışım oluşturma deney planı (D, dizel/PY, pirolitik yağ/B, n-bütanol).

Deney no.	Karışımlar (ağırlıkça %)	Deney no.	Karışımlar (ağırlıkça %)	Deney no.	Karışımlar (ağırlıkça %)
10	D80/PY5/B15	20	D50/PY5/B45	28	D45/PY5/B50
11	D70/PY5/B25	21	D50/PY10/B40	29	D45/PY10/B45
12	D70/PY10/B20	22	D50/PY15/B35	30	D45/PY15/B40
13	D60/PY5/B35	23	D50/PY20/B30	31	D45/PY20/B35
14	D60/PY10/B30	24	D50/PY30/B20	32	D45/PY25/B30
15	D60/PY15/B25	25	D50/PY35/B15	33	D45/PY30/B25
16	D55/PY5/B40	26	D50/PY40/B10	34	D45/PY35/B20
17	D55/PY10/B35	27	D50/PY45/B5	35	D45/PY40/B15
18	D55/PY15/B30			36	D45/PY45/B10
19	D55/PY20/B25			37	D45/PY50/B5
38	D40/PY5/B55	48	D35/PY5/B60	60	D30/PY5/B65
39	D40/PY10/B50	49	D35/PY10/B55	61	D30/PY10/B60
40	D40/PY15/B45	50	D35/PY15/B50	62	D30/PY15/B55
41	D40/PY20/B40	51	D35/PY20/B45	63	D30/PY20/B50
42	D40/PY25/B35	52	D35/PY25/B40	64	D30/PY25/B45
43	D40/PY35/B25	53	D35/PY30/B35	65	D30/PY30/B40
44	D40/PY40/B20	54	D35/PY35/B30	66	D30/PY40/B30
45	D40/PY45/B15	55	D35/PY40/B25	67	D30/PY45/B25
46	D40/PY50/B10	56	D35/PY45/B20	68	D30/PY50/B20
47	D40/PY55/B5	57	D35/PY50/B15	69	D30/PY55/B15
		58	D35/PY55/B10	70	D30/PY60/B10
		59	D35/PY60/B5	71	D30/PY65/B5
72	D25/PY5/B70	86	D20/PY5/B75	100	D15/PY5/B80
73	D25/PY10/B65	87	D20/PY10/B70	101	D15/PY10/B75
74	D25/PY15/B60	88	D20/PY15/B65	102	D15/PY15/B70
75	D25/PY20/B55	89	D20/PY20/B60	103	D15/PY20/B65
76	D25/PY25/B50	90	D20/PY25/B55	104	D15/PY25/B60
77	D25/PY30/B45	91	D20/PY30/B50	105	D15/PY30/B55
78	D25/PY35/B40	92	D20/PY35/B45	106	D15/PY35/B50
79	D25/PY40/B35	93	D20/PY45/B35	107	D15/PY40/B45
80	D25/PY45/B30	94	D20/PY50/B30	108	D15/PY45/B40
81	D25/PY50/B25	95	D20/PY55/B25	109	D15/PY50/B35
82	D25/PY55/B20	96	D20/PY60/B20	110	D15/PY55/B30
83	D25/PY60/B15	97	D20/PY65/B15	111	D15/PY60/B25
84	D25/PY65/B10	98	D20/PY70/B10	112	D15/PY65/B20
85	D25/PY70/B5	99	D20/PY75/B5	113	D15/PY70/B15
				114	D15/PY75/B10
				115	D15/PY80/B5
116	D10/PY5/B85	132	D5/PY5/B90		
117	D10/PY10/B80	133	D5/PY10/B85		
118	D10/PY15/B75	134	D5/PY15/B80		
119	D10/PY20/B70	135	D5/PY20/B75		
120	D10/PY25/B65	136	D5/PY25/B70		
121	D10/PY30/B60	137	D5/PY30/B65		
122	D10/PY35/B55	138	D5/PY35/B60		
123	D10/PY40/B50	139	D5/PY40/B55		
124	D10/PY50/B40	140	D5/PY45/B50		
125	D10/PY55/B35	141	D5/PY50/B45		
126	D10/PY60/B30	142	D5/PY55/B40		
127	D10/PY65/B25	143	D5/PY60/B35		
128	D10/PY70/B20	144	D5/PY65/B30		
129	D10/PY75/B15	145	D5/PY70/B25		
130	D10/PY80/B10	146	D5/PY75/B20		
131	D10/PY85/B5	147	D5/PY80/B15		
		148	D5/PY85/B10		
		149	D5/PY90/B5		

Daha sonra hazırlanan karışım numunelerinin görünüşlerinin görsel olarak kontrol edilerek incelenmesinden sonra homojen veya homojen olmayan şekilde karışım oluşa bilirlik durumları tespit edilmiş ve fotoğraflanmıştır. Çizelge 3.6’da Dizel/pirolitik yağ/n-bütanol karışım oluşturma deney planında görüldüğü üzere toplam 147 adet yakıt karışım numunesi hazırlanmış ve homojen veya homojen olmama durumları tespit edilmiştir. Homojen veya homojen olmayan olarak tespit edilen bütün karışım numunelerine ait durumlar üçlü faz diyagramına işlenmiştir.

Çalışmalardaki bir sonraki aşama homojen olarak tespit edilen numuneler arasından dizel motorunda test edilmek üzere dizel yakıtına fizikokimyasal yönden en yakın veya daha iyi özelliklere sahip olan yakıt karışımının tespit edilmesidir. Bu bağlamda pirolitik yağ için kinematik viskozite, alt ısı değer, su içeriği, karbon içeriği, hidrojen içeriği, oksijen içeriği, yoğunluk, pH, setan numarası ve parlama noktası analizleriyle birlikte homojen olarak tespit edilen yakıt karışımlar için de aynı fizikokimyasal özellikler, elde edilen yakıt karışımlarının motor testi için uygunluğunun bir göstergesini veren uluslararası standart yöntemler (ASTM/EN-ISO) izlenerek harici bir ulusal akredite laboratuvar tarafından ölçülmüştür. Ek olarak, homojen olarak elde edilen üçlü karışımların bazı özellikleri, bileşen oranları temel alınarak Eşitlik 3.5 ile kinematik viskozite örneği için hesaplanmıştır (Honnery vd. 2008, Lee 2015).

$$\text{Kinematik Viskozite (v)} = \frac{(PYv \times \%PY) + (Dv \times \%D) + (NBv \times \%NB)}{100} \quad (3.5)$$

PYv : Pirolitik yağ kinematik viskozitesi (mm²/s)

%PY : Ağırlıkça % pirolitik yağ

Dv : Dizel kinematik viskozitesi (mm²/s)

%D : Ağırlıkça % dizel

NBv : N-bütanol kinematik viskozitesi (mm²/s)

%NB : Ağırlıkça % n-bütanol

Yukarıda Kinematik Viskozitenin hesaplaması için uygulanan oransal yöntem örneği ile yoğunluk (d), alt ısı değeri (LHV), su içerik miktarı (su), karbon içerik miktarı (C), hidrojen içerik miktarı (H) ve oksijen içerik miktarı (O) gibi fizikokimyasal özelliklerin de elde edilebilmesine yönelik hesaplamalar yapılarak hazırlanmış olduğumuz bütün

harmanlara ait değerler belirlenmiştir. Yakıt olarak kullanılabilirlik yönünden fizikokimyasal özellikleri tespit edilen harmanlar arasından dizel yakıtına fizikokimyasal özellikler yönünden en yakın özelliklere sahip olan karışımlar tespit edilmiştir. Ancak her ne kadar fizikokimyasal özellik olarak dizel yakıtına yakın olsalar bile setan sayısı ve parlama noktası özellikleri yönünden biraz uzak oldukları tespit edildi. Bu durum karşısında oluşturulan harmanlar arasından özellik bakımından en iyi özelliğe sahip olması nedeniyle seçilen yakıt karışımlarının setan sayılarını arttırmak için literatürde yer alan ve daha önceki çalışmalarda kullanılmış olan 2-EHN eklenmiştir (Honnery vd. 2008). Dizel, pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN karışımlarının fizikokimyasal özelliklerinin bazıları hesaplama yöntemi ile elde edilirken diğer özellikleri daha önceden de ölçüldüğü gibi tekrardan uluslararası standart yöntemler (ASTM/EN-ISO) izlenerek harici bir ulusal akredite laboratuvar tarafından ölçülmüştür. Ölçümler sonrası elde edilen analiz sonuçları nezdinde dizel, pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN yakıt karışımlarının fizikokimyasal özelliklerinden setan sayısı ve parlama noktası değerlerinde iyileşmelerin olduğu tespit edilmiş ve daha önceki karışımların özellikleri ile kıyaslandığında deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere fizikokimyasal özellikler yönünden en iyi yapıya sahip olan yakıt karışımları elde edilmiştir. En iyi fizikokimyasal özelliğe sahip olan karışımlara ait ağırlıkça % oranları Çizelge 3.7’de görüldüğü gibi olup saf dizel ile kıyaslanmak üzere ağırlıkça %40 dizel ile %0, %5 ve %15 pirolitik yağ, %5 2-EHN ve %40, %50 ve %55 n-bütanol oranlarından oluşmaktadır.

Çizelge 3.7 Deney yakıtları.

Karışımın adı	Karışım ağırlıkça % oranları
D1	D100/PY0/B0/2-EHN0
D2	D40/PY0/B55/2-EHN5
D3	D40/PY5/B50/2-EHN5
D4	D40/PY15/B40/2-EHN5

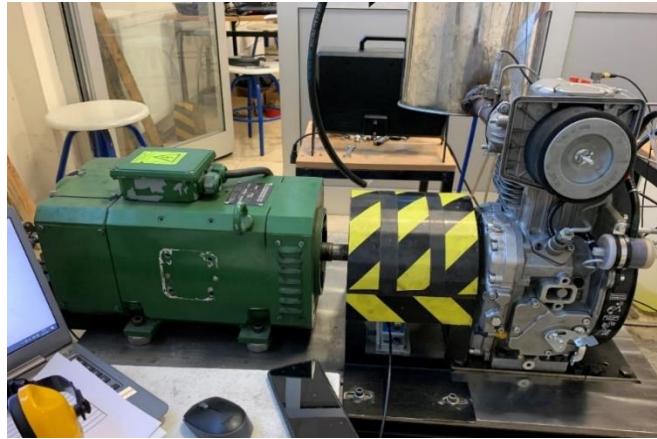
Tez çalışmalarında ki ikinci aşama olan en iyi yakıt karışımlarının seçilmesi aşamasında içten yanmalı bir dizel motorunda test edilmek üzere fizikokimyasal özellikleri yönünden dizel yakıtına en yakın özelliklere sahip olan yakıt karışımı ağırlıkça %40 dizel yakıtından oluşan karışım olduğu tespit edilmiş ve motor deneylerinde kullanılmak üzere Resim 3.10’da görülen D1, D2, D3 ve D4 yakıtları olmak üzere Çizelge 3.7’de verilen 4 adet test yakıt karışımları ağırlıkça % oranlarına göre hazırlanmıştır.



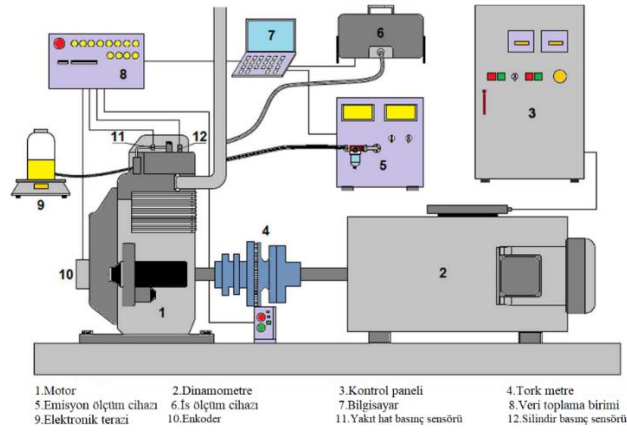
Resim 3.10 Motor deneylerinde kullanılacak test yakıtları.

3.3 Test Yakıtlarının İçten Yanmalı Bir Dizel Motorunda Test Edilmesi

Vişne çekirdeğinden elde edilen pirolitik yağın bir dizel motorunda test edilebilmesi için hazırlanan yakıt karışımları, Resim 3.11’de gösterilen Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü İçten Yanmalı Motorlar Test Laboratuvarında bulunan motor test düzeneğinde test edilmiştir. Deneysel çalışmalarda motor test dinamometresi vasıtasıyla test motorunda farklı parametreler kullanılarak test yakıtlarının motor performans, egzoz emisyonları ve yanma karakteristikleri üzerine olan etkilerinin araştırılmasına yönelik motor testleri yapılmıştır. Motor testleri, test motoru üzerinde herhangi bir modifikasyon yapılmadan 1500, 1800, 2400, 3000 ve 3600 motor devirlerinde ve 10 Nm tam motor yükü altında gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.11 Motor test düzeneği.



Şekil 3.2 Motor test düzeneğinin şematik diyagramı (Emiroğlu ve Şen 2018).

Deneysel çalışmalarda kullanılan motor test düzeneğinin şematik diyagramı Şekil 3.2’de gösterilmiş olup genel olarak motor, dinamometre, kontrol paneli, emisyon gaz ölçüm cihazı, tork metre, is ölçüm cihazı, enkoder, yakıt hattı basınç sensörü, silindir iç basınç sensörü, yanma analiz programı ve veri toplama ara biriminden oluşmaktadır.

3.3.1 Test Motoru

Motor deneyleri Resim 3.12’de gösterilen Lombardini 15 LD 350 marka ve modelli doğal emişli, hava soğutmalı, direkt enjeksiyonlu ve tek silindirli dizel motor üzerinde gerçekleştirilmiş olup test motorunun temel karakteristikleri Çizelge 3.8’de göstermektedir.



Resim 3.12 Test motoru.

Çizelge 3.8 Test motoru karakteristikleri.

Karakteristikler	Ayrıntılar
Marka	Lombardini
Model	15 LD 350
Motor tipi	4 zamanlı, tek silindirli, üstten valfli, direkt enjeksiyonlu
Devir sayısı	3600 dev/dak.
Maksimum tork	16,6 Nm / 2400 dev/dak.
Maximum güç	7,5 HP/3600 dev/dak.
Silindir hacmi	349 cm ³
Sıkıştırma oranı	20,3/1
Çap x strok	82 mm x 66 mm
Enjektör meme özelliği	0,22 x 4 x 160°
Enjektör açılma basıncı	207 bar
Yakıt püskürtme avansı	20° krank açısı (üst ölü nokta öncesi)
Emme supap açılma avansı	10° krank açısı (üst ölü nokta öncesi)
Emme supap kapanma avansı	42° krank açısı (alt ölü nokta sonrası)

3.3.2 Dinamometre

Deneysel çalışmalarda deney motoru yüklemeleri Resim 3.13'te gösterilen 3000 dev/dak.'da 15 kW güç üreten Kemsan marka doğru akım ile çalışan dinamometre ile gerçekleştirilmiştir. Motor test düzeneğinde motor çıkışında yer alan Resim 3.14'te gösterilen torkmetre ile bağlanan dinamometre motor yüklemesinin ayarlanması ve elde edilen güç değerlerinin ölçümlerinin yapılması için kullanılmıştır.



Resim 3.13 Dinamometre.

3.3.3 Tork Ölçüm Ünitesi

Motor testlerinde Resim 3.14’te gösterilen Kistler marka ve 4550 A modeli tork ölçüm ünitesi kullanılmıştır. Torkmetre ünitesi flanş yardımı ile motor mili üzerine monte edilerek sisteme dahil edilebilen ve yapısal olarak statör tork ölçüm ünitesi ve rotor tork değerlendirme ünitesinden oluşmaktadır. Stator, rotordaki bir değişikliği otomatik olarak algılar ve gerekli parametreleri otomatik olarak ayarlar. Torkmetre ünitesindeki rotor, gerinim ölçerleri kullanarak torku yakalayarak ürettikleri sinyalleri yükseltir ve böylece yüksek tarama hızı ile çok yüksek dinamik tork değerleri ölçülebilmektedir. Resim 3.14’te görüldüğü gibi tork ölçüm ünitesi dinamometre ve motor arasında bir bağlantı görevi görmekte olup sisteme flanş yardımı ile motor çıkış mili üzerine montajlanarak dahil edilmiştir. Tork ölçüm cihazı özellik olarak gerinim ölçebilen, 0,01 Nm duyarlılığında, $<0,03 \pm \%FSO$ lazer ışığı ile veri iletimi sağlayan, 0–20 Nm ölçüm aralığında işlevini yerine getirebilmektedir.



Resim 3.14 Tork ölçüm ünitesi.

3.3.4 Egzoz Gazı Analiz Cihazı ve İS Ölçüm Cihazı

Deneysel çalışmalarda egzoz gaz emisyonlarını ve is değerlerinin ölçümlerinin yapılmasında Resim 3.15’te gösterilen Mobydick 5000 Kombi marka ve modeli egzoz gazı analizörü ve opasimetre kullanılmıştır.



Resim 3.15 Egzoz gazı analiz cihazı (A) ve is ölçüm cihazı (B).

Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanların ölçüm doğruluğu ve elde edilen değerlerin belirsizlik analizi her test için önem arz etmekte olup Çizelge 3.9’da bu cihazların ölçüm doğruluğu ve CO, NO_x ve is emisyonları için bağıl belirsizlik değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.9 Egzoz gazı analiz cihazı karakteristikleri.

Parametre	Aralık	Doğruluk	Belirsizlik
NO _x (ppm)	0 ~ 5000	1	±1
İs (l/m)	0 – 20	0,01	±2
CO (% , v/v)	0 ~ 10	0,01	±1

3.3.5 Silindir Basınç Sensörü ve Amplifikatörü

Çalışmalarda silindir iç basıncını ölçmek için Resim 3.16’da gösterilen A3 Kistler 6052C marka yüksek hassasiyet ve piezoelektrik ile çalışma prensibine sahip olan silindir iç basınç sensörü ve 5064 şarj amplifikatörü kullanılmıştır. Silindir iç basınç verileri 0,1 derecelik her bir krank açısı için oluşturulan tüm sinyaller bir Kistler KiBox veri toplama sistemi kullanılarak kaydedilmiştir.



Resim 3.16 Silindir basınç sensörü ve amplifikatörü.

3.3.6 Yakıt Hattı Basınç Sensörü

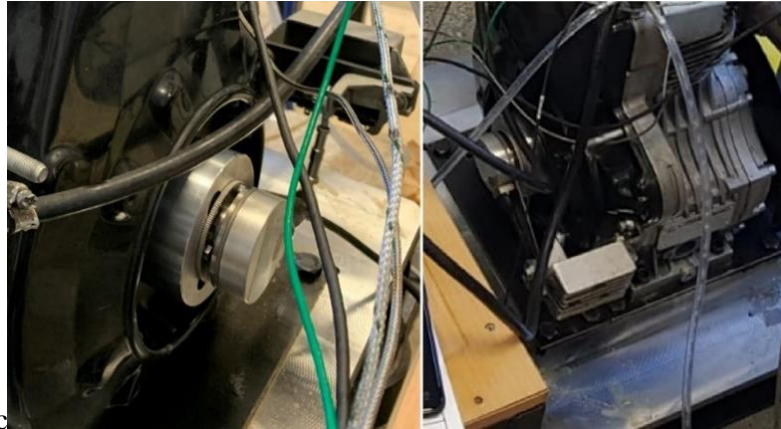
Deneysel çalışmalarda yakıt hattı basıncı, Resim 3.17’de gösterilen 6533A kelepçe adaptörü ile yakıt hattına bağlanan bir 4665 amplifikatöre bağlanmış bir Kistler 4065B piezo dirençli basınç sensörü kullanılarak ölçülmüştür. Yakıt hattı basınç verileri 0,1 derecelik her bir krank açısı için oluşturulan tüm sinyaller bir Kistler KiBox veri toplama sistemi kullanılarak kaydedilmiştir.



Resim 3.17 Yakıt hattı kelepçe adaptörü ve piezo dirençli basınç sensörü.

3.3.7 Enkoder

Krank milinin açısal olarak bütün hareketlerini, üst ölü noktayı ve motor devri gibi ölçümleri hassas bir şekilde tespit edebilmek için Resim 3.18’de gösterilen Kistler marka 2614B model enkoder kullanılmıştır.



Resim 3.18 Enkoder.

3.3.8 Veri Toplama Sistemi

Motor test çalışmalarında elde edilen bütün veriler Resim 3.19’da gösterilen Kistler KiBox markalı bir veri toplama sistemi kullanılarak kaydedilmiş olup sensörler vasıtasıyla KiBox’a gelen veriler 100 serilik ortalama değerleri alınarak, maksimum silindir basıncı, maksimum basınç artışı, maksimum ısı salınım oranı değerleri ve konumları ve yanmanın başlangıç ve bitişi KiBoxCockpit yazılımı ile hesaplanmıştır.



Resim 3.19 Veri toplama sistemi (KiBox).

3.3.9 Elektronik Terazi

Deneysel çalışmalarda Resim 3.20’de gösterilen OHAUS Pioneer markalı 0,0001 grama kadar hassasiyet ile ölçüm yapabilme özelliğine sahip elektronik terazi, deney motoru ve dinamometrenin çalışma şartları ile zamana bağlı olarak tüketilen yakıt miktarının hesaplanmasında kullanılmıştır. Hesaplamalarda her bir motor test parametresi için yakıt kabı içerisine konulan yakıtın ölçülen ilk miktarından en az iki tekrarı olan 30 saniyelik ve 1 dakikalık süre sonrasındaki ölçülen miktarın çıkartılması ile elde edilen yakıt tüketimleri not edilmiştir. 30 saniyelik ve 1 dakikalık tüketimler şeklinde tekrarlı olarak ölçümler yapılmış olup elde edilen verilerin ortalamaları alınarak yakıt tüketimin zamana bağlı olarak miktarları bütün motor test parametreleri için ayrı ayrı hesaplamaları yapılmıştır.



Resim 3.20 Elektronik terazi.

3.3.10 Kontrol Panel Sistemi ve Bilgi İşleme

Resim 3.21’de gösterilen dinamometre kontrol paneli ile test motoru devir ayarlamaları ve dinamometre ile test motoru üzerinde yükleme yapılmaları kontrol panel sistemi ile kumanda edilmiştir. Kontrol panel sistemi ile gerekli motor ve dinamometre ayarlamaları sonrasında sisteme entegre sensörler vasıtasıyla alınan bütün bilgiler bilgisayar üzerinde yüklü olan paket programları ile işlenmiş olup gerekli tüm veriler dijital olarak bilgisayar ortamına aktarılmıştır.



Resim 3.21 Kontrol panel sistemi.

3.4 Motor Karakteristiklerinin Belirlenmesi

Vişne çekirdeklerinden piroliz yöntemi ile optimum düzeyde elde edilmiş olan pirolitik yağın dizel, n-bütanol ve 2-EHN ile harmanlanarak oluşturulan yakıt karışımları tek silindirli dizel motorunda test edilmiştir. Test motoruna ait performans, yanma ve emisyon karakteristiklerinin belirlenebilmesi için motor testlerinde elde edilen veriler ile efektif güç, özgül yakıt tüketimi, efektif verim, sıcaklık değişimleri, silindir basıncı ve ısı salınım oranı parametrelerinin hesaplanmasında ve sonuçların grafikler haline getirilip değerlendirilmesinde aşağıda verilen yöntem ve formüller kullanılmıştır.

3.4.1 Motor Torku (Momenti)

Deneysel çalışmalarda 20 Nm'ye ve 200 Nm'ye kadar ölçüm yapılabilen, flanş ile motor mili üzerine, test motoru ve dinamometre arasına monte edilmiş olan, rotor ve statordan oluşan Kistler 4550 A modelli tork ölçüm ünitesi kullanılmıştır. Elde edilen tork verilerinin tork ölçüm ünitesinden veri toplama sistemi aracılığıyla bilgisayar ortamına aktarılmaktadır. Böylece herhangi bir hesaplama gerektirmeyen motor tork değerlerine (M_e) ait veriler bilgisayardan direkt olarak alınmıştır.

