

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOKÜTLE ATIK MADDE OLARAK AYÇİÇEĞİ
ÇEKİRDEĞİ KABUKLARININ SIVILAŞTIRILMASI ve
ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ANALİZİ**

Kimya Müh. İsmail ÖZYURT

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı: Prof.Dr. Esen BOLAT
Eş Danışman: Yrd.Doç.Dr. Fatma KARACA**

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE.....	3
2.1 Biyokütle Maddelerin Tanımı.....	3
2.1.1 Biyokütle Maddelerin Avantajları	4
2.1.2 Biyokütle Maddelerin Dezavantajları	4
2.1.3 Dünya'da Biyokütle Madde Potansiyeli ve Kullanımı.....	4
2.1.4 Türkiye'de Biyokütle Madde Potansiyeli ve Kullanımı.....	5
2.2 Biyokütle Enerji Dönüşüm Süreçleri	7
2.2.1 Isıl Dönüşüm Süreçleri	8
2.2.1.1 Yakma	8
2.2.1.2 Piroliz.....	9
2.2.1.3 Sıvılaştırma	11
2.2.1.4 Gazlaştırma	12
2.2.2 Biyolojik Dönüşüm Süreçleri	13
2.2.2.1 Alkolik Fermantasyon.....	13
2.2.2.2 Anaerobik Sindirim.....	13
2.2.3 Agrokimyasal Süreçler.....	13
3. AYÇİÇEĞİ	15
3.1 Ülkemizde Yağlık Ayçiçeği Tarımının Mevcut Durumu	16
3.2 Ayçiçeği Çekirdeği Kabuğunun Değerlendirilmesi ve İçeriği.....	20
4. BİYOKÜTLEDEN SIVI ÜRÜN ELDESİNE İLİŞKİN BAZI ÇALIŞMALAR.....	23
5. İSTATİSTİKSEL ANALİZ	31
5.1 Deneyisel Tasarım Yöntemi.....	31
5.1.1 Tam Faktöriyel ve Kısmi Faktöriyel Deneyisel Tasarımları	31
5.1.2 Box Behnken Deneyisel Tasarımı.....	31
5.1.3 Merkezi Bileşik Tasarımlar.....	33
5.1.4 Cevap Yüzeyi Analizi Yöntemi	34
5.2 Matematiksel Temeller	35
5.2.1 Regresyon Analizi.....	35
5.2.2 Kalanların Toplamı	35
5.2.3 Korelasyon Katsayısı	35
5.2.4 Varyans Analizi Merkezi Bileşik Tasarımlar	36

5.2.5	Model Denkleminin Yorumlanması	37
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA	38
6.1	Kullanılan Maddeler	38
6.1.1	Numunenin Hazırlanması	38
6.1.2	Numune Analizleri	38
6.1.2.1	Ayçiçeği Çekirdeği Kabukları İçin Kısa Analizler ve Isıl Değer	38
6.1.2.2	Ayçiçeği Çekirdeği Kabukları İçin FTIR Analizi	39
6.2	Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler	40
6.3	Deneylerin Yapılışı	42
7.	BULGULAR VE TARTIŞMA	45
7.1	Numune Seçimi	47
7.2	Sıvılaştırma Parametrelerinin Ürün Dağılımına Bireysel Etkileri	47
7.2.1	Sıcaklığın Etkisi	47
7.2.2	Basıncın Etkisi	49
7.2.3	Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) Oranının Etkisi	50
7.3	DeneySEL Tasarım	52
7.4	Model Denklemlerinin Geliştirilmesi, Uygunluğu ve Optimizasyonu	54
7.4.1	Toplam Dönüşüm İçin Model Denklemi	55
7.4.2	Yağ+gaz Toplam Verimleri İçin Model Denklemi	57
7.4.3	Asfaltın Verimleri İçin Model Denklemi	59
7.4.4	Preasfaltın Verimleri İçin Model Denklemi	61
7.4.5	Artık Verimleri İçin Model Denklemi	63
7.5	Ürünlerin Analizi	64
7.5.1	Isıl Değer	64
7.5.2	FTIR Analizi	65
8.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	69
8.1	Sonuçlar	69
8.2	Öneriler	70
	KAYNAKLAR	71
	ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGE LİSTESİ

A	Asfalten
B	Biyokütle atık madde (Ayçiçeği çekirdek kabuğu)
Ç	Çözücü karışımı (tetralin+kreozot yağı)
H	Hekzan
k	Faktör sayısı
kt	Kuru temel
KZT	Kreozot yağı
M _F	Beslenen numune
MS	Ortalama kare
n _i	Tekrarlanan deney sayısı
P	Basınç
PA	Preasfalten
R	Artık
R	Korelasyon katsayısı
SS	Karelerin toplamı
T	Sıcaklık
TO	Toluen
TD	Toplam dönüşüm
TET	Tetralin
THF	Tetrahidrofuran
Y	Yağ
Y+G	Yağ+gaz
Y _{YG}	Yağ+gaz toplam verimi
Y _A	Asfalten verimi
Y _{PA}	Preasfalten verimi
Y _{TD}	Toplam dönüşüm verimi
X	Kodlanmış seviyeler matrisi
X ₁	Sıcaklık için kodlanmış seviye değeri
X ₂	Basınç için kodlanmış seviye değeri
X ₃	Tetralin / tetralin+kreozot yağı oranı için kodlanmış seviye değeri
β ₀	Polinom sabiti
β _{ii}	Polinomun katsayıları
ε	Deneysel hata

KISALTMA LİSTESİ

EJ	Ekza Joule (10^{18} J)
HTU	Hidro Termal Yükseltgenme
IEO	Uluslararası Enerji Görünüşü
IPCC	Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli
KTOE	Kilo Ton Eşdeğer Petrol
MJ	Mega Joule (10^6 J)
MTOE	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
MW	Mega Watt (10^6 W)
OPEC	Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü
UNCED	Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı
WEC	Dünya Enerji Konseyi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Dünya’da biyokütle kullanımı ve üretimi potansiyeli	5
Şekil 2.2 Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler	8
Şekil 5.1 Üç faktör için Box Behnken deneysel tasarım	32
Şekil 5.2 Üç faktör için yüzey merkezli merkezi bileşik tasarım	33
Şekil 5.3 Regresyon analizi ile cevap yüzeyi ve kontürlerin gösterilmesi	35
Şekil 6.1 Ayçiçeği çekirdeği kabukları için FTIR analizi.....	39
Şekil 6.2 Deneylerde kullanılan analiz cihazları.....	40
Şekil 6.3 Deneylerde kullanılan otoklav	41
Şekil 6.4 Sıvılaştırma ürünlerine uygulanan ayırma işlemleri.....	44
Şekil 7.1 Sıcaklığın bireysel etkisi.....	48
Şekil 7.2 Basıncın bireysel etkisi	50
Şekil 7.3 Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının bireysel etkisi.....	52
Şekil 7.4 Toplam dönüşüm cevap yüzey grafiği.....	56
Şekil 7.5 Yağ + gaz verimi cevap yüzey grafiği.....	58
Şekil 7.6 Asfaltin verimi cevap yüzey grafiği.....	60
Şekil 7.7 Preasfaltin verimi cevap yüzey grafiği.....	63
Şekil 7.8 Sıvı ürünler için yapılan FT-IR analiz sonuçları	66
Şekil 7.9 Elde edilen artıklar için yapılan FT-IR analiz sonuçları.....	67
Şekil 7.10 Elde edilen asfaltin ürünlerinin FT-IR analiz sonuçları.....	68

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Türkiye'de 1998 yılı toplam geri kazanabilir enerji potansiyeli	6
Çizelge 2.2 Türkiye'de günümüzde üretilen ve gelecekte üretilmesi planlanan biyoenerji miktarları	7
Çizelge 2.3 Biyokütle enerjisi dönüşüm süreçleri ve ürünleri	7
Çizelge 2.4 Çeşitli biyokütle esaslı kaynakların kimyasal bileşimi	10
Çizelge 2.5 Piroliz ve sıvılaştırmanın özelliklerinin karşılaştırılması	11
Çizelge 3.1 Türkiye'de yıllara göre ayçiçeği üretimi	15
Çizelge 3.2 Ülkemizdeki ayçiçeği ekim alanı, üretim, verim, ayçiçeği tohumu işleme, ithalat ve ihracat miktarları	16
Çizelge 3.3 1999 ve 2000 yılları ayçiçeğinin ülkemizde illere göre ürün destekleme miktarları ve oranları	17
Çizelge 3.4 Ülkeler bazında Türkiye ayçiçeği tohumu ithalat miktarları	18
Çizelge 3.5 Ülkemizdeki ayçiçeği Küspesi tüketim, ithalat ve ihracat miktarları	19
Çizelge 3.6 Ülkeler bazında Türkiye ayçiçeği küspesi ithalat miktarları	19
Çizelge 5.1 Üç faktör için Box Behnken deneysel tasarım	32
Çizelge 5.2 Üç faktör için yüzey merkezli merkezi bileşik tasarım	34
Çizelge 6.1 Ayçiçeği çekirdeği kabuğu için kısa analiz sonuçları	39
Çizelge 6.2 Ayçiçeği çekirdeği kabukları için yapılan sıvılaştırma deneylerinin çalışma koşulları	43
Çizelge 7.1 Ayçiçeği çekirdeği kabukları için yapılan sıvılaştırma deneylerinde elde edilen bulgular	46
Çizelge 7.2 Ceviz kabuğu, antep fıstığı kabuğu, yer fıstığı kabuğu ve ayçiçeği çekirdeği kabukları ile yapılan ön denemelere ait deney bulguları	47
Çizelge 7.3 Sıcaklığın bireysel etkisi	48
Çizelge 7.4 Basıncın bireysel etkisi	50
Çizelge 7.5 Tetralin/(tetralin+krezot yağı) oranının bireysel etkisi	51
Çizelge 7.6 Deneysel çalışmada incelenen faktörlerin seviye değerleri	53
Çizelge 7.7 Deneysel tasarıma uygun yapılan deneylerin faktör seviye değerleri ve sistemin yağ+gaz, asfaltın, preasfaltın verimleri ve toplam dönüşüm şeklindeki cevapları ...	53
Çizelge 7.8 Toplam dönüşüm için ANOVA analizi sonuçları	55
Çizelge 7.9 Yağ+gaz verimleri için ANOVA analizi sonuçları	57
Çizelge 7.10 Asfaltın verimleri için ANOVA analizi sonuçları	59
Çizelge 7.11 Preasfaltın verimleri için ANOVA analizi sonuçları	62
Çizelge 7.12 Artık verimleri için ANOVA analizi sonuçları	64
Çizelge 7.13 Bazı deneylerde edilen sıvı ürün ve artıkların ısı değerleri	65

ÖNSÖZ

Tez çalışmamı gerçekleştirdiğim süreçte yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof.Dr. Esen Bolat'a ve Yrd. Doç.Dr. Fatma Karaca'ya; deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen ve her konuda destek olan Arş.Gör. Korkut Açıklın'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimi boyunca yanımda her aşamada destek olan Arş.Gör Berceste Beyribey'e, tez deneylerimde yardımı olan İnan Bektaş'a ve üzerimde emeği olan adını sayamadığım değerli hocalarım ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda destek olan ve bu çalışma süresince maddi manevi emeği olan aileme çok teşekkür ediyorum. Bu çalışmayı babam Kasım Özyurt ve annem Pakize Özyurt'a ithaf ediyorum.

ÖZET

Fosil yakıt rezervlerinin yakın gelecekte tükenecek olması ve oluşturdıkları çevresel kirlenme nedeniyle, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması önem kazanmıştır. Ayrıca, yakıt fiyatlarındaki önemli artış, ülkeleri alternatif kaynaklar üzerinde düşünmeye yöneltmiştir. Biyokütlenin ve biyokütle atık maddelerin bolca bulunmaları, ucuz ve yenilenebilir olmaları; ayrıca sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülebilmeleri alternatif enerji kaynakları olarak ortaya çıkmalarını sağlamıştır.

Bu çalışmada, bir biyokütle atık madde olan ayçiçeği çekirdeği kabuklarının sıvılaştırılması sırasında çeşitli deneysel parametrelerin sıvılaşma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sıcaklık, basınç ve çözücü tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı etkileri incelenen parametrelerdir. Deneyler için, 250 ml kapasiteli manyetik karıştırıcılı bir otoklav, çözücü olarak tetralin+kreozot yağı karışımı, ortam gazı olarak ise hidrojen kullanılmıştır. Reaksiyon koşullarındaki reaksiyon süresi 45 dakika olarak alınmıştır. Sıvılaştırma işlemi sonunda oluşan sıvı ürünler Soxhlet ekstraksiyonu uygulanarak, yağ, asfalt, preasfalt ve artık kesimlerine ayrılmıştır.

Bu çalışmanın ön aşamasında, çeşitli biyokütle atık maddelerle (yer fıstığı kabuğu, antep fıstığı kabuğu, ceviz kabuğu, ayçiçeği çekirdeği kabuğu) sıvılaştırma deneyleri yapılmış, en yüksek yağ+gaz verimi sağlayan ayçiçeği çekirdeği kabuğu deneyler için seçilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında sıcaklık, basınç ve çözücü tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının ayçiçeği çekirdeği kabuklarının sıvılaşma verimleri üzerindeki bireysel etkileri incelenmiştir. İkinci aşamada, aynı parametrelerin verimler üzerindeki etkisi deneysel tasarıma uygun olarak araştırılmıştır. Sıcaklık, basınç ve çözücü tetralin/(tetralin+kreozot yağı) parametrelerinin çalışma aralıkları sırasıyla 325-375 °C, 10-30 atm., ve 0/1-1/1 olarak seçilmiş ve deneysel tasarım üç seviye üzerinden gerçekleştirilmiştir. Üçüncü ve son aşamada ise elde edilen bulgular temelinde, yağ+gaz, asfalt ve preasfalt verimleri ile toplam dönüşümler için model denklemleri geliştirilmiş ve optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Biyokütle atık madde, ayçiçeği çekirdeği kabuğu, sıvılaştırma, deneysel tasarım.

ABSTRACT

The expected future depletion of the reserves of fossil fuels and the increase of environmental pollution make the investigations of new and renewable energy resources to be very important. Also, substantial increases in oil prices have forced countries to think about other sources. Biomass and biomass waste materials are abundant, inexpensive, renewable resources and they can be converted to liquid, solid and gaseous products. Due to these reasons, they emerged as attractive alternative energy sources.

In this study, the effects of various experimental parameters on the liquefaction yields of a biomass waste material, namely sunflower seed hulls, were investigated. Temperature, pressure, solvent tetralin/(tetralin+ creosote oil) ratio were the parameters whose effects were studied in detail. The experiments were carried out in a magnetically stirred autoclave of 250 ml capacity. Tetralin and creosote oil mixture and hydrogen were used during the experiments as solvent and gas medium, respectively. The reaction time at reaction conditions was taken as 45 minutes. The oil, asphaltene, preasphaltene and residue fractions of liquefaction products were separated by Soxhlet extraction.

As a preliminary study, different biomass waste materials (groundnut hulls, pistachio hulls, walnut hulls, sunflower seed hulls) were liquefied, and the waste material with the highest oil+gas yield was chosen to be studied. Thus, the individual effects of temperature, pressure and tetralin/(tetralin+ creosote oil) ratio on the liquefaction of sunflower seed hulls were investigated in the first part of this study. In the second part, the effects of the same parameters were investigated based on an experimental design work. The experimental design was done at three levels, and the studied ranges for temperature, pressure, tetralin/(tetralin+ creosote oil) ratio were 325-375 °C, 10-30 atm., and 0/1-1/1, respectively. In the third and last part, model equations for oil+gas, asphaltene and preasphaltene yields, and for total conversion were developed, and an optimization study was done.

Keywords: Biomass waste material, sunflower seed hulls, liquefaction, experimental design.

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artışına ve gelişen teknolojiye paralel olarak enerjiye olan talep sürekli artmaktadır. Bununla birlikte, fosil enerji kaynağı rezervlerinin sınırlı ve yakın bir gelecekte tükenecek olması, günümüzde alternatif enerji kaynaklarının daha verimli bir şekilde değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır (Yorgun vd., 1998). En son istatistiksel değerlendirmelere göre; Dünya enerji ihtiyacının %35,5'ini karşılayan petrolün 41 yıl, %23,7'sini karşılayan doğal gazın 62 yıl, %23,9'unu karşılayan kömürün ise 230 yıllık rezerv kullanım süresi bulunmaktadır [1][2]. Uluslararası bir örgüt olan IEO'nun (The International Energy Outlook 2005) 2005 verilerine göre, 2002-2025 yılları arasında dünya enerji tüketiminin %57 oranında artış göstereceği tahmin edilmektedir [3].

Geleneksel enerji üretim yöntemleri, bugün çevre kirliliğinin önemli nedenlerinden biri sayılmaktadır. Dolayısıyla, çevre konusundaki uluslararası taahhütler nedeni ile, azaltılması gündemde olan bir konudur [4]. Fosil yakıtların yakılması sonucu CO₂, NO_x ve SO_x gibi zararlı emisyonlar çevreyi kirlletici boyutlara ulaşmıştır; ayrıca, atmosferdeki karbondioksit konsantrasyonunun artışı global ısınmaya sebep olmaktadır (Sawayama, 1999) [5]. Bu nedenle çevresel etkileri az olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik her bakımdan avantajlı olmaktadır. Ancak bazı teknik sorunların çözümlenebilmesi için zamana ihtiyaç vardır [6].

Yakıt fiyatlarındaki önemli artış, ülkeleri alternatif kaynaklar üzerinde düşünmeye yöneltmiştir (Yorgun vd., 2001b). Dünyada bir çok ülke, tükenbilir enerji kaynakları yerine yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla yararlanma yoluna gitmektedir. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları başlıca; biyokütle, güneş, hidrolik, rüzgar, jeotermal, gel git, dalga enerjisi şeklinde sınıflandırılmakta olup, bu enerji kaynaklarının büyük bir kısmı Dünya'da yaygın bir kullanım alanı bulmuştur (Yorgun vd., 1998). Her ne kadar alternatif enerji kaynaklarının kullanımı ülkelerin mevcut doğal kaynaklarına, iklim şartlarına, gelişmişlik düzeyine bağlı olarak değişiyorsa da, biyokütle enerjisi günümüzde bu alanda üzerinde en çok araştırma yapılan sektör haline gelmiştir [5]. Yapılan tahminlere göre, yıllık global enerji tüketimi 8000 MTOE kadardır; 2050 yılında ise bu tüketimin 15000 MTOE'yi geçeceği belirtilmektedir. Diğer yandan, 2020 yılında yıllık enerji tüketiminin 1600 MTOE'sinin biyokütle maddelerden sağlanacağı, 2050 yılında ise biyokütle maddelerden sağlanacak miktarın 4400 MTOE olacağı şeklinde sırasıyla WEC ve IPCC'de yapılan tahminler, biyokütle maddelerin gelecekte global enerji ihtiyacının sağlanmasında önemli bir konuma sahip olacağını göstermektedir (Komiya vd., 2001).

Bu çalışmada, yenilenebilir atık maddelerden biri olan ayçiçeği çekirdeği kabukları sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuş, çalışma parametrelerinin elde edilen verimler üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. BİYOKÜTLE

2.1 Biyokütle Maddelerin Tanımı

Biyokütle, ana bileşenleri karbon, hidrojen, oksijen ve azot olan hidrokarbon maddelerdir. Tarım, park ve bahçe kökenli olan bu atıklar tehlikeli ve zararlı sayılmamaktadır (Yaman, 2004). Biyokütle, tüm bitkisel ve hayvansal kökenli organik maddelere verilen genel bir addır. Bu organik maddelerden elde edilen enerjiye de biyokütle enerjisi denilmektedir [5]. Biyokütle maddeler, güneş enerjisini bünyelerinde fotosentez yolu ile karbon formunda saklarlar ve karbon dioksiti organik maddelere dönüştürürler. Biyokütlelerin gelişiminin ilk basamağı olan bu işlem, aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir:



(CH₂O) ile temsil edilen karbonhidrat en temel organik üründür (Klass, 1998) [5].

Biyokütleden enerji elde edilmesi; kaynağın türüne, miktarına, kimyasal bileşimine, enerji içeriğine, dönüştürülecek enerji türüne, çevresel standartlara ve ekonomik koşullara bağlı olarak değişmektedir (McKendry, 2002a). Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla birlikte, enerji amaçlı olarak kullanılanların en önemlileri şu şekilde sıralanabilir :

- Odun,
- Bitkisel kaynaklar,
- Yağlı tohum bitkileri (ayçiçeği çekirdeği, kolza, soya vb.),
- Karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar vb.),
- Enerji (C₄) bitkileri (okaliptüs, tatlı darı, miscanthus vb.),
- Su bitkileri (su sümbülü, algler, deniz yosunları, bazı su otları vb.),
- Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk vb.),
- Hayvansal atıklar,
- Kentsel ve endüstriyel atıklar (Balkanlı, 2001).

Bu tür biyokütle esaslı kaynaklar farklı dönüşüm süreçlerinden geçirilerek ısıtmada, yemek pişirmede, etanol, biyodizel gibi biyoyakıt üretiminde ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisi, yenilenebilir ve sürekli olmasının yanı sıra kolay bulunabilmesi, depolama ve taşıma maliyetlerinin düşük olması, sosyo-ekonomik gelişime katkı sağlaması ve çevre dostu olarak tanımlanması sebebiyle son derece önemli bir yere sahiptir [7].

2.1.1 Biyokütle Maddelerin Avantajları

Biyokütle yenilenebilen, imkanlar dahilinde güçlendirilebilen ve oldukça çevre dostu sayılabilen bir enerji kaynağıdır. Fosil yakıtlar gibi sera etkisine olumsuz katkıları yoktur. Kükürt içerikleri yok denecek kadar azdır ve kükürt dioksit emisyonunu arttırıcı etkide bulunmazlar; bundan dolayı, asit yağmurlarına da yol açmazlar. Çeşitli biyokütle atık maddelerin enerji kaynağı olarak kullanılması, bu atık maddelerin yok edilmesini sağlayarak, olası çevresel sorunları engellemektedir. Ayrıca, hemen her yerde yetiştirilebilen biyokütle kaynaklarının bulunması, düşük ışık şiddetlerinin ve 5-35 °C arasında sıcaklığın yeterli olması ve depolanabilir olmaları da büyük bir avantajdır. Günümüzde biyokütle üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, her ölçekte enerji verimi için uygun olması da sağladığı avantajlar arasındadır. Bunun yanı sıra, sosyal ve ekonomik gelişmelerde önemli bir yeri vardır (Demirbaş, 2001) [8].

2.1.2 Biyokütle Maddelerin Dezavantajları

Biyokütle maddelerin taşınması sırasında problem yaşanmaktadır. Bu problem maliyeti arttırmaktadır. Bu yüzden, enerji dönüşüm prosesleri yakın olmalı ya da biyokütle maddelere boyut küçültme gibi çeşitli fiziksel prosesler uygulanmalıdır. Biyokütle maddeler düşük çevrim verimine sahiptir. Fosil yakıtlara göre ısı değerleri daha azdır. Su içeriği fazladır; doğrudan yakıldıkları zaman enerjinin bir kısmı suyun buharlaşması için harcanmaktadır. Su içeriğinin azaltılması için kurutma yapılmalıdır. Ayrıca biyokütle maddeler ekilebilir tarım alanları için de rekabet oluşturmaktadır (Demirbaş, 2001) [8].

2.1.3 Dünya’da Biyokütle Madde Potansiyeli ve Kullanımı

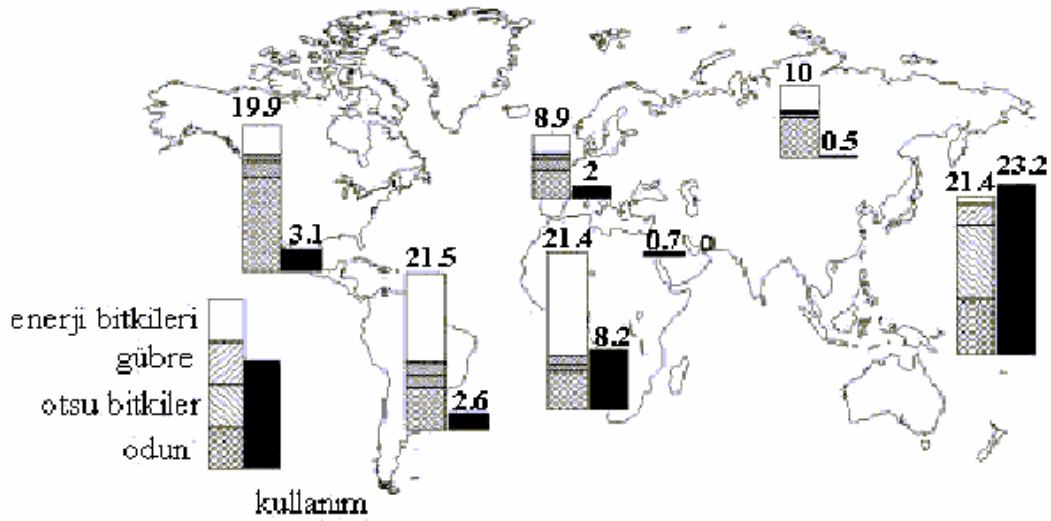
Biyokütlenin yıllık üretim potansiyelinin ($2,9 \times 10^{13}$ MJ), Dünya’daki toplam yıllık enerji tüketiminin ($0,36 \times 10^{13}$ MJ) yaklaşık sekiz katı kadar olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte biyokütle kullanımının tespit edileceği OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries) gibi bir resmi kuruluş olmadığı için istatistiksel verilerin beklenilenin çok altında olduğu dikkate alınmalıdır. Ancak, günümüzde bu önemli enerji kaynağının, sadece %7’si kullanılabilir [9]. Şekil 2.1’de Dünya’da biyokütle kullanımını ve biyokütle üretim potansiyelini göstermektedir.

Gelecekte enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılacak biyokütle maddelerin miktarına dair çeşitli tahminler yapılmaktadır. UNCED’deki tahminlere göre ise 2050 yılında biyokütle maddelerden sağlanacak enerji, global enerji ihtiyacının yarısı gibi yüksek bir miktara ulaşacaktır. Sadece tarımsal ve ormansal atıkları kapsayan hesaplamalar yaparak, 2020 yılında

400-800 MTOE miktarında biyokütle atık maddenin potansiyel olarak kullanılabileceğini belirtmiştir (Açıkalin, 2003).

Biyokütlenin daha çok ve verimli yetiştirilmesi için hızlı büyüyen özel bitkiler ve genetik mühendisliği yardımıyla yeni tohumlar geliştirilmektedir. Burada Dünya nüfusunun %80'inin 35° kuzey ve 35° güney enlemleri arasında yaşadığı göz önüne alınırsa, bu bölgede metrekareye düşen güneş enerjisinin yılda 3000-4000 saati bulunduğu ve bunun da enerji olarak 2000kWh/m² ettiği ortaya çıkmıştır. Bütün bu verilerden yola çıkarak, güneş enerjisinden fotobiyolojik çevrim sonucu elde edilebilecek biyokütle enerjisinin büyüklüğü ve çevre etkisi çok az olan bu yakıtın sağlayacağı yararların önemini açıkça göstermektedir.

Biyokütleden elde edilebilecek yıllık enerji, 1120000 MW'ı samandan, 500000 MW'ı hayvan atıklarından, 1360000 MW'ı orman atıklarından, 2400000 MW'ı çöplerden ve 17700000 MW'ı şeker kamışı, odunsu bitkiler gibi enerji tarlalarından olmak üzere yaklaşık toplam 23100000 MW gibi büyük bir potansiyele sahiptir. Biyokütle elde etmek için harcanan enerji ve %20 dolayında bir çevrim göz önüne alındığında, yılda net 3000 MW gibi bir enerji elde edileceği açıkça görülmektedir [8].



Şekil 2.1 Dünya'da biyokütle kullanımı ve üretimi potansiyeli (EJ) (Gross, 2003)

2.1.4 Türkiye'de Biyokütle Madde Potansiyeli ve Kullanımı

Türkiye'de klasik biyokütle, yani odun ve tezek, enerji üretiminde önemli bir orana sahiptir. 1995 yılı verilerine göre odun yaklaşık %30 ve tezek %10 oranında enerji üretimi içinde pay almaktadır. Ancak, son yıllarda azalan ormanlar ve hayvancılıkta görülen gerileme ile doğal gaz kömür gibi ithal ürünlerin artması bu oranları azaltmaktadır. Modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından önem taşımaktadır. Birçok ülke bugün kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ürünlerden

alternatif enerji kaynağı sağlamaktadırlar. Türkiye de bu potansiyele, ekolojik yapıya sahip ülkeler arasındadır. Çizelge 2.1’de Türkiye’de 1998 yılı toplam geri kazanabilir enerji potansiyeli ve Çizelge 2.2’de de Türkiye’de günümüzde üretilen ve gelecekte üretilmesi planlanan biyoenerji miktarları verilmiştir.

Türkiye’de enerji ormancılığı yönünden ekonomik değeri yüksek ve hızlı büyüyen yerli ağaç türleri arasında, akkavak, titrek kavak, kızılağaç, kızıl çam, meşe, dişbudak, fıstık çamı, karaçam, sedir ve servi ağaçlarını saymak olanaklıdır. Türkiye ortamında yetişecek yabancı kökenli ağaçlar arasında ise okaliptüs, papulus euramericana, pinus pinaster, acacia cynophilla gibi türleri saymak olanaklıdır. Burada kavak, söğüt gibi oldukça fazla su isteyen ağaçların yanı sıra, oldukça kurak alanlarda yetişebilecek ağaçlara da önem verilmesi gerekmektedir.

Enerji üretimine yönelik olarak, modern biyokütle çevrim teknolojilerinin de kullanıldığı, çalışmalar küçük ölçekli olarak 1993 yıllarından sonra başlamıştır. Bunlara örnek olarak mischantus ve tatlı sorgum bitkileri üzerinde yapılan çalışmalar gösterilebilir. Etanolu, Brezilya örneğinde olduğu gibi Türkiye’de de taşıtlarda benzine seçenek olarak rahatlıkla kullanmak olanaklıdır. Ayrıca, hava kirliliğinden büyük ölçüde etkilenen birçok şehirde, biyokütle ve bunlardan türetilen yakıtların kullanılması ile kükürt dioksit ve zararlı gazların büyük ölçüde azalacağı da açıktır [8].

Çizelge 2.1 Türkiye’de 1998 yılı toplam geri kazanabilir enerji potansiyeli
(Kaygusuz ve Sarı, 2003)

Biyokütle tipi	Enerji potansiyeli (KTOE)
Tarımsal atıklar (kuru)	4560
Tarımsal atıklar (nemli)	250
Hayvansal atıklar	2350
Ormansal atıklar ve odun işleme prosesi atıkları	4300
Şehirsal atıklar	1300
Toplam biyoenerji	4160
	16920

Çizelge 2.2 Türkiye'de günümüzde üretilen ve gelecekte üretilmesi planlanan biyoenerji miktarları (Kaygusuz ve Sarı, 2003)

Yıl	Biyokütle enerji miktarı (KTOE)
1999	7017
2000	6982
2005	7260
2010	7414
2020	7520
2030	8205

2.2 Biyokütle Enerji Dönüşüm Süreçleri

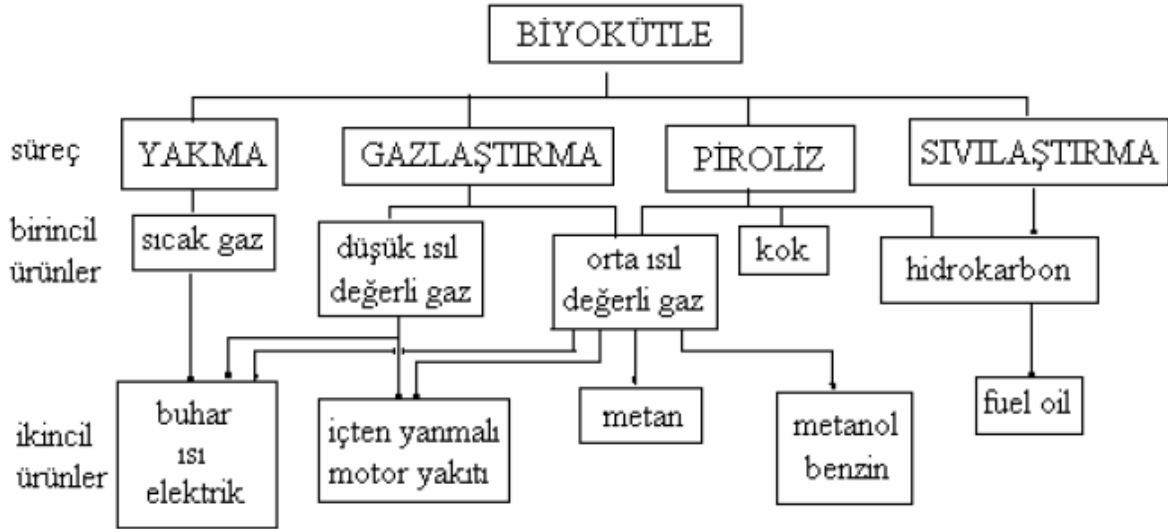
Biyokütleyle ısı veya biyolojik dönüşüm süreçleri uygulayarak ısı, elektrik, katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek mümkündür. Günümüzde uygulanmakta olan enerji dönüşüm süreçleri ve ürünleri Çizelge 2.3’de verilmektedir.

Çizelge 2.3 Biyokütle enerjisi dönüşüm süreçleri ve ürünleri (Jäger-Waldau ve Ossenbrink, 2004)

DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	ÜRÜNLER
Kömürle birlikte/direkt yakma	Isı (yemek pişirme, ısıtma, proses ısısı, buhar, elektrik)
Gazlaştırma	Elektrik, buhar, ısı hidrokarbon esaslı yakıtlar, metanol, hidrojen
Piroliz/kömürle birlikte piroliz	Biyoyağ , kok, gaz
Sıvılaştırma	Sıvı yakıt
Hidroliz ve alkolik fermantasyon	Etanol
Ekstraksiyon	Biyodizel
Anaerobik sindirim	Biyogaz, metan, karbondioksit

2.2.1 Isıl Dönüşüm Süreçleri

Isıl dönüşüm süreçleri suyun yüksek buharlaşma ısısı nedeniyle daha çok kuru biyokütle kaynaklarına uygulanmaktadır. Oksijenli veya oksijensiz ortamda, belli sıcaklık koşulları altında gaz, katı ve sıvı yakıtlar gibi çeşitli ürünler elde edilmektedir. Isıl dönüşüm süreçleri ve ürünleri Şekil 2.2’de gösterilmektedir (McKendry, 2002a).



Şekil 2.2 Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (McKendry, 2002a)

2.2.1.1 Yakma

Yakma, kısaca, biyokütlenin oksijen veya hava varlığında 800-1000°C aralığında ısı olarak bozundurulması işlemidir (McKendry, 2002a). Yakma, biyokütleden ısı, elektrik ve buhar üretiminde ilk akla gelen ve uzun zamandan beri kullanılan bir yöntemdir. Dünya’daki biyoenerji üretiminin %97’si yakma teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Bridgwater, 2003).

Tam yakma sonunda oluşan ürünler, sadece CO₂ ve H₂O olup üretilen elektriğin verimi, kullanılan teknolojiye ve tesis kapasitesine bağlı olarak %20-40 arasında değişmektedir. Evsel amaçlı olarak yemek pişirmede ve ısıtmada gerekli olan ısıyı üretmek amacıyla biyokütlenin yakılması oldukça verimsizdir ve yakma sırasında %30-90 arasında ısı kaybı olmaktadır (Demirbaş, 2001).

2.2.1.2 Piroliz

Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısı olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı (kok) ve gaz ürünlere (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 vb.) dönüştürülmesi işlemidir (Bridgwater, 2003). Piroliz, biyokütleden alternatif yakıt elde edilmesinde ısı bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz, ham maddenin oksijensiz ya da havasız bir ortamda, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği “tamamlanmamış ısı parçalanma” olarak tanımlanabilir. Piroliz sırasında hidrojen bakımından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride de karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır (Demirbaş, 2004a).

Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alıkonulma süresi ve katalizör kullanımı vb. parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere sebep olmuştur (Klass, 1998). Ayrıca, kolay taşınabilir ve depolanabilir sıvı ürünlerin yanı sıra ikincil ürün olarak adlandırılan önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilmesi pirolizin önemini daha da arttırmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Temelde yavaş ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılan piroliz teknikleri şunlardır (Bridgwater ve Grassi, 1991):

- yavaş ısıtma hızında gerçekleşen piroliz
- hızlı ısıtma hızında gerçekleşen piroliz (flaş, ultra hızlı)
- vakum pirolizi
- metanopiroliz
- hidropiroliz

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

Biyokütle, yarı selüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç temel organik bileşenden oluşmaktadır. Ayrıca, biyokütlenin yapısında ekstraktif maddeler (fenolik bileşenler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, sekerler, aminler, eterler vb.), su ve inorganik bileşikler de bulunmaktadır. Çizelge 2.4’de çeşitli biyokütle esaslı kaynakların kimyasal bileşimi verilmiştir.

Buna göre biyokütlenin ısı bozundurulması şu aşamalardan oluşmaktadır :

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

Çizelge 2.4 Çeşitli biyokütle esaslı kaynakların kimyasal bileşimi (Demirbaş, 2004a)

	Yarı Selüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktifler (%)
Fındık Kabukları	30,4	26,8	42,9	3,3
Buğday Sapları	39,4	28,8	18,6	-
Zeytin Kabukları	23,6	24,0	48,4	9,4
Mısır Koçanı	31,0	50,5	15,0	3,5
Çay Atıkları	19,9	30,2	40,0	9,9
Ceviz Kabukları	22,7	25,6	52,3	2,8
Badem Kabukları	28,9	50,7	20,4	2,5
Ayçiçeği Çekirdeği Kabukları	34,6	48,4	17,0	2,7

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

sıcaklıklarda ise reaksiyon ekzotermiktir (Klass, 1998).

2.2.1.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma prosesleri de, piroliz işlemleri gibi, biyokütle maddelerin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürüldükleri proseslerdir. Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklıklarda/yüksek basınçta veya orta sıcaklıklarda/yüksek basınçta H_2 ilavesiyle, uygun katalizör ortamında, kolaylıkla satılabilir sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Sıvılaştırmada kullanılan reaktörler ve besleme sistemleri pirolize göre daha kompleks ve pahalı olduğundan bu dönüşüm sürecine ilgi daha azdır (McKendry, 2002b).

Sıvılaştırma işlemlerinde sıklıkla kullanılan katalizörler alkali hidroksitler ve karbonatlardır. Katalizörlerin sıvılaştırma işlemi sırasında tam olarak nasıl bir rol üstlendiklerine dair çok az tanımlama bulunmaktadır. Sıvılaştırma işlemleri genellikle yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde gerçekleştirilmektedir (Demirbaş, 2001).

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

Genellikle sıvılaştırma ve piroliz birbiriyle karıştırılmaktadır. Çizelge 2.5’de sıvılaştırma ile pirolizin karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 2.5 Piroliz ve sıvılaştırmanın özelliklerinin karşılaştırılması (Demirbaş, 2001)

Süreç	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Kurutma
Sıvılaştırma	525-600	5-20	Gerekli
Piroliz	650-800	0,1-0,5	Gereksiz

2.2.1.4 Gazlaştırma

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

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

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

Gazlaştırmanın avantajı gaz yakıtı yakmadan önce içerdiği zararlı maddeleri uzaklaştırmasıdır. Buna ilaveten içten yanmalı motorlarda gazlaştırma yakıtı kullanıldığında, petrol türevi yakıtlara nazaran daha düşük emisyon değerlerine sahiptir. Gazlaştırmadan elde edilen gaz yakıtta kükürt dioksit ve NO_x salınımı olmaz. Çevreyi ne kadar güvene alıyorsa da sağlığa zararları açısından dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar; koku, gürültü, yanma/patlama riski, CO zehirlenmesi, gazın temizlenme prosesinden kaynaklanan atık gaz ve pis su çıkışıdır [10].

Gazlaştırmada kullanılan gazlaştırıcının tipinin seçimi de önemlidir. Biyokütlenin ve oluşan gaz ürünün özelliklerine, gazlaştırma koşullarına ve reaktörün maliyetine bağlı olarak gazlaştırıcı tipi de değişmektedir. En yaygın olarak kullanılan gazlaştırıcı tipleri sabit yatak ve

akışkan yataklı gazlaştırıcılardır (McKendry, 2002b).

2.2.2 Biyolojik Dönüşüm Süreçleri

Biyolojik dönüşüm süreçleri, daha çok nem içeriği %50'den fazla olan biyokütlesel kaynaklara, son ürünün özelliklerine bağlı olarak farklı üretim teknikleri kullanılarak uygulanır. En önemli biyolojik süreçler alkolik fermantasyon ve anaerobik sindirimdir. Sıcaklık (35-55°C), besi ortamı, inhibitörler, pH (6,8-7,2), reaktörde kalma süresi, yükleme hızı ve biyokütlenin özellikleri biyolojik süreçlerde, önemli rol oynar (Dandik, 1996).

2.2.2.1 Alkolik Fermantasyon

Alkolik fermantasyon süreci, şekerli, nişastalı bitkilerden ve selülozik biyokütleden etanol üretmek amacıyla çeşitli ülkelerde ticari olarak uygulanmaktadır. En yaygın olarak kullanılan biyokütle şeker kamışıdır. Şeker, nişasta veya selüloz içeren biyokütle ezilir ve içerdikleri şeker ekstrakte edilir. Su ve maya ile karıştırıldıktan sonra, fermente olması için büyük tanklara alınır. Maya, şekeri parçalayarak metanole dönüştürür. Destilasyon ile suyun uzaklaşması ve böylece, %10-15'li seyreltik etanolün %80-95'e kadar derişiklendirilmesi sağlanır. Fermantasyon ile üretilen etanol, benzin ile karıştırılarak otomobillerde yakıt olarak kullanılır (Demirbaş, 2001 ; McKendry, 2002a).

2.2.2.2 Anaerobik Sindirim

Anaerobik sindirim, organik maddenin oksijensiz ortamda, bakteriler tarafından metan ve CO₂'ten oluşan gaz karışımına dönüştürülmesidir. Hayvansal ve kentsel atıklardan anaerobik sindirim yoluyla elde edilen gaz karışımı biyogaz olarak, toprak altında gömülü olan şehirsal atıkların anaerobik sindirimi ile oluşan gaz ise toprakaltı gazı olarak adlandırılır. Elde edilen biyogaz doğrudan yemek pişirmede, ısıtmada ya da içten yanmalı motorlarda elektrik üretiminde kullanılabilir (Demirbaş, 2001 ; McKendry, 2002a).

2.2.3 Agrokimyasal Süreçler

Yüksek oranda yağ içeren tohumların yağı, ezilerek ve ekstraksiyon yöntemiyle alınır. Elde edilen bu yağ dizel yakıtı alternatif biyodizel ya da ısı üretmek için yakıt olarak kullanılabilir. Bitkisel yağların enerji içeriği yaklaşık olarak 39,3-40,6 MJ/kg kadardır. Biyodizel üretiminde en çok kullanılan kaynaklar başta kolza bitkisi olmak üzere palmiye yağı, ayçiçek yağı, soya fasulyesi yağı ve atık kızartma yağlarıdır. Biyodizel kullanımı, SO_x emisyonunda %99'a, partikül yapıdaki kirlleticilerin emisyonunda ise %39'a varan azalmalar gibi oldukça önemli

avantajlar sağlamaktadır Dünya’da yaklaşık olarak 85 adet biyodizel üretim tesisi vardır; bu tesislerin toplam üretim kapasitesi 1,28 milyon tondur (Demirbaş, 2001; Karaosmanoğlu, 2002).

3. AYÇİÇEĞİ

Ayçiçeği ülkemizde ve Dünya’da yağlık ve çerezlik olarak iki tip olarak yetiştirilir. Ancak bahçelerde süs bitkisi ve kesme çiçek olarak değerlendirilen tipleri de mevcuttur. Çerezlik olarak insanların tüketimi ve kuş yemi olarak değerlendirilir. Yağlık ayçiçeği tipleri, genelde siyah renkli, ince kabuklu ve linoleik ve oleik yağ asitleri içeren tiplerdir. Yağlık ayçiçeği çekirdek taneleri %38-50 arasında yağ ve %20 oranında protein içerir.

Ayçiçeği Dünya’da ve ülkemizde en önemli yağ bitkilerinden biri olup, ülkemizde çoğunlukla yağlık olarak yetiştirilir. Dünya ayçiçeği üretimi son yıllarda 23 milyon ton civarında olup, Türkiye üretimde ve ekim alanlarında ilk on ülke arasında yer almaktadır. Ülkemizde yağlık ayçiçeği üretimi, genelde Trakya-Marmara Bölgesinde yoğunlaşmış iken, çerezlik üretimi ise, çoğunlukla İç ve Doğu Anadolu Bölgesinde, az miktarda diğer bölgelerde de ekimi yapılmaktadır [11].

Çizelge 3.1 Türkiye’de yıllara göre ayçiçeği üretimi [12]

YILLAR	EKİLEN ALAN (Ha)	ÜRETİM (Ton)	VERİM (Kg/ Ha)
1991	567 500	800 000	1 410
1992	613 000	950 000	1 550
1993	597 000	815 000	1 365
1994	586 000	740 000	1 263
1995	585 000	900 000	1 538
1996	575 000	780 000	1 357
1997	560 000	900 000	1 607
1998	586 000	860 000	1 468
1999	595 000	950 000	1 597
2000	542 000	800 000	1 476
2001	510 000	650 000	1 274
2002	550 000	850 000	1 545

3.1 Ülkemizde Yağlık Ayçiçeği Tarımının Mevcut Durumu

Dünya bitkisel yağ üretiminde, ayçiçeği yağı üretimi; sırasıyla soya, palm ve kolza yağı üretiminden sonra 4. sırada yer almaktadır. Ülkemizde ise, ayçiçeği yağı üretimi 1.sırayı almakta, bunu sırasıyla zeytin ve mısırözü yağı takip etmektedir [11].

Ülkemizin bitkisel yağ üretiminde %50 ile en büyük payı alan ve yağ bitkileri üretiminde başta gelen ayçiçeği, başta Trakya, Ege ve Karadeniz Bölgesi olmak üzere birçok bölgemizde yetişebilmektedir. Ayçiçeğinin ülkemizde en fazla ekim alanına ve üretimine sahip yağ bitkisi oluşu, halkın genelde bitkisel yağ olarak ayçiçeği yağını tercihi ve özellikle Trakya bölgesinde ekim nöbetinde temel bitki oluşu (buğday-ayçiçeği) ayçiçeğinin önemini daha da arttırmaktadır. Ayrıca ülkemizde hayvan yemi olarak ayçiçeği küspesi kullanımı, diğer yem ve yağ bitkileri arasında giderek önem kazanmaktadır.

Tohumlarında %45-50 oranında yağ olan ayçiçeği, hem sıvı yağ hem de margarin sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca çerez olarak tüketilen ayçiçeği çekirdeğinin küspesinden de hayvan yemi olarak yararlanılmaktadır. Ayçiçeği hayvan beslenmesinde silaj olarak da değerlendirilmektedir. Ülkemizdeki yağlık ayçiçeğinin mevcut durumu Çizelge 3.2’de verilmiştir [11].

Çizelge 3.2 Ülkemizdeki ayçiçeği ekim alanı, üretim, verim, ayçiçeği tohumu işleme, ithalat ve ihracat miktarları [11]

Yıllar	Ekim Alanı Ha	Üretim Bin Ton	Verim Kg/Da	İşleme Bin Ton	İthalat Bin Ton	İthalat Milyon \$	İhracat Bin ton	İhracat Milyon \$
1997	560	672	120	1122	545	139,8	4	1,2
1998	586	850	145	1355	679	177,1	5	1,2
1999	595	820	138	1400	484	121,0	6	1,5
2000	540	630	117	1200	523	104,6	5	1,0
2001	580	530	110	900	267	60,1	5	1,1

Yağlık ayçiçeği en fazla Trakya Bölgesinde (%79) Tekirdağ (%38), Edirne (%22), Kırklareli (%15) ve İstanbul (%4) illerinde üretilmekte olup, bu illeri Çanakkale (%4), Balıkesir (%4), Samsun (%2) ve Çorum (%2) illeri takip etmektedir (Çizelge 3.3). Ayrıca, son yıllarda Amasya, Bursa, Aksaray, Adana da ekim alanları artan iller arasında yer almaktadır. Çizelge 3.4’de ülkeler bazında Türkiye ayçiçeği tohumu ithalat miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.3 1999 ve 2000 yılları ayçiçeğinin ülkemizde illere göre ürün destekleme miktarları ve oranları [11]

İller	Üretici Sayısı				Üretim Miktarı			
	Bin Adet		%		Bin Ton		%	
	1999	2000	1999	2000	1999	2000	1999	2000
Tekirdağ	21,7	23,5	27,1	27,9	237,1	250,0	35,9	38,5
Edirne	20,0	22,0	25,0	26,1	153,5	146,8	23,3	22,7
Kırklareli	13,9	13,2	17,4	15,7	128,8	98,9	19,5	15,3
İstanbul	2,0	2,3	2,5	2,7	23,3	25,8	3,5	4,0
Çanakkale	3,2	3,6	4,0	4,3	21,2	27,5	3,2	4,2
Balıkesir	3,2	4,0	4,0	4,7	19,7	25,1	3,0	3,9
Çorum	3,9	3,0	4,8	3,6	18,8	10,9	2,8	1,7
Samsun	3,4	3,9	4,2	4,6	12,8	12,2	1,9	1,9
Amasya	1,9	1,8	2,4	2,1	10,1	9,6	1,5	1,5
Bursa	1,0	1,3	1,2	1,5	3,7	5,4	0,6	0,8
Diğer	5,9	5,7	7,4	6,8	31,8	35,8	4,8	5,5
TOPLAM	80,1	84,3	100	100	660,8	648,0	100	100

Çizelge 3.4 Ülkeler bazında Türkiye ayçiçeği tohumu ithalat miktarları [11]

Yıllar	1997		1998		1999		2000		2001	
	Bin Ton	%	Bin Ton	%	Bin Ton	%	Bin Ton	%	Bin Ton	%
ABD	2,4	0,4	33,5	4,9	8,8	1,8	8,2	1,6	3,3	1,2
Fransa	21,6	4,0	0,3	0,1	-		-		5,1	1,9
Bulgaristan	11,8	2,2	4,1	0,6	40,1	8,3	15,5	3,0	26,7	10,0
Macaristan	0,8	0,1	0,1	0,0	4,5	0,9	22,5	4,3	30,0	11,2
Romanya	3,6	0,7	16,1	2,4	34,3	7,1	20,0	3,8	20,2	7,6
Rusya	271,2	49,8	329,3	48,5	111,6	23,1	330,2	63,0	75,0	28,1
Ukrayna	136,1	25,0	151,8	22,4	26,6	5,5	72,0	13,7	61,9	23,2
Moldavya	15,3	2,8	10,7	1,6	28,0	5,8	1,7	0,3	23,4	8,8
Gürcistan	18,0	3,3	24,4	3,6	29,7	6,1	52,0	10,0	-	
Arjantin	-		70,6	10,4	65,6	13,6	1,3	0,2	0,6	0,2
Uruguay	36,7	6,7	28,5	4,2	29,6	6,1	-		20,3	7,6
İspanya	22,1	4,1	5,6	0,8	-		-		0,1	0,0
Diğer	5,0	0,9	3,5	0,5	105,0	21,7	0,5	0,1	0,6	0,2
TOPLAM	544,6	100	678,5	100	483,8	100	523,9	100	267,2	100

Ülkemizdeki ayçiçeği küspesi tüketimi yıllara göre değişmekle birlikte, 550-850 bin ton civarındadır. Bu ihtiyacın çoğunluğu ülkemizde işlenen ayçiçeğinden karşılanmakla birlikte, son yıllarda yurtdışında oluşan fiyata ve uygulanan gümrük vergilerine de bağlı olarak, oldukça yüksek oranda bir ithalat söz konusudur. Örneğin küspe ithalatı 1997 yılında 24 bin ton (%5) iken, bu miktar 2000 yılında 281 bin tona (%33) ulaşmıştır (Çizelge 3.5). Küspe ithalatımızın büyük çoğunluğu genelde Rusya, Ukrayna, Romanya ve Bulgaristan'dan gerçekleştirilmektedir (Çizelge 3.6) [11].

Çizelge 3.5 Ülkemizdeki ayçiçeği küspesi tüketim, ithalat ve ihracat miktarları [11]

Yıllar	Üretim (Bin Ton)	İthalat (Bin Ton)	İhracat (Bin Ton)	Ülke içi Tüketim (Bin Ton)
1997	538	24	2,0	560
1998	650	31	-	682
1999	672	133	-	805
2000	580	281	2,3	859
2001	435	120	1,5	553

Çizelge 3.6 Ülkeler bazında Türkiye ayçiçeği küspesi ithalat miktarları [11]

Yıllar	1997		1998		1999		2000		2001	
	Bin Ton	%	Bin Ton	%	Bin Ton	%	Bin Ton	%	Bin Ton	%
ABD	-	-	-	-	-	-	-	-	13,4	10,1
Bulgaristan	0,5	2,1	7,2	22,9	30,6	23,1	27,0	9,6	19,5	14,6
Romanya	8,6	36,0	18,5	58,9	35,3	26,7	36,7	13,0	28,5	21,4
Rusya	-	-	0,9	2,9	36,9	27,9	115,6	41,1	28,3	21,2
Ukrayna	2,0	8,4	4,8	15,3	29,6	22,3	99,5	35,4	43,5	32,7
Arjantin	11,0	46,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Diğer	1,8	7,5	-	-	-	-	2,5	0,9	-	-
TOPLAM	23,9	100	31,4	100	132,4	100	281,3	100	133,2	100

3.2 Ayçiçeği Çekirdeği Kabuğunun Değerlendirilmesi ve İçeriği

Ayçiçeği çekirdeği kabuğu her bitkide olduğu gibi, çekirdek tanesini kaplar ve dış etmenlerden korur. Yağlık ayçiçeği çekirdeği tanesinin toplam ağırlığının yaklaşık %21-30'u kabuktur. Çerezlik çeşitlerde bu oran %36-50 arasında değişir. Ancak çerezlik ve yağlık tiplerin kimyasal kompozisyonları arasında, çerezliklerin biraz daha fazla lif içermesi hariç, belirgin bir fark yoktur. Ayçiçeği çekirdeğinde tanedeki kabuk ve yağ oranı arasında ters bir korelasyon söz konusudur. Tanedeki yağ oranı arttıkça kabuk oranı düşer. İyi bir yağlık ayçiçeği hibrit çeşidin çekirdek tanesindeki yağ oranı %50'nin üzerinde ve kabuk oranı ise, %20 civarında olmalıdır. Gerek yağlık, gerekse çerezlik çekirdek taneleri, yüksek oranda lif (ham selüloz), düşük miktarlarda da ham yağ ve kül içerir. Kabuktaki selüloz, lignin, hemiselüloz (çoğunluğu glucuronoxylan) miktarları %74-90 olup, arta kalan kısmı da lipit, protein ve mineral maddelerdir (Dorrel ve Vick, 1997).

Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun besin maddesi içeriği aşağıda verilmiştir (Park vd, 1997) :

%85-92 Kuru Madde

%3,5-9 Ham Protein

%2-4 Hazmolunabilir Protein

%35-45 Hazmolunabilir Besin Maddesi Toplamı

%40-50 Ham Selüloz

%13-16 Lignin

%2-3 Kül

%0,05-3 Yağ

%0,37 Ca

%0,15-0.25 Mg

%0,12 P

Yapılan araştırmalara göre, ülkemizde ayçiçeği çekirdeği işleyen bazı fabrikalarda kabuk tamamen küspe eldesinde kullanılırken; bazı fabrikalarda, özellikle yüksek proteinli küspe elde edilmek istendiğinde, yaklaşık %7-12 arasında bir ek ürün olarak çıkar ve ısıtma kazanlarında enerji ihtiyacını karşılamak için kömür ile karıştırılarak yakılır. Ayçiçeği çekirdeği, gerek tanesinin tümü gerekse sadece çekirdek kabuğu herhangi bir kimyasal maddeyle muamele edilmediği müddetçe, zararlı bir madde içermez. Yakılma sırasında

çıkardığı ve atmosfere karışan karbondioksit ve diğer gazlar, aynen diğer yakacak ürünlerinin kullanılmasında olduğu gibidir. Ancak, bu ek ürün olarak ortaya çıkan kabuğun, alternatif kullanım alanları da vardır. Ayrıca, kabuksuz çerezlik ayçiçeği çekirdeği tüketimde ek madde olarak ortaya çıkar. Ancak bu tür tüketim ülkemizde çok yaygın değildir. Kabuk oranı, çerezlik ayçiçeği çeşitlerinde yağlıklara nazaran daha fazladır. Yağlık ayçiçeği kabukları çerezlik tiplere nazaran daha yüksek oranda protein ve yağ içerdiklerinden, hayvanlar için iyi bir yem kaynağıdır. Ayçiçeği çekirdeği kabukları sığır yetiştiriciliğinde saman yerine altlık olarak kullanılabilir. Çünkü saman ile aynı oranda sıvı emme kapasitesine sahiptir. Ayrıca, bu kabuklar kereste endüstrisinde dolgu ve yalıtım maddesi, biyolojik yakıt eldesinde ve paketlenme materyali olarak da kullanılır. Ayrıca, Kanada'da silindir şeklinde preslenerek çıra malzemesi ve Rusya'da da etil alkol ve boya malzemesi eldesinde kullanılmaktadır [11].

Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun bir diğer kullanım alanı da, özellikle de bazı türlerde kabuğunda içerdiği antosiyanin olarak bilinen kırmızı boya maddesi nedeniyle gıdalarda doğal katkılı boya olarak kullanılmasıdır. Yine yapılan araştırmalarda, dana ve sığır besiciliğinde %50'ye kadar ayçiçeği çekirdeği kabuğu içeren, ancak en az %15 ham protein içeren rasyonlarda herhangi bir beslenme bozukluğu görülmemiştir (Park vd.,1997).

Ayçiçeği çekirdeği kabuğu yüksek oranda selüloz içerir, ancak düşük bir besin maddesi kapsamına sahiptir ve hazmı zor ve tadı hoş değildir. Pelet haline getirilmiş ayçiçeği çekirdeği kabuğu briket haline getirilmiş saptan daha yüksek ısı içeriğine sahiptir. Ancak, bu pelet haline getirilmiş kabuğun yanma sırasındaki aşırı ısınmayı ve fazla dumanı önleyecek hava alım hızı düşük kalmaktadır. Dolayısıyla peletlerin ortalama yanma randımanı %62'dir. Kül oranı ve külün diğer özellikleri odundan farklı değildir. Ancak sap briketinin kül oranı %10,8 iken, kabuk peletlerinininki %3,6'dır (Park vd., 1997).

Yine ayçiçeği çekirdeği kabuğunun yakıt değeri 4700 – 5000 kcal/kg civarında değişmektedir. ABD'de okullar gibi bazı kuruluşlar, ayçiçeği işleme tesislerinden elde ettikleri bu kabukları fırınlarda yakacak olarak kullanmaktadır. Ayçiçeği çekirdeği kabuğundan yapılan briketlerin, ABD'de bazı yerlerde şöminelerde yakacak olarak kullanımı oldukça yaygındır. ABD'de, ayçiçeği işleyen fabrikaların nakliye maliyetlerinde ayçiçeği çekirdeği kabuğu belirli bir hacim oluşturduğundan, kabuğunun çıkartılması genelde daha ekonomik sayılmaktadır. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun yakılarak ısı enerjisi elde edilmesi tesislere artı bir değer getirmektedir. Ayçiçeği çekirdeği kabukları tonu 30 \$ a kadar alıcı bulmaktadır [11].

Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun değerlendirilmesi konusunda bir çok araştırma yapılmasına rağmen çok az bir kısmı uygulamaya sokulmuştur. Ligno-selülozik bir madde olarak ayçiçeği

ekirdeği kabuğu, fermentasyon yoluyla şeker üretiminde, bazı kimyasallara ve değerli bileşiklere dönüşümde oldukça ucuz bir kaynaktır. Örneğin, ayçiçeği çekirdeği kabuğunun asit veya sellz enzimleriyle hidrolizi, kabukta şeker oranını arttırarak besi değerinin artmasına ve yine maya için gerekli maddelerin oluşmasına yol açmaktadır. Ayçiçeği ekirdeği kabuğunun hücre duvarlarında karbonhidratlarla birlikte bulunan lignin maddesi, enzimlerin bu karbonhidratları şekerlere dönüştürmesini sınırlandırmaktadır. Ancak, kabukların sodyum hidroksit ile 1,5 saat 120 C de muamelesi lignin maddesinin %55 oranında azalmasına ve polisakkaritlerin %39 oranına kadar şekerlere dönüşmesine yol açmaktadır [11].

4. BİYOKÜTLEDEN SIVI ÜRÜN ELDESİNE İLİŞKİN BAZI ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, ülkemizde ve Dünya’da yapılan bazı sıvılaştırma çalışmalarına ait sonuçlar özetlenmiştir.

Açıkalın vd. (2005), biyokütle atık maddesi olan çam ağacı kabuklarının sıvılaştırılması sırasında sıcaklık, basınç, çözücü karışımı/çam ağacı kabuğu oranı ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının sıvılaştırma verimi üzerindeki etkisini istatistiksel olarak incelemişlerdir. 250 ml kapasiteli manyetik karıştırıcılı bir otoklav; çözücü olarak tetralin+kreozot yağı karışımı, ortam gazı olarak ise hidrojen kullanılarak bir saat gerçekleştirilen reaksiyonlar merkezi bileşik deneysel tasarıma uygun gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma sonucu oluşan sıvı ürünler Soxhlet ekstraksiyonu uygulanarak, yağ, asfalten, preasfalten ve artık kesimlerine ayrılmıştır. Sıcaklık, basınç, çözücü karışımı/ağaç kabuğu oranı ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı parametrelerinin çalışma aralıkları sırasıyla 300-400°C, 10-50 atm, 1/1-5/1 ve 0/1-1/1 olarak alınmış ve elde edilen bulgular temelinde, yağ+gaz, asfalten ve preasfalten verimleri, toplam dönüşümler için model denklemler geliştirilerek optimizasyon çalışması yapılmıştır. Sonuç olarak sıcaklığın ve ilk hidrojen basıncının yağ+gaz verimi üzerinde en etkili parametreler olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca asfalten ve presafalten üzerinde en etkili parametrelerin sıcaklık ve tetralin/çözücü karışımı olduğu ve toplam dönüşümün en çok sıcaklık ve çözücü karışımı/ağaç kabuğu oranından etkilendiğini saptamışlardır.

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

Ateş ve çalışma arkadaşları bir çalışmalarında (Ateş vd., 2001), susam saplarının pirolizini sabit yatak ve boru tipi reaktörde, sıcaklığın ve partikül büyüklüğünün dönüşüm üzerindeki etkilerini dikkate alarak incelemişlerdir. 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm³/dk azot gazı debisinde ve 300-700°C aralığında gerçekleştirilen hızlı piroliz sonucunda optimum koşulların 550°C sıcaklık ve +0,425-0,85 mm partikül büyüklüğü aralığında olduğunu saptamışlardır. Diğer bir çalışmalarında (Ateş vd., 2004), ise piroliz deneylerini 400-700°C sıcaklık aralığında, +0,224-1,8 mm partikül büyüklüğünde, 100-700°C/dk ısıtma hızı ve 50-800 cm³/dk’lık azot gazı debisinde gerçekleştirmişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini (%37,20) yine 550°C’de, 500°C/dk ısıtma hızında ve 200 cm³/dk’lık azot debisinde elde

etmişlerdir. Deney sonuçlarından, partikül büyüklüğünün verim üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını görmüşlerdir.

Ateş (2004) bir başka çalışmasında, sabit yataklı bir Heinze retortta, DHC-32 ticari katalizör kullanarak partikül büyüklüğü 0,55 mm'ye getirilen *Euphorbia rigida* bitkisinin pirolizini incelemiştir. Tüm deneyleri 7°C/dk ısıtma hızında, 500 ve 750°C sıcaklıklarda hammadde ağırlığının %5, 10 ve 20'si kadar katalizör ekleyerek gerçekleştirmiş ve sıcaklık ile katalizör yüzdesinin piroliz ürün verimlerine etkisini incelemiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan her iki piroliz sıcaklığında da katalizör miktarı değişiminin katı ürün verimi dolayısıyla piroliz dönüşümü üzerinde önemli bir etki göstermediğini gözlemlemiştir. 500°C'de katalizörün sıvı ve gaz ürün verimi üzerinde etkisi olduğunu görmüştür. Sıvı verimi hammaddeye göre ağırlıkça %5'lik katalizör eklenmesiyle katalizörsüzü göre %11,8 artarak %23,59 değerine; %10'luk katalizör eklenmesiyle de %5'lik katalizörlüye göre %10,43 artarak %26 değerine ulaşmıştır. Aynı sıcaklıkta katalizörsüz %33,49 olarak elde edilen gaz ürün verimi %10 katalizör kullanılmasıyla %28,63'e ulaşmıştır. Sıcaklığın piroliz verimine etkisini incelemek amacıyla %10'luk katalizör kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta katalizörsüz %20,38 olarak belirlenen sıvı ürün veriminin katalizör ile %18'e düştüğü; gaz ürün veriminin ise %37,94 iken %39,79'a arttığı gözlemlenmiştir.

Beis vd. (2002) aspir tohumunun sabit yatakta ve azot ortamında, Heinze tipi bir retortta yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz koşullarının dönüşüme ve ürünlerin kimyasal bileşimlerine etkisini incelemek üzere yaptıkları deneylerde %44'lük en yüksek sıvı ürün verimine 500°C'de, +0,425-1,25 mm partikül büyüklüğünde, 5°C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot gazı debisinde ulaşmışlardır. Pirolizden elde edilen sıvının ısıl değerini 41 MJ/kg, ampirik formülünü ise CH_{1,92}O_{0,11}N_{0,02} olarak belirlemişlerdir. Sütun kromatografisi sonucunda sıvının %87 oranında n-pentanda çözünebilen bileşikler içerdiğini, H/C oranları ve destilasyon eğrilerinden bu ürünün diğer taşınabilir yakıtlarla benzer özellikte olduğunu tespit etmişlerdir.

Cao vd. (2004), mısır koçanlarının azot gazı ortamında, 600°C'den düşük sıcaklıklarda, 30 K/dk ısıtma hızında ve 200 ml hacimli paslanmaz çelikten yapılmış boru tipi bir reaktörde pirolizini gerçekleştirmişler, sıvı ve gaz ürünlerin özelliklerini belirlemişlerdir. Piroliz sonunda %34- 40,96 (ağ.) oranında sıvı, %27-40,96 oranında gaz ve %23,60-31,60 oranında katı ürün elde etmişlerdir. 350-400°C sıcaklık aralığında çalıştıklarında çıkan gaz ürünün %80-95'inin CO₂ ve CO'ten, geri kalanının ise H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ ve C₃H₈'den oluştuğunu gözlerken daha yüksek sıcaklıkta (450-500°C) çalıştıklarında CO₂ ve CO veriminin %50'ye

düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Dandik ve Aksoy (1999), kullanılmış ayçiçek yağının farklı katalizörler (Na_2CO_3 , silika alümina ve HZSM-5) kullanarak, $40^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızında, 400 ile 420°C sıcaklıklarda, boru reaktörde ve azot ortamında pirolizini gerçekleştirmişlerdir. HZSM-5 katalizörü ($338 \text{ mm}^2/\text{g}$) %1,32 Al, %0,79 Na, %40,9 S'ten, silika-alümina ise %18,47 Al, %0,47 Na, %22,7 S'ten oluşmaktadır. Katalitik piroliz için 100 g kullanılmış yağa %10 katalizör ilave etmişler ve en yüksek piroliz dönüşümünü (%73,2) ve sıvı verimini (%32,8) 420°C 'de, Na_2CO_3 katalizörleri kullanarak elde etmişlerdir.

Das ve Ganesh (2003), ceviz kabuklarının pirolizini 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda, 5 kPa vakum altında sıkıştırılmış yataklı vakum piroliz ünitesinde gerçekleştirmişler ve sıcaklığın ürün dağılımı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Piroliz sonunda oluşan toplam sıvı ürünün verimi 400°C 'de %37 iken, 500-550 $^\circ\text{C}$ aralığında maksimum değerine, yani %42'ye ulaşmış, 600°C 'de ise %36'ya düşmüştür. 400-600 $^\circ\text{C}$ aralığında %19-23 oranında kok (maksimum 400°C 'de) oluşmuş, maksimum gaz ürün verimini (yaklaşık %14-20) 600°C 'de elde etmişlerdir. Sonuç olarak, ceviz kabuklarından elde ettikleri sıvı yakıtın petrol türevi yakıtların özellikleri ile hemen hemen aynı olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca, sıvı ürünün ısı değeri 40 MJ/kg, kül içeriğinin %0,01 olduğunu ve su miktarının %3-3,5 (ağ.) arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Demiral ve Şensöz (2004) fındık küspesinin statik ortamda 400 cm^3 'lük Heinze retortunda pirolizini incelemişlerdir. Piroliz deneylerini 500°C sıcaklık, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, +0,224-1,8 mm partikül büyüklüğü, 50-200 cm^3/dk azot gazı debisi aralıklarında gerçekleştirmişlerdir. +0,224-0,425 mm partikül aralığında hammaddenin pirolizi sonunda elde ettikleri sıvı ürün verimi %20,71 iken -0,425-0,6 mm aralığında %33,19'a çıkmış, daha büyük partikül büyüklüklerinde ise sıvı ürün verimi azalmıştır. Azot gazı debisinin etkisini inceledikleri piroliz deneylerinde ise $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici azot gazı debisinde %33,31 olan sıvı ürün verimi, azot gazı debisi 100, 150 ve $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'ya çıktığında sırasıyla %33,39, %53,41 ve %32,50 olarak elde etmişlerdir. Sonuç olarak, Demiral ve Şensöz sıvı ürün verimi üzerinde partikül büyüklüğünün çok önemli bir etkisinin olmadığını, azot gazı debisinin ise önemli sayılabilecek bir etkisinin olduğunu gözlemlemişlerdir.

Demirbaş (2004b), ladin ağacı, fındık kabuğu ve buğday sapının azot ortamında yavaş pirolizinden elde edilen sıvı ürünün verimi üzerinde biyokütlenin nem içeriğinin etkisini incelemiştir. Çalışılan piroliz sıcaklığı 575°C 'ten 700 K 'e arttıkça, elde edilen sıvı ürünün verimi artmıştır. Sıcaklık 575 K 'den 700 K 'e doğru arttıkça odunun (%6,5 nem) piroliz

verimi %8,4'ten 33,7'ye, fındık kabuğunda (%6 nem) %6,7'den %30,8'e ve buğday samanında (%7 nem) %6,2'den %27,4'e artmıştır. 600-689 K aralığında ve azot ortamında gerçekleştirilen piroliz sonunda ise %60,5 nemli odundan elde edilen sıvı ürünün verimi %12,6'dan %26,7'ye ulaşmıştır. Benzer şekilde 600-693 K aralıkta kuru fındık kabukları için azot ortamında gerçekleştirilen piroliz sonunda sıvı verimi %14,6'dan %35,9'a artarken, %30,7 nem içerikli örnekler için %10,8'den %23,8'e artmıştır. Aynı koşullarda piroliz için %34,7 nemli buğday sapı kullanıldığında 600-693 K aralığında sıvı ürünün verimi %12,1'den 33,6'ya; kuru örnek için ise 600-703 K aralığında %10,3'ten %23'e artmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, yüksek nem içerikli biyokütleden maksimum sıvı ürün (kuru temelde) eldesinin 689-703 K arasında gerçekleştiğini, kuru biyokütleden özellikle yüksek sıcaklıklarda çok viskoz bir sıvı elde edileceğini göstermiştir.

El-Gayar ve McAuliffe (1997), selülozik numunelerin 350-400°C sıcaklık aralığında, 2 saat süre ile, 20 atm'lik çeşitli indirgeyici gaz ortamlarında, aromatik çözücü varlığında ve nikel katalizör kullanılarak sıvılaştırma işlemini incelemiştir. H₂ gaz ortamında, CO ve N₂'ye göre daha yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlandığını bildirmişlerdir. Sıcaklığın 350°C'den 400°C'ye çıkmasıyla toplam dönüşüm ve yağ veriminde az da olsa bir düşüş olduğunu, buna karşın gaz ürün veriminin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, artan sıcaklık ile yağdaki oksijen içeriğinin azaldığını gözlemlemişlerdir.