3.4.2 Efektif Güç

Yanma odasından birim zamanda elde edilen iş efektif motor gücüdür. Motor tarafından üretilen ve dinamometre tarafından absorbe edilen güç (P_e) Eşitlik 3.6 ile hesaplanır.

$$P_e = \frac{M_e \cdot n}{9549} \quad (3.6)$$

P_e : Efektif güç, kW

M_e : Efektif motor torku, Nm

n : Motor devri, d/d

3.4.3 Özgül Yakıt Tüketimi

Özgül yakıt tüketimi deneysel çalışmalarda kütlelel olarak tüketilen yakıt miktarının efektif güce oranıdır. Yakıt tüketimi 0,0001 hassasiyete sahip elektronik terazi kullanılarak saatlik ölçümlerin yapılması ile Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplanır.

$$b_e = \frac{\dot{m}_y}{P_e} \quad (3.7)$$

b_e : Özgül yakıt tüketimi, (g/kWh)

\dot{m}_y : Silindire alınan yakıt miktarı, (g/h)

P_e : Efektif motor gücü, (kW)

3.4.4 Termik Verim

Silindir içerisinde yakıtın yanması ile oluşan ısı enerjisine karşılık motor tarafından dönüştürülen faydalı güce oranı motor termik verimi Eşitlik 3.8 kullanılarak hesaplanır.

$$\eta_t = \frac{P_e}{\dot{m}_y \cdot H_u} \quad (3.8)$$

η_t : Motor termik verimi

P_e : Efektif motor gücü, (kW)

\dot{m}_y : Silindire alınan yakıt miktarı, (g/h)

H_u : Yakıtın alt ısı değeri, (MJ/kg)

3.4.5 Isı Salınım Oranı

Isı salınım oranı yanma esnasında silindir içerisinde meydana gelen net enerji dönüşümü ve CI motorlarda krank mili açısına bağlı olarak ateşleme noktasının tespit edilmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Krank açısından yola çıkılarak elde edilen silindir içi basınç değerleri ile ısı salınım oranı belirlenebilmekte ve test edilen yakıtların motor performansına olan etkileri kıyaslanabilmektedir. Yapılan kıyaslamalarda silindir basınç verilerinden ısı salınım oranı verileri belirlenmiş, ısı salınım verileri kullanılarak da

tutuşma gecikmesi ve yanma karakteristiklerin (yanma başlangıç ve bitiş) hesaplanmaları yapılmıştır. Tutuşma gecikmesi hesaplamalarında yakıt hattı basınç eğrisinden enjektörün açılma zamanı belirlenmiş ve ısı salınım grafik eğrisindeki yükselmenin başladığı yer de yanma başlangıç zamanı olarak kabul edilmiştir. Enjektör açılma zamanı ve yanma başlangıç zamanı olarak tespit edilen bu iki nokta arası krank açısı cinsinden tutuşma gecikmesinin gerçekleştiği yer olarak belirlenmiştir. Ayrıca enjeksiyon başlangıcının belirlenmesinde enjektör açılma basıncı değeri kullanılmıştır. Silindir hacminin değişimi ve yanma, analiz sonrası grafiklerin oluşturulmasına etki eden en önemli faktörlerdir. Bu nedenle yanma süresince basınç dalgalanmaları, bölgesel sıcaklık değişimleri ve silindir cidarları ısı kayıpları ihmal edilip silindir içerisindeki sıcaklığın düzenli olduğu kabul edilerek ısı salımı termodinamiğin birinci kanununa göre Eşitlik 3.9 ile hesaplanmaktadır.

$$\dot{Q} - \dot{W} = \frac{dU}{dt} \quad (3.9)$$

\dot{Q} : Silindir duvarlarına giden enerji

\dot{W} : Sistem sınırlarının yer değiştirmesi ile oluşan sınır işi

Eşitlik 3.9'da birim zamanda ki iç enerji ve sınır işi değişimi Eşitlik 3.10 ve 3.11'de yerine yazılırsa Eşitlik 3.12 elde edilir.

$$\frac{dU}{dt} = mc_v \frac{dT}{dt} \quad (3.10)$$

$$\dot{W} = P \frac{dV}{dt} \quad (3.11)$$

$$\dot{Q} = mc_v \frac{dT}{dt} + P \frac{dV}{dt} \quad (3.12)$$

İdeal gaz denklemine göre Eşitlik 3.13'deki kütle için sabit olduğu kabul edilerek zamana göre türevi alındığında eşitlik 3.14 elde edilir.

$$PV = mRT \Rightarrow T = \frac{PV}{mR} \quad (3.13)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{mR} \left[P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} \right] \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.14, Eşitlik 3.12’de yerine yazılırsa Eşitlik 3.15 elde edilir.

$$\dot{Q} = \left[\frac{c_v}{R} + 1 \right] P \frac{dV}{dt} + \frac{c_v}{R} V \frac{dP}{dt} \quad (3.15)$$

$\frac{c_v}{R}$, oranı özgül ısı oranı (k) cinsinden yazılırsa $\frac{c_v}{R} = \frac{1}{k-1}$ şeklinde ki eşitlik sağlanır ve Eşitlik 3.14’de yerine yazılıp zamana göre değişimi (dt) ve krank mili açısı (°KMA) cinsinden (dθ) ifade edildiğinde Eşitlik 3.16 elde edilir.

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{k}{k-1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{k-1} V \frac{dP}{d\theta} \quad (3.16)$$

- Q : Isı enerjisi
- θ : Krank mili açısı
- P : Silindir gaz basıncı
- V : Silindir hacmi
- k : Politropik sabit üs

Isı salınım verilerinin elde edilmesinde politropik sabit üs olan “k” değeri 1,37 alınmış ve Eşitlik 3.16 temel alınarak °KMA’na bağlı olarak KiBoxCockpit yanma analiz programı kullanılmış olup ısı salınım oranları tespit edilmiştir.

4. BULGULAR

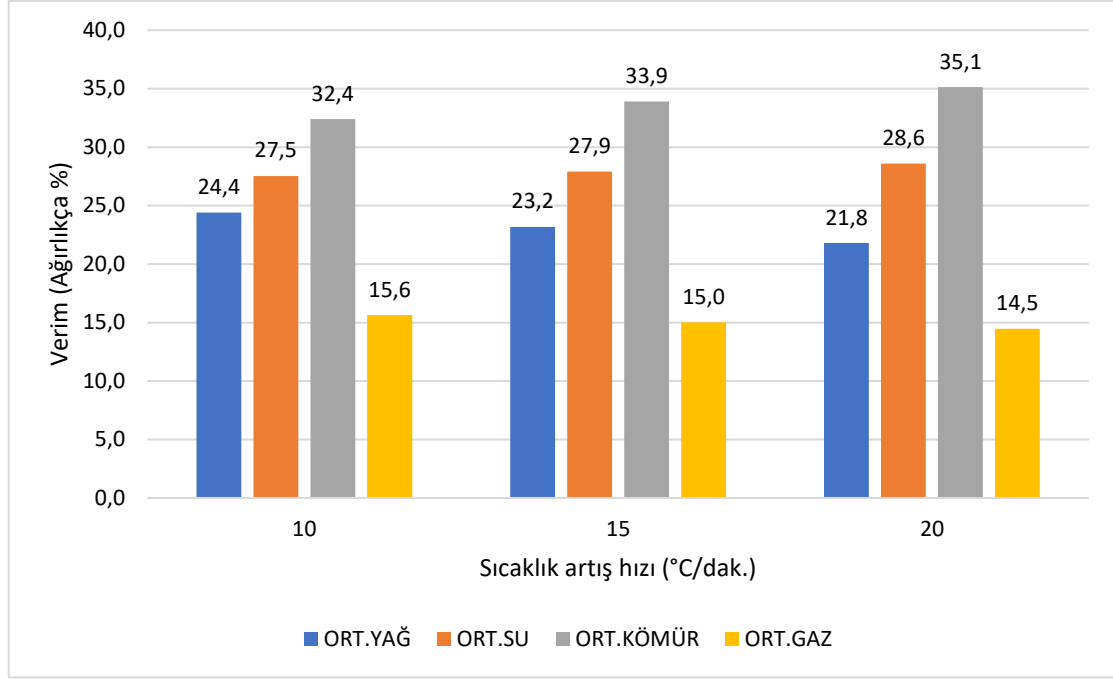
Yapılan çalışmada ilk olarak biyokütle atık olan vişne çekirdeklerinin piroliz işlemine tabi tutulması ile maksimum miktarda pirolitik yağ elde edilmesine yönelik optimizasyon çalışması yapılmıştır. Daha sonra optimizasyon koşullarında elde edilen pirolitik yağın fizikokimyasal özellikler yönünden dizel motorlarında yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Son olarak fizikokimyasal özellikleri bakımından gerekli iyileştirmeler yapılarak elde edilen test yakıtlarının motor test düzeneğinde test edilerek motor performans ve emisyonları üzerine olan etkileri incelenmiştir.

4.1. Piroliz Proses Şartları ve Optimizasyon

Yapılan çalışmada 0 °C/dak. ile 20 °C/dak. aralığında ısıtma hızına sahip piroliz reaktörü kullanılmış olup piroliz proses parametrelerinden; reaktör içi sıcaklık artış hızı (ısıtma hızı), itici azot gazının akış hızı, piroliz süresi (alıkoyma süresi), parçacık boyutu ve reaktör iç sıcaklıkları çerçevesinde optimizasyon çalışması yapılmıştır.

4.1.1. Sıcaklık Artış Hızı

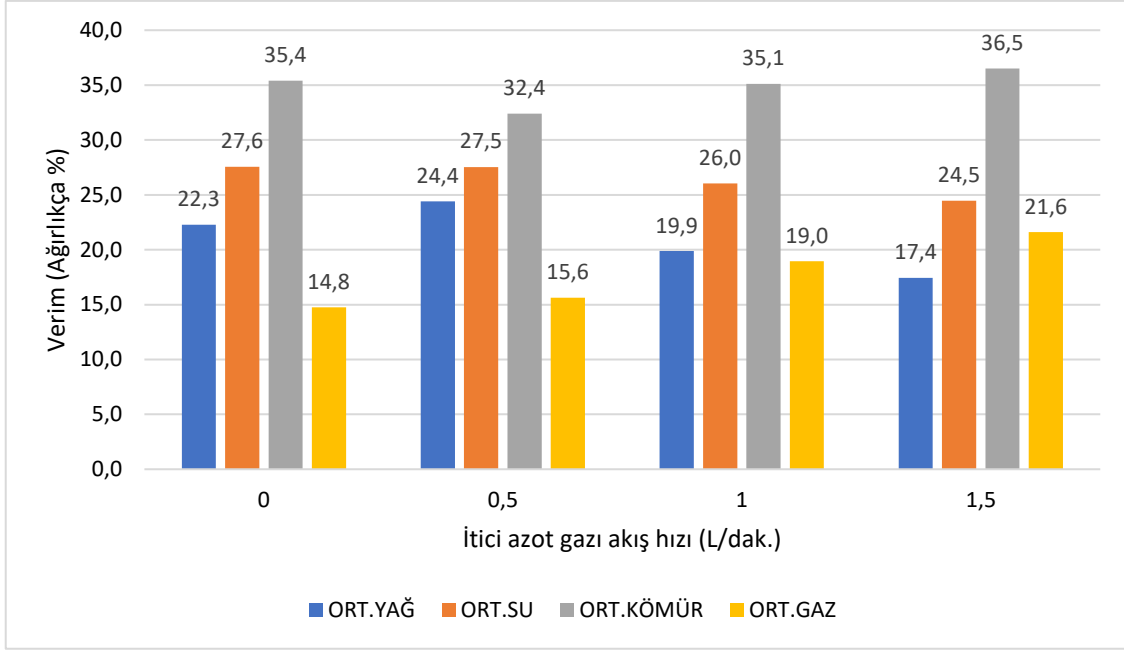
İlk olarak, 400 °C reaktör iç sıcaklığında, 0,5 L/dak. azot gazı akış hızında, kırılmamış vişne çekirdeklerinde ve 15 dakikalık alıkoyma süresinde ve otomatik, programlanabilir rampa fonksiyonuna sahip sıcaklık kontrol sistemi ile reaktör içi sıcaklık artış hızı 10 °C/dak., 15 °C/dak. ve 20 °C/dak. olarak belirlenmiş ve sıcaklıklar ayrı ayrı ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak ısıtma hızının artışı ile pirolitik yağ veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Yapılan testlerde reaktör içi sıcaklık artış hızının maksimum pirolitik yağ verimine etkisi 10 °C/dak.'da elde edilmiştir. Maksimum pirolitik yağ miktarı ağırlıkça %24,4 olup 10 °C/dak. ısıtma hızında elde edilen diğer ürünlerin (su, kömür ve gaz) ağırlıkça % olarak oluşum miktarlarına göre sonuçları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Reaktör sıcaklık artış hızının ürün verimliliğine etkisi.

4.1.2. İtici Azot Gazı Akış Hızı

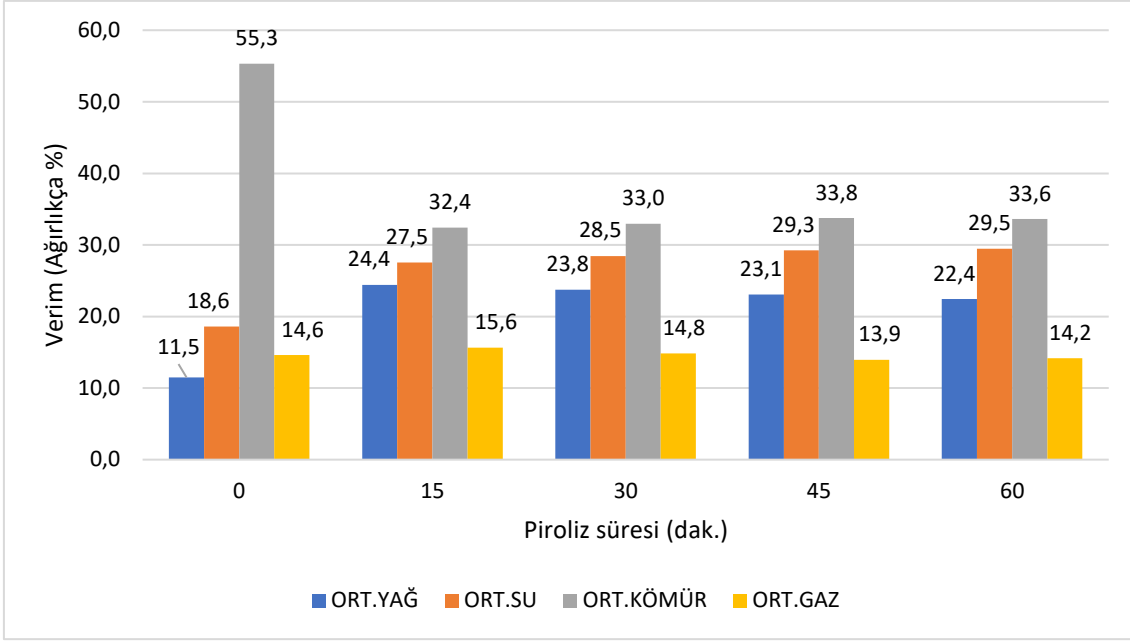
Bu aşamada dört farklı azot gazı akış hızının, 400 °C reaktör iç sıcaklığında, kırılmamış vişne çekirdeklerinde, 15 dakika alıkoyma süresinde ve 10 °C / dak. ısıtma hızında piroliz ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Piroliz proses parametrelerinden bir tanesi olan itici azot gazı akış hızları 0 L/dak., 0,5L/dak., 1 L/dak. ve 1,5 L/dak. olarak belirlenmiş olup piroliz cihazı üzerindeki azot gaz debimetresi ile ayarlanarak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Azot gazı akış hızı 0 L/dak.'dan 0,5 L/dak.'ya kadar yükseldikçe pirolitik yağ verimi artarken, 0,5 L/dak.'dan 1,5 L/dak.'ya kadar yükseldikçe pirolitik yağ verimi düşmüştür. Böylece pirolitik yağ veriminin maksimum olduğu azot gazı akış hızının optimum değeri 0,5 L/dak. olarak tespit edilmiştir. Yapılan gaz akış hızı testlerine ait pirolitik yağ verimi ağırlıkça %24,4 olup diğer ürünlerin ağırlıkça % oluşum miktarlarına göre elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 İtici azot gazı akış hızının ürün verimliliğine etkisi.

4.1.3. Piroliz Süresi (Alıkoyma Süresi)

Piroliz süresinin (alıkoyma süresi) pirolitik yağın verimliliği üzerindeki etkisini 400 °C reaktör iç sıcaklığında, 0,5 L/dak. azot gazı akış hızında, kırılmamış vişne çekirdeği taneleri ve 10 °C/dak. ısıtma hızında test edildi. Piroliz proses parametrelerinden diğer bir tanesi olan piroliz süresi (alıkoyma süresi); otomatik programlanabilir rampa fonksiyonuna sahip sıcaklık kontrol sistemi ile ayarlanarak piroliz işleminde istenilen sıcaklık değerine (400 °C) ulaşıldıktan sonraki ulaşılmış olunan aynı sıcaklıkta piroliz işleminin sabit bir şekilde devam ettirilmesi ve daha sonra belirlemiş olduğumuz 0 dak., 15 dak., 30 dak., 45 dak. ve 60 dak. süreleri içerisinde ki alıkoyma sürelerinin tamamlanması ile sistemin otomatik olarak durdurulmasıdır. Piroliz işleminde alıkoyma süresi 0 dakikadan 15 dakikaya çıktığında, pirolitik yağ verimi artmıştır. Bununla birlikte, 15 dakika ile 60 dakika arasında ki sürelerde ise daha yüksek bir piroliz süresi aralığında pirolitik yağ verimi üzerinde olumsuz etkiler gözlenmiştir. Piroliz süresi (alıkoyma süresi) tamamlanması ile elde edilen pirolitik yağ verimi ağırlıkça %24,4 olup 15 dakikalık alıkoyma süresinde optimum pirolitik yağ elde edilmiştir. Piroliz ürünlerine ait verimlerin ağırlıkça % oluşum miktarlarına göre sonuçları Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

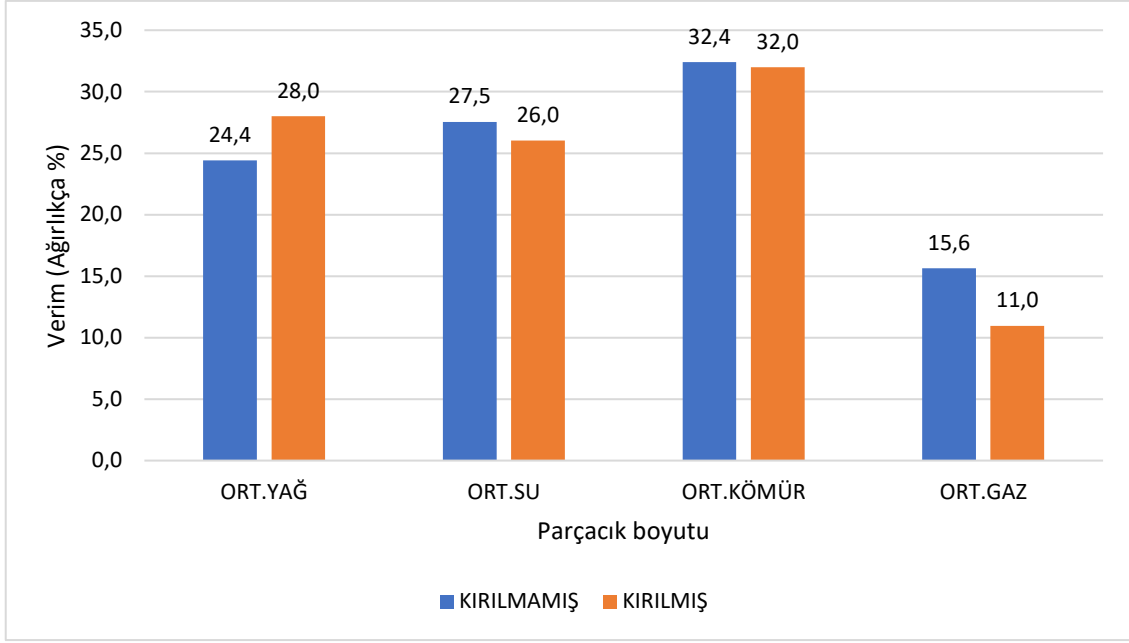


Şekil 4.3 Piroliz süresinin (alıkoyma süresi) ürün verimliliğine etkisi.

4.1.4. Parçacık Boyutu

Diğer bir piroliz proses parametresi olan parçacık boyutu özellik olarak homojen olmayan bir yapıyı oluşturmada en etkin role sahiptir. Piroliz işlemleri sırasında test edilen her bir numunenin aynı yoğunluk ve homojenliğe sahip olması deneylerin tutarlı bir şekilde yapılmasında ki en önemli unsurdur. Bu nedenle belirlemiş olduğumuz parçacık boyutu; kırılmış (≤ 5 mm) ve kırılmamış (10mm) olarak bütün bir şekilde vişne çekirdeklerinin ürün verimliliğine olan etkisi incelenmiştir. Bu aşamada parçacık boyutu analizi detaylı bir şekilde yapılmamış olup sadece bütün bir hammadde ile daha küçük parçalara ayrılan hammaddenin piroliz işleminde ürün verimliliğine olan etkisi tespit edilmiştir.

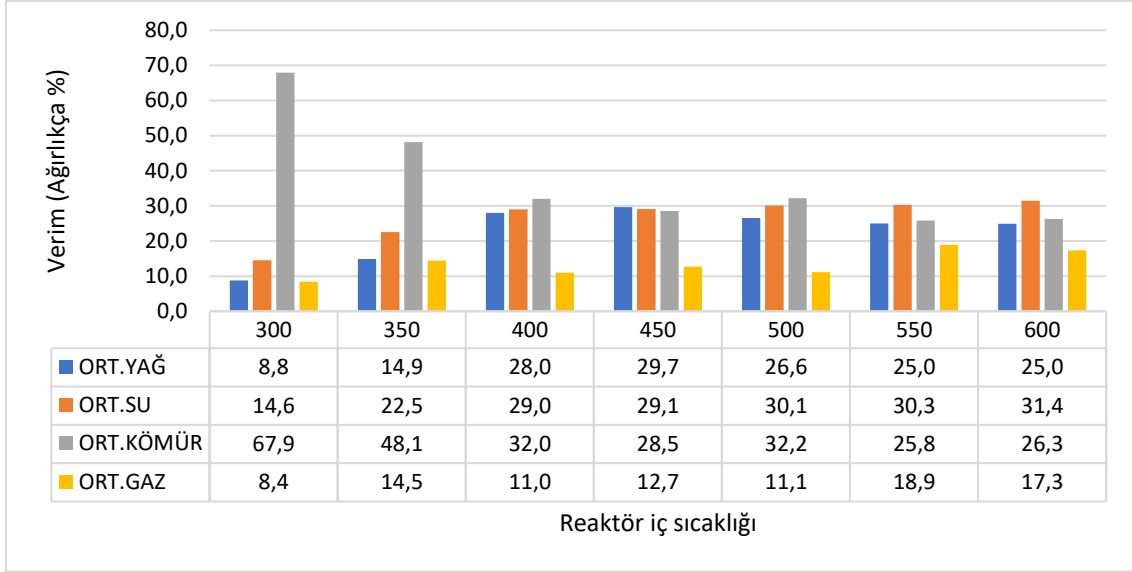
Biyokütle için partikül boyutunun piroliz ürünü verimliliği üzerindeki etkisini incelemek için deneyler; 400 °C reaktör iç sıcaklığında, 0,5 L/dak. azot gazı akış hızında, 15 dakika alıkoyma süresinde ve 10 °C/dak. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan parçacık boyutu testlerine ait maksimum pirolitik yağ verimi kırılmış (≤ 5 mm) olan vişne çekirdekleri için ağırlıkça %28 olup diğer ürünlerin ağırlıkça % oluşum miktarlarına göre elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Kırılmamış (10mm) vişne çekirdekleri ile kırılmış (≤ 5 mm) vişne çekirdeklerinin piroliz işlemi sonucunda elde edilen pirolitik yağ verimleri kıyaslandığında pirolitik yağ verimi %14,75 oranında arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.4 Parçacık boyutunun ürün verimliliğine etkisi.