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

Gerçel (2002) bir başka çalışmasında ise +0,425-0,85 mm partikül büyüklüğüne getirilen yağı alınmış ayçiçeği küspesinin pirolizini 5°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C'lik sıcaklıklarda, 25, 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk'lik sürükleyici azot gazı debilerinde, sabit yataklı borusal bir reaktörde gerçekleştirmiş ve sıcaklık ile gaz debisinin, ürün verimi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, tüm azot gazı debilerinde piroliz dönüşümünün arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek sıvı eldesine de (%48,69) 5°C/dk ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında, 100 cm³/dk azot gazı debisinde ulaşılmıştır.

Güllü ve Demirbaş (2001), +0,6-1,1 mm partikül büyüklüğü aralığına getirilmiş fındık

kabuğu, çam kozalağı, kayın ağacı, odun ve mısır gibi çeşitli biyokütlesel kaynakların pirolizini, çevre sıcaklığından başlamak üzere 474, 575, 675, 775, 875, 1075 ve 1275 K sıcaklıklarda, 2-4 K/s ısıtma hızında ve 300-500 s alıkonulma süresinde boru tipi bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sonucunda en yüksek metanol dönüşümü fındık kabuğundan sağlanmıştır. 623-643 K aralığında ve hava ortamında yapılan izotermal piroliz koşullarında %62-72 oranında sıvı ürün ve %10-18 oranında kok elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasına bağlı olarak gaz ürün miktarında da bir artış olmuştur. Örnekler K_2CO_3 ile (%3 oranında) pulverize edildiği zaman ise hidrojen içeriğinde iki kat artış olduğu gözlenmiştir.

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

Karaosmanoğlu vd. (1999) 1 mm partikül büyüklüğündeki kolza bitkisi artıklarının, statik ortam koşullarında, boru tipi bir reaktörde, 10 ve 30°C/dk'lık ısıtma hızlarında, 350, 450, 550 ve 650°C'lik sıcaklıklarda, yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sıvı ürün verimi piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişmekte ise de sonuç olarak en yüksek değere 30°C/dk'lık ısıtma hızında ve 650°C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Bu koşullarda %70,2 oranında piroliz dönüşümü ile %17,7 değerinde sıvı ürün elde edilmiştir. Her iki piroliz tekniğinde de sıcaklık arttıkça sıvı ürün verimi artmakta, 550°C'den sonra ise azalmaktadır. Sıvının FTIR sonuçları ise bu ürünün aromatik halkalar, karbonil, metil ve fenol grupları içerdiğini göstermektedir. Üst ısı değeri 27,15 MJ/kg olan sıvı ürünün ampirik formülü ise $CH_{1.39}O_{0.46}N_{0.02}$ şeklindedir.

Minowa vd. (1998), çeşitli orman ve tarımsal atıkların sıvılaştırma işlemini 300°C'de, 10 MPa N_2 atmosferinde, su varlığında ve Na_2CO_3 katalizörünü kullanarak sürdürmüşlerdir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen yağ verimlerini %21-36 (ağ) arasında değiştiğini; elde edilen yağların benzer özellikler gösterip, %70 C, %7 H₂ ve %1'den az azot içerdiğini, kalorifik değerlerinin 30 kJ/g civarında ve viskozitelerinin 10 MPa.s'dan büyük olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, besleme içindeki lignin yüzdesi arttıkça oluşan artık miktarının da arttığını, yan ürün olarak elde edilen gazın mol bazında %78 CO₂, %11-19 CO ve %2 H₂, %0,5 kadar metan ve çok az miktarda C₂₋₃ hidrokarbon gazlarından oluştuğunu bildirmişlerdir. Bazı atıkların kalorifik değerinin 20 kJ/g olduğunu ve katı yakıt olarak kullanılabileceğini de belirtmişlerdir.

Moghtaderi vd. (2004), düşük (10°C/dk) ve yüksek (50°C/dk) ısıtma hızlarında, 200-400°C sıcaklıkları arasında çam kozalağı (0,09-0,125 mm) ile kömürün (0,045-0,063 mm) birlikte pirolizini incelemişlerdir. Düşük ısıtma hızında gerçekleşen piroliz için yatay boru tipi reaktör; yüksek ısıtma hızı deneyleri için düşey tipli elektrik ısıtıcılı bir tüp fırın kullanmışlardır. Düşük ısıtma hızında, kömürle %5, 10, 25, 50 ve 75 oranlarında; yüksek ısıtma hızında ise kömürle %5 ve 10 oranlarında karıştırılan çam kozalağının piroliz sonuçları, çam kozalağının karışımdaki miktarının arttıkça kok veriminin azaldığını, sıvı ve gaz veriminin de arttığını ortaya koymuştur.

Yamada ve Ono (1999), odun ve selüloz numunelerinin sıvılaştırma işlemlerini 120-150°C'de etil karbonat ve propilen karbonat varlığında, katalizör olarak %97 H₂SO₄ kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Odun numunelerinin 120°C'de etilen karbonat varlığında 60 dakika içinde %10 (ağ) artık oluşturduğunu, selülozun ise 20 dakika sonunda neredeyse tamamen sıvılaştığını belirtmişlerdir.

Yan vd. (1999), odun talaşı ile yaptıkları sıvılaştırma çalışmasında çözücü tipi, sıcaklık, soğuk hidrojen basıncı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında 2-5,5 MPa soğuk hidrojen basıncı, 150-450°C sıcaklık aralığı, 5-30 dakika reaksiyon süresi ve çözücü olarak katran yıkama yağı ve tetralini denemişlerdir. Sıcaklığın 250°C'den 450°C'ye artırılması ile toplam dönüşümün değişmediğini; ancak, yağ verimlerinin %25'ten %63,9'a arttığını bildirmişlerdir. Artan reaksiyon süresi ile toplam dönüşümün ve gaz veriminin değişmediğini, asfalten+preasfalten veriminin düştüğünü ve yağ veriminin arttığını bildirmişlerdir. Toplam dönüşümün tetralin kullanıldığı durumda, katran yıkama yağı kullanıldığı duruma göre az da olsa düşük çıktığını ve bunun beklenmedik bir durum olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, tetralin kullanıldığı durumlarda asfalten+preasfalten verimini %20 düşüp, gaz veriminin %20 arttığı göz önüne alınarak, tetralinin tercih edilen çözücü tipi olduğunu eklemişlerdir. Ayrıca, tetralinin sadece

hidrojen verme rolünü üstlenmekle kalmayıp, odun talaşının moleküler yapısının bozunmasını başlattığını da belirmişlerdir.

Yang vd. (2005), sulu ortamda, 300-340°C sıcaklıklarda ve 20 MPa basınç altında, kataliz kullanarak ya da kullanmadan, deniz yosunlarını sıvılaştırma prosesine tabi tutarak yağ üretimini hedeflemişlerdir. Yağ ve enerji verimleri, 30 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde çalışan bir kesikli reaktörden alınan örneklerin analiz edilerek, su yosunun enerji dönüşümü veriminin bulunması için alınan her numunenin elamanter kompozisyonu belirlenmiştir. En yüksek yağ verimi ve enerji dönüşümü, organik madde içeriğinin %33 ve %40 olduğu su yosunlarında, 340°C, 30 dakika reaksiyon süresinde %5 (ağ.) katalizör kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Yorgun vd. (2001a; 2001b) yağı alınmış ayçiçeği küspesinin Heinze retortta, 400-700°C aralığında, 7 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında, 0,425<Dp<1,8 mm partikül büyüklüğü aralığında pirolizini gerçekleştirmişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimine (%23) 100 cm³/dk'lık azot gazı debisinde, 550°C'de ve 7°C/dk'lık ısıtma hızında ulaşmışlardır. Bir başka çalışmalarında ise 0,224<Dp<0,85 mm'lik partikül büyüklüklerindeki ay çekirdeği küspesinin flaş pirolizi için boru tipi reaktör kullanmışlar ve 450-700°C aralığında, 25 ile 600 cm³/dk arasında değişen azot gazı debisinde ürün özelliklerinin değişimini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini (%45) 550°C'de, 300 cm³/dk azot gazı debisinde ve +0,425-0,85 mm partikül büyüklüğü aralığında elde etmişlerdir.

Yorgun (2003) fil çimeni enerji bitkisinin sabit yatakta pirolizini gerçekleştirerek ulaşılan son sıcaklık (350-650°C), ısıtma hızı (10-75°C/dk) ve partikül büyüklüğünün (+0,112-1,8 mm) piroliz verimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Deneysel sonuçlardan sıcaklığın piroliz verimini etkileyen önemli parametre olduğunu, partikül büyüklüğünün ise ürün verimine belirgin bir etkisinin olmadığını gözlemlemiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 550°C'de, 50°C/dk ısıtma hızında ve +0,425-0,60 mm partikül büyüklüğünde ulaşmıştır.

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

Zanzi vd. (1995) de şeker kamışı fabrikasının bir atığı olan bagasin pirolizini serbest düşüslü, boru tipli bir reaktörde, yavaş ısıtma hızında (20°C/dk), 800-1000°C sıcaklık ve +0,5-1 mm partikül büyüklüğü aralıklarında yapmışlardır. Ürün dağılımı üzerinde ısıtma hızı, ulaşılan son

sıcaklık, partikül büyüklüğü, gaz bileşimi ve kok reaktivitesinin etkisini araştırmışlardır. Çıkan H_2 , CO, CO_2 , N_2 , CH_4 ile benzen ve toluen gibi gaz ürünleri bir gaz kromatografisinde analiz etmişlerdir. Hızlı ısıtma hızında daha az kok oluştuğunu, partikül büyüklüğünün azaldıkça kok veriminin de azaldığını, kül içeriklerinin de farklılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Kül içeriğinin en küçük partikülde %2,4, en büyükte %1,5 ve orta büyüklükte %1 olarak belirlemişlerdir. Partikül büyüklüğü, ısıtma hızını da etkilemektedir. küçük partiküllerde ısı akışı ve ısıtma hızı büyük partiküllerde olduğundan daha büyüktür. Küçük partikül büyüklüğü, gaz ürün bileşimini de etkilemektedir; oluşan gazın reaktörde alıkonulma süresi azalmakta ve daha kolay uzaklaşmaktadır.

5. İSTATİSTİKSEL ANALİZ

Deneysel tasarım özellikle Ar-Ge faaliyetlerinde kullanılan bir kalite tekniğidir. Genelde öngörülen kalitede ürün üretmeye yönelik çalışmalarda ve optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. Bu yöntem matematikçi ve istatistikçiler tarafından deneylerin sayısını azaltmak ve deneylere etki eden faktörlerin tek başlarına ve diğer faktörlerle beraber deney sonuçlarını nasıl etkilediklerini ortaya koymak amacıyla geliştirilmiştir. Deneysel tasarım yaklaşımı, söz konusu faktörlerin farklı seviyelerinin çıktı değerleri üzerinde oluşturdukları değişimleri ve bu değişimlerin altında yatan nedenleri araştırarak bunları optimize etmeyi hedefler (Taptık ve Keleş, 1998).

5.1 Deneysel Tasarım Yöntemi

5.1.1 Tam Faktöriyel ve Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımları

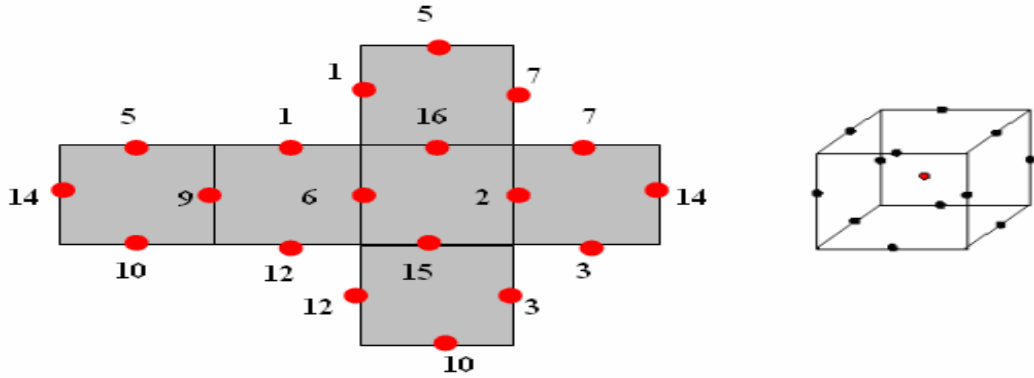
Faktörlerin etkilerinin değerlendirilmesi ve yorumlanması açısından en uygun gözüken deneysel tasarım Tam Faktöriyel Deneysel Tasarımlardır, çünkü faktörlerin farklı seviyelerinin mümkün olan tüm kombinasyonları değerlendirilmektedir. Bu tür tasarımlarda her faktörün her seviyesinden eşit sayıda deney sonucu alınır ve bunlar birbirleri ile karşılaştırılır. Tam Faktöriyel Deneysel Tasarım sadece çok az sayıda faktör söz konusu olduğunda kullanılabilir. Çünkü gerekli deney sayısı faktörlerin ve seviyelerinin sayısı ile hızlı bir artış gösterir. Faktörlerin sadece en alt ve en üst seviyelerinin alındığı Tam Faktöriyel bir tasarımda gerekli test sayısı 2^f kadardır; burada f değeri faktör sayısını gösterir, 2 değeri ise her faktörün iki seviyeli olduğunu, yani bir düşük, bir de yüksek seviyesinin olduğunu belirtir (Walters vd., 1991).

Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımda mümkün olan kombinasyonların sadece bilinçli şekilde seçilmiş olan belli bir kısmı denenir ve değerlendirilir. Bu sayede deney sayısında azalma olur ve deneylerin yapılmasında insan gücü başta olmak üzere tüm kaynaklardan, zamandan ve paradan tasarruf edilmiş olur. (Ryan, 2000; Collins ve Seeney, 1999).

5.1.2 Box Behnken Deneysel Tasarımı

3 faktör ve ikinci seviyeden terimlerin söz konusu olduğu sistemlerin değerlendirileceği durumlar için bazı özel deneysel tasarım düzenleri vardır. Box Behnken Deneysel Tasarım yaklaşımı da bunlardan biridir (Myers ve Montgomery, 1995). Bu özel tasarım üç faktör ve merkez noktaları ile beraber eşit aralıklı üç seviyeyi incelediği için deney noktalarını Şekil

5.1’de gösterildiği gibi bir küpün üzerinde göstermek mümkündür. Bu şekilde de görüldüğü gibi Box Behnken ‘köşesiz’ bir tasarımıdır, yani faktörlerin kombinasyonunda ortaya çıkan köşe noktalarında deney yapılması gerekmemektedir. Ayrıca, tüm deneylerde en az bir faktör orta seviyesinde bulunmaktadır (Taptık ve Keleş, 1998).



Şekil 5.1 Üç faktör için Box Behnken deneysel tasarım (Myers ve Montgomery, 1995)

Çizelge 5.1’de aynı tasarım için yapılması gereken 16 deneyin, deney noktaları verilmektedir. Bu tablodaki deney numaraları Şekil 5.1’de gösterilen deney noktalarını ifade etmektedir ve her sütunda ilgili deneyde o faktör için söz konusu olan seviye verilmektedir.

Çizelge 5.1 Üç faktör için Box Behnken deneysel tasarım (Myers ve Montgomery, 1995)

Deney No	a	b	c
1	-1	0	1
2	1	-1	0
3	1	0	-1
4	0	0	0
5	0	1	1
6	-1	-1	0
7	1	0	1
8	0	0	0
9	-1	1	0
10	0	1	-1
11	0	0	0
12	-1	0	-1
13	0	0	0
14	1	1	0
15	0	-1	-1
16	0	-1	1

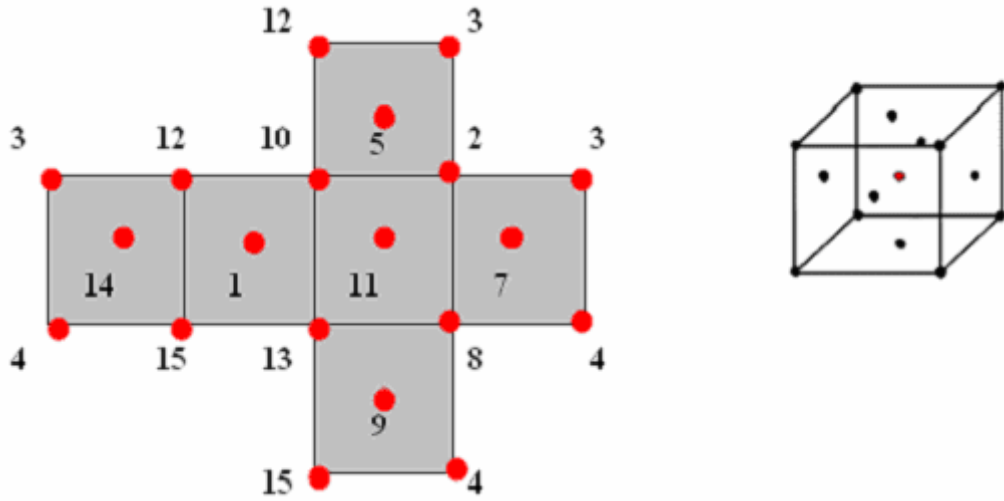
Sözkonusu faktörlerin ölçümleri yapılırken bu faktörler kodlanarak işlemler kolaylaştırılır. Kodlama işlemi aşağıdaki (5.1) eşitliğine göre yapılmaktadır (Neter vd., 1999; Kuehl, 2000; Bates ve Watts, 1997):

$$X_i = \frac{P_i - P_{io}}{r_i} \quad (5.1)$$

Burada, X_i parametrenin kodlanmış seviye değeri; P_i parametrenin çalışma değeri; P_{io} , parametrenin merkez nokta değeri; r_i parametrenin çalışma aralığının seviye aralığına eşit olarak bölünmesiyle bulunan değerdir.