4.1.5. Reaktör İç Sıcaklığı

Son olarak, piroliz reaktör iç sıcaklığının piroliz ürünü verimleri üzerindeki etkisi, 0,5 L/dak. azot gazı akış hızında, kırılmış vişne çekirdeklerinde, 15 dak. piroliz (alıkoyma) süresinde ve 10 °C/dak. ısıtma hızında incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 300 °C 'den 450 °C'ye yükseldikçe, pirolitik yağ verimi artarken reaktör içi sıcaklığı 450 °C 'den 600 °C'ye yükseldikçe pirolitik yağ verimi azalmıştır. Tüm deneyler yapıldıktan sonra, 450 °C reaktör içi sıcaklığında, 0,5 L/dak. azot gazı akış hızında, 10 °C/dak. ısıtma hızında, 15 dak. alıkoyma süresinde ve kırılmış olarak parçacık boyutunda maksimum pirolitik yağ verimi ile piroliz için optimum çalışma koşulları elde edilmiştir. Optimizasyon sürecinin en başından belirlemiş olduğumuz parametrelere ait optimum şartlar tespit edilmiş olup, tespit edilen optimum şartlar doğrultusunda otomatik, programlanabilir rampa fonksiyonuna sahip sıcaklık kontrol sistemi ile reaktör içi sıcaklık değerleri ayrı ayrı ayarlanarak deneyler tamamlanmıştır. Yapılan reaktör içi sıcaklık testlerine ait pirolitik yağ verimi ağırlıkça %29,7 olup diğer ürünlerin ağırlıkça % oluşum miktarlarına göre elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Reaktör iç sıcaklığının ürün verimliliğine etkisi.

Belirlemiş olduğumuz; reaktör içi sıcaklık artış oranı (ısıtma hızı), itici azot gazının akış hızı, piroliz süresi (alıkoyma süresi), parçacık boyutu ve reaktör iç sıcaklıkları piroliz parametreleri çerçevesinde optimizasyon çalışması tamamlanmış olup, yapılan optimizasyon testlerine ait pirolitik yağ veriminin maksimum olduğu optimum şartlar; 10 °C/dak. reaktör içi sıcaklık artış oranı (ısıtma hızı), 0,5 L/dak. itici azot gazının akış hızı, 15 dak. piroliz süresi (alıkoyma süresi), kırılmış parçacık boyutu ve 450 °C reaktör iç sıcaklığı şeklinde optimize edilmiştir.

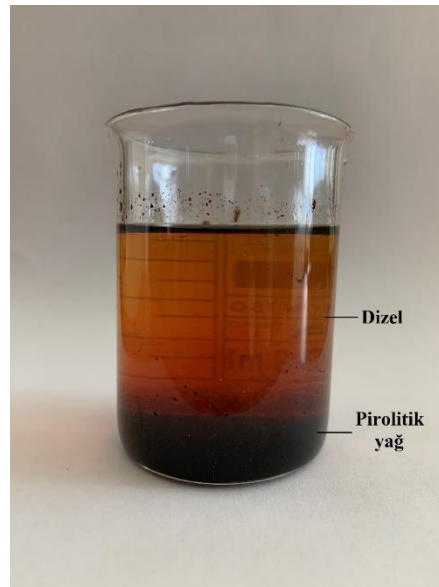
4.2. Pirolitik Yağın Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılabilirliği

Tez çalışmasındaki ikinci aşama, piroliz işlemine ait optimizasyon çalışmaları sonrasında elde edilen optimum düzeydeki pirolitik yağın fizikokimyasal özelliklerinin araştırılıp dizel motorlarında alternatif bir yakıt olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Elde ettiğimiz pirolitik yağa ait Çizelge 4.1’de gösterilen bileşim ve yakıt özelliklerinin analiz sonuçlarına göre pirolitik yağ, yüksek kinematik viskozite, su içeriği ve yoğunluk değerlerine sahip olup parlama noktası, alt ısıl değer (LHV) ve pH gibi tatmin edici olmayan düşük yakıt özelliklerinden dolayı pirolitik yağ doğrudan geleneksel dizel motorlarda kullanılamaz (Lee vd. 2020).

Çizelge 4.1 Pirolitik yağın bileşimi ve yakıt özellikleri.

Özellikler	Pirolitik yağ
Kinematik viskozite (mm ² /s) 40°C'de	8,4
LHV (MJ/kg)	25,6
Su içeriği (ağırlıkça %)	1,5
C (ağırlıkça %)	75,8
H (ağırlıkça %)	9,1
O (ağırlıkça %)	12,6
Yoğunluk (kg/m ³)	1089
pH	3,8
Parlama noktası (°C)	98

Bu nedenle, pirolitik yağın dizel ile harmanlanması, pirolitik yağın yakıt özelliklerini iyileştirmede iyi bir çözüm olabilmektedir. Dizel, diğer özelliklerinin yanı sıra, başlıca yakıtın setan sayısını artırarak yakıtın kendi kendine tutuşabilirliğini artırabilmektedir (Lee vd. 2020). Bununla birlikte, elde etmiş olduğumuz pirolitik yağ analiz verilerimiz, Resim 4.1'de görüldüğü üzere minimum miktarda pirolitik yağın bile dizel ile direk olarak karışmadığını göstermektedir.



Resim 4.1 Faz ayrımı (ağırlıkça %90 dizel %10 pirolitik yağ).

Bu nedenle, pirolitik yağı dizel ile karıştırmak için organik bir çözücü gereklidir. Alcalá ve Bridgwater, organik bir çözücü olarak n-bütanol kullanımının uzun bir süre boyunca homojen ve stabil bir şekilde pirolitik yağ ve biyo-dizel karışımlarının oluşumuna izin verdiğini bildirmiştir (Alcalá ve Bridgwater 2013). Ayrıca, n-bütanol, biyo-yağ

harmanlanmış yakıtın asitliğini ve viskozitesini azaltma ve kalorifik değerini artırma kapasitesine sahiptir, böylece doğrudan geleneksel bir dizel motorda kullanılabilir (Kim ve Lee 2015, Lee vd. 2020).

4.2.1. Pirolitik Yağ, Dizel ve N-Bütanol Harmanlama Çalışması

Pirolitik yağın özelliklerini ve pirolitik yağın dizel ile karışabilirliğini iyileştirmek için dizel, pirolitik yağ ve n-bütanol karışımları yöntemde belirtmiş olduğumuz dizel oranı ağırlıkça %10 ve katları ve pirolitik yağ ve n-bütanol oranları ise eşit olacak şekilde üçlü harmanlar hazırlanmıştır. Sonuç olarak, ağırlıkça %10, %20 ve %30 dizel oranlarında homojenlik tespit edilmiş olup Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.

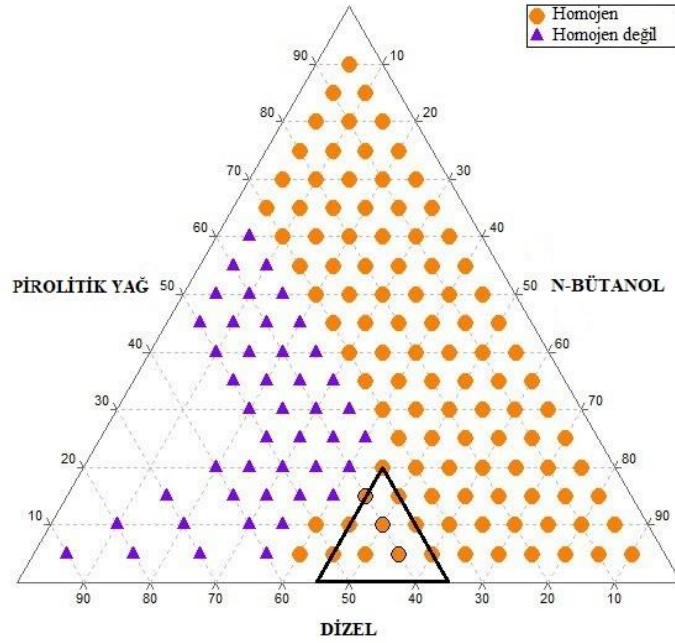
Çizelge 4.2 Homojen (+) ve homojen olmayan (-) karışımlar.

Karışımlar (ağırlıkça %)	Homojenlik
D90/PY5/B5	-
D80/PY10/B10	-
D70/PY15/B15	-
D60/PY20/B20	-
D50/PY25/B25	-
D40/PY30/B30	-
D30/PY35/B35	+
D20/PY40/B40	+
D10/PY45/B45	+

Daha sonra homojenliği daha detaylı incelemek için karışımlar hazırlanarak dizel oranı sabitlenmiş ve pirolitik yağ ve n-bütanol oranları ters orantılı olarak ayarlanmıştır. Çizelge 4.3'te gösterilen deneysel çalışmalarda oluşturulan bütün karışımlara ait homojenlikler gösterilmiş olup Şekil 4.5' te gösterilen üçlü faz diyagramında özetlenmiştir.

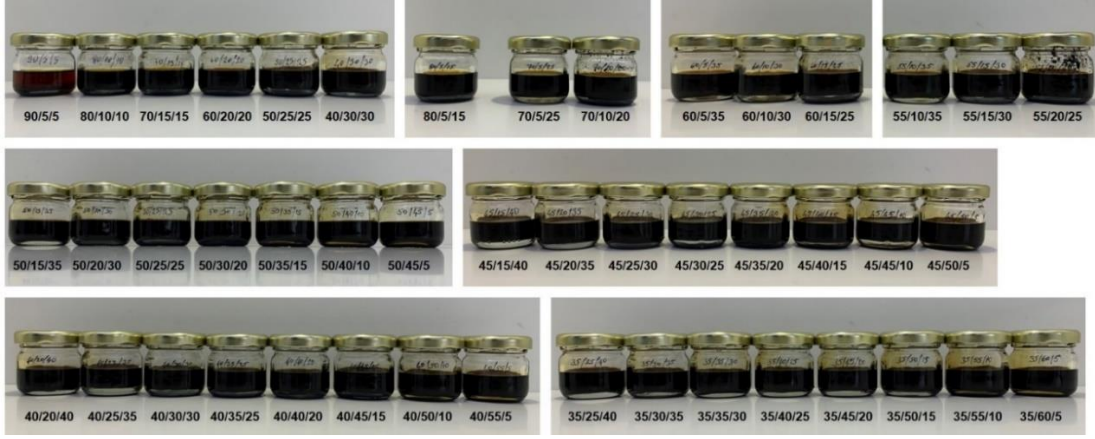
Çizelge 4.3 Homojen (+) ve homojen olmayan (-) karışımlar.

Karışımlar	Homojenlik	Karışımlar	Homojenlik	Karışımlar	Homojenlik
D80/PY5/B15	-	D50/PY5/B45	+	D45/PY5/B50	+
D70/PY5/B25	-	D50/PY10/B40	+	D45/PY10/B45	+
D70/PY10/B20	-	D50/PY15/B35	-	D45/PY15/B40	-
D60/PY5/B35	-	D50/PY20/B30	-	D45/PY20/B35	-
D60/PY10/B30	-	D50/PY30/B20	-	D45/PY25/B30	-
D60/PY15/B25	-	D50/PY35/B15	-	D45/PY30/B25	-
D55/PY5/B40	+	D50/PY40/B10	-	D45/PY35/B20	-
D55/PY10/B35	-	D50/PY45/B5	-	D45/PY40/B15	-
D55/PY15/B30	-			D45/PY45/B10	-
D55/PY20/B25	-			D45/PY50/B5	-
D40/PY5/B55	+	D35/PY5/B60	+	D30/PY5/B65	+
D40/PY10/B50	+	D35/PY10/B55	+	D30/PY10/B60	+
D40/PY15/B45	+	D35/PY15/B50	+	D30/PY15/B55	+
D40/PY20/B40	-	D35/PY20/B45	+	D30/PY20/B50	+
D40/PY25/B35	-	D35/PY25/B40	-	D30/PY25/B45	+
D40/PY35/B25	-	D35/PY30/B35	-	D30/PY30/B40	+
D40/PY40/B20	-	D35/PY35/B30	-	D30/PY40/B30	+
D40/PY45/B15	-	D35/PY40/B25	-	D30/PY45/B25	+
D40/PY50/B10	-	D35/PY45/B20	-	D30/PY50/B20	+
D40/PY55/B5	-	D35/PY50/B15	-	D30/PY55/B15	+
		D35/PY55/B10	-	D30/PY60/B10	+
		D35/PY60/B5	-	D30/PY65/B5	+
D25/PY5/B70	+	D20/PY5/B75	+	D15/PY5/B80	+
D25/PY10/B65	+	D20/PY10/B70	+	D15/PY10/B75	+
D25/PY15/B60	+	D20/PY15/B65	+	D15/PY15/B70	+
D25/PY20/B55	+	D20/PY20/B60	+	D15/PY20/B65	+
D25/PY25/B50	+	D20/PY25/B55	+	D15/PY25/B60	+
D25/PY30/B45	+	D20/PY30/B50	+	D15/PY30/B55	+
D25/PY35/B40	+	D20/PY35/B45	+	D15/PY35/B50	+
D25/PY40/B35	+	D20/PY45/B35	+	D15/PY40/B45	+
D25/PY45/B30	+	D20/PY50/B30	+	D15/PY45/B40	+
D25/PY50/B25	+	D20/PY55/B25	+	D15/PY50/B35	+
D25/PY55/B20	+	D20/PY60/B20	+	D15/PY55/B30	+
D25/PY60/B15	+	D20/PY65/B15	+	D15/PY60/B25	+
D25/PY65/B10	+	D20/PY70/B10	+	D15/PY65/B20	+
D25/PY70/B5	+	D20/PY75/B5	+	D15/PY70/B15	+
				D15/PY75/B10	+
				D15/PY80/B5	+
D10/PY5/B85	+	D5/PY5/B90	+		
D10/PY10/B80	+	D5/PY10/B85	+		
D10/PY15/B75	+	D5/PY15/B80	+		
D10/PY20/B70	+	D5/PY20/B75	+		
D10/PY25/B65	+	D5/PY25/B70	+		
D10/PY30/B60	+	D5/PY30/B65	+		
D10/PY35/B55	+	D5/PY35/B60	+		
D10/PY40/B50	+	D5/PY40/B55	+		
D10/PY50/B40	+	D5/PY45/B50	+		
D10/PY55/B35	+	D5/PY50/B45	+		
D10/PY60/B30	+	D5/PY55/B40	+		
D10/PY65/B25	+	D5/PY60/B35	+		
D10/PY70/B20	+	D5/PY65/B30	+		
D10/PY75/B15	+	D5/PY70/B25	+		
D10/PY80/B10	+	D5/PY75/B20	+		
D10/PY85/B5	+	D5/PY80/B15	+		
		D5/PY85/B10	+		
		D5/PY90/B5	+		

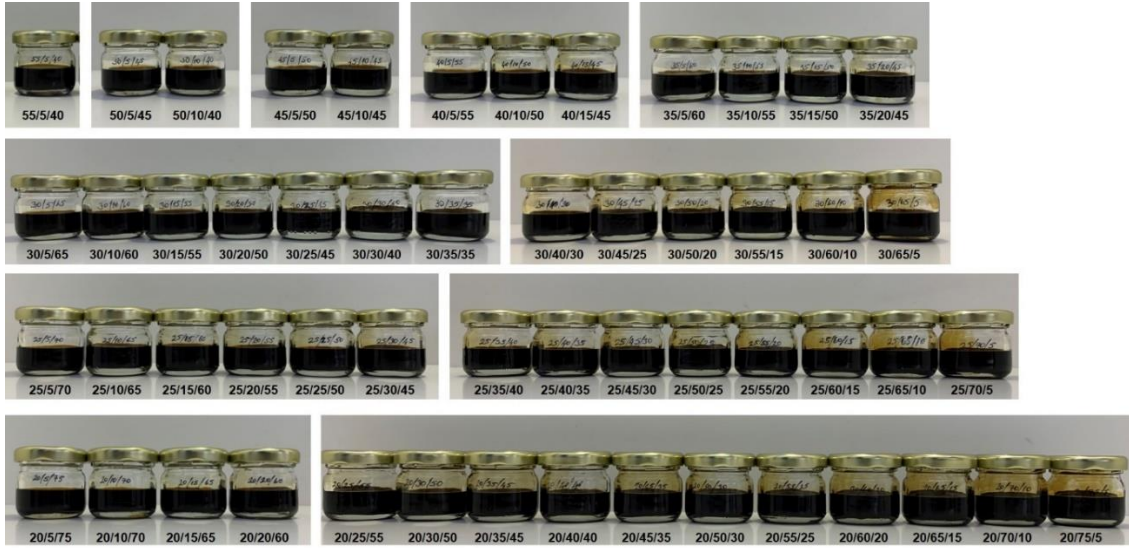


Şekil 4.6 Dizel/Pirolitik yağ/n-Bütanol yakıt karışımları üçlü faz diyagramı.

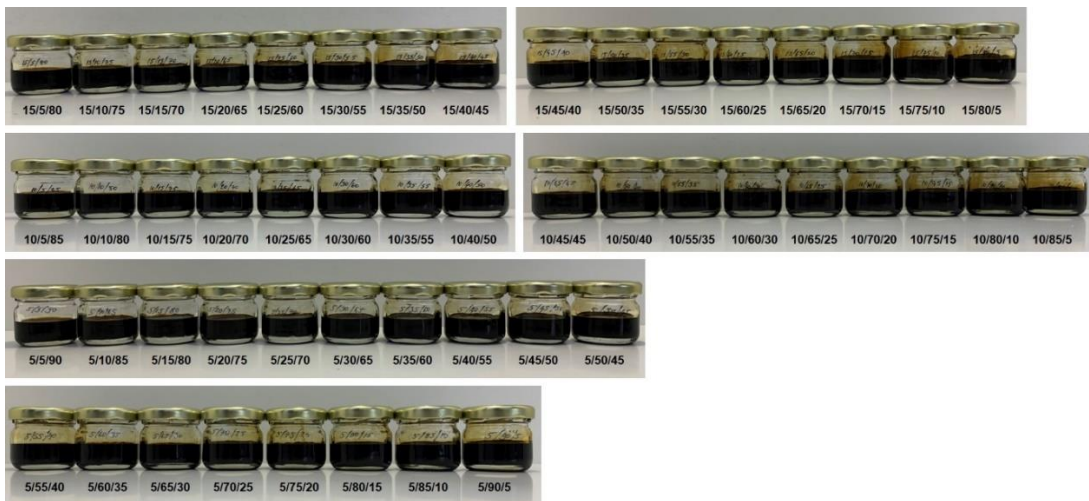
Dizel, pirolitik yağ ve n-bütanol karışım oranlarının bir fonksiyonu olan ve bileşenlerin fraksiyonlarına karşılık gelen diyagramdaki her nokta, üç bileşenli yakıtların faz davranışını ortaya koymuştur. Yakıtlar, görsel değerlendirmeye göre niteliksel olarak karışamaz (homojen olmayan) ve karışabilir (homojen) tipler olarak sınıflandırılmıştır. Şekil 4.6'dan, pirolitik yağ, dizel ve n-bütanolün çok çeşitli homojen tek fazlı karışımlarının oluşturulmasının mümkün olduğu gözlemlenebilmektedir. Üçlü karışımlarda, tüm pirolitik yağ ve n-bütanol oranlarında ağırlıkça %30'a varan dizel ile homojen karışımlar oluşturulmuştur. Ağırlıkça %30'dan %60'a kadarki dizel oranlarında hem homojen hem de homojen olmayan karışımlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, ağırlıkça %60'tan sonraki tüm dizel oranlarında elde edilen bütün harmanlar ise homojen değildir. Sonuç olarak, artan miktarlarda polar olmayan dizel ile karışımların homojen hale gelmediğini ve artan miktarlarda n-bütanol ile homojen hale geldiğini gözlemlenmiştir. Resim 4.2'de görüldüğü gibi homojen olmadığı belirtilen ağırlıkça %90 dizel/%5 pirolitik yağ/%5 n-bütanol harmanı dışında 48 saatlik gözlemden sonra tüm harmanlar hiçbir faz ayrımı göstermemiştir. Ayrıca numune hazırlama şişelerinin dibinde çözünmemiş katı partiküller içeren tek fazlı numuneler de homojen olmayan olarak tanımlanmıştır. Resim 4.2'de gösterilen tüm harmanlar homojen olmayan ve Şekil 4.3 ve 4.4'te gösterilenler ise homojen olan yakıt karışımlarıdır.



Resim 4.2 Homojen olmayan üçlü karışımlar (ağırlıkça %D/%PY/%B).



Resim 4.3 Homojen olan üçlü karışımlar (ağırlıkça %D/%PY/%B).



Resim 4.4 Homojen olan üçlü karışımlar (ağırlıkça %D/%PY/%B).

4.2.2. Motor Deneyinde Kullanılacak Test Yakıtlarının Belirlenmesi

Tez çalışmalarındaki bu aşama pirolitik yağ, dizel ve n-bütanol ile harmanlanmış olan homojen yakıt karışımlarına ait fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesi ve en iyi özelliklere sahip olan yakıtların motor deneyinde test edilebilmesine yönelik seçimim yapılmıştır.

Bir dizi homojen tek fazlı karışım, Karbon (C), Hidrojen (H), Oksijen (O) ve su içeriği yönünden fizikokimyasal özellik için incelenmiştir. Bu üçlü karışımların bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 4.4'te gösterilmiş olup ağırlıklı ortalama denklemi kullanılarak karışımlardaki bileşen oranlarından hesaplanmıştır (Lee vd. 2020, Alcalá ve Bridgwater 2013).

Çizelge 4.4 Harmanlanmış yakıtların hesaplanan fizikokimyasal özellikleri.

Karışımlar	Kinematik viskozite (mm ² /s) 40°C'de	Yoğunluk (kg/m ³)	LHV (MJ/kg)	Su içeriği (ağırlıkça %)	C (ağırlıkça %)	H (ağırlıkça %)	O (ağırlıkça %)
Dizel	2,7	822	42,9	0	86,1	13,9	0
D50/PO0/B50	2,5	816	38,0	0	75,5	13,8	10,8
D50/PO5/B45	2,8	830	37,6	0,08	76,0	13,5	10,4
D45/PO0/B55	2,4	815	37,5	0	74,4	13,7	11,9
D45/PO5/B50	2,7	829	37,1	0,08	74,9	13,5	11,4
D45/PO10/B45	3,0	843	36,8	0,15	75,5	13,3	11,0
D40/PO0/B60	2,4	815	37,0	0	73,3	13,7	13,0
D40/PO5/B55	2,7	829	36,6	0,08	73,9	13,5	12,5
D40/PO10/B50	3,0	843	36,3	0,15	74,4	13,3	12,1
D40/PO15/B45	3,3	857	35,9	0,23	75,0	13,0	11,6
D35/PO0/B65	2,4	814	36,5	0	72,3	13,7	14,0
D35/PO5/B60	2,7	828	36,2	0,08	72,8	13,5	13,6
D35/PO10/B55	3,0	842	35,8	0,15	73,4	13,3	13,1
D35/PO15/B50	3,3	856	35,4	0,23	73,9	13,0	12,7
D35/PO20/B45	3,6	870	35,0	0,30	74,5	12,8	12,2

Harmanların diğer fizikokimyasal özellikleri Çizelge 4.5'te gösterildiği gibi ölçülmüş olup pirolitik yağ harmanlarının tüm özellikleri pirolitik yağ ve geleneksel dizel ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.5 Harmanlanmış yakıtların parlama noktası, pH ve setan sayısı.

Karışımlar	Parlama noktası (°C)	pH	Setan sayısı
Dizel	55,0	5,5-8,0	52,0
D40/PO0/B60	37,5	6,3	27,7
D40/PO5/B55	37,5	6,0	27,0
D40/PO10/B50	37,5	5,1	26,8
D40/PO15/B45	37,5	4,9	26,0

Dizele eşit fizikokimyasal özelliklere sahip karışımlar, optimum karışım bileşimleri olarak belirlenmiş ve optimum fizikokimyasal özelliklere sahip üçlü karışımlar, Şekil 4.6'da gösterildiği gibi küçük bir üçgen bölge içerisine alınmıştır.

Karıştırılmış yakıtlarda ağırlıkça %35 dizelin varlığı, yetersiz kendiliğinden tutuşabilme özelliği göstermektedir (Lee vd. 2020). Karışımların kendiliğinden tutuşabilirliğini artırmaya yönelik çözümlerden biri, ateşleme geliştiricileri eklemek veya karışımlardaki dizel oranını artırmaktır (Lee vd. 2020). Hedeflerden biri, karışımlardaki dizel oranını en aza indirmek olduğundan, otomatik ateşlemeyi artırmak için temel yakıt olarak ağırlıkça %40 dizel ve ağırlıkça %60 n-bütanol içeren yakıtı seçtik. Daha sonra, n-bütanol oranını düşürerek ve buna göre baz yakıtın pirolitik yağ oranını artırarak, ağırlıkça %5, 10 ve 15 pirolitik yağ içeren harmanlanmış yakıtlar hazırlanmış olup ve Çizelge 4.4 ve 4.5'te gösterildiği gibi fizikokimyasal olarak karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.4'te gösterildiği gibi, ağırlıkça %40 dizel, ağırlıkça %0-15 pirolitik yağ ve ağırlıkça %60-45 n-bütanol oranlarında harmanlanmış yakıtların yoğunluğu ve kinematik viskozitesi, pirolitik yağa kıyasla geleneksel dizele yakın olup $2,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ ile $3,3 \text{ mm}^2/\text{s}$ arasındadır. Pirolitik yağın sahip olduğu kalorifik değer ile harmanlanmış yakıtların kalorifik değerleri kıyaslandığında harmanlanmış yakıtların kalorifik değerleri dizele göre biraz daha düşük olsa dahi kalorifik değerinde genel olarak artış gözlemlenmiştir. Ayrıca harmanlanmış yakıtların yoğunlukları ve kinematik viskoziteleri artarken, artan pirolitik yağ içeriğine bağlı olarak kalorifik değerler azalmıştır.

Daha yüksek pirolitik yağ içeriği ile yakıtın enerji yoğunluğu azaldığından, daha yüksek pirolitik yağ içerikli harmanlanmış yakıtlar için daha uzun enjeksiyon süresi

gerekmektedir. Daha yüksek pirolitik yağ içeriğinin yol açtığı yanma odasına daha düşük enerji akışı, yanma fazının gecikmesine neden olur (Kim vd. 2015).

Yakıttaki yüksek su içeriği arzu edilmez bir durumdur. Beklendiği gibi, harmanlanmış yakıtlarımız, ihmal edilebilir olan orijinal pirolitik yağla kıyasla çok daha düşük bir su içeriğine (ağırlıkça %0-0,23) sahiptir. Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere karışımların su içeriği artan pirolitik yağ içeriği ile artmaktadır.

Karışımlardaki C içerikleri, geleneksel dizelere göre ağırlıkça %73,3-75,0 aralığında olup karışımların H içerikleri ise ağırlıkça %13,0-13,7 aralığında olup geleneksel dizelere yakındır. Harmanlanmış yakıtlarda artan pirolitik yağ içeriği ile Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere C içeriği artarken H içeriği azalmıştır. Ayrıca, karışımlardaki artan dizel oranı ile karışımların C ve H içerikleri artmıştır. Karışımlardaki O içerikleri ağırlıkça %11,6-13,0 olup geleneksel dizelere göre daha yüksektir, bu da azalan n-bütanol ve karışımlarda artan dizel içerikleri ile azalmaktadır.

Ayrıca, Çizelge 4.5'te gösterildiği gibi, harmanlanmış yakıtların 4,9-6,3 aralığında olan pH değerleri, pirolitik yağ ile karşılaştırıldığında n-bütanol ve dizelin varlığıyla artmış, ancak harmanlarda pirolitik yağ içeriği arttıkça azalmıştır. Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere harmanlanmış yakıtların parlama noktası sıcaklıkları 37,5 °C olarak ölçülmüş olup pirolitik yağ ve geleneksel dizelinkinden daha düşüktür, ancak n-bütanol ile kıyaslandığında oldukça benzerlik göstermektedir.

Harmanlanmış yakıtların setan sayıları, geleneksel dizelere göre daha düşük olan 26,0-27,7 arasındadır. Avrupa Birliği'ndeki minimum setan dizel yakıt sayısı ≥ 51 ve Amerika Birleşik Devletleri'nde ≥ 40 şeklinde belirtilmiştir (Lapuerta 2009). Pirolitik yağ içeriği ne kadar yüksekse, setan sayısının o kadar düşük olduğu Çizelge 4.5'te görülmektedir. Düşük setan sayısı değerleri, harmanlanmış yakıtların kendiliğinden tutuşabilirliğini düşürmesi nedeniyle, tutuşma gecikmesine neden olarak yanmanın başlamasını geciktirerek eksik yanmaya neden olabileceği için istenmemektedir (Midhun Prasad ve Murugavelh 2020, Hossain 2016, Kaewbuddee 2018). Bu nedenle, karışımlarımızın setan sayısını artırmak için harmanlanmış yakıtlara ağırlıkça %5 oranında 2-EHN ekledik (Lee

2020). 2-EHN ilavesiyle, harmanlanmış yakıtların setan sayıları 46,9-51,6 aralığındaki dizel için minimum setan sayısı spesifikasyonuna yükseltilmiş olup Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Ayrıca 2-EHN'li harmanlanmış yakıtların parlama noktalarında da bir derecelik artış gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.6 2-EHN ilavesi ile yakıtların parlama noktası ve setan sayısı.

Karışımlar (ağırlıkça %)	Parlama noktası (°C)	Setan sayısı
Dizel	55,0	52,0
D40/PO0/B55/2-EHN5	38,5	51,6
D40/PO5/B50/2-EHN5	38,5	51,1
D40/PO10/B45/2-EHN5	38,5	48,1
D40/PO15/B40/2-EHN5	38,5	46,9

Ancak Çizelge 4.7'de gösterildiği gibi 2-EHN ile harmanlanmış yakıtların diğer özelliklerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 4.7 2-EHN ilavesi ile yakıtların hesaplanan fizikokimyasal özellikleri.

Karışımlar (ağırlıkça %)	Kinematik viskozite (mm ² /s) 40°C'de	Yoğunluk (kg/m ³)	LHV (MJ/kg)	Su içeriği (%)	C (%)	H (%)	O (%)
D40/PO0/B55/2-EHN5	2,4	822	36,8	0,01	72,8	13,5	13,3
D40/PO5/B50/2-EHN5	2,7	836	36,4	0,08	73,4	13,3	12,8
D40/PO10/B45/2-EHN5	3,0	850	36,0	0,16	73,9	13,1	12,4
D40/PO15/B40/2-EHN5	3,3	864	35,7	0,23	74,5	13,0	11,9

Özetle harmanlanmış yakıtların kinematik viskozitesi, su içeriği, kalorifik değeri, pH değeri ve setan sayısı ile ölçülen kendiliğinden tutuşabilme gibi fizikokimyasal özelliklerinden bazıları, karışımlarda n-bütanol ve dizelin bulunması ile iyileştirilmiştir. 2-EHN, karışımların setan sayılarını artırdığı için muhtemelen karışımların kendiliğinden tutuşma özelliklerini geliştireceği bilinmektedir. Buna göre, sıkıştırma ile ateşlemeli (CI) motor deneylerinde test edilebilen gelişmiş fizikokimyasal özelliklere sahip Çizelge 4.7'de gösterilen harmanlanmış yakıtlar test edilmek üzere elde edilmiştir. Dizel ile harmanlanmış pirolitik yağ kullanımı birçok motorda başarıyla test edilmiştir (Lee vd. 2020, Lee vd. 2014, Karagöz 2020).

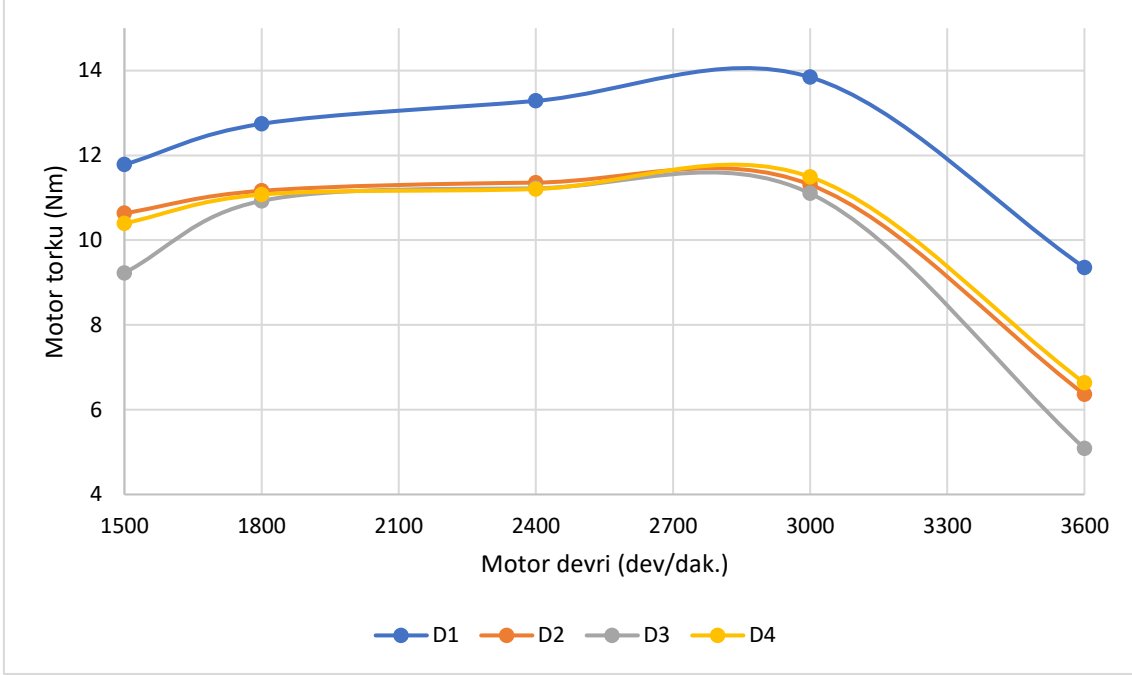
4.3. Test Yakıtlarının Motor Performans ve Emisyon Üzerine Etkileri

Tez çalışmaların ilk aşamasında piroliz yoluyla vişne çekirdeğinden optimum düzeyde pirolitik yağ üretilmiş olup ikinci aşamada ise elde edilen pirolitik yağ ile oluşturulan yakıt karışımlarının fizikokimyasal yönden en iyi özelliğe sahip olanının tespit edilmesidir. Üçüncü aşama olan son aşamada ise belirlemiş olduğumuz test yakıtlarının motor performans ve emisyonları üzerine etkilerinin araştırılmasıdır. Çizelge 4.6'da gösterilen test yakıtlarından motor performans ve emisyonlarına yönelik motor testleri D1 (geleneksel dizel) (D100/PO0/B0/2-EHN0), D2 (D40/PO0/B55/2-EHN5), D3 (D40/PO5/B50/2-EHN5) ve D4 (D40/PO15/B40/2-EHN5) yakıtları ile gerçekleştirilmiş olup Şekil 4.6'da göstermiş olduğumuz üçlü faz diyagramındaki gibi küçük bir üçgen bölge içerisine alınmıştır. Bu üçgen bölge içerisinde yer alıp ağırlıkça % olarak karışım oranlarının gösterildiği alt sınırı belirleyen D3 yakıtı ve üst sınırı belirleyen D4 yakıtı ile testler yapılmıştır ancak alt ve üst sınır arasında yer alıp ara değere sahip olması nedeni ile D40/PO10/B45/2-EHN5 test yakıtı motor testine tabi tutulmamıştır. Buradaki amaç optimum bölge olarak belirlemiş olduğumuz üçgen bölgede yer alan maksimum ve minimum oranda pirolitik yağ içeren yakıt karışımlarının test edilip test sonuçlarına ait kıyaslamaların yapılmasıdır.

4.3.1. Motor Torku

1500-3600 motor devir aralığında ve tam yük altında D1, D2, D3 ve D4 yakıtları ile yapılan deneysel çalışmalara ait deney motorunun tork değişimleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Maksimum motor torku 2400-3000 dev/dak. aralığında geleneksel dizel (D1) yakıtı ile elde edilmiş olup ortalama 13,57 Nm'dir. Pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesi ile oluşturulan karışım yakıtlar için maksimum motor tork değerleri birbirilerine çok yakın olup ortalama 11,28 Nm'dir ve 2400-3000 dev/dak. motor devir aralığında elde edilmiştir. Ayrıca D1 yakıtı ile kıyaslandığında motor torku 2400-3000 dev/dak. aralığında D2, D3 ve D4 yakıtlarında ortalama olarak %16,83 oranında azalmıştır.

Karışım yakıtlar D1 ile kıyaslandığında bütün motor devirlerinde motor tork değerleri daha azdır, bu durum pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesi ile oluşturulan karışım viskozitelerinin yüksek ve alt ısıl değerlerinin düşük olmasındandır (Lee vd. 2020).

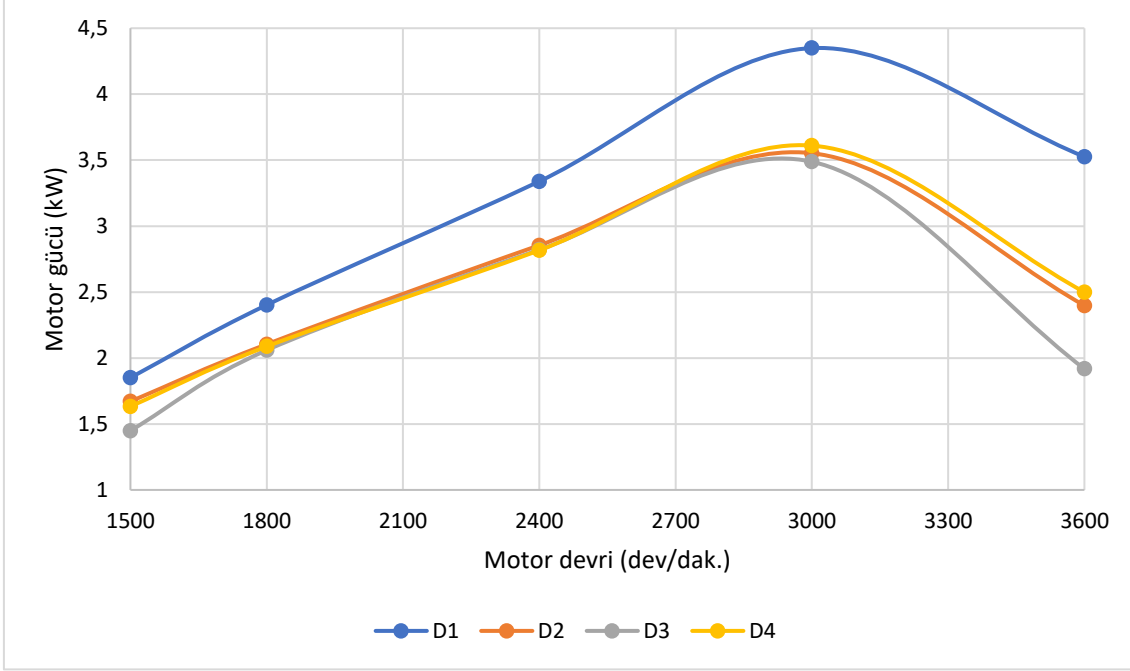


Şekil 4.7 Motor devirlerine bağlı olarak motor tork değişimi.

4.3.2 Motor Gücü

1500-3600 motor devir aralığında tam yük altında D1, D2, D3 ve D4 yakıtları ile yapılan deneysel çalışmalara ait motor gücü değişimleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Maksimum motor gücü 4,35 kW ile geleneksel dizel ile 3000 dev/dak.’da elde edilmiştir. Pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesi ile oluşturulan karışım yakıtlar için maksimum motor güçleri birbirilerine çok yakın değerler olup ortalama 3,55 kW ile 3000 dev/dak.’da elde edilmiştir. 3000 dev/dak.’da ki D2, D3 ve D4 yakıtları için motor gücü D1 yakıtına göre ortalama olarak %18,37 oranında azalmıştır.

D2, D3 ve D4 yakıtları D1 yakıtı ile kıyaslandığında bütün motor devirlerinde motor güç değerleri daha azdır, bu durum pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesi ile oluşturulan karışımların kinematik viskozitelerinin yüksek ve alt ısı değerlerinin ise düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Lee vd. 2020).



Şekil 4.8 Motor devirlerine bağlı olarak motor güç değişimi.

4.3.3 Enjeksiyon Karakteristikleri

Yakıtların fiziksel özelliklerindeki yoğunluk, viskozite ve sıkıştırılabilirlik özellikleri gibi değişikliklerden etkilenen enjeksiyonun başlaması, motorun yanma özelliklerini, performansını ve egzoz emisyonlarını etkiler (Shahabuddin VD. 2013). Bu nedenle yakıt enjeksiyon zamanlamasındaki değişiklikler ateşleme gecikmesini, silindir basıncını, yanma süresini ve ısı salınım oranını değiştirmektedir. Çizelge 4.8’de farklı motor devirlerinde tam yük altında motor testine tabi tutmuş olduğumuz test yakıtların enjeksiyon ve yanma davranışları gösterilmektedir.

Test yakıtlarına ait yakıt hattı basıncı bilgilerinden faydalanılarak hesaplanan enjeksiyon başlangıcı (EB) Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi olup tüm yakıtlar için daha yüksek devirde daha geç başlamaktadır. Enjeksiyon başlangıcı (EB), yakıt hattı basıncının meme açma basıncına (207 bar) ulaştığı krank açısıdır. Tutuşma (ateşleme) gecikmesi (TG) enjeksiyon başlangıcı (EB) ve yanmanın başlangıcı (YBa) arasındaki açısal değerlerin farkıdır. Yanma süresi ise yanmanın başlangıcı (YBa) ile yanmanın bitişi (YBi) arasındaki açısal değerlerin toplamıdır.

Çizelge 4.8 Test yakıtlarının enjeksiyon ve yanma özellikleri.

Motor devri (dev/dak.)	Motor yükü (Nm)	Test Yakıtları	MSBA (°KMA)	MSB (Bar)	MISO (J/°KMA)	EB (°KMA)	YBa (°KMA)	YBi (°KMA)	TG (°KMA)	YS (°KMA)
1500	10	D1	6,3	80,42	29,89	-11,8	-4,44	32,22	7,35	36,67
		D2	5,5	80,81	32,90	-12,0	-4,42	25,90	7,57	30,33
		D3	5,7	75,83	27,28	-12,8	-2,89	29,24	9,90	32,14
		D4	6,6	75,25	24,69	-11,8	-3,79	29,83	8,00	33,63
1800	10	D1	6,6	79,63	30,56	-11,3	-2,81	31,42	8,48	34,24
		D2	6,4	79,96	34,22	-11,3	-2,92	26,40	8,37	29,33
		D3	5,8	76,33	29,10	-11,3	-2,39	27,59	8,90	29,98
		D4	6,4	75,34	26,20	-11,1	-2,53	29,69	8,56	32,22
2400	10	D1	8,8	75,81	29,43	-9,7	0,14	34,46	9,84	34,31
		D2	8,4	76,66	33,55	-10,0	0,22	28,46	10,22	28,24
		D3	8,4	73,78	29,78	-9,9	0,46	29,70	10,36	29,23
		D4	7,8	73,27	26,88	-9,9	0,17	30,19	10,07	30,01
3000	10	D1	8,1	73,15	30,90	-8,9	2,91	38,61	11,81	35,70
		D2	8,5	72,03	32,93	-8,6	3,34	32,22	11,94	28,88
		D3	8,1	71,03	29,96	-8,7	3,04	32,53	11,74	29,48
		D4	7,8	69,23	26,79	-8,6	3,01	36,74	11,61	33,73
3600	10	D1	11,0	65,13	29,46	-7,6	6,35	39,25	13,95	32,89
		D2	12,8	62,23	30,70	-7,4	7,43	32,25	14,83	24,81
		D3	12,7	61,33	27,28	-7,5	7,15	31,00	14,65	23,85
		D4	11,1	61,47	23,75	-7,1	5,99	34,93	13,09	28,94

MSBA : Maksimum silindir basıncı açısı (°KMA)

MSB : Maksimum silindir basıncı (Bar)

MISO : Maksimum ısı salınım oranı (J/°KMA)

EB : Enjeksiyon başlangıcı (°KMA)

YBa : Yanmanın başlangıcı (°KMA)

YBi : Yanmanın bitişi (°KMA)

TG : Tutuşma (ateşleme) gecikmesi (°KMA)

YS : Yanma süresi (°KMA)

4.3.4 Tutuşma (Ateşleme) Gecikmesi

Tutuşma (Ateşleme) gecikmesi, sıkıştırma ile ateşlemeli (CI) motorun yanma özelliklerini, performansını ve emisyonlarını etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi olup yakıtların kimyasal ve fiziksel özelliklerinden etkilenmektedir (Canakci 2007). Setan sayısı, viskozite ve yakıtın oksijen içeriği ateşleme gecikmesini etkileyen en önemli parametrelerdir.

Pirolitik yağ, n-bütanol ve dizel yakıt karışımlarının tam yükleme durumunda farklı motor devirlerine karşı ateşleme gecikmesinin sayısal değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de verilen test yakıtlarına ait değerler neticesinde sonuç olarak, yakıtların setan sayısı, viskozitesi ve oksijen içeriğinin beklendiği gibi tutuşma gecikmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Daha yüksek setan sayısı genellikle daha kısa ateşleme gecikmesine neden olup yüksek viskozite yakıtın atomizasyonunu ve buharlaşmasını ve havayla karışmasını kötüleştirdiği için ateşleme gecikmesini artırmaktadır. Yakıtın daha yüksek oksijen içeriğine sahip olması ise yanma sürecini iyileştirmektedir (Keskin 2017).

Dizel, pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesi ile oluşturulan yakıt karışımlarının setan sayısı, viskozitesi ve oksijen içeriği dizele nazaran daha elverişsiz olduğu için karışım yakıtları genel olarak daha uzun ateşleme gecikmesine sahiptir.

Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere Çizelge 4.8'de farklı motor devirleri için test yakıtlarının enjeksiyon ve yanma özellikleri incelendiğinde, düşük devirlerden daha yüksek devirlere çıkıldıkça karışımlarının yanması daha geç başlamakta ve tutuşma gecikmesi uzamaktadır. Buna bağlı olarak Yanma Süresi (YS) değişimi ise düşük devirlerden daha yüksek devirlere çıkıldıkça genel olarak kısalmakta olup en kısa yanma süresine sahip olan yakıt en yüksek n-bütanol oranına (%55) sahip olan D2 yakıtıdır. Bu durum D2 yakıtının ağırlıkça %55 oranında bir alkol olan n-bütanol ilavesi ile en yüksek oksijen içeriğine sahip olmasındandır. Çünkü yakıtın daha yüksek oksijen içeriğine sahip olması yanma sürecini iyileştirmektedir (Karagöz 2020).