5.1.3 Merkezi Bileşik Tasarımlar

Merkezi Bileşik Tasarımlar içinden sınırlandırılmış, dışından çemberlenmiş ve yüzey merkezli gibi kendi içerisinde farklı türlere ayrılırlar. Bu tasarım türleri, deneyler için ele aldıkları faktörlerin seviyeleri ile birbirinden ayrılmaktadırlar (Collins ve Seenay, 1999).



Şekil 5.2 Üç faktör için yüzey merkezli merkezi bileşik tasarım (Neter vd., 1999)

Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Tasarım, tüm faktörlerin alt ve üst seviyelerinin ve orta noktası olan merkez deney noktalarından deneylerin yapılacağı faktörlerin en düşük ve en yüksek seviyelerine olan uzaklığın minimum ve maksimum değerlere eşit olduğu özel bir tasarım türüdür (eksansel uzaklık değeri 1'e eşittir) (Vuchkov ve Boyadieva, 2001).

Çizelge 5.2 Üç faktör için yüzey merkezli merkezi bileşik tasarım (Myers ve Montgomery, 1995)

Deney No	a	b	c
1	-1	0	0
2	1	-1	1
3	1	1	1
4	1	1	-1
5	0	0	1
6	0	0	0
7	1	0	0
8	1	-1	-1
9	0	0	-1
10	-1	-1	1
11	0	-1	0
12	-1	1	1
13	-1	-1	-1
14	0	1	0
15	-1	1	-1
16	0	0	0

Şekil 5.2’de gösterildiği gibi üç faktörlü bir tasarımda eksensel noktalar küpün yan yüzlerinin merkezlerindedir, bu yüzden yüzey merkezli olarak adlandırılırlar. Bu tür tasarımlarda iki merkez noktasının olması yeterlidir. Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Tasarımların kullanılmasının uygun olduğu durumlar faktörlerin alt ve üst seviyelerinin kesin olarak belirlendiği sistemlerdir. Çizelge 5.2’de Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Tasarım için gerekli deney kodları verilmiştir. (Vuchkov ve Boyadieva, 2001; Ryan, 2000).

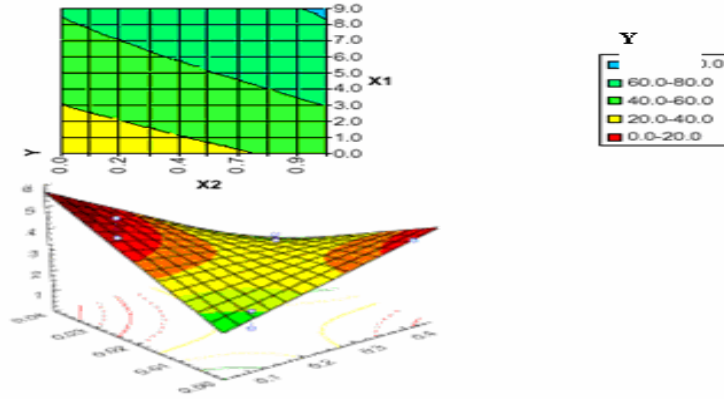
5.1.4 Cevap Yüzeyi Analizi Yöntemi

Cevap Yüzeyi Analizi yöntemi, çeşitli bağımsız değişkenlerin söz konusu olduğu bir fonksiyonun çıktı değerinin optimize edilmesi için uygulanan bir seri deney yöntemidir. Lokal minimum veya maksimum değere (optimum noktaya) ulaşmak için maksimum artış veya düşüşün olduğu yönde hareket edilmesi temel yaklaşımdır (Myers ve Montgomery, 1995).

Optimum noktaya ulaşmak için genelde kullanılan tasarımlar Merkezi Bileşik veya Box Behnken Deneysel Tasarımlarıdır. Bu tasarımlar ikinci dereceden terimler içeren ikinci seviyeden modellerdir, yani bağımsız değişkenler ile çıktı değeri arasında doğrusal yaklaşımın ötesinde bir bağlantı ifade edilebilir. Bu modeller ile elde edilen sonuçlar, Şekil 5.3’de örneği görülen cevap yüzeyi ve kontür çizimleri ile grafik hale getirilirler. Kullanılan bu deney tasarımlarına Cevap Yüzeyi Tasarımları adı verilir (Myers ve Montgomery, 1995).

Üç boyutlu bu grafiklerde iki faktörün (x_1 , x_2) çeşitli seviyelerinde elde edilecek olan çıktı

değerleri y ekseninde gösterilmiştir. Böylece optimizasyon için önemli bir veri olarak iki faktörün çıktı üzerindeki etkileri bir cevap yüzeyi şeklinde gösterilmektedir. Oluşturulan cevap yüzeyi üzerinde herhangi bir noktanın optimum seviye olarak tespit edilmesi mümkün kılınmaktadır (Myers ve Montgomery, 1995; Bates ve Watts, 1997).



Şekil 5.3 Regresyon analizi ile cevap yüzeyi ve kontürlerin gösterilmesi (Myers ve Montgomery, 1995)

5.2 Matematiksel Temeller

5.2.1 Regresyon Analizi

Regresyon hesaplaması yapılırken belirli bir çıktı ile aralarındaki bağlantıyı tanımlanmaya çalışılan bağımsız değişkenlere faktör adı verilmektedir. Bu faktörlere bağlı olarak öngörülme çalışılan sonuç değeri ise çıktı olarak tanımlanır (Neter vd., 1999).

Çoklu regresyon hesabı ile yapılmaya çalışılan, çıktı ve faktörler arasında en uygun bağlantıyı tespit etmektir. Bu amaçla, problem için en uygun tasarım seçilir (Bates ve Watts, 1997). Yapılan deneylerle elde edilen veriler, regresyon analizi sonucunda matematiksel bir formül şeklinde ifade edilir.

5.2.2 Kalanların Toplamı

Kalanların toplamı, deneylerde gözlenen değer (y) ile model denkleminde elde edilen ($\hat{y}$) değerleri arasındaki farkların toplamıdır ve sıfır ya da sıfıra yakın bir değer olması gerekir. Matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\sum \varepsilon = \sum (y - \hat{y}) \cong 0 \quad (5.2)$$

5.2.3 Korelasyon Katsayısı

Korelasyon katsayısı, değişkenlerin yönü ve etkileşimlerin nasıl olduğu hakkında bilgi verir.

Değişkenler arasında etkileşimin olup olmadığı, varsa etkileşimin kuvvetli olup olmadığı gözlenebilir. Diğer yandan, korelasyon katsayısıyla sebep-sonuç ilişkisi saptanamaz. Korelasyon katsayısı (R), modelden elde edilen değerlerin ($\hat{y}$) ve deneysel değerlerin (y), deneysel sonuçların ortalama değerinden ($\bar{y}$) uzaklaşma derecesini verir ve aşağıdaki ifadeden bulunur.

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum (y - \bar{y})^2} \quad (5.3)$$

R değeri +1 ile -1 arasında değişmektedir. R 'nin +1 olması değişkenler arasında pozitif tam doğrusal ilişkinin varlığını ortaya koyar; -1 olması durumunda ise negatif tam doğrusal ilişki söz konusudur. R 'nin sıfıra yaklaşması doğrusal bir ilişkinin olmadığını gösterir. Korelasyon katsayısı, özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modeller için her zaman istenilen hassasiyeti veremeyebilir (Karaca, 2000).

5.2.4 Varyans Analizi (ANOVA)

Varyans analizi özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modellerde kullanılan bir analizdir ve deney sonuçlarının tamamının toplu olarak yorumlanmasını sağlar. Kısaca ANOVA analizi olarak da bilinen varyans analizi, istatistiksel tekniklerin genel toplamıdır; nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar vermek için geliştirilmiş bir tekniktir (Karaca, 2000; Kuehl, 2000).

Varyans analizlerinden elde edilen önem seviyesi (anlamlılık düzeyi), testler sonucunda verilen kararın doğruluğunun ne kadar olasılıkla güvenli olduğunu belirler. Genellikle α ile gösterilen bu ihtimal, çoğu zaman örneklerin alınmasından önce tayin edilir. Böylece, elde edilen sonuçların yapılan seçimden etkilenmemesi sağlanmış olur. Uygulamada daha çok 0,05 ve 0,01 önem seviyeleri kullanılır (Ryan, 2000). Bir hipotez testinde örneğin 0,05 (veya %5) önem seviyesi esas alındığında, hipotezin kabul edilebileceği halde reddedilme olasılığı yüzde 5 civarındadır. Yani test sonunda verilen kararın doğruluğu %95 güvenli bulunabilir. Bunun anlamı, hata yapma olasılığının %5 olduğudur (Collins ve Seenay, 1999).

Varyans analizinde, kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilir ve anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F çizelgelerinde serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F oranı değerleri ile kıyaslanır. F oranı, ANOVA çizelgesinde model varyansının hata varyansına oranını ifade eder. Modelin geçerli olabilmesi için $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartını

sağlaması gerekir. $F_{\text{hesaplanan}} < F_{\text{çizelge}}$ ise anlamlılık düzeyi değiştirilir veya model denklemindeki bazı parametrelerin çıkarılmasıyla, $F_{\text{hesaplanan}}$ 'ın değeri arttırılabilir. Ancak, $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı hala sağlanamıyorsa, model denklemi değiştirilir (Karaca, 2000; Kuehl, 2000).

5.2.5 Model Denkleminin Yorumlanması

İki değişkenli ikinci dereceden bir model denklemi, katsayı değerlerine bağlı olarak, aşağıdaki gibi verilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (5.4)$$

Model denkleminde, cevap yüzeyi üzerinde kritik noktadan herhangi bir yönde uzaklaşmanın artış ya da azalış şeklindeki etkisi araştırılır. Bunun için yukarıdaki ifadenin türevi alınarak 0'a eşitlenir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial X_1} &= \beta_1 + 2\beta_{11} X_1 + \beta_{12} X_2 = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_2} &= \beta_2 + 2\beta_{22} X_2 + \beta_{12} X_1 = 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Yüzeyin dönüm noktasındaki doğasına karar vermek için, ikinci dereceden türevler araştırılır:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} &= 2\beta_{11} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 \partial X_2} &= \beta_{12} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} &= 2\beta_{22} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Bir fonksiyonun iki çözümü olduğunda; her ikisi de negatif değerli ise bir maksimum noktasına, her ikisi pozitif değerli ise bir minimum noktasına, biri pozitif diğeri negatif değerli ise semer noktasına sahip olduğu bilgisi temelinde, model denkleminin optimum noktası aranır (Karaca, 2000). Bu çalışmada, sonuçların değerlendirilmesi kısmında, optimum noktanın araştırılması STATISTICA 7.0 programı aracılığıyla, yukarıda anlatılan matematiksel temeller doğrultusunda yapılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada yapılan deneylerde, biyokütle atık madde olarak, Olin ayçiçek yağı fabrikasından sağlanan ayçiçeği çekirdeği kabukları kullanılmıştır. Sıvılaştırma işleminde çözücü olarak tetralin (Merck) ve Kardemir Karabük Demir ve Çelik Sanayinden temin edilen kreozot yağı kullanılmıştır. Tüm sıvılaştırma deneyleri hidrojen gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

6.1.1 Numunenin Hazırlanması

Ayçiçeği çekirdeği kabukları, parçacık boyutu 0,5mm.'den küçük olacak şekilde hazırlanarak 105°C'de vakum altında kurutulmuş ve cam şişelerde saklanmıştır.

6.1.2 Numune Analizleri

6.1.2.1 Ayçiçeği Çekirdeği Kabukları İçin Kısa Analizler ve Isıl Değer

Nem yüzdesi, ASTM E 871-872 yöntemine göre, 105°C'de vakum altında tutulan 1 gram ayçiçeği çekirdeği kabuğu numunesinin 2 saat sonunda meydana gelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır.

Uçucu madde yüzdesi, ASTM E 872-82 yöntemine göre, $950 \pm 20^\circ\text{C}$ 'de fırında 7 dakika süreyle tutulan 1 gram ayçiçeği çekirdeği kabuğu numunesinde meydana gelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır.

Kül yüzdesi, ASTM D 1102-84 yöntemine göre, sabit tartıma gelinceye kadar 600°C 'de fırında tutulan 2 gram nemsiz ayçiçeği çekirdeği kabuğu numunesinde meydana gelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır.

Sabit karbon yüzdesi, ASTM E 872-82 yöntemine göre, nem, uçucu madde ve kül yüzdelерinin toplamının 100'den farkı alınarak hesaplanmıştır.

Ayçiçeği çekirdeği kabuğu numunesinin ısı değeri ise Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde IKA C4000 model bomba kalorimetresiyle saptanmıştır. Kısa analiz sonuçları Çizelge 6.1de toplu olarak verilmiştir.

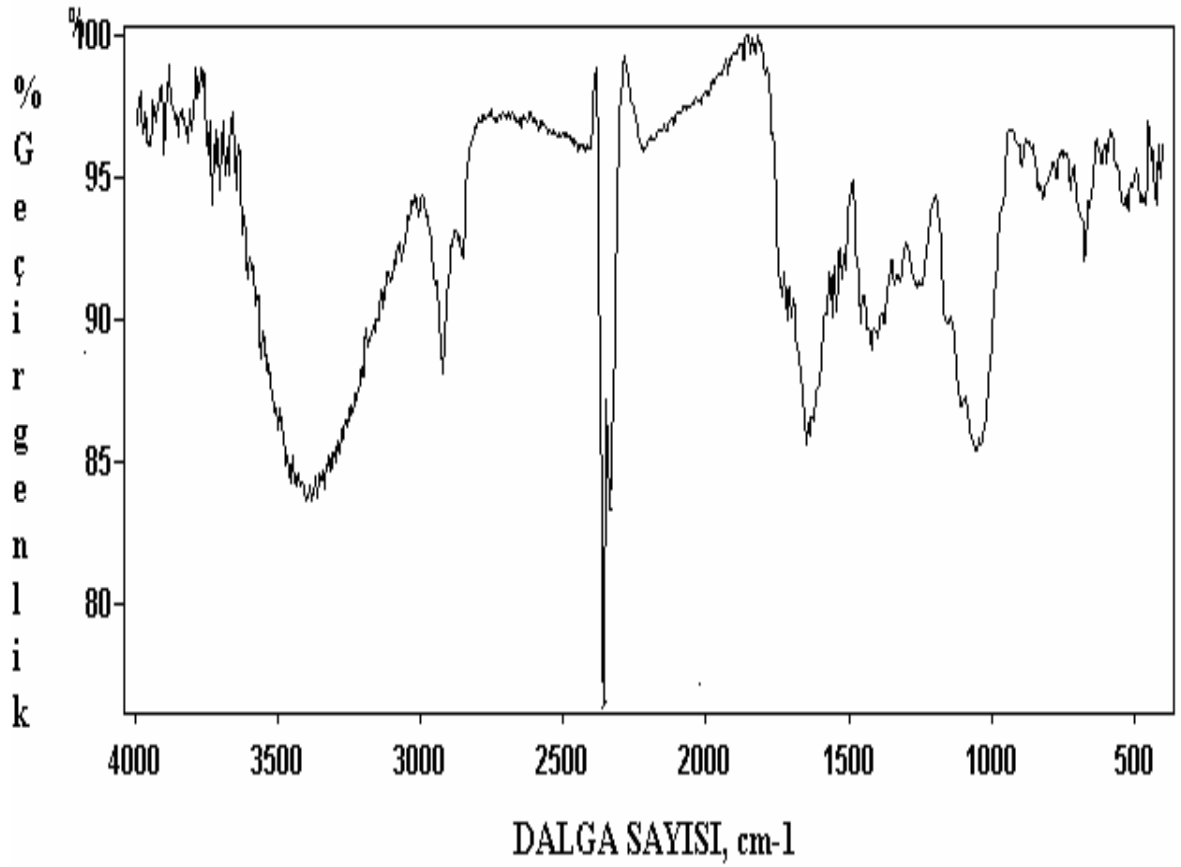
Çizelge 6.1 Ayçiçeği çekirdeği kabuğu için kısa analiz sonuçları

Nem(orijinal) (%)	8
Uçucu Madde (% , kt ^a)	82,15
Sabit Karbon (% , kt)	15,65
Kül (% , kt)	2,20
Isıl Değer (kcal/kg)	5174,70

^aKuru temel

6.1.2.2 Ayçiçeği Çekirdeği Kabukları İçin FTIR Analizi

FTIR analizleri ile ayçiçeği çekirdeği kabuklarındaki fonksiyonel grupların tanımlanması amaçlanmıştır. Analiz Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, Mattson 1000 model FT-IR cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 6.1 Ayçiçeği çekirdeği kabukları için FT-IR analizi

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi 3350–3325 cm^{-1} aralığında -OH ve -NH gerilmeleri gözlenmektedir. 2950–2840 cm^{-1} aralığında -CH gerilmeleri (-CH₃, -CH₂ gerilmesi ve alifatik C-H gerilmesi) görülmektedir. 1750–1600 cm^{-1} aralığında, karbonil gruplarının varlığı ortaya çıkmaktadır. Aromatik gruplara zincirlerle bağlı olan bu gruplar, konjuge olmamış C=O (1700 cm^{-1} üstü) ya da konjuge olmuş C=O (1700 cm^{-1} altı) gruplardır. 1600-1500 cm^{-1} aralığında aromatik zincir titreşimleri gözlenmektedir. Bu bandın şiddeti, lignin tipine göre değişiklik gösterebilmektedir. 1504 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi gözlenmektedir. 1450 cm^{-1} civarında asimetrik C-H bozunması, 1380 cm^{-1} 'de ise simetrik C-H bozunması ve halka -CH₂ görülmektedir. 1300–1050 cm^{-1} aralığında fenolik ve alkolik C-O gerilmeleri ortaya çıkmaktadır. 1050–1000 cm^{-1} aralığındaki bantlar ise maddenin yapısındaki şeker ve polisakkaritlerin kısımları hakkında bilgi vermektedir

6.2 Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

Sıvılaştırma deneyleri, Ernst Haage 1220 model, 250 ml kapasiteli paslanmaz çelik otoklavda yapılmıştır (Şekil 6.3). Otoklavın maksimum çalışma şartları 300 atm basınç ve 500°C sıcaklıktır. Otoklav, iç basıncını okuyabilen ve 0-400 atm okuma aralığına sahip bir manometre; gaz girdi ve çıktısı için hassas iğne vana ve maksimum 1860 devir/dakika dönme hızına ulaşabilen manyetik karıştırıcıya sahiptir. Buhar sızıntısını ve aşırı ısınmayı önlemek amacıyla, karıştırıcının dış kısmında bulunan soğutucudan soğuk su geçirilir. Otoklav elektrik ısıtmalı olup ısıtıcının gücü 2,4 kW'tır. Otoklavın duvar sıcaklığı, dip kısmında bulunan bir yuvaya yerleştirilen NiCr-Ni ısılçifte bağlı dijital termometre ile okunmakta ve otomatik olarak kontrol edilebilmektedir.