1500-1800 motor devirleri aralığında pirolitik yağ içerikli D3 ve D4 yakıtları diğer iki yakıtta göre daha yüksek tutuşma gecikmesine sahiptirler. 2400 motor devrinde %15 oranında pirolitik yağ içeren D4 yakıtı dizel yakıtından (D1) sonraki daha düşük tutuşma gecikmesine sahip olan ikinci yakıttır. Ancak 3000 ve 3600 gibi yüksek devirlere çıkıldığında ise D4 yakıtının diğer tüm yakıtlara göre daha düşük tutuşma gecikmesine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum harmanlanmış yakıtların daha düşük kalorifik değeri nedeniyle enjeksiyon sürelerinin dizele göre daha uzun olmasına rağmen, karışım yakıtların yanma sürelerinin dizele benzer veya daha kısa olduğunu göstermektedir.

Çünkü harmanlanmış yakıtların dizele göre daha yüksek oksijen içeriğine sahip olması yanma sürecinin hızlandırılmasına sebep olabilmektedir (Lee vd. 2020).

4.3.5 Yanma Analizi

Silindir basıncı ve ısı salınım oranı gibi yanma özellikleri, motor performansını ve egzoz emisyonlarını etkileyen en önemli parametrelerdir. Bu parametreler yakıtın ısı değerinden etkilenir. Bu tez çalışmasında vişne çekirdeği pirolitik yağ ile dizel ve n-bütanol ile oluşturulmuş olan yakıt karışımlarının (D1, D2, D3, D4) yanma davranışlarındaki değişimler incelenip yorumlanmıştır.

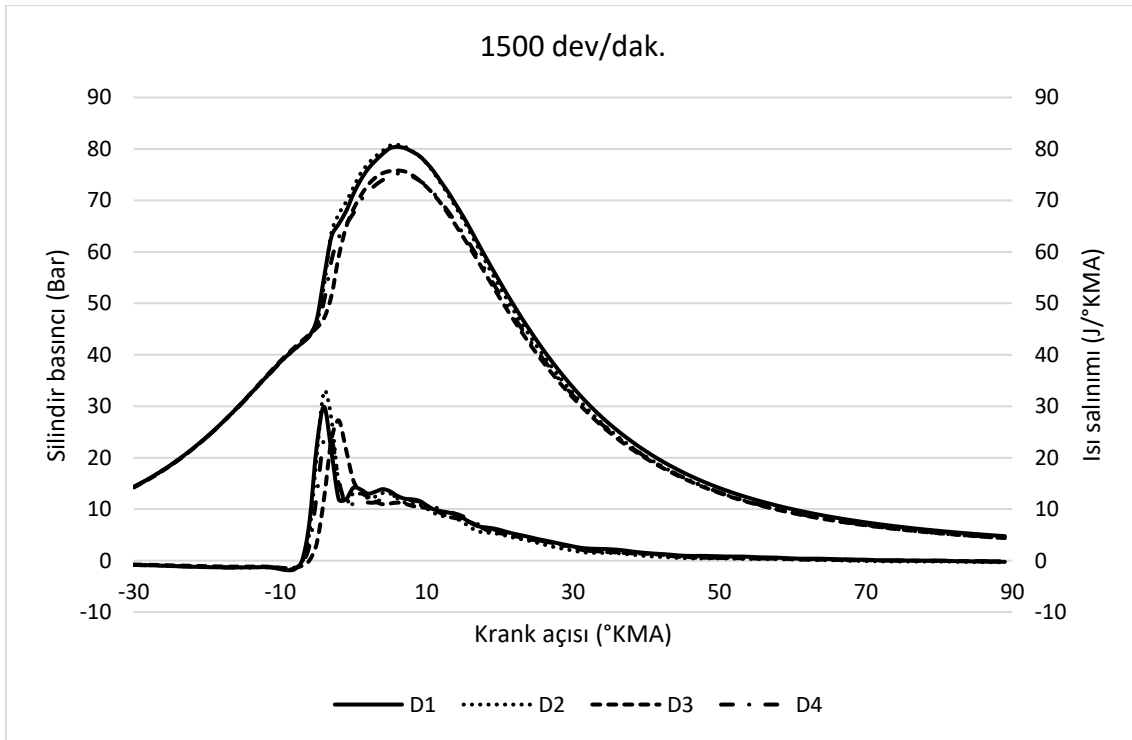
4.3.5.1 Silindir Gaz Basıncı

Tam yük altında (10Nm) farklı motor devirlerinde (1500-3600 dev/dak. aralığı) D1, D2, D3 ve D4 test yakıtlarının krank açısına göre silindir basıncı ve ısı salınım oranı değişimleri Şekil 4.9-4.13'te gösterilmiş olup Maksimum Silindir Basıncı (MSB) ve Maksimum Silindir Basıncı Açısı (MSBA) sayısal değerleri ise Çizelge 4.8'de gösterilmektedir.

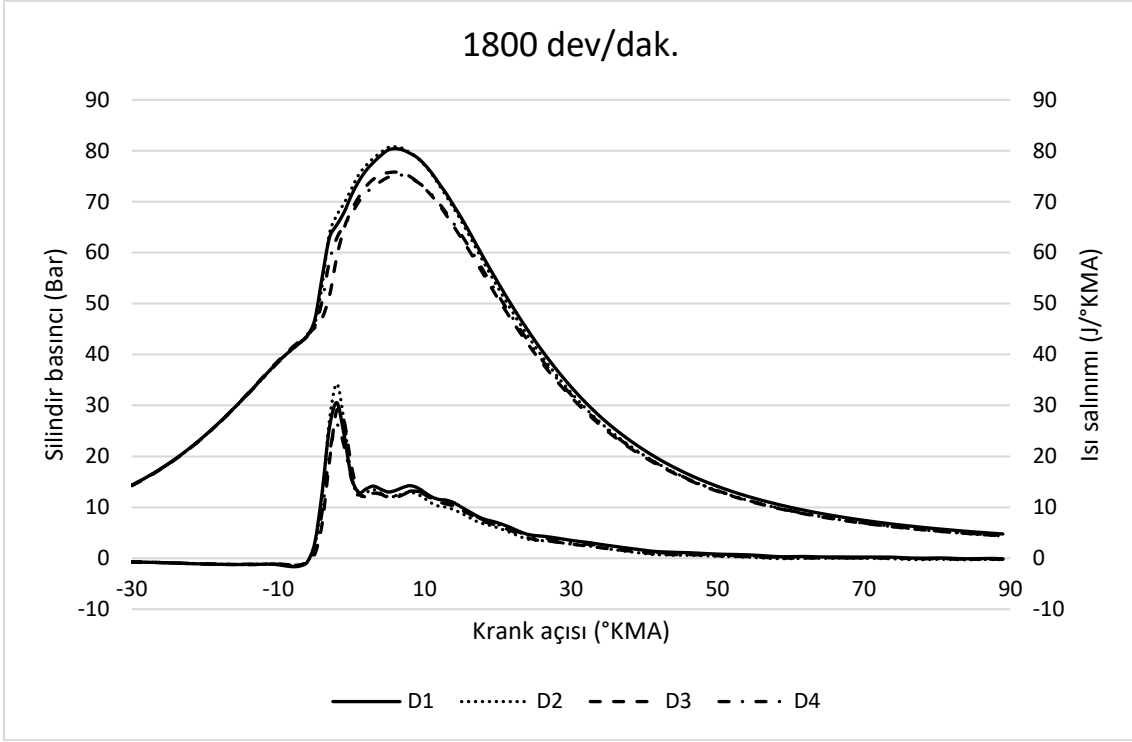
Pirolitik yağ içeren D3 ve D4 yakıtlarının silindir basıncı tepe noktası D1 ve D2 yakıtlarına göre tüm motor devirlerinde daha düşük olup D2 yakıtının silindir basıncı tepe noktası 1500, 1800 ve 2400 motor devirlerinde en yüksek değere sahiptir. Bu durum D2 yakıtının diğer karışım yakıtlara göre daha yüksek oranda n-bütanol ilavesini içermesinden dolayıdır. Çünkü yanma süresi (YS) olarak daha kısa bir sürede yanma gerçekleşmekte ve bu durum D2 yakıtının daha yüksek oksijen içeriğine sahip olup yüksek oksijen içeriğinin yanma sürecini iyileştirmesindedir (Lee vd. 2020).

Pirolitik yağ içeren D3 ve D4 test yakıtları kendi aralarında kıyaslanırsa, tüm motor devirlerinde pirolitik yağ oranı arttıkça silindir basıncı tepe noktası düşmektedir. Bu durum ise yakıt karışımlarındaki pirolitik yağ oranının artması ile n-bütanol oranının azalmasından kaynaklanan oksijen içeriğinin ve alt ısı değerinin azalması ve kinematik viskozite ve yoğunluğun artmasıdır.

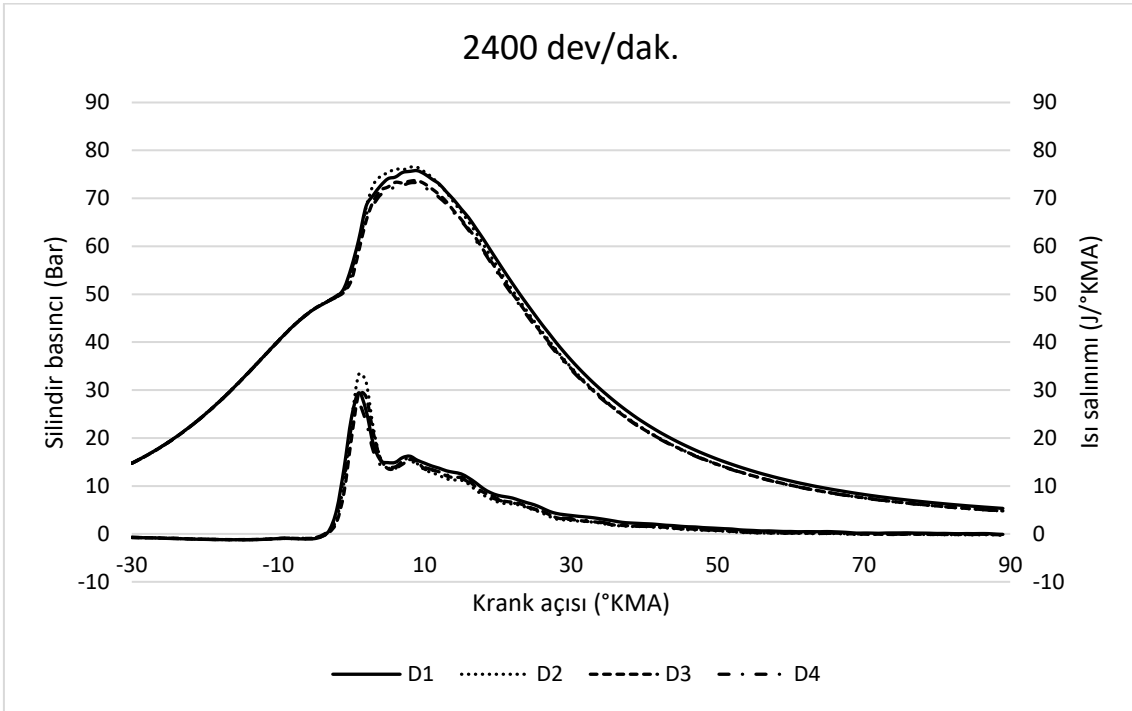
Ayrıca tüm yakıtlar için tam yük altında düşük motor devirlerinden yüksek motor devirlerine çıkıldıkça maksimum silindir basınç değeri azalmakta ve minimum basınç değerine ulaşmaktadır çünkü yüksek devirlere çıkıldıkça artan tutuşma gecikmesi ve azalan yanma süresi nedeniyle meydana gelen daha düşük yanma sıcaklığı nedeniyle yanma verimliliğinin azalmasından kaynaklı silindir iç basınçlarında düşüş gözlemlenmektedir. Tepe basınçları arasındaki fark, artan motor devirleri ile genel olarak azalmakta olup %6,7'lik (5,56 bar) fark ile en yüksek değere 1500 dev/dak. motor devrinde ulaşılırken %3,4'lük (3,39 bar) fark ile en düşük değere 2400 dev/dak. motor devrinde ulaşmaktadır.



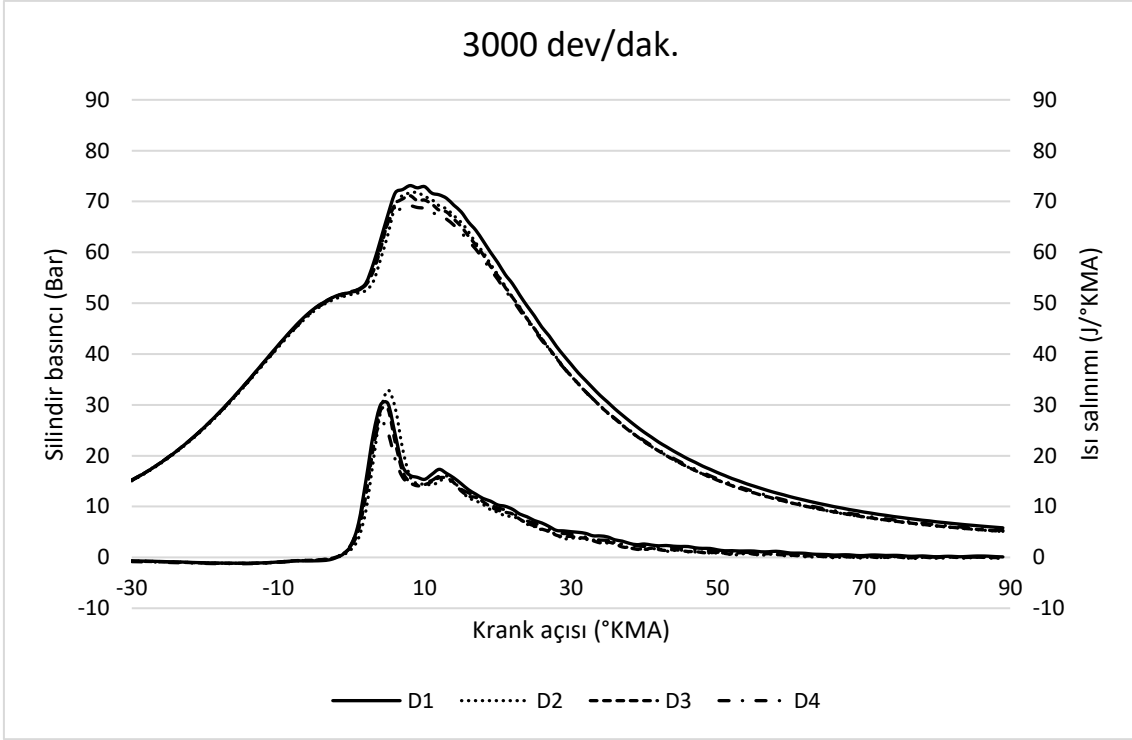
Şekil 4.9 Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (1500 dev/dak.).



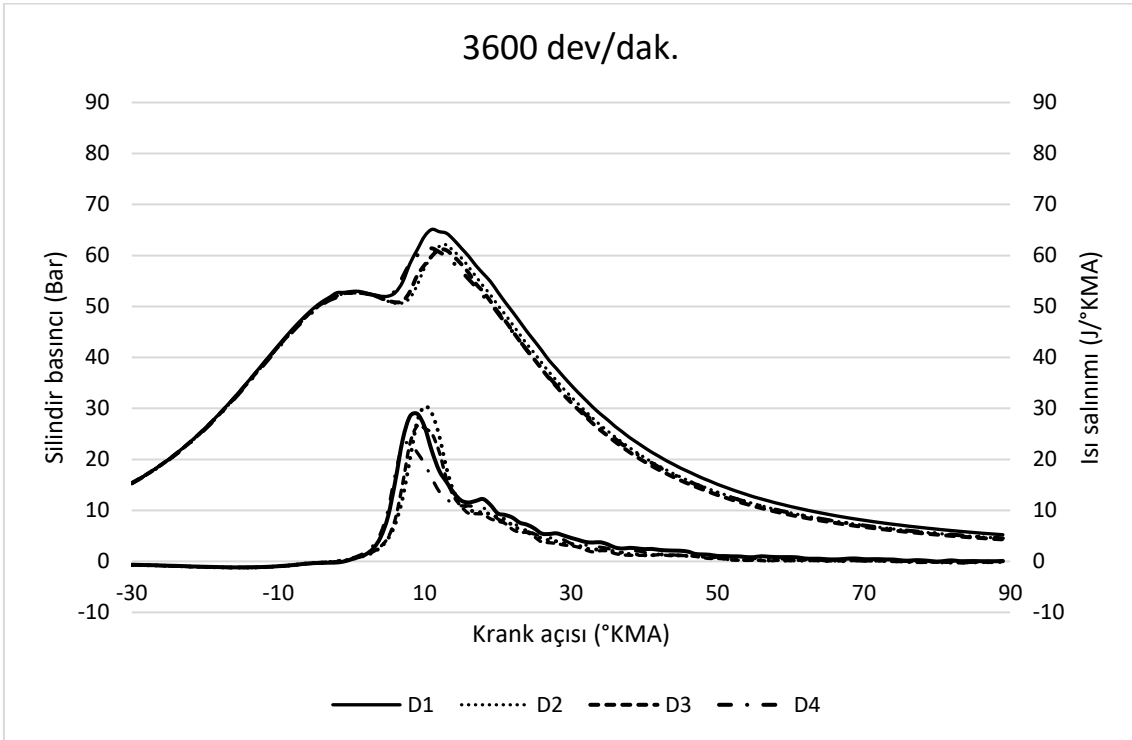
Şekil 4.10 Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (1800 dev/dak.).



Şekil 4.11 Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (2400 dev/dak.).



Şekil 4.12 Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (3000 dev/dak.).



Şekil 4.13 Silindir basıncı ve ısı salınımı değişimi (3600 dev/dak.).

4.3.5.2 Isı Salınım Oranı

Dizel, dizel/n-bütanol ve Dizel/pirolitik yağ/n-bütanol şeklinde elde edilen test yakıtlarının tam yük altında farklı devirlerde (1500-3600 dev/dak. aralığı) ısı salınım oranları Şekil 4.9-4.13'te görülmektedir. Ayrıca maksimum ısı salınım oranının (MISO) sayısal değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Şekil 4.9-4.13'ten ve Çizelge 4.8'den de görüldüğü gibi, D2 yakıtının maksimum ısı salınım oranı değeri bütün motor devirleri için diğer tüm yakıtlardan daha yüksektir bu durum çizelge 4.7'de görüldüğü üzere daha yüksek oranda n-bütanol içeriğine sahip olmasındandır çünkü daha yüksek oksijen içeriği yanma sürecini iyileştirmektedir (Lee vd. 2020). D3 ve D4 pirolitik yağ ilavesinden kaynaklı daha düşük oranda n-bütanol içeren yakıtların maksimum ısı salınım oranı değerleri ise D1 yakıtı ile kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmektedir. Çünkü pirolitik yağ oranı yakıt karışımlarında arttırıldıkça yakıtların oksijen içeriği ve LHV azalmakta, kinematik viskozite ve yoğunluk ise artmaktadır.

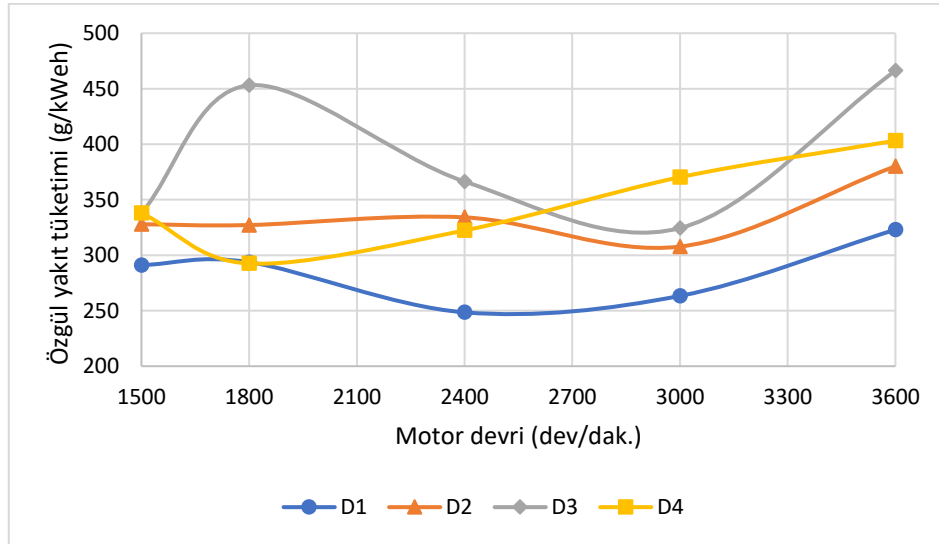
Pirolitik yağ içeren D3 ve D4 yakıtları ile D1 yakıtı arasında ısı salınım oranı farkı incelendiğinde, alt motor devirlerden üst devirlere çıkıldıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Test yakıtlarına ait ısı salınım oranları bütün motor devirlerinde genel olarak sabit kalmakta olup en düşük 23,75 J/°KMA ve en yüksek 34,22 J/°KMA aralığındadır. Test yakıtlarına ait ısı salınım oranları arasındaki fark, artan motor devirleri ile genel olarak azalmakta olup %24,95'lik (8,21 J/°KMA) fark ile en yüksek değere 1500 dev/dak. motor devrinde ulaşılırken %18,64'lük (6,14 J/°KMA) fark ile en düşük değere 3000 dev/dak. motor devrinde ulaşılmaktadır.

4.3.6 Motor Performansı

Tez çalışmalarının bu aşamada tam yük altında farklı motor devirlerinde test yakıtları için motor performans parametreleri olarak özgül yakıt tüketimi ve termal verim yönünden incelenecektir.

4.3.6.1 Özgöl Yakıt Tüketimi

Tam yük altında farklı motor devirlerine göre özgöl yakıt tüketimi Şekil 4.14'te verilmiştir. Beklendiği gibi, özgöl yakıt tüketimi, pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN kullanılarak oluşturulan yakıt karışımları için azalan enerji içeriği nedeniyle artmaktadır. Çünkü yakıtların ısıl değeri, özgöl yakıt tüketiminin artmasında veya azalmasında önemli bir rol oynamaktadır. Pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN gibi daha düşük ısıl değerlere sahip yakıtlar kullanıldığında, saf dizel yakıtının kullanılması ile elde edilen güce benzer bir güç çıkışı elde etmek için daha fazla yakıt enjekte edilmelidir. Bu nedenle test yakıtları için ölçülmüş olan özgöl yakıt tüketimi geleneksel dizele kıyasla artmış bulunmaktadır.



Şekil 4.14 Özgöl yakıt tüketimi.

Karışım yakıtlar, nispeten daha düşük kalorifik değere sahip olmaları nedeniyle (Sen 2019), tam yük altında alt motor devirlerinden üst devirlere çıkıldıkça D1'den %25,65 daha yüksek yakıt tüketim oranı göstermiştir.

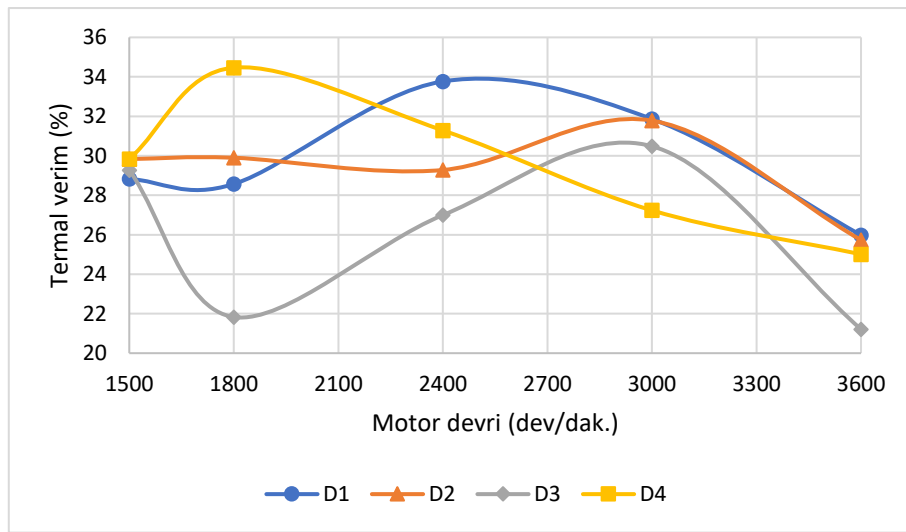
Test yakıt karışımlarından pirolitik yağ içermeyen D2 yakıt karışımı, diğer test yakıt karışımlarına nazaran en yüksek alt ısıl değerine ve buna bağlı olarak daha yüksek silindir basıncına sahip olup 1500-2400 devir aralığında genel olarak stabil bir özgöl yakıt tüketimine sahipken 2400-3000 devir aralığında özgöl yakıt tüketimi düşmekte ve 3000-3600 devir aralığında ise yükselmekte olup diğer karışım yakıtlarına göre en düşük özgöl yakıt tüketimine sahiptir. Bu durum D2 yakıtının daha kısa yanma süresine sahip olması

ve bundan kaynaklı olarak daha yüksek silindir basıncına sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Emiroğlu vd. 2018).

Test yakıt karışımlarından maksimum oranda pirolitik yağ içeren D4 ve minimum oranda pirolitik yağ içeren D3 yakıt karışımları aralarında kıyaslanırsa motor devirlerindeki artışa bağlı olarak özgül yakıt tüketimi genel olarak D4 için artarken D3 için azalmaktadır. Pirolitik yağ içeriği ne kadar az olursa n-bütanol oranı o kadar artmakta ve bu artış ile daha hızlı yanma gerçekleşip yanma süresi azalmaktadır. Bu nedenle hızlı yanma nedeni ile yanma süresindeki azalmadan kaynaklı olarak pirolitik yağ içeriği daha fazla olan test yakıtının özgül yakıt tüketimi de artmaktadır. Bu durum n-bütanol (alkol) ilavesi ile azalan setan sayısından ve tutuşma gecikmesinin uzamasından dolayı yanma odasında biriken yakıtın daha hızlı yanmasından kaynaklanmaktadır (Emiroğlu vd. 2018).

4.3.6.2 Termal Verim

Termal verim, yakıtın yanma yeteneğinin bir göstergesi olup yakıttaki enerjinin mekanik çıktıya ne kadar verimli bir şekilde dönüştürüldüğünü değerlendirmek için kullanılan bir araçtır (Sayin ve Canakci 2009). Tam yük altında farklı motor devirlerine göre test sonuçlarına göre elde edilen termal verimlilik Şekil 4.15'te verilmiştir. Termal verim, özgül yakıt tüketiminin ve bir yakıtın ısıl değerinin bir fonksiyonudur.



Şekil 4.15 Termal verim.

D1 yakıtı genel olarak en düşük özgül yakıt tüketimine sahip olması nedeniyle en yüksek termal verime sahiptir. Maksimum oranda pirolitik yağ içeren D4 yakıt karışımı genel olarak en yüksek özgül yakıt tüketimine sahip olması nedeniyle en düşük termal verime sahiptir.

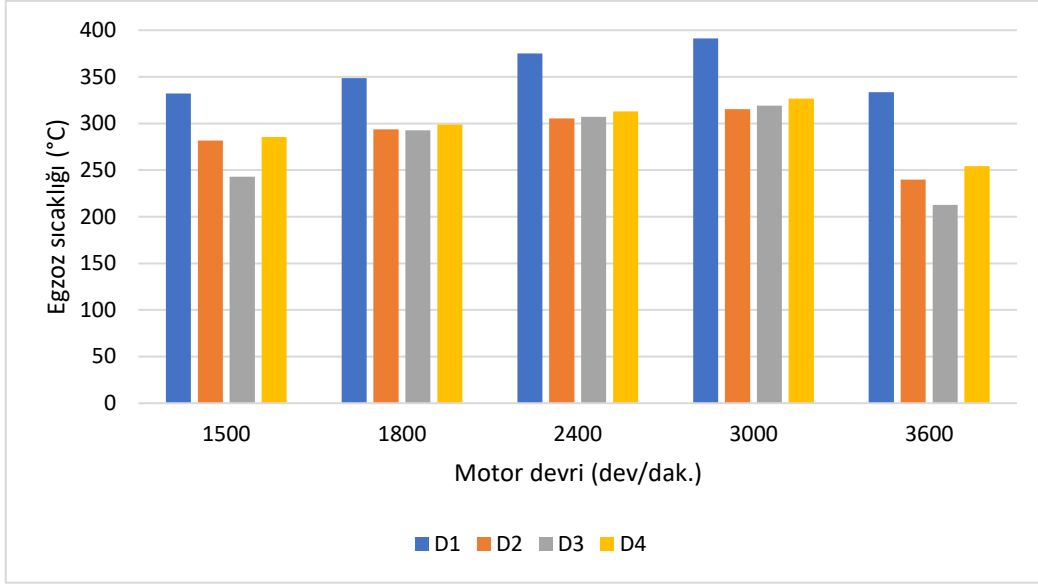
Test yakıt karışımlarından pirolitik yağ içermeyen D2 yakıt karışımı, diğer test yakıt karışımlarına nazaran en yüksek alt ısıl değere sahip olup 1500-2400 devir aralığında genel olarak stabil bir termal verime sahipken 2400-3000 devir aralığında termal verim artmakta ve 3000-3600 devir aralığında ise azalmakta olup diğer yakıt karışımlarına göre en yüksek ve D1 yakıtına göre çok yakın termal verime sahiptir.

Test yakıt karışımlarından maksimum oranda pirolitik yağ içeren D4 yakıt karışımı, en düşük alt ısıl değere sahip olup artan motor devirleri için azalan bir termal verime sahipken, karışımlarından minimum oranda pirolitik yağ içeren D3 yakıt karışımı ise D4'e göre daha yüksek alt ısıl değere sahip olup artan motor devirleri için artan bir termal verime sahiptir.

4.3.7 Egzoz Emisyonları

Tez çalışmalarına ait bu bölümde dizel, pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ile yapılan yakıt karışımlarının tam yük altında farklı motor devirlerinde NO_x, CO, CO₂, HC ve İS emisyonları üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

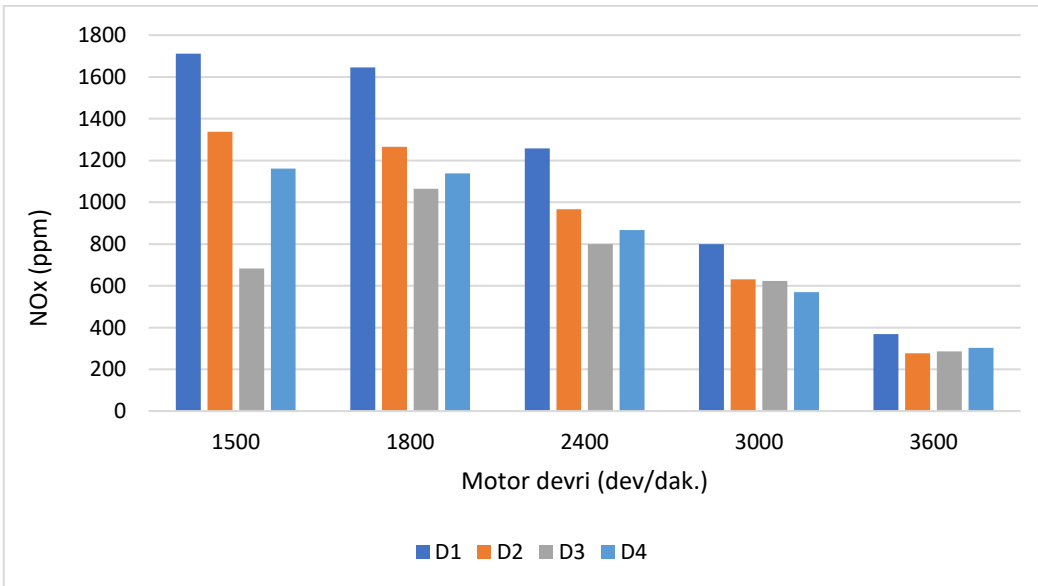
Egzoz sıcaklığındaki değişim Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Motor devri arttıkça yanma frekansı birim zamanda artar, böylece egzoz sıcaklığı artar. Difüzyon yanma aşamasındaki artış, ısı salınım oranı grafiklerinde gösterildiği gibi egzoz sıcaklığının artırılmasında da etkilidir (Sen 2019). Her motor devri için test yakıt karışımlardaki pirolitik yağ miktarının artışı ile egzoz gazı sıcaklığı da genel olarak artmaktadır. D1 yakıtı ile diğer karışım yakıtlara ait egzoz sıcaklıkları kıyaslanırsa her motor devrinde karışım yakıtlara ait egzoz sıcaklıklarının daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.16 Test yakıtlarının egzoz sıcaklıkları.

4.3.7.1 NO_x Emisyonları

Havadaki oksijen ve nitrojen yanma odasındaki yüksek sıcaklık nedeniyle birbirleriyle reaksiyona girer. Böylece NO_x, ürün olarak ortaya çıkmaktadır. NO_x oluşumu tutuşma gecikmesine, silindir basıncına, yakıtın oksijen içeriğine ve yanma sıcaklığına bağlıdır (Emiroğlu vd. 2018). Tam yük altında ve farklı motor devirlerinde yakıt karışımlarının NO_x emisyon özellikleri Şekil 4.17'de görülmektedir.



Şekil 4.17 NO_x emisyonlarının motor devirlerine göre değişimi.

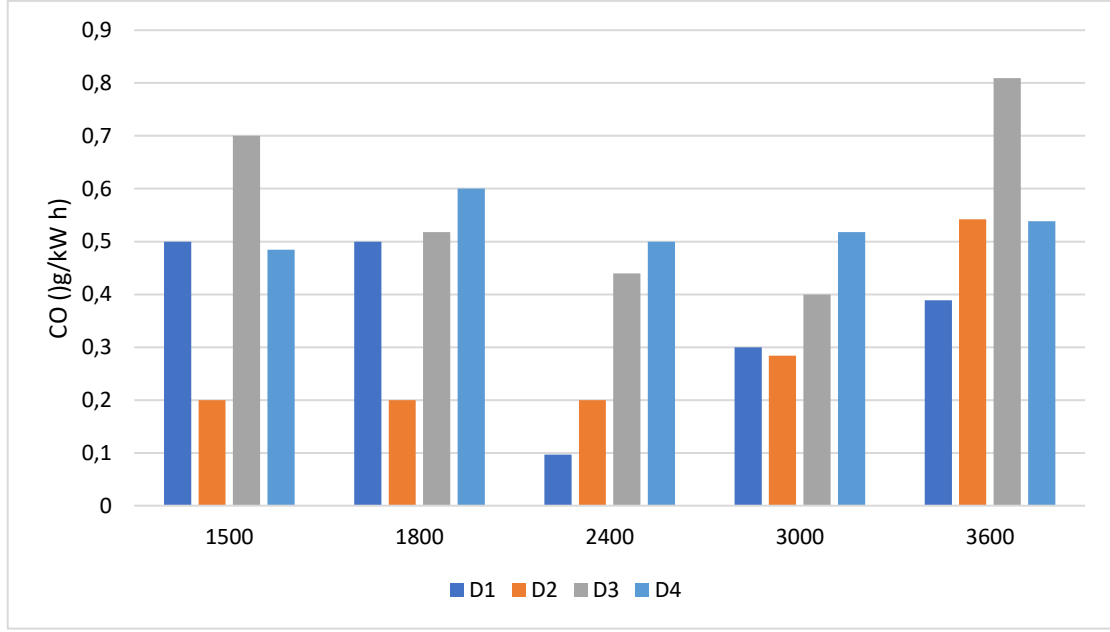
Sonuçlar, pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN yakıt karışımları için NO_x emisyonlarının dizel yakıtına kıyasla çok kararlı olduğunu ve tam yük altında düşük devirlerden yüksek devirlere çıkıldıkça genel olarak tüm yakıtlar için NO_x emisyonlarının azaldığını göstermektedir.

Pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN karışımları daha düşük ısıl değerlere sahip olması nedeniyle Çizelge 4.8'de görüldüğü üzere ısı salınım oranları düşüktür ve bu nedenle maksimum silindir basınç değerleri dizele göre düşüktür. Maksimum silindir basınç değerlerinin dizele göre düşük olması nedeniyle yanma esnasında oluşan silindir içi maksimum sıcaklıkları da düşüktür. Sonuç olarak karışım yakıtlara ait NO_x emisyonları dizele kıyasla bütün motor devirlerinde daha düşük olduğu görülmektedir. Daha düşük maksimum silindir basınçları, daha düşük maksimum sıcaklıklara neden olur ve sonuç olarak NO_x emisyonlarını azaltır (Emiroğlu vd. 2018).

Karışım yakıtlar, daha düşük silindir içi basınç ve daha uzun ateşleme gecikmesi nedeniyle tam yük altında ve farklı motor devirleri koşullarında dizele göre yaklaşık %31 daha düşük NO_x emisyonu göstermiştir. NO_x emisyonları artan pirolitik yağ içeriği nedeni ile D3 ve D4 yakıtları için daha düşük olup düşük motor devirlerinden yüksek devirlere çıkıldıkça bu değerler daha da azalmaktadır. Bu durum pirolitik yağın su içeriğinin hem silindir içi sıcaklığı düşürerek hem de yakıt-hava karışımının özgül ısı kapasitesini artırarak NO_x oluşumunu potansiyel olarak baskılayabilmesinde (Lee vd. 2019).

4.3.7.2 CO Emisyonları

Yanma ürünlerinden CO (Karbon monoksit) oluşumunun nedeni oksijen ile yakıtın buluşmamasıdır. CO kötü yanma nedenlerinden dolayı silindir içerisindeki bir kısım yakıtın yetersiz oksijenden dolayı tamamen yanamaması ile oluşmaktadır. CO emisyon oluşumunu etkileyen ana parametreler, hava/yakıt oranı, yakıt türü, yanma odası şekli, yakıt atomizasyon hızı, enjeksiyon basıncı ve zamanlamanın yanı sıra motor yükü ve hızıdır. Ancak bu parametrelerden en etkili olanı hava/yakıt oranıdır (Ozsozen vd. 2008). Tam yük altında ve farklı motor devirlerinde yakıt karışımlarının CO emisyon özellikleri Şekil 4.18'de görülmektedir.



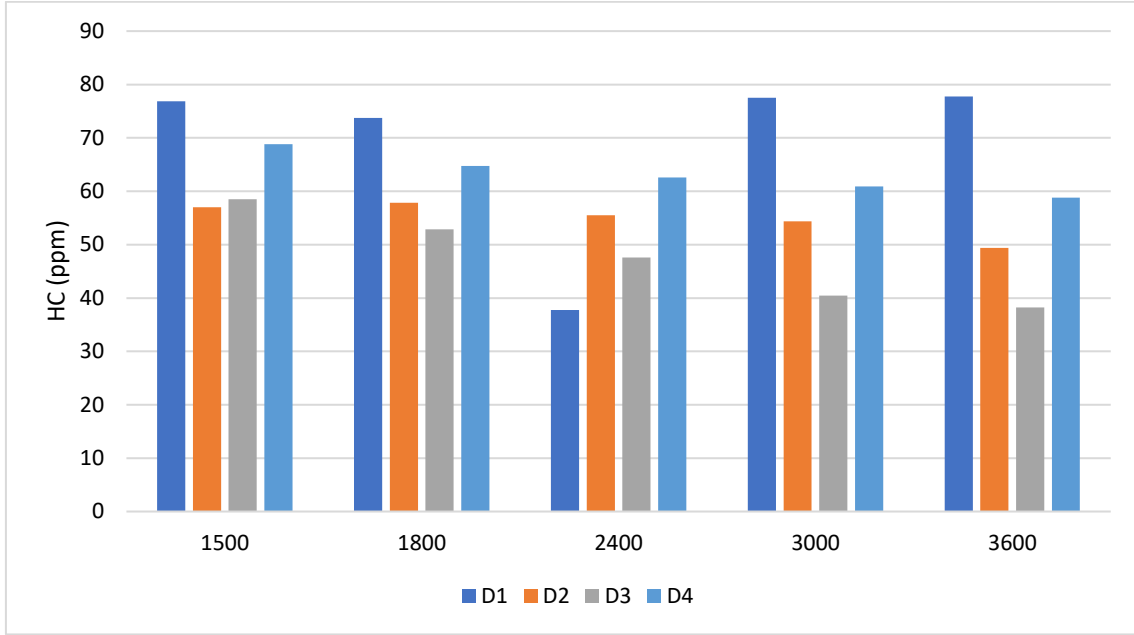
Şekil 4.18 CO emisyonlarının motor devirlerine göre değişimi.

Yanma odasında yeterli oksijen dağılımı ve yüksek sıcaklık CO emisyonlarının oluşumunda bir azalmaya neden olduğundan, yüksek oksijen içerikli alkollerden bir tanesi olan n-bütanolün eklenmesi CO oluşumunda bir azalmaya yol açar. Alkol karışımlarının daha düşük CO emisyonlarının bir başka nedeni de alkol karışımlarının D1 yakıtından daha düşük bir C/H oranına sahip olmasıdır. (Yao vd. 2010, de Caro vd. 2001). D1 yakıtı diğer karışım yakıtları ile karşılaştırıldığında %10,44 lük daha yüksek bir C/H orana sahip olması nedeniyle karışım yakıtlardaki n-bütanol içeriği nedeniyle genel olarak daha yüksek CO emisyonuna sahip olduğu görülmektedir.

D2 yakıtı alkol olarak en yüksek n-bütanol oranına sahip olması nedeni ile genel olarak düşük devirlerde dizelden ve tüm devirler için diğer pirolitik yağ karışımı ile elde edilen yakıtlardan daha düşük CO emisyonuna sahiptir. Yakıtlarda pirolitik yağ oranının artması ile n-bütanol oranının azalmasına bağlı olarak CO emisyonunun arttığı görülmektedir. Bu durum artan su içeriği ve viskoziteden kaynaklanmakta olup, su içeriği fazlalığından dolayı daha düşük yanma sıcaklığı ve yüksek viskoziteden dolayı zayıf yakıt atomizasyon özellikleri nedeniyle daha yüksek CO emisyonları oluşmaktadır (Keskin 2017).

4.3.7.3 HC Emisyonları

HC emisyonları, CO emisyonlarına benzer olarak ortaya çıkan elverişsiz yanma şartlarından kaynaklanan eksik yanma ürünüdür. Test yakıtlarına ait HC emisyonlarının tam yük altında ve farklı motor devirlerine göre değişimi Şekil 4.19'da gösterilmektedir.

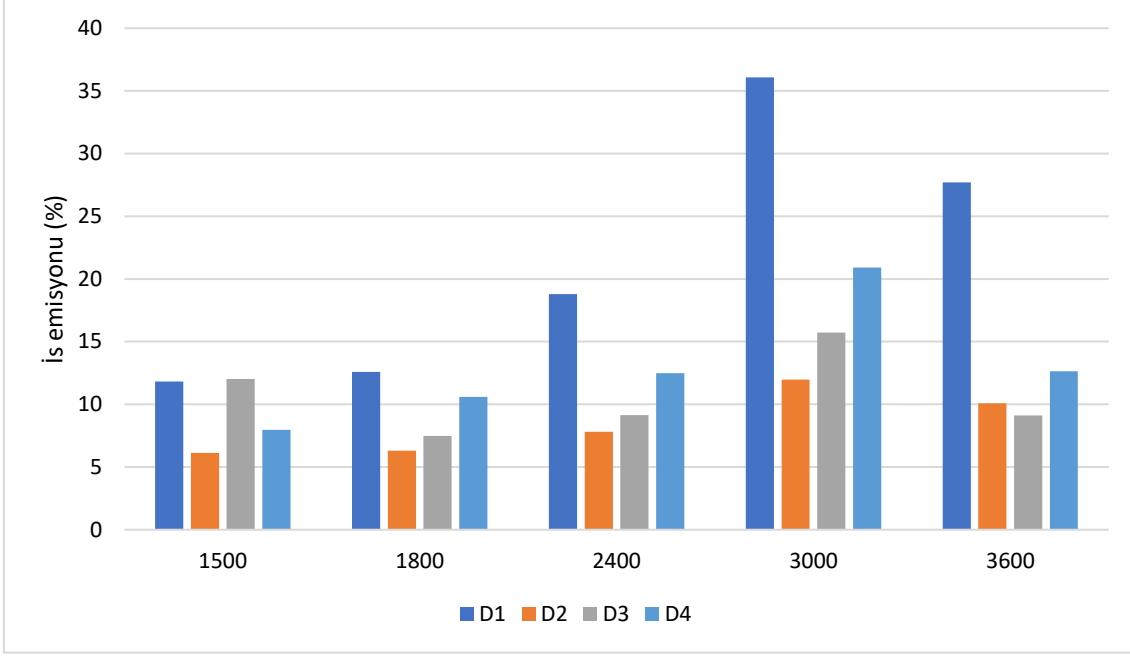


Şekil 4.19 HC emisyonlarının motor devirlerine göre değişimi.

Pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesi ile oluşturulan D2, D3 ve D4 test yakıtları (dizel) D1 ile karşılaştırıldığında genel olarak tüm motor devirlerinde daha düşük HC emisyonlarına sahiptirler. Bu durum pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesinin yakıt karışımlarının oksijen içeriğini artırmasından kaynaklanabileceğini göstermektedir (Lee vd. 2020).

4.3.7.4 İS Emisyonları

İs emisyonunun oluşumu motorun durumuna, yanma odasının tipine ve yakıtın fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır (Siwale vd. 2013). İS emisyonu oksijen eksikliğinde meydana gelir. Oksijen eksikliği yanma odasında lokal olarak görülebilir ve azalan hava/yakıt oranı ile artar (Sayin vd. 2010). Farklı motor devirlerine bağlı olarak test yakıtlarının is oluşumuna etkileri Şekil 4.20'de gösterilmektedir.



Şekil 4.20 İs emisyonlarının motor devirlerine göre değişimi.

Pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesi ile oluşturulan D2, D3 ve D4 test yakıtları D1 (dizel) ile kıyaslandığında tam yük altında ve bütün motor devirlerinde D1 yakıtına göre daha düşük is (duman yoğunluğu) emisyonuna sahiptirler. İs yakıtların sahip oldukları hidrokarbon ve karbon partiküllerinin eksik yanmasından kaynaklı olarak oluşur. Yakıtlardaki oksijen içeriği yanmayı daha elverişli hale getirdiğinden, is emisyonlarının azalmasına yönelik olumlu yönde etki eder. Pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesi ile elde edilen test yakıtlarının D1 yakıtına göre daha düşük C/H oranına ve yüksek oksijen içeriğine sahip olmaları nedeniyle is (duman yoğunluğu) emisyonunun azalmasına etkisi olduğu düşünülmektedir.