Sıvılaştırma işleminden sonra ürünleri ayırmak için Soxhlet cihazı (Şekil 6.2a) [13]; kullanılan çözücülerini geri kazanmak için ise döner buharlaştırıcı (Şekil 6.2b) [14] kullanılmıştır.

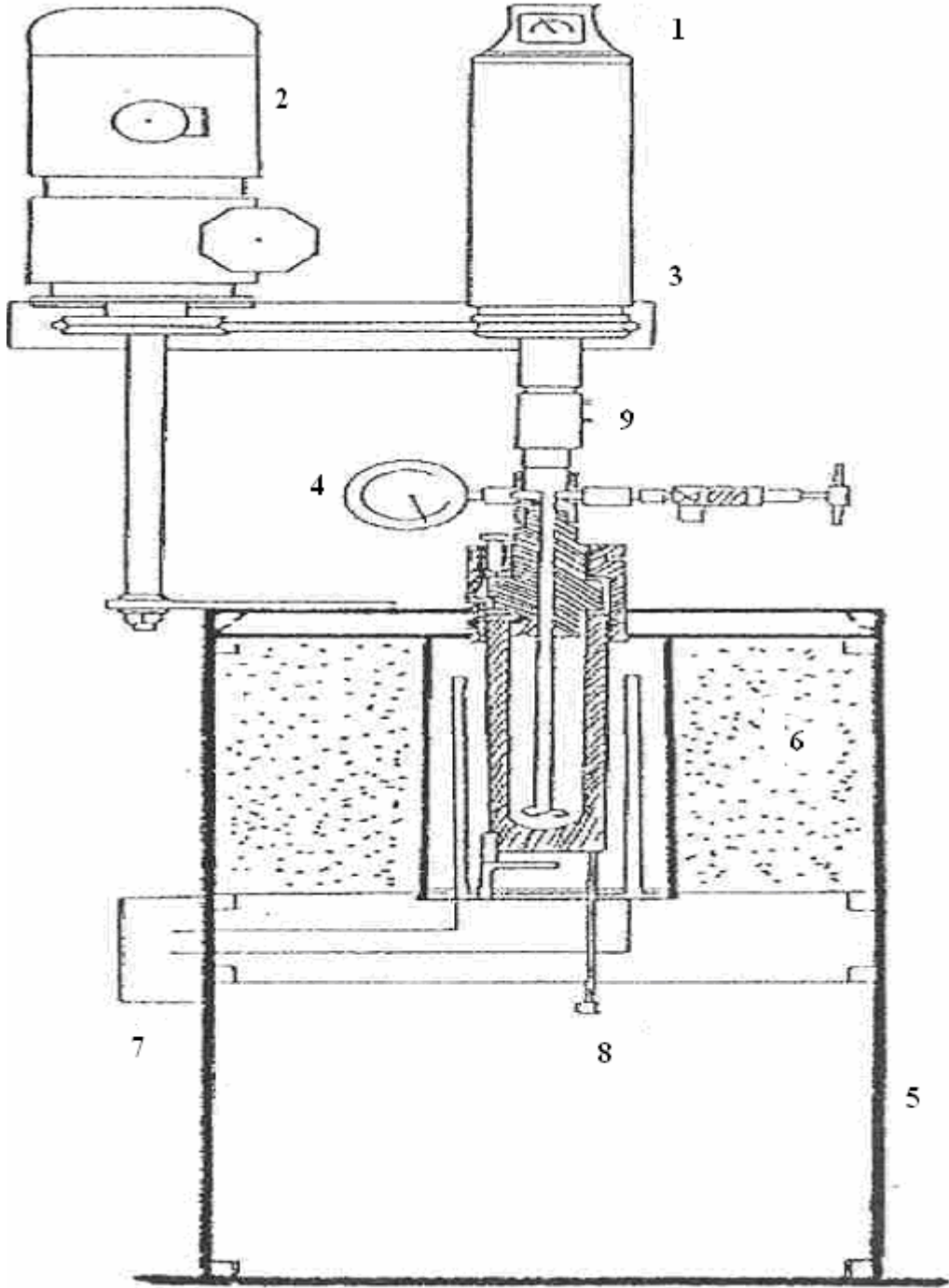


(a)



(b)

Şekil 6.2 Deneylerde kullanılan analiz cihazları (a) Soxhlet cihazı (b) Döner buharlaştırıcı



Şekil 6.3 Deneylerde kullanılan otoklav 1) Takometre 2) Motor 3) Karıştırıcı 4) Manometre 5) Taşıyıcı gövde 6) Yalıtım 7) Isıtıcı 8) Isıl çift 9) Soğutucu (Bolat, 1989)

6.3 Deneylerin Yapılışı

Ayçiçeği çekirdeği kabuğu numunesi (M_F) ve çözücü olarak değişik oranlarda tetralin(TET)+kreozot yağı (KZT) karışımı otoklava konulmuş ve otoklav kapatılmıştır. Kapak üzerinde bulunan civatalar karşılıklı olarak sıkıştırılmıştır. Karıştırıcı 1 dakika kadar çalıştırılarak, numune ile çözücünün karışması sağlanmıştır. Otoklav içindeki havanın boşaltılması için 5-10 atm'e kadar hidrojen gazı basılıp boşaltılmıştır. Otoklav basıncı hidrojen gazı ile istenen çalışma basıncına getirilmiştir. Soğutma suyunun soğutma ceketinden geçişi sağlanmıştır. Karıştırıcı 820 devir/dak. hızında çalıştırılmıştır. Otoklav istenen deney sıcaklığına yaklaşık 10 dakikada ulaşacak şekilde ısıtılmış ve istenen deney sıcaklığında 45 dakika çalıştırılmıştır. Bu süre sonunda ısıtma durdurularak, sıcaklık 135°C'ye düşüncüye kadar karıştırma işlemi devam ettirilmiştir. Daha sonra karıştırıcı durdurulmuş ve gece boyunca soğumaya bırakılmıştır. Oluşan gaz ürünler boşaltıldıktan sonra otoklavın kapağı açılarak, sıvı ve katı ürünler tolüenle alınmıştır. Elde edilen katı-sıvı karışımı Soxhlet kartuşundan süzölmüştür. Kartuşta kalanlar, renksiz bir sıvı elde edilene kadar tolüen ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Tolüende çözünmeyen ürünler (preasfalten ve artık), 105°C'de vakum altında kurutulup tartılmıştır. Tolüende çözünenleri (asfalten ve yağ) içeren karışım, tolüeni geri kazanmak amacıyla döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuştur. Geriye kalan asfalten ve yağ karışımına, toplam hacmin 25-30 katı kadar n-hekzan ilave edilmiş; oluşan karışımda asfaltenlerin çökmesi için hızlı bir şekilde karıştırılıp Soxhlet kartuşundan süzölmüştür. Kartuşta kalanlar, n-hekzan ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Çözünmeden kartuşta kalanlar (asfalten), 105°C'de vakum altında kurutulup tartılmış; n-hekzanda çözünenleri (yağ) içeren karışım, n-hekzanı geri kazanmak amacıyla döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen yağ, numune olarak renkli şişelerde saklanmıştır. Tolüende çözünmeyerek kartuşta kalanlar, tetrahidrofuran ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Tetrahidrofuranda çözünenleri (preasfalten) içeren karışım döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulup, tetrahidrofuran geri kazanılmıştır. Tetrahidrofuranda çözünmeyenler (artık) 105°C'de vakum altında kurutulup tartılmıştır. Ayçiçeği çekirdeği kabukları için yapılan deneylerin çalışma koşulları Çizelge 6.2'de; sıvılaştırma ürünlerine uygulanan ayırma işlemleri ise Şekil 6.4'te toplu olarak verilmektedir. (Açıkalın, 2003)

Çizelge 6.2 Ayçiçeği çekirdeği kabukları için yapılan sıvılaştırma deneylerinin çalışma koşulları

DENEY NO	T* (°C)	P* (atm)	TET/Ç* (ml/ml)
1	300	20	1/2
2	325	20	1/2
3	375	20	1/2
4	400	20	1/2
5	350	20	1/1
6	350	20	2/3
7	350	20	1/3
8	350	20	0/1
9	325	10	1/2
10	375	10	1/2
11	325	30	1/2
12	375	30	1/2
13	325	20	0/1
14	375	20	0/1
15	325	20	1/1
16	375	20	1/1
17	350	10	0/1
18	350	10	1/1
19	350	30	0/1
20	350	30	1/1
21	350	20	1/2
22	350	20	1/2
23	350	20	1/2
24	350	20	1/2

*T= sıcaklık, P= basınç, TET/Ç= tetralin/(tetralin+kreozot yağı)

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Biyokütle ve biyokütle atık maddelerin sıvılaştırma işlemleri, sıcaklık ve basınç değerleri, besleme özellikleri, ortam gazı, reaksiyon süresi, ısıtma hızı, karıştırma hızı, katalizör miktarı ve tipi, çözücü tipi ve miktarı gibi parametrelerin etkili olduğu karmaşık işlemlerdir. Bu çalışmada ortam gazı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, parçacık boyutu ve ısıtma hızı sabit tutularak ve katalizör kullanılmayarak, sıcaklık, basınç, ve çözücü miktarı sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenecek parametreler olarak seçilmiştir.

Bu çalışmanın ön aşamasında, değişik biyokütle atık maddelerle (yer fıstığı kabuğu, antep fıstığı kabuğu, ceviz kabuğu, ayçiçeği çekirdek kabuğu) sıvılaştırma yapılmış ve en yüksek yağ+gaz verimi gösteren, üzerinde çalışılacak biyokütle atık madde çalışılmak üzere seçilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında sıcaklık ve çözücü tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının ayçiçeği çekirdek kabuklarının sıvılaştırma verimleri üzerindeki bireysel etkileri incelenmiştir. İkinci aşamada, aynı parametrelerin verimler üzerindeki etkisi deneysel tasarıma uygun olarak araştırılmıştır. Sıcaklık, basınç ve çözücü tetralin/(tetralin+kreozot yağı) parametrelerinin çalışma aralıkları sırasıyla 325-375°C, 10-30 atm ve 0/1-1/1 olarak seçilmiş ve deneysel tasarım üç seviye üzerinden gerçekleştirilmiştir. Üçüncü ve son aşamada ise elde edilen bulgular temelinde, yağ+gaz, asfaltan ve preasfaltan verimleri ile toplam dönüşümler için model denklemleri geliştirilmiş ve optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Yağ+gaz, asfaltan, preasfaltan, artık ve toplam dönüşüm yüzdeleri aşağıdaki ifadelerle hesaplanmıştır:

$$\text{Asfaltan (A) \% 'si} = [A/B] * 100 \quad (7.1)$$

$$\text{Preasfaltan (PA) \% 'si} = [PA/B] * 100 \quad (7.2)$$

$$\text{Artık (R) \% 'si} = [R/B] * 100 \quad (7.3)$$

$$\text{Yağ+gaz (YG) \% 'si} = 100 - (A+PA+R) \% 'si \quad (7.4)$$

$$\text{Toplam dönüşüm (TD) \% 'si} = 100 - (R) \% 'si \quad (7.5)$$

Asfaltan, preasfaltan ve artık miktarları, Bölüm 6.3'te açıklandığı ve Şekil 6.4'te gösterildiği gibi, ayırma işlemleri sırasında yapılan Soxhlet ekstraksiyonları sonunda gözlenen ağırlık farkından hesaplanmıştır. Ayçiçeği çekirdek kabukları için yapılan sıvılaştırma deneylerinden elde edilen bulgular, Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Ayçiçeği çekirdeği kabukları için yapılan sıvılaştırma deneylerinde elde edilen bulgular

DENEY NO	T* (°C)	P* (atm)	TET/Ç* (ml/ml)	TD (%, kt)	Y+G* (%, kt)	A* (%, kt)	PA* (%, kt)
1	300	20	1/2	29,85	17,39	6,81	5,65
2	325	20	1/2	43,82	25,29	10,93	7,61
3	375	20	1/2	70,48	47,15	16,24	7,09
4	400	20	1/2	71,65	47,78	16,86	7,01
5	350	20	1/1	58,88	44,33	9,39	5,16
6	350	20	2/3	58,33	38,91	12,82	6,61
7	350	20	1/3	59,25	36,77	15,71	6,77
8	350	20	0/1	59,47	33,39	18,00	8,08
9	325	10	1/2	45,68	28,30	10,74	6,64
10	375	10	1/2	70,39	46,50	16,34	7,55
11	325	30	1/2	47,39	28,36	11,05	7,98
12	375	30	1/2	69,02	46,01	16,44	6,57
13	325	20	0/1	46,91	24,22	14,79	7,90
14	375	20	0/1	68,07	41,28	18,94	7,85
15	325	20	1/1	45,16	32,76	6,45	5,95
16	375	20	1/1	68,30	51,56	11,11	5,64
17	350	10	0/1	59,69	34,09	17,89	7,71
18	350	10	1/1	58,82	43,87	9,41	5,52
19	350	30	0/1	59,42	34,19	17,47	7,76
20	350	30	1/1	59,13	43,61	9,78	5,74
21	350	20	1/2	58,54	38,67	13,15	6,71
22	350	20	1/2	58,41	37,52	13,90	6,99
23	350	20	1/2	57,21	37,16	13,03	7,02
24	350	20	1/2	60,74	39,36	14,26	7,13

*T= sıcaklık, P= basınç, TET/Ç= tetralin/(tetralin+kreozot yağı) TD=toplam dönüşüm, Y+G= yağ+gaz, A=asfalten, PA=preasfalten

7.1 Numune Seçimi

Sıvılaştırma deneyleri ceviz kabuğu, antep fıstığı kabuğu, yer fıstığı kabuğu ve ayçiçeği çekirdeği kabukları olmak üzere dört farklı biyokütle atık madde ile yapılmıştır. Bölüm 6.1.1’de açıklandığı şekilde, numuneler hazırlanmıştır. Ön denemler 10 g numune ile ilk soğuk hidrojen basıncı 30 bar iken, 350°C sıcaklıkta ve çözücü olarak tetralin kullanılarak Bölüm 6.3’de açıklandığı şekilde yapılmıştır. Her bir numune için iki adet deneme yapılmıştır. Aynı şartlar altında yapılan bu deneyler sonucunda, numuneler arasında en yüksek yağ+gaz verimini sağladığı için ayçiçeği çekirdeği kabukları ile çalışılmaya karar verilmiştir. Yapılan ön denemelere ait deney bulguları Çizelge 7.2’de toplu olarak gösterilmiştir.

Çizelge 7.2 Ceviz kabuğu, antep fıstığı kabuğu, yer fıstığı kabuğu ve ayçiçeği çekirdeği kabukları ile yapılan ön denemelere ait deney bulguları

Numune Cinsi	Y+G* (%, kt)	A* (%, kt)	PA+ R* (%, kt)
Ceviz kabuğu	44,36	8,57	47,07
Ceviz kabuğu	43,10	10,72	46,18
Antep fıstığı kabuğu	51,40	11,32	37,28
Antep fıstığı kabuğu	51,30	14,64	34,06
Yer fıstığı kabuğu	40,62	10,19	49,19
Yer fıstığı kabuğu	40,60	13,11	46,29
Ayçiçeği çekirdeği kabuğu	60,70	7,59	31,71
Ayçiçeği çekirdeği kabuğu	60,50	8,13	31,37

*TD=toplam dönüşüm, Y+G= yağ + gaz, A=asfalten, PA+R=preasfalten + atık

7.2 Sıvılaştırma Parametrelerinin Ürün Dağılımına Bireysel Etkileri

7.2.1 Sıcaklığın Etkisi

Biyokütle maddelerin sıvılaştırılmasında önemli olan faktörlerin başında sıcaklık gelmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmadaki ilk deneyler, sıcaklığın verimler üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Çeşitli kaynaklarda belirtilen sıcaklık aralıkları ve

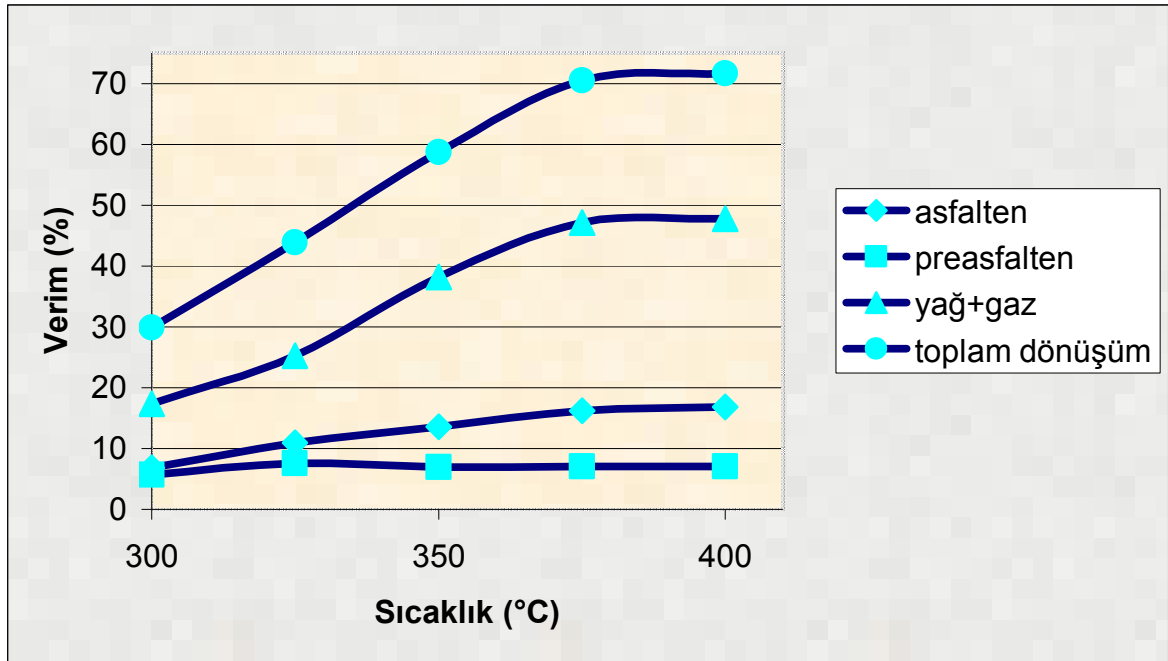
otoklavın maksimum güvenilir çalışma sıcaklığı göz önüne alınarak, 300-400°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır (Açıklan,2003).