D2, D3 ve D4 yakıtları ise kendi aralarında kıyaslandığında pirolitik yağ ilavesi artarsa n-bütanol (alkol) oranı azalmaktadır, buna bağlı olarak pirolitik yağ oranı en düşük olan D2 yakıtının oksijen içeriği daha yüksek ve C/H oranı daha düşüktür. D4 yakıtı ise daha düşük oksijen içeriği ve daha yüksek C/H oranına sahiptir. Bu nedenle is oluşumu en düşük D2 yakıtı için elde edilirken en yüksek is oluşumu ise D4 yakıtı için elde edilmektedir. Sonuç olarak yapılan çalışmada pirolitik yağ oranı arttıkça karışım yakıtların oksijen miktarları azalmakta, C/H oranları artmakta ve buna bağlı olarak is emisyonları da artmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yürütülen bu tez çalışmasında biyokütle atık olan vişne çekirdeklerinin piroliz işlemine tabi tutularak elde edilen vişne çekirdeği pirolitik yağın sıkıştırma ateşlemeli (CI) bir test motorunda yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik araştırma yapılmıştır. İlk olarak piroliz işlemi için optimizasyon çalışmaları yapıp belirlenen piroliz parametreleri çerçevesinde optimum şartlar tespit edilerek elde edilen optimizasyon neticesinde yakıt olarak kullanılacak olan pirolitik yağ üretilmiştir. İkinci aşama olarak elde edilen pirolitik yağın içten yanmalı bir dizel motorunda yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik fizikokimyasal yönden en uygun özelliğe sahip olan yakıt karışımları üzerine araştırmalar yapılmıştır. Son olarak fizikokimyasal yönden en iyi özelliğe sahip olan pirolitik yağ ile harmanlanarak elde edilen yakıt karışımlarının tek silindirli ve hava soğutmalı bir dizel motorunda test edilerek motor performans ve emisyonları üzerine olan etkileri tespit edilmiştir. Üç aşamadan oluşan tez çalışmalarına yönelik araştırmalardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

Pirolitik yağ biyokütle atık olan vişne çekirdeklerinden piroliz ile ekstrakte edilebilir. Maksimum pirolitik yağ verimine (ağırlıkça %29,7) yol açan optimum piroliz parametreleri, 10 °C/dak. ısıtma hızı, 0,5 L/dak. azot gazı akış hızı ve kırılmış (≤ 5 mm) tanecikler olarak parçacık boyutu, 15 dak. alıkoyma süresi ve 450 °C'lik reaktör sıcaklığında elde edildi.

Pirolitik yağın fizikokimyasal özellikleri standart yöntemler kullanılarak belirlendi ve geleneksel dizel ile karşılaştırıldığında pirolitik yağın yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik fizikokimyasal özellikleri yetersiz bulundu, bu da pirolitik yağın geleneksel dizel motorlarda yakıt olarak direkt kullanılmayacağını ve kullanılabilmesi için önce fizikokimyasal özelliklerinin yükseltilmesi gerektiğini gösterdi.

Pirolitik yağın yakıt özelliklerini iyileştirmek için pirolitik yağı geleneksel dizel ile karıştırdık. Bununla birlikte, pirolitik yağın polaritesi, organik bir çözücü eklenmeden dizel ile stabil karışımlar oluşturulamayacağını gösterdi. Bu nedenle, doğal bir çözücü (ko-solvent) olarak n-bütanol kullanarak pirolitik yağ ile dizel karışımları hazırlandı.

Pirolitik yağ ve dizelden oluşan homojen karışımlarının n-bütanol kullanılarak herhangi bir faz ayrımı olmaksızın hazırlanabileceğini gösterdi.

Hazırlanan karışımlar fizikokimyasal olarak karakterize edildi. Sonuçlarımız, pirolitik yağın fizikokimyasal yönden bazı özelliklerinin dizel ve n-bütanol ile karıştırılarak yükseltilebileceğini ve bu da pirolitik yağın tek başına yakıt olarak dizel motorlarında kullanılamamasına nazaran önemli bir avantajı temsil ettiğini göstermektedir.

Pirolitik yağın özelliklerini ve dizel ile karışabilirliğini iyileştirmek için dizel, pirolitik yağ ve n-bütanol karışımlarına ait homojenlik durumlarını tespit etmek için ağırlıkça %5 ve katları olacak şekilde bütün oranlarda karışımlar hazırlandı ve karışımların homojen olup olmama durumlarına göre oluşturulan karışımlara ait sonuçlar, üçlü faz diyagramına işlendi. Dizel, pirolitik yağ ve n-bütanol karışım oranlarının bir fonksiyonu olan ve bileşenlerin fraksiyonlarına karşılık gelen diyagramdaki her nokta, üç bileşenli yakıtların faz davranışını ortaya koymuş ve çok çeşitli homojen tek fazlı karışımlarının oluşturulmasının mümkün olduğunu göstermiştir.

Üçlü karışımlarda, tüm pirolitik yağ ve n-bütanol oranlarında ağırlıkça %30'a varan dizel ile homojen karışımlar oluşturulmuştur. Ağırlıkça %30'dan %60'a kadarki dizel oranlarında hem homojen hem de homojen olmayan karışımlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, ağırlıkça %60'tan sonraki tüm dizel oranlarında elde edilen bütün harmanlar homojen değildir. Sonuç olarak, artan miktarlarda polar olmayan dizel ile oluşturulan karışımların homojen hale gelmediğini ve artan miktarlarda n-bütanol ile oluşturulan karışımların homojen hale geldiğini ve aynı zamanda karışımlara ait homojenliklerini uzun vadede stabil olarak koruduklarını göstermiştir.

Bir dizi homojen tek fazlı karışım kinematik viskozitesi, yoğunluğu, LHV, su içeriği, Karbon (C), Hidrojen (H) ve Oksijen (O) temel bileşimi yönünden fizikokimyasal özellikleri için test edilmiştir. Dizele eşit fizikokimyasal özelliklere sahip karışımlar, optimum karışım bileşimleri olarak belirlenmiş ve optimum fizikokimyasal özelliklere sahip üçlü karışımlar, üçlü faz diyagramında küçük bir üçgen bölge içerisine alınmıştır. Üçlü faz diyagramında göstermiş olduğumuz üçgen bölgeden temel yakıt olarak ağırlıkça

%40 dizel ve ağırlıkça %60 n-bütanol içeren baz yakıt karışımlarını seçtik. Bu durum karışımlardaki dizel oranını en aza indirmek ve yakıtın kendi kendine tutuşabilirliğini artırmak için yapılan hedeflerden birisidir. Daha sonra, n-bütanol oranını düşürerek ve buna göre baz yakıtın pirolitik yağ oranını artırarak, ağırlıkça %5, 10 ve 15 pirolitik yağ içeren harmanlanmış yakıtlar hazırlanmış olup fizikokimyasal olarak karakterize edilmiştir.

Çalışmamız dizel / pirolitik yağ / n-bütanol karışımlarının dizel motor uygulamaları için potansiyel bir biyoyakıt kaynağı olabileceğini göstermiştir. Ancak oluşturulan yakıt karışımının minimum setan sayısı spesifikasyonunu karşılamak ve kendiliğinden tutuşma özelliklerini geliştirmek için karışımlarımızın setan sayısını arttırmak için setan geliştiricilerin eklenmesi gerekmekte olduğu anlaşılmıştır.

Oluşturulan dizel / pirolitik yağ / n-bütanol karışımlarına ait setan sayısı düşüklüğü nedeniyle n-bütanol %5 oranında azaltılıp yerine %5 oranında setan geliştirici olarak 2-EHN (2-EthylhexylNitrate) eklenip elde edilen yakıt karışımları fizikokimyasal özellikler yönünden incelendiğinde dizel yakıtına daha yakın değerlerde setan sayısına sahip olan yakıt karışımlarının elde edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca bu durum motor deneylerinde kullanılmak üzere test edilecek en iyi özellikteki yakıt karışımlarının seçilebileceğini ve fizikokimyasal özellikler yönünden içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik verilerin elde edilebileceğini göstermektedir.

Fizikokimyasal özellikler yönünden test yakıtı olarak kullanılmak üzere seçilen yakıt karışımları D1, D2, D3 ve D4 olarak hazırlanmış ve tek silindirli hava soğutmalı dizel motorunda tam yük altında 1500, 1800, 2400, 300 ve 3600 dev/dak. motor devirlerinde test edilmiştir.

Maksimum motor torku ve motor gücü geleneksel dizel D1 yakıtı ile elde edilmiş olup D2, D3 ve D4 yakıtları ile kıyaslandığında bütün motor devirlerinde motor tork ve güç değerleri D1 yakıtına göre daha azdır, bu durum karışım yakıtların viskozitelerinin yüksek ve alt ısı değerlerinin ise düşük olmasındandır.

Karışım yakıtların setan sayısı, viskozitesi ve kalorifik değerleri D1 yakıtına nazaran daha elverişsiz olduğu için karışım yakıtları genel olarak daha uzun tutuşma (ateşleme) gecikmesine ve daha kısa yanma süresine sahiptir. Düşük devirlerden daha yüksek devirlere çıkıldıkça karışımlarının yanması daha geç başlamakta ve tutuşma gecikmesi uzamaktadır. Buna bağlı olarak Yanma Süresi (YS) değişimi ise düşük devirlerden daha yüksek devirlere çıkıldıkça genel olarak kısalmakta olup en kısa yanma süresine sahip olan yakıt en yüksek n-bütanol oranına sahip olan D2 yakıtıdır. Bu durum D2 yakıtının daha fazla n-bütanol içermesi nedeniyle daha yüksek oksijen içeriğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü yakıtın daha yüksek oksijen içeriğine sahip olması yanma sürecini iyileştirmektedir.

Pirolitik yağ içeren D3 ve D4 yakıtlarının silindir basıncı tepe noktası D1 ve D2 yakıtlarına göre tüm motor devirlerinde daha düşük olup D2 yakıtının silindir basıncı ise genel olarak en yüksek değere sahiptir. Bu durum D2 yakıtının diğer karışım yakıtlara göre daha yüksek oranda n-bütanol ilavesini içermesinden dolayıdır. Çünkü yanma süresi (YS) olarak daha kısa bir sürede yanma gerçekleşmekte ve bu durum D2 yakıtının daha yüksek oksijen içeriğine sahip olup yüksek oksijen içeriğinin yanma sürecini iyileştirmesindedir. Pirolitik yağ içeren D3 ve D4 test yakıtları kendi aralarında kıyaslanırsa, tüm motor devirlerinde pirolitik yağ oranı arttıkça silindir basıncı tepe noktası düşmektedir. Bu durum ise yakıt karışımlarındaki pirolitik yağ oranının artması ile oksijen içeriğinin ve alt ısıl değerinin azalması ve kinematik viskozite ve yoğunluğun artmasıdır.

D2 yakıtının maksimum ısı salınım oranı değeri bütün motor devirleri için diğer tüm yakıtlardan daha yüksektir çünkü daha yüksek oranda n-bütanol içeriğine sahip olmasından kaynaklı daha yüksek oksijen miktarına sahip olan test yakıtıdır. D3 ve D4 pirolitik yağ ilavesinden kaynaklı daha düşük oranda n-bütanol içeren yakıtların maksimum ısı salınım oranı değerleri ise D1 yakıtı ile kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmektedir. Çünkü pirolitik yağ oranı yakıt karışımlarında arttırıldıkça yakıtların oksijen oranı ve LHV azalmakta, kinematik viskozite ve yoğunluk ise artmaktadır.

D3 ve D4 yakıtları kendi aralarında kıyaslanırsa motor devirlerindeki artışa bağlı olarak özgül yakıt tüketimi genel olarak D4 için artarken D3 için azalmaktadır. Piroolitik yağ içeriği ne kadar az olursa n-bütanol oranı o kadar artmakta ve bu artış ile daha hızlı yanma gerçekleşip yanma süresi azalmaktadır. Bu yüzden hızlı yanma nedeni ile yanma süresindeki azalmadan kaynaklı olarak pirolitik yağ içeriği daha fazla olan test yakıtının özgül yakıt tüketimi de artmaktadır. Bu durum n-bütanol (alkol) ilavesi ile azalan setan sayısından ve tutuşma gecikmesinin uzamasından dolayı yanma odasında biriken yakıtın daha hızlı yanmasından kaynaklanmaktadır.

D1 yakıtı genel olarak en düşük özgül yakıt tüketimine sahip olması nedeniyle en yüksek termal verime sahiptir. D4 yakıt karışımı ise genel olarak en yüksek özgül yakıt tüketimine sahip olması nedeniyle en düşük termal verime sahiptir. D2 yakıtı diğer karışım yakıtlarına nazaran en yüksek alt ısıl değere sahip olup diğer yakıt karışımlarına göre en yüksek ve D1 yakıtına göre çok yakın termal verime sahiptir. D4 yakıt karışımı, en düşük alt ısıl değere sahip olup artan motor devirleri için azalan bir termal verime sahipken, D3 yakıt karışımı ise D4'e göre daha yüksek alt ısıl değere sahip olup artan motor devirleri için artan bir termal verime sahiptir.

D2, D3 ve D4 yakıtları için NO_x emisyonlarının D1 yakıtına kıyasla çok kararlı olduğu ve tam yük altında düşük devirlerden yüksek devirlere çıkıldıkça genel olarak karışım yakıtlar için NO_x emisyonları azalmaktadır. Yakıt karışımları daha düşük ısıl değerlere sahip olması nedeniyle ısı salınım oranları düşüktür ve bu nedenle maksimum silindir basınç değerleri D1 yakıtına göre düşüktür. Maksimum silindir basınç değerlerinin D1 yakıtına göre düşük olması nedeniyle yanma esnasında oluşan silindir içi maksimum sıcaklıkları da düşüktür. Sonuç olarak karışım yakıtlara ait NO_x emisyonları D1'e kıyasla bütün motor devirlerinde daha düşük olduğu görülmektedir. Daha düşük maksimum silindir basınçları, daha düşük maksimum sıcaklıklara neden olur ve sonuç olarak NO_x emisyonlarını azaltır.

Yakıtlardaki C/H oranındaki azalma yanmayı daha elverişli hale getirdiğinden CO emisyonları azalmaktadır. D2 yakıtı daha düşük C/H oranına sahip olduğu için alkol olarak daha yüksek n-bütanol oranına sahip olması nedeni ile genel olarak düşük

devirlerde dizelden ve tüm devirler için diğer pirolitik yağ karışımı ile elde edilen yakıtlardan daha düşük CO emisyonuna sahiptir. Yakıtlarda pirolitik yağ oranının artması ile n-bütanol oranının azalmasına bağlı olarak artan su içeriği ve viskoziteden kaynaklanmakta olup, su içeriği fazlalığından dolayı daha düşük yanma sıcaklığı ve yüksek viskoziteden dolayı zayıf yakıt atomizasyon özellikleri nedeniyle daha yüksek CO emisyonları oluşmaktadır.

D2, D3 ve D4 test yakıtları D1 ile karşılaştırıldığında genel olarak tüm motor devirlerinde daha düşük HC emisyonlarına sahiptirler. Bu durum pirolitik yağ, n-bütanol ve 2-EHN ilavesinin yakıt karışımlarının oksijen içeriğini artırmasından kaynaklanabileceğini göstermektedir.

Yakıtlardaki oksijen içeriğindeki artma ve C/H oranındaki azalma yanmayı daha elverişli hale getirdiğinden, is emisyonlarının azalmasına yönelik olumlu yönde etki eder. Yakıtların daha düşük C/H oranına ve yüksek oksijen içeriğine sahip olmaları nedeniyle is (duman yoğunluğu) emisyonlarının azalmasına etkisi olmaktadır. Bu yüzden D2, D3 ve D4 karışım yakıtlarına ait is emisyonları D1 yakıtına kıyasla bütün motor devirlerinde daha düşüktür. Yakıt karışımlarında ise pirolitik yağ oranı arttıkça oksijen miktarları azalmakta, C/H oranları artmakta ve buna bağlı olarak is emisyonları da artmaktadır.

Özet olarak yapılan tez çalışması sonucunda (pirolitik yağ + dizel + n-bütanol + 2-EHN) karışım yakıtlar test motoru üzerinde geleneksel dizel ile kıyaslandığında çokta kötü olmayan bir performans düşüklüğü göstermiştir fakat NO_x, HC ve is emisyonları yönünden dizele göre daha çevreci olan emisyon değerlerine sahip olduğu için dizel motorlarında çevreci alternatif bir yakıt olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Tez çalışması sonucunda pirolitik yağın test motoru üzerinde motor performansı yönünden zayıf kalması test yakıtının fizikokimyasal özelliklerinin dizele göre daha elverişsiz olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle tez çalışması sonuçları göz önünde bulundurularak, pirolitik yağın ve pirolitik yağ ile harmanlanarak elde edilebilecek karışım yakıtların fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ile motor performansı

üzerine pozitif yönde etki edebileceği düşünülmektedir. Pirolitik yağ ve karışımlarının fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik;

- Farklı biyokütle atıklar ile pirolitik yağ üretim çalışmaları yürütülebilir ve elde edilen pirolitik yağlar için fizikokimyasal özellikler yönünden araştırmalar yapılabilir,
- Pirolitik yağın fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmek için piroliz proses parametreleri üzerine veya farklı üretim aşamaları ile pirolitik yağı saflaştırma çalışmaları üzerine araştırmalar yapılabilir,
- Pirolitik yağ ile yakıt karışımları oluşturma çalışmalarında farklı metotlar ve yakıt özelliklerini iyileştirme çalışmalarında farklı kimyasallar kullanılabilir,
- Elde edilecek farklı pirolitik yağlar dizel motorlarında test edilerek emisyon ve performans üzerine etkileri ve test motoruna ait mekanik parçalar üzerinde ki aşınmalara olan etkileri araştırılabilir,
- Biyokütle atıklardan piroliz yöntemi harici farklı yöntemler ile biyoyağ üretimi üzerine çalışmalar yapıp, farklı yöntemlerle elde edilen biyoyağların yakıt olarak kullanılabilirliği ve yakıtların motor performans ve emisyonları üzerine kıyaslamalarının yapılmasına yönelik çalışmalar yürütülebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abejón R, Pérez-Acebo H, Clavijo L, 2018, Alternatives for Chemical and Biochemical Lignin Valorization: Hot Topics from a Bibliometric Analysis of the Research Published During the 2000–2016 Period, *Processes*, 6, 98.
- Acikgoz C, Onay O, Kockar O M, 2004, Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 417–429.
- Agbor V B, Cicek N, Sparling R, Berli, A, Levin D B, 2011, Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, *Biotechnology Advances*, 29, 675–685.
- Ahmad M I, Ismail M, Riffat S, 2016, Renewable energy and sustainable technologies for building and environmental applications: Options for a greener future, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31840-0>
- Akia M, Yazdani F, Motae E, Han D, Arandiyani H, 2014, A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts, *Biofuel Research Journal*, 1, 16–25.
- Alaswad A, Dassisti M, Prescott T, Olabi A G, 2015, Technologies and developments of third generation biofuel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1446–1460.
- Alcala A, Bridgwater A V, 2013, Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil, *Fuel*, 109, 417–426.
- Amidon T, Wood C, Shupe A, Wang Y, Graves M, Liu S, 2008, Biorefinery: Conversion of Woody Biomass to Chemicals, Energy and Materials, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2, 100–120.
- Atmanlı A, İleri E, Yüksel B, 2014, Experimental investigation of engine performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with diesel–n-butanol–vegetable oil blends, *Energy Conversion and Management*, 81, 312–321.

- Aysu T, Küçük M M, 2014, Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products, *Energy*, 64, 1002–1025.
- Balat M, 2005, Use of biomass sources for energy in Turkey and a view to biomass potential, *Biomass and Bioenergy*, 29, 32–41.
- Ballesteros R, Guillén-Flores J, Martínez J D, 2014, Carbonyl emission and toxicity profile of diesel blends with an animal-fat biodiesel and a tire pyrolysis liquid fuel, *Chemosphere*, 96, 155–166.
- Bartocci P, D'Amico M, Moriconi N, Bidini G, Fantozzi F, 2015, Pyrolysis of Olive Stone for Energy Purposes, *Energy Procedia*, 82, 374–380.
- Beld B, Holle E, Florijn J, 2013, The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications, *Applied Energy*, 102, 190–197.
- Biagini E, Barontini F, Tognotti L, 2006, Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 4486–4493.
- Boyle G, 2004, *Renewable Energy*, Renewable Energy, by Edited by Godfrey Boyle, Pp. 456. Oxford University Press, May 2004. ISBN-10: 0199261784. ISBN-13: 9780199261789.
- Brethauer S, Studer M H, 2015, Biochemical Conversion Processes of Lignocellulosic Biomass to Fuels and Chemicals - A Review, *Chimia*, 69, 572–581.
- Bridgwater T, Meier D, Radlein D, 1999, An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass, *Organic Geochemistry*, 30, 1479–1493.
- Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S, 1998, Starch granules: structure and biosynthesis, *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 85–112.
- Canakci M, Van Gerpen J, 1999, Biodiesel production via acid catalysis, *Transactions of the ASAE*, 42, 1203–1210.

- Canakci M, 2007, Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel, *Bioresour Technol*, 98, 1167–75.
- Cardoso C R, Ataíde C H, 2013, Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 49–57.
- Carpenter D, Westover T L, Czernik S, Jablonski W, 2014, Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors, *Green Chem.* 16, 384–406.
- Cetin M, Vardar A, 2014, The Development of Renewable Energy Sources in Turkey, *European Journal of Sustainable Development*, 3, 365.
- Chen H, 2014, Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose, *Biotechnology of Lignocellulose*, 25–71.
- Chen J, Li C, Ristovski Z, Milic A, Gu Y, Islam M S, ... Dumka U C, 2017, A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China, *Science of The Total Environment*, 579, 1000–1034.
- Chen X, Khanna M, Yeh S, 2012, Stimulating learning-by-doing in advanced biofuels: Effectiveness of alternative policies, *Environmental Research Letters*, 7.
- Chong K J, Bridgwater A V, 2017, Fast Pyrolysis Oil Fuel Blend for Marine Vessels, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36, 677–684.
- Chum H, Faaij A P C, Moreira J R, Berndes G, Dhamija P, ... Pingoud K, 2011, Bioenergy, IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation.
- Dalena F, Basile A, Rossi C, 2017, Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydroge, *Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen*.

- Damartzis T, Zabaniotou A, 2011, Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 366–378.
- Damodharan D, Sathiyagnanam A P, Rana D, Rajesh Kumar B, Saravanan S, 2017, Extraction and characterization of waste plastic oil (WPO) with the effect of n-butanol addition on the performance and emissions of a DI diesel engine fueled with WPO/diesel blends, *Energy Conversion and Management*, 131, 117–126.
- De Caro P, Mouloungui Z, Vaitilingom G, Berge J C, 2001, Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines, *Fuel*, 80, 565–74.
- De Luna M D G, Cruz L A D, Chen W H, Lin B J, Hsieh, T H, 2017, Improving the stability of diesel emulsions with high pyrolysis bio-oil content by alcohol co-surfactants and high shear mixing strategies, *Energy*, 141, 1416–1428.
- de Wit M, Junginger M, Lensink S, Londo M, Faaij A, 2010, Competition between biofuels: Modeling technological learning and cost reductions over time, *Biomass and Bioenergy*, 34, 203–217.
- Debdoubi A, El amarti A, Colacio E, Blesa M J, Hajjaj L H, 2006, The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis, *International Journal of Energy Research*, 30, 1243–1250.
- Demirbaş A, 2002, Turkey's energy overview beginning in the twenty-first century, *Energy Conversion and Management*, 43, 1877–1887.
- Demirbas A, 2004, Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 803–815.
- Demirbaş A, 2006, Global Renewable Energy Resources, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 28, 779–792.
- Demirbas A, 2007, The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, 88, 591–597.

- Demirbas A, 2008, Importance of biomass energy sources for Turkey, *Energy Policy*, 36, 834–842.
- Demirbas A, 2010, Use of algae as biofuel sources, *Energy Conversion and Management*, 51, 2738–2749.
- Di Blasi C, 2008, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 47–90.
- Dibenedetto A, 2011, The potential of aquatic biomass for CO₂-enhanced fixation and energy production, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 1, 58–71.
- Doğan O, 2011, The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions, *Fuel*, 90, 2467–2472.
- Duman G, Okutucu C, Ucar S, Stahl R, Yanik J, 2011, The slow and fast pyrolysis of cherry seed, *Bioresource Technology*, 102, 1869–1878.
- Duran-Valle C J, Gómez-Corzo M, Gómez-Serrano V, Pastor-Villegas J, Rojas-Cervantes M L, 2006, Preparation of charcoal from cherry stones, *Applied Surface Science*, 252, 5957–5960.
- Edenhofer O, Pichs-Madruga R, Sokona Y, Seyboth K, Arvizu D, Bruckner T, ... Zwickel T, 2011, IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation.
- Edwards S, Chaplin M F, Blackwood A D, Dettmar P W, 2003, Primary structure of arabinoxylans of ispaghula husk and wheat bran, *Proceedings of the Nutrition Society*, 62, 217–222.
- Erdem Z B, 2010, The contribution of renewable resources in meeting Turkey's energy-related challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2710–2722.
- Emiroğlu A O, Şen M, 2018, Combustion, performance and exhaust emission characterizations of a diesel engine operating with a ternary blend (alcohol-biodiesel-diesel fuel), *Applied Thermal Engineering*, 133, 371–380.

- Emiroğlu A O, Keskin A, Şen M, 2018, Experimental investigation of the effects of turkey rendering fat biodiesel on combustion, performance and exhaust emissions of a diesel engine, *Fuel*, 216, 266–273.
- Erdiwansyah Mamat R, Sani M S M, Sudhakar K, Kadarohman A, Sardjono R E, 2019, An overview of Higher alcohol and biodiesel as alternative fuels in engines, *Energy Reports*, 5, 467–479.
- Fromm J, Rockel B, Lautner S, Windeisen E, Wanner G, 2003, Lignin distribution in wood cell walls determined by TEM and backscattered SEM techniques, *Journal of Structural Biology*, 143, 77–84.
- Fukuda H, Kondo A, Noda H, 2001, Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 405–416.
- Gable P, Brown R C, 2016, Effect of biomass heating time on bio-oil yields in a free fall fast pyrolysis reactor, *Fuel*, 166, 361–366.
- García V, Pääkkilä J, Ojamo H, Muurinen E, Keiski R L, 2011, Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 964–980.
- Gollakota, A R K, Kishore, N, & Gu, S, 2018, A review on hydrothermal liquefaction of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378–1392.
- González J F, Encinar J M, Canito J L, Sabio E, Chacón M, 2003, Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 165–190.
- Guo X, Li S, Zheng Y, & Ci B, 2016, Preparation and characterization of bio-oil by microwave pyrolysis of biomass, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38, 133–139.
- Habert G, Bouzidi, Y Chen, C Jullien A, 2010, Development of a depletion indicator for natural resources used in concrete, *Resources, Conservation and Recycling*, 54, 364–376.

- Harmsen P, Huijgen W, Bermúdez L, Bakker R, 2010, Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, ISBN-number 978-90-8585-757-0
- Haykiri-Acma H, 2006, The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75, 211–216.
- Hodásová L, Jablonsky M, Butor Skulcova A, Haz A, 2015, Lignin, potential products and their market value, *Wood Research*, 60, 973–986.
- Honnery D, Ghojel J, Stamatov V, 2008, Performance of a DI diesel engine fuelled by blends of diesel and kiln-produced pyroligneous tar, *Biomass and Bioenergy*, 32, 358–365.
- Hossain A K, Ouali M, Siddiqui S U, Yang Y, Brammer J, Hornung A, Davies P A, 2013, Experimental investigation of performance, emission and combustion characteristics of an indirect injection multi-cylinder CI engine fuelled by blends of de-inking sludge pyrolysis oil with biodiesel, *Fuel*, 105, 135–142.
- Hossain A K, Serrano C, Brammer J B, Omran A, Ahmed F, Smith D I, Davies P A, 2016, Combustion of fuel blends containing digestate pyrolysis oil in a multi-cylinder compression ignition engine, *Fuel*, 171, 18–28.
- Huber G W, Iborra S, Corma A, 2006, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chemical Reviews*, 106, 4044–4098.
- İlkılıç C, 2012, Wind energy and assessment of wind energy potential in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1165–1173.
- Imai M, Ikari K, Suzuki I, 2004, High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasonication pretreatment, *Biochemical Engineering Journal*, 17, 79–83.
- Jacobsson S, Johnson A, 2000, The diffusion of renewable energy technology: an analytical framework and key issues for research, *Energy Policy*, 28, 625–640.

- Jindal M, Jha M, 2016, Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review, *Reviews in Chemical Engineering*, 32.
- Kaewbuddee C, Wathakit K, Srisertpol J, 2018, The effect of n-butanol to waste plastic oil fuel blends utilization on engine emissions of a single cylinder diesel engine, In 2018 IEEE International Conference on Applied System Invention (ICASI), 1224–1227.
- Kaltschmitt M, 2013, Renewable Energy from Biomass, Introduction, *Renewable Energy Systems*, 1393–1396.
- Karagöz M, 2020, Investigation of performance and emission characteristics of an CI engine fuelled with diesel – waste tire oil – butanol blends, *Fuel*, 282, 118872.
- Kaur R, Gera P, Jha M, 2015, Study on Effects of Different Operating Parameters on the Pyrolysis of Biomass: A Review, *Journal of Biofuels and Bioenergy*, 1, 135.
- Kaya D, 2005, Renewable Energy Policies in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 152–163.
- Kaygusuz K, 2009, Energy and environmental issues relating to greenhouse gas emissions for sustainable development in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 253–270.
- Kaygusuz K, 2010a, Sustainable energy, environmental and agricultural policies in Turkey, *Energy Conversion and Management*, 51, 1075–1084.
- Kaygusuz K, 2010b, Wind energy status in renewable electrical energy production in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2104–2112.
- Kaygusuz K, Sarı, A, 2003, Renewable energy potential and utilization in Turkey, *Energy Conversion and Management*, 44, 459–478.
- Keskin A, 2017, Experimental investigation of the effect of cottonseed oil biodiesel eurodiesel mixtures on combustion, performance and emissions at full load, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 17, 797– 809.

- Kim T Y, Lee S H, 2015, Combustion and emission characteristics of wood pyrolysis oil-butanol blended fuels in a DI diesel engine, *International Journal of Automotive Technology*, 16, 903–912.
- Kim Tae Young, Lee S, Kang K, 2015, Performance and emission characteristics of a high-compression-ratio diesel engine fueled with wood pyrolysis oil-butanol blended fuels, *Energy*, 93, 2241–2250.
- Kosa M, Ragauskas A J, 2012, Bioconversion of lignin model compounds with oleaginous Rhodococci, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93, 891–900.
- Kraiem T, Hassen-Trabelsi A Ben, Naoui S, Belayouni H, Jeguirim M, 2015, Characterization of the liquid products obtained from Tunisian waste fish fats using the pyrolysis process, *Fuel Processing Technology*, 138, 404–412.
- Kumari P, Mohanty B 2020, Comparison of HZSM-5 catalyzed and non-catalyzed bio-oil produced using fast pyrolysis from pine needles, *Biomass and Bioenergy*, 139, 105641.
- Lapuerta M, Rodríguez-Fernández j, de Mora E F, 2009, Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number, *Energy Policy*, 37, 4337–4344.
- Lauri P, Havlík P, Kindermann G, Forsell N, Böttcher H, Obersteiner M, 2014, Woody biomass energy potential in 2050, *Energy Policy*, 66, 19–31.
- Laurichesse S, Avérous L, 2014, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Progress in Polymer Science*, 39, 1266–1290.
- Lee S, Kim T, Kang K, 2014, Performance and emission characteristics of a diesel engine operated with wood pyrolysis oil, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 228, 180–189.
- Lee S, Kim T Y, 2015, Feasibility study of using wood pyrolysis oil–ethanol blended fuel with diesel pilot injection in a diesel engine, *Fuel*, 162, 65–73.

- Lee S, Woo S H, Kim Y, Choi Y, Kang K, 2020, Combustion and emission characteristics of a diesel-powered generator running with N-butanol/coffee ground pyrolysis oil/diesel blended fuel, *Energy*, 206, 118201.
- Leung D Y C, Wu X, Leung M K H, 2010, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87, 1083–1095.
- Li J, Li X, Zhou G, Wang W, Wang C, Komarneni S, Wang Y, 2014, Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions, *Applied Catalysis A: General*, 470, 115–122.
- Lin Y, Wu Y G, Chang C T, 2007, Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends, *Fuel*, 86, 1772–1780.
- Lopez-Velazquez M A, Santes V, Balmaseda J, Torres-Garcia E, 2013, Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 170–177.
- López Barreiro D, Prins W, Ronsse F, Brilman W, 2013, Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects, *Biomass and Bioenergy*, 53, 113–127.
- Luo G, Resende F L P, 2016, In-situ and ex-situ upgrading of pyrolysis vapors from beetle-killed trees, *Fuel*, 166, 367–375.
- Luo Z, Wang S, Liao Y, Zhou J, Gu, Y, Cen, K 2004, Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, *Biomass and Bioenergy*, 26, 455–462.
- Mamleev V, Bourbigot S, Le Bras M, Yvon J, 2009, The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: Interdependence of the steps, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84, 1–17.
- Mansur D, Yoshikawa T, Norinaga K, Hayashi J, Tago T, Masuda T, 2013, Production of ketones from pyroligneous acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst, *Fuel*, 103, 130–134.

- Maroa S, Inambao F, 2019, The effect of cetane number and oxygen content in the performance and emissions characteristics of a diesel engine using biodiesel blends, *Journal of Energy in Southern Africa*, 30, 1–13.
- McKendry P, 2002a, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83, 37–46.
- McKendry P, 2002b, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, 83, 47–54.
- Messina L G, Bonelli P R, Cukierman A L, 2016, Effect of mineral matter removal on pyrolysis of wood sawdust from an invasive species, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38, 542–548.
- Midhun Prasad K, Murugavelh S, 2020, Experimental investigation and kinetics of tomato peel pyrolysis: Performance, combustion and emission characteristics of bio-oil blends in diesel engine, *Journal of Cleaner Production*, 254, 120115.
- Mohan D, Pittman C U, Steele P H, 2006, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, 20, 848–889.
- Molino A, Chianese S, Musmarra D, 2016, Biomass gasification technology: The state of the art overview, *Journal of Energy Chemistry*, 25, 10–25.
- Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee Y Y, Holtzapple M, Ladisch M, 2005, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 96, 673–686.
- Nussbaumer T, 2003, Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction, *Energy & Fuels*, 17, 1510–1521.
- Ozbay N, Pütün A E, Pütün E, 2006, Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: product yields and compositions, *International Journal of Energy Research*, 30, 501–510.

- Ozsezen A N, Canakci M, Sayin C, 2008, Effects of biodiesel from used frying palm oil on the exhaust emissions of an indirect injection (IDI) diesel engine, *Energy Fuels*, 22, 2796–804.
- Pandey M P, Kim C S, 2011, Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, *Chemical Engineering & Technology*, 34, 29–41.
- Park I, Kim Y, Lee S, 2018, Morphological Change and Number-Size Distributions of Particulate Matter (PM) from a Diesel Generator Operated with Wood Pyrolysis Oil-Butanol Blended Fuel, *International Journal of Automotive Technology*, 19, 413–420.
- Portha J F, Parkhomenko K, Kobl K, Roger A C, Arab S, Commenge J M, Falk L, 2017, Kinetics of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide Hydrogenation over Copper–Zinc Oxide Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 13133–13145.
- Prakash R, Singh R K, Murugan S, 2012, An Experimental Investigation on a Diesel Engine Fueled by Biodiesel and its Emulsions with Wood Pyrolysis Oil, *International Journal of Green Energy*, 9, 749–765.
- Prakash R, Singh R K, Murugan S, 2013-a, Experimental investigation on a diesel engine fueled with bio-oil derived from waste wood–biodiesel emulsions, *Energy*, 55, 610–618.
- Prakash R, Singh R K, Murugan S, 2013-b, Use of Biodiesel and Bio-oil Emulsions as an Alternative Fuel for Direct Injection Diesel Engine, *Waste and Biomass Valorization*, 4, 475–484.
- Prakash R, Singh R K, Murugan S, 2015, Experimental studies on combustion, performance and emission characteristics of diesel engine using different biodiesel bio oil emulsions, *Journal of the Energy Institute*, 88, 64–75.
- Pütün A E, Apaydın E, Pütün E, 2004, Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis, *Energy*, 29, 2171–2180.

- Pütün A E, Özbay N, Apaydın Varol E, Uzun B B, Ateş F, 2007, Rapid and slow pyrolysis of pistachio shell: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product, *International Journal of Energy Research*, 31, 506–514.
- Quan C, Li A, Gao N, 2009, Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes, *Waste Management*, 29, 2353–2360.
- Rahimpour M R, Arab Aboosadi Z, Jahanmiri A H, 2012, Synthesis gas production in a novel hydrogen and oxygen perm-selective membranes tri-reformer for methanol production, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 9, 149–159.
- Reddy L, 2013, Potential Bioresources as Future Sources of Biofuels Production: An Overview, In *Biofuel Technologies: Recent Developments*, 223–258.
- Ronsse F, Dalluge D, Prins W, Brown R, 2012, Optimization of platinum filament micropyrolyzer for studying primary decomposition in cellulose pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 247–256.
- Rowbotham J S, Dyer P W, Greenwell H C, Theodorou M K, 2012, Thermochemical processing of macroalgae: a late bloomer in the development of third-generation biofuels, *Biofuels*, 3, 441–461.
- Sakthivel R, Ramesh K, Joseph John Marshal S, Sadasivuni K K, 2019, Prediction of performance and emission characteristics of diesel engine fuelled with waste biomass pyrolysis oil using response surface methodology, *Renewable Energy*, 136, 91–103.
- Sánchez C, 2009, Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi, *Biotechnology Advances*, 27, 185–194.
- Sayin C, Canakci M, 2009, Effects of injection timing on the engine performance and exhaust emissions of a dual-fuel diesel engine, *Energy Convers Manag*, 50, 203–13.

- Sayin C, Ozsezen A N, Canakci M, 2010, The influence of operating parameters on the performance and emissions of a DI diesel engine using methanol-blended-diesel fuel, *Fuel*, 89, 1407–14.
- Sen M, 2019, The influence of canola oil biodiesel on performance, combustion characteristics and exhaust emissions of a small diesel engine, *Sakarya University Journal of Science*, 23, 121-128.
- Scott D S, Majerski P, Piskorz J, Radlein D, 1999, A second look at fast pyrolysis of biomass-the RTI process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 23–37.
- Şensöz S, Angın D, 2008, Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius L.*) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils, *Bioresource Technology*, 99, 5498–5504.
- Shahabuddin M, Liaquat A M, Masjuki H H, Kalam M A, Mofijur M, 2013, Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel, *Renew Sustain Energy Rev* 21, 623–32.
- Shen D K, Gu S, 2009, The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresource Technology*, 100, 6496–6504.
- Shen D, Xiao R, Gu S, Luo K, 2011, The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: a review, *RSC Adv*, 1, 1641–1660.
- Siengchum T, Isenberg M, Chuang S S C, 2013, Fast pyrolysis of coconut biomass – An FTIR study, *Fuel*, 105, 559–565.
- Simsek H A, Simsek N, 2013, Recent incentives for renewable energy in Turkey, *Energy Policy*, 63, 521–530.
- Singh N, Singh J, Kaur L, Singh Sodhi N, Singh Gill B, 2003, Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chemistry*, 81, 219–231.

- Siwale L, Kristof L, Adam T, Bereczky A, 2013, Mbarawa M, Penninger A, et al. Combustion and emission characteristics of n-butanol/diesel fuel blend in a turbocharged compression ignition engine, *Fuel*, 107, 409–18.
- Smets K, Roukaerts A, Czech J, Reggers G, Schreurs S, Carleer R, Yperman J, 2013, Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid, *Biomass and Bioenergy*, 57, 180–190.
- Sun Y, Cheng J, 2002, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, 83, 1–11.
- Taherzadeh M J, Karimi K, 2008, Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review, *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 1621–1651.
- Toklu E, 2013, Overview of potential and utilization of renewable energy sources in Turkey, *Renewable Energy*, 50, 456–463.
- Tamaki Y, Mazza G, 2010, Measurement of structural carbohydrates, lignins, and micro-components of straw and shives: Effects of extractives, particle size and crop species, *Industrial Crops and Products*, 31, 534–541.
- Teymouri F, Laureano-Perez L, Alizadeh H, Dale B E, 2005, Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover, *Bioresource Technology*, 96, 2014–2018.
- Tkemaladze G S, Makhavili K A, 2016, Climate changes and photosynthesis, *Annals of Agrarian Science*, 14, 119–126.
- Tsai W T, Mi H H, Chang Y M, Yang S Y, Chang J H, 2007, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-heating pyrolysis of biomass wastes, *Bioresource Technology*, 98, 1133–1137.
- Tsai W T, Lee M K, Chang Y M, 2007, Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, 98, 22–28.

- Tursi A, 2019, A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion, *Biofuel Research Journal*, 6, 962–979.
- Tursi A, De Vietro N, Beneduci A, Milella A, Chidichimo F, Fracassi F, Chidichimo G, 2019, Low pressure plasma functionalized cellulose fiber for the remediation of petroleum hydrocarbons polluted water, *Journal of Hazardous Materials*, 373, 773–782.
- Tursi Antonio, Beneduci A, Chidichimo F, De Vietro N, Chidichimo G, 2018, Remediation of hydrocarbons polluted water by hydrophobic functionalized cellulose, *Chemosphere*, 201, 530–539.
- Tursi Antonio, Chatzisyneon E, Chidichimo F, Beneduci A, Chidichimo G, 2018, Removal of Endocrine Disrupting Chemicals from Water: Adsorption of Bisphenol-A by Biobased Hydrophobic Functionalized Cellulose, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15.
- Uçar S, Karagöz S, 2009, The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84, 151–156.
- Uzun B B, Apaydin Varol E, Ateş F, Özbay N, Pütün A E, 2010, Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char, *Fuel*, 89, 176–184.
- Uzun, B B, Pütün A E, Pütün E, 2006, Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, 97, 569–576.
- Vardar A, Cetin M, Bakırta, I, 2013, Cost assessment of wind power in Marmara Region, Turkey, *Energy Education Science and Technology Part B: Social and Educational Studies*, 5, 241–250.
- Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, Vassileva C G, 2010, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, 89, 913–933.

- Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, Vassileva C G, Morgan T J, 2012, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel*, 94, 1–33.
- Vassilev S V, Vassileva C G, 2016, Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview, *Fuel*, 181, 1–33.
- Veses A, Aznar M, Martínez I, Martínez J D, López J M, Navarro M V, ... García T, 2014, Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts, *Bioresource Technology*, 162, 250–258.
- Vorwerg W, Radosta S, Leibnitz E, 2002, Study of a preparative-scale process for the production of amylose, *Carbohydrate Polymers*, 47, 181–189.
- Wang H, Tucker M, Ji Y, 2013, Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review, *Journal of Applied Chemistry*, 2013, 838645.
- Welker C M, Balasubramanian V K, Petti C, Rai K M, DeBolt S, Mendu V, 2015, Engineering Plant Biomass Lignin Content and Composition for Biofuels and Bioproducts, *Energies*, 8, 7654–7676.
- Werkelin J, Skrifvars B J, Hupa M, 2005, Ash-forming elements in four Scandinavian wood species, Part 1: Summer harvest. *Biomass and Bioenergy*, 29, 451–466.
- Winger M, Christen M, van Gunsteren W F, 2009, On the Conformational Properties of Amylose and Cellulose Oligomers in Solution *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2009, 307695.
- Xie S, Ragauskas A J, Yuan J S, 2016, Lignin Conversion: Opportunities and Challenges for the Integrated Biorefinery, *Industrial Biotechnology*, 12, 161–167.
- Xu F, Zhong X C, Sun R C, Gwynn L J, 2005, Lignin distribution and infrastructure of *Salix psammophila*, *Zhongguo Zaozhi Xuebao/Transactions of China Pulp and Paper*, 20, 6–9.
- Xue Y, Kelkar A, Bai X, 2016, Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micropyrolyzer, *Fuel*, 166, 227–236.

- Yang H, Yan R, Chen H, Lee D H, Zheng C, 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 1781–1788.
- Yang S I, Hsu T C, Wu C Y, Chen K H, Hsu Y L, Li Y H, 2014, Application of biomass fast pyrolysis part II: The effects that bio-pyrolysis oil has on the performance of diesel engines, *Energy*, 66, 172–180.
- Yang Y, Brammer J G, Samanya J, Hossain A K, Hornung A, 2013, Investigation into the performance and emissions of a stationary diesel engine fuelled by sewage sludge intermediate pyrolysis oil and biodiesel blends, *Energy*, 62, 269–276.
- Yanik J, Kornmayer C, Saglam M, Yüksel M, 2007, Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products, *Fuel Processing Technology*, 88, 942–947.
- Yao M, Wang H, Zheng Z, Yue Y, 2010, Experimental study of n-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions, *Fuel*, 89, 2191–201.
- Yilmaz N, Vigil F M, Benalil K, Davis S M, Calva A, 2014, Effect of biodiesel–butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine, *Fuel*, 135, 46–50.
- Yorgun S, Şensöz S, Koçkar Ö M, 2001, Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, 1–12.
- Yu G, Zhang Y, Schideman L, Funk T, Wang Z, 2011, Distributions of carbon and nitrogen in the products from hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae, *Energy Environ*, 4, 4587–4595.
- Yuksel I, Kaygusuz K, 2011, Renewable energy sources for clean and sustainable energy policies in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4132–4144.
- Zhang H, Xiao R, Jin B, Shen D, Chen R, Xiao G, 2013, Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: Effect of different catalysts, *Bioresource Technology*, 137, 82–87.

Zhang J, Weng X, Han Y, Li W, Gan Z, Gu J, 2013, Effect of supercritical water on the stability and activity of alkaline carbonate catalysts in coal gasification, *Journal of Energy Chemistry*, 22, 459–467.

Zhang S, Yan Y, Li T, Ren Z, 2005, Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass, *Bioresource Technology*, 96, 545–550.

Zhao X, Zhang L, Liu D, 2012, Biomass recalcitrance, Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6, 465–482.

İnternet Kaynakları

1-<https://www.dsi.gov.tr>, 05.04.2021

2-<https://www.dunyaenerji.org.tr>, 07.04.2021

3-<https://www.mgm.gov.tr>, 11.05.2021

4-<https://www.oecd-ilibrary.org>, 23.04.2021

5-<https://www.greenmaterials.fr>, 15.05.2021

6-<https://www.enerji.gov.tr>, 07.04.2021

7-<https://www.worldbioenergy.org>, 17.05.2021

8-https://www.scitechnol.com/peer-review/a-review-of-lignin-chemistry-and-its-biorefining-conversion-technologies-EGj8.php?article_id=8094, 27.04.2021

9-<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html>, 13.05.2021

10-<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>, 15.05.2021

11-https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/emis/meth_reg.html, 04.04.2021

12-<https://www.tesev.org.tr/tr/ana-sayfa>, 17.05.2021

13-<https://www.mta.gov.tr/v3.0>, 06.05.2021

14-https://doi.org/10.1007/978-1-349-16437-0_23IEA, 01.05.2021

15-<https://data.worldbank.org/country/turkey>, 13.05.2021

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Arif Hakan YALÇIN
Doğum Tarihi : 08.02.1979
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon / e-posta) : 0 530 892 0323 / ahyalcin@aku.edu.tr

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Yunus Emre Lisesi (1993-1996).
Lisans : Fırat Üniv. Otomotiv Öğretmenliği (2004-2010).
Lisans : Afyon Kocatepe Üniv. Otomotiv Mühendisliği, (2015-2016).
Yüksek Lisans : Fırat Üniv. Fen Bilimleri Ens., Makine Eğ. ABD, (2010-2012).
Doktora : Afyon Kocatepe Üniv. Makine Mühendisliği, (2012-2021).

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

: Afyon Kocatepe Üniversitesi / Sultandağı MYO / Ulaştırma
Hizmetleri Bölümü (2012 – Devam Ediyor)

Yayımları (SCI ve diğer)

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- 1- Yalcin A H, Mutlu I, 2021, Pyrolysis of Sour Cherry Kernels: Physicochemical Characterization of Pyrolysis Oil in Blends of Diesel and n-butanol, International Journal of Science and Research, 10, 666-672.

Projelerde Yaptığı Görevler:

- 1- Haşhaş Yağından Üretilen Biyodizelin Motor Performansına Etkisi. Araştırmacı, (ULUSAL).
- 2- Piroliz Yöntemiyle Yakıt Üretimi. Araştırmacı, (ULUSAL).
- 3- Biyokütle Atıklardan Elde Edilen Alternatif Yakıt Kullanımının Motor Performans ve Emisyonlara Etkisi. Araştırmacı, (ULUSAL).