Sıcaklığın sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisini saptamak amacıyla basınç, çözücü tipi ve miktarı sabit tutulmuştur. İlk soğuk hidrojen basıncı 20 atm ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) (ml/ml) oranı 1/2 iken, sırasıyla 300, 325, 350, 375 ve 400°C sıcaklık değerleriyle çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan ayçiçeği çekirdeği kabuğu miktarı 10 gr ve reaksiyon süresi 45 dakikadır. Elde edilen bulgular, Çizelge 7.3 ve Şekil 7.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 7.3 Sıcaklığın bireysel etkisi (P: 20 atm; TET/Ç: 1/2 (ml/ml))

DENEY NO	T (°C)	TD (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)
1	300	29,85	17,39	6,81	5,66
2	325	43,82	25,29	10,93	7,61
3*	350	58,72	38,18	13,59	6,96
4	375	70,48	47,15	16,24	7,90
5	400	71,65	47,78	16,86	7,01

*Aynı şartlarda tekrar edilen dört deneyin (Çizelge 6.1’de verilen 21, 22, 23, 24) sonuçlarının ortalama değerleridir.



Şekil 7.1 Sıcaklığın bireysel etkisi (P: 20 atm; TET/Ç: 1/2 (ml/ml))

Şekil 7.1'de görüldüğü gibi, toplam dönüşüm sıcaklık artışı ile büyük bir artış göstermiş ve 300°C'de %29,849 iken 400°C'de %71,653'e çıkmıştır. Bu sebeple, ayçiçeği çekirdek kabuklarının termolizinin 300°C ve daha düşük sıcaklıklarda oldukça az olduğu görülmüş ve sıcaklık değeri 375°C'ye ulaştığında dönüşüm %70,477'ye çıkmıştır; 400°C'ye ulaşıldığında ise büyük bir artış gözlenmemiştir. Yüksek oranda ham selüloz ve lignin içerdiğinden, lignin ve selülozun bozunma sıcaklıkları doğrultusunda sonuç beklenildiği gibi gözlemlenmiştir. Sıcaklığın yağ + gaz verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, söz konusu verimin 300°C'den 375°C'ye kadar artış (%17,387'den %47,151'e) gösterdiği; 375°C'den 400°C'ye çıktığında ise (%47,151'den %47,782'ye) büyük bir artış gözlenmemiştir. Ayçiçeği çekirdek kabuklarının ısıl bozunması sonucu oluşan serbest radikaller hidrojen ile stabilize edilmektedir. Sıcaklık arttıkça oluşan serbest radikaller hızla artmakta ve stabilize olmaları için gerekli hidrojen miktarı da artmaktadır. Stabilize olmamaları halinde polimerleşerek yüksek molekül ağırlıklı ürünler (asfalten, artık) oluştururlar. Aynı zamanda sıcaklık ile gaz veriminin arttığı bilinmektedir. Yapılan denemelerde asfalten ve preasfalten verimlerinin de sıcaklıktan etkilendiği gözlenmiştir. Asfalten miktarı sıcaklık artışı ile artmış ve 300°C'de %6,81 iken 400°C'de %16,864'e ulaşmıştır. Preasfalten verimi ise asfalten veriminin aksine sıcaklık artışı ile önce artmış 300°C'de %5,662 iken 325°C'de %7,605'e yükselmiş; sıcaklık 350°C'ye ulaştığında azalmış (%6,962) ve daha yüksek sıcaklıklarda ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Artan sıcaklık ile preasfalten veriminin düşüşü ve asfalten veriminin artışı, sıcaklık artışının preasfaltenin asfaltene parçalanma reaksiyonunu olumlu etkilediğini göstermektedir.

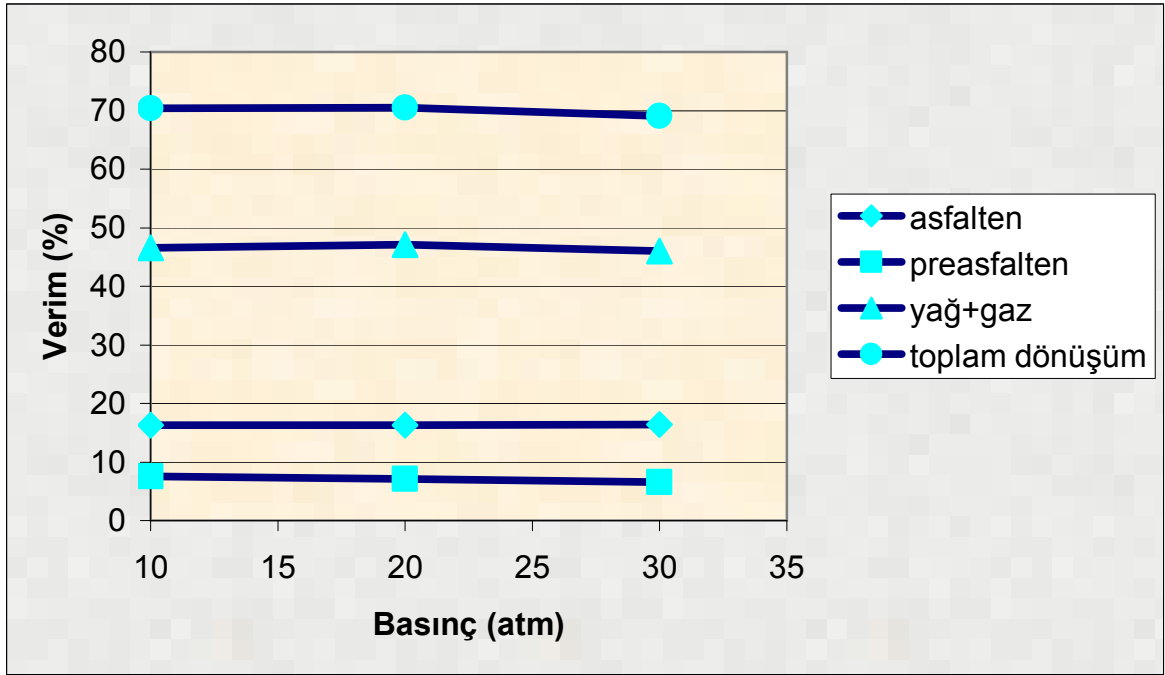
7.2.2 Basıncın Etkisi

Bu çalışmada ortam gazı olarak çeşitli kaynaklarda (El-Gayar ve McAuliffe, 1997; Yan vd., 1999; Rezzoug ve Capart, 2002; Açıkalın, 2003) belirtilen ve sıvılaştırma işlemlerinde CO ve N₂'ye göre daha etkili olduğu bilinen hidrojen seçilmiştir. Basınç çeşitli kaynaklara (El-Gayar ve McAuliffe, 1997; Yan vd., 1999; Rezzoug ve Capart, 2002; Açıkalın, 2003) dayanarak ve kullanılan hidrojen miktarı arttıkça biyokütle maddeden ekonomik olarak ürün elde etmenin zorlaştığı göz önüne alınarak; 10-30 atm olarak belirlenmiştir.

Basıncın sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisini saptamak amacıyla sıcaklık ve çözücü tipi sabit tutulmuştur. Çalışma sıcaklığı 375°C ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (ml/ml) 1/2 iken sırasıyla 10, 20, 30 atm'lik basınç değerleriyle çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan Ayçiçeği çekirdek kabuğu miktarı 10 gr ve reaksiyon süresi 45 dakikadır. Elde edilen bulgular Çizelge 7.4 ve Şekil 7.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.4 Basıncın bireysel etkisi (T: 375°C; TET/Ç: 1/2 (ml/ml))

DENEY NO	P (atm)	TD (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)
10	10	70,39	46,50	16,34	7,55
3	20	70,48	47,15	16,24	7,09
12	30	69,02	46,01	16,44	6,57



Şekil 7.2 Basıncın bireysel etkisi (T: 375 atm; TET/Ç: 1/2 (ml/ml))

Şekil 7.2'de görüldüğü gibi basıncın arttırılmasının dönüşümler üzerinde hissedilir bir etkisi olmamıştır. Toplam dönüşüm ve yağ+gaz veriminde basıncın 20 atm'e yükselmesi ile önce hafif bir yükseliş görülmekte, fakat 30 atm'de tekrar bir düşüş görülmektedir. Asfalten verimi için basınç artışıyla önce bir düşüş sonra tekrar bir artış; preasfalten verimi için ise sürekli bir düşüş görülmektedir.

7.2.3 Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) Oranının Etkisi

Çeşitli sıvılaştırma çalışmalarında (Açıkalın, 2003 ; Rezzoug ve Capart, 2002) çözücü olarak tetralin kullanılmaktadır. Tetralin kullanımının temel sebebi, iyi bir hidrojen veren çözücü olmasıdır. Tetralinin dezavantajı ise nispeten pahalı bir çözücü olmasıdır. Diğer yandan biyokütle maddelerin sıvılaştırılması ile elde edilen ürünlerin fosil yakıtlara alternatif olabilmesi için ekonomik olmaları şarttır. Bu sebeple, tetralin ve kömürün damıtılmasıyla elde edilen oldukça ucuz bir aromatik çözücü olan kreozot yağı belirli oranlarda karıştırılarak,

sıvılaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.

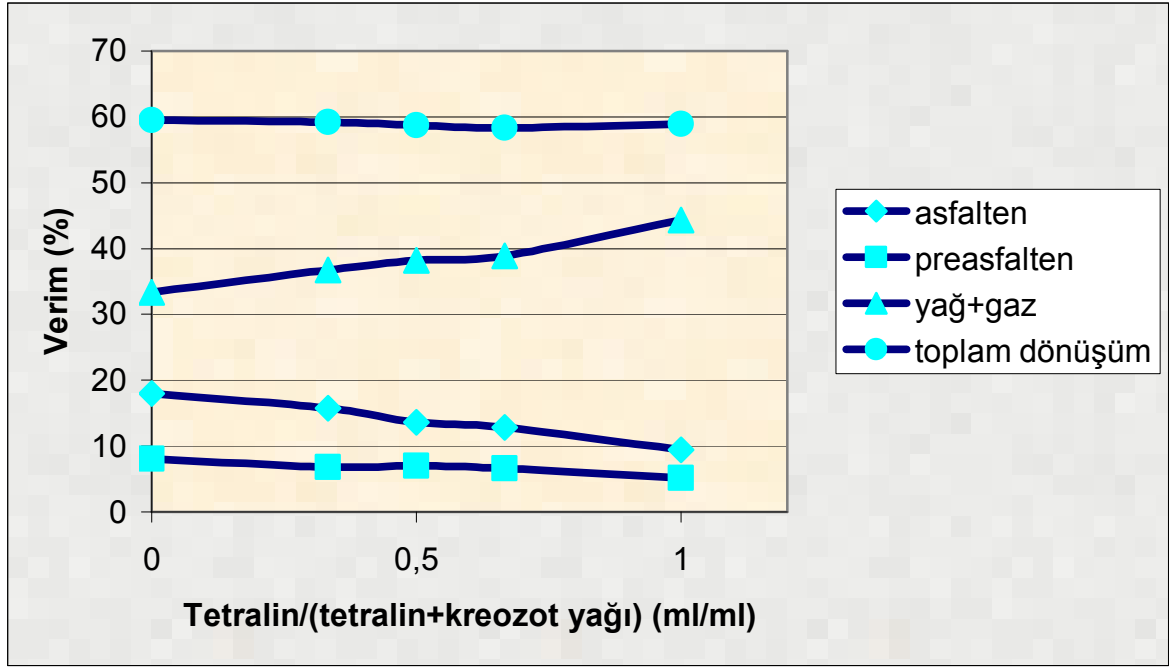
Çözücü tipinin sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla sıcaklık, basınç ve çözücü miktarı sabit tutulmuştur. Çalışmalar 350°C sıcaklıkta, 20 atm hidrojen basıncı ve 30 ml çözücü karışımı miktarı ile, sırasıyla 1/1, 2/3, 1/2, 1/3 ve 0/1 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı denenerek gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan ayçiçeği çekirdek kabuğu miktarı 10 gr, reaksiyon süresi ise 45 dakikadır. Elde edilen bulgular, Çizelge 7.5 ve Şekil 7.3'te gösterilmektedir.

Şekil 7.3'de görüldüğü üzere, çözücü tamamen kreozot yağından oluştuğu durumda (tetralin/(tetralin+kreozot yağı) = 0/1) toplam dönüşüm %59,472 iken, çözücü tamamen tetralinden oluştuğu durumda (tetralin/(tetralin+kreozot yağı)= 1/1) toplam dönüşüm %58,875 gibi bir değere ulaşmaktadır. Değerler arasındaki bu değişim oldukça azdır ve toplam dönüşüm üzerinde kreozot yağının tetraline göre daha fazla katkısı vardır. Bu durum ortam koşullarında kreozot yağının bir kısmının dönüşüme uğradığı düşüncesini çağrıştırmaktadır. Yağ + gaz veriminde ise tetralin oranının artmasıyla yağ+gaz veriminde artış gözlenmiştir. Çözücü tamamen kreozot yağından oluştuğu durumda (tetralin/(tetralin+kreozot yağı) = 0/1) yağ+gaz verimi %33,392 iken, çözücü tamamen tetralinden oluştuğu durumda (tetralin/(tetralin+kreozot yağı)= 1/1) yağ+gaz verimi %44,33'e çıkmıştır. Bu durum tetralinin hidrojen veren bir çözücü olmasından kaynaklanmaktadır. Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı arttıkça, ısıl bozunma ile oluşan serbest radikalleri stabilize etmek için gerekli hidrojenin bir kısmı moleküler hidrojen, diğer bir kısmı da tetralinin verdiği hidrojen ile sağlanmaktadır. Bunun sonucunda sıcaklık artışı ile oluşan serbest radikallerin polimerleşerek toplam dönüşüm ve yağ + gaz verimini düşürmesi engellenmektedir. Kreozot yağı, tetralin gibi hidrojen verici bir çözücü olmadığından, sadece kreozot yağı varlığında daha düşük yağ + gaz verimi elde edilmektedir.

Çizelge 7.5 Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının bireysel etkisi (T: 350°C; P: 20 atm)

DENEY NO	TET /Ç (ml/ml)	TD (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)
6	1/1	58,88	44,33	9,39	5,16
7	2/3	58,33	38,91	12,82	6,61
8*	1/2	58,72	38,18	13,59	6,96
9	1/3	59,25	36,77	15,71	6,77
10	0/1	59,47	33,39	18,00	8,08

* Aynı şartlarda tekrar edilen dört deneyin (Çizelge 7.1'de verilen 21, 22, 23, 24) sonuçlarının ortalama değerleridir.



Şekil 7.3 Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının bireysel etkisi (T: 350°C; P: 20 atm)

Bu yüzden, yüksek yağ+gaz verimi değerleri elde etmek için, çözücü olarak sadece tetralinin kullanılması doğru olacaktır. Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı asfalten ve preasfalten verimlerini de oldukça etkilemiştir. Artan tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı ile asfalten verimi sürekli bir düşüş gösterirken, preasfalten verimi de düşüş göstermiştir. Asfalten verimi, 0/1 ve 1/1 tetralin/çözücü oranlarında sırasıyla %17,999 ve %9,389 iken preasfalten verimi %8,081 ve %5,156'tır. Bu düşüşün sebebi yağ ve gaz verimindeki artışın daha fazla olması ile açıklanabilir. Asfalten yüzdesindeki azalma preasfalten artış yüzdesinden daha fazla olduğu için preasfaltenin bir kısmının asfaltene parçalanamadığı düşünülmektedir.

7.3 Deneysel Tasarım

Faktörlerin aynı anda değiştirilmesi ile elde edilecek sonuçların göstereceği değişiklikleri araştırmak amacıyla, deneysel bir tasarım yapılmış ve bu aşamadaki deneyler bu plan çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

Deneysel tasarımda incelenmek üzere seçilen faktörler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

- Sıcaklık (°C): X_1
- Soğuk hidrojen basıncı (atm): X_2
- Tetralin/çözücü oranı (ml/ml): X_3

Bu faktörlerin çalışma aralıkları, literatür araştırmaları ve otoklavın güvenilir olarak çalıştırılabildiği şartlar göz önünde bulundurularak sıcaklık için 300-400°C, soğuk hidrojen

basıncı için 10-30 atm, ve tetralin/tetralin+kreozot yağı oranı için 0/1-1/0 ml/ml olarak seçilmiştir. Deneysel değerlerin kodlanmış seviye değerlerine dönüşümü aşağıdaki denkliklere göre yapılmıştır ;

$$X_1 = (T - 350) / 25 \quad X_2 = (P - 20) / 10 \quad X_3 = (TET/Ç - 1/2) / 1/2 \quad (6.6)$$

Her bir faktörün deneysel değerlerine karşılık gelen seviye değerleri Çizelge 7.6'da gösterilmektedir. Deneysel tasarım gereği yapılan deneylerin sonuçları ise Çizelge 7.7'de verilmektedir.

Çizelge 7.6 Deneysel çalışmada incelenen faktörlerin seviye değerleri

SEVİYE NO	T(°C)	P (atm)	TET/Ç (ml/ml)
-1	325	10	0/1
0	350	20	1/2
1	375	30	1/1

Çizelge 7.7 Deneysel tasarıma uygun yapılan deneylerin faktör seviye değerleri ve sistemin yağ+gaz, asfaltın, preasfaltın verimleri ve toplam dönüşüm şeklindeki cevapları

DENEY NO	X ₁	X ₂	X ₃	TD (%, kt)	Y+G (%, kt)	A (%, kt)	PA (%, kt)
9	-1	-1	0	45,68	28,30	10,74	6,64
10	1	-1	0	70,39	46,50	16,34	7,55
11	-1	1	0	47,39	28,36	11,05	7,98
12	1	1	0	69,02	46,01	16,44	6,57
13	-1	0	-1	46,91	24,22	14,79	7,90
14	1	0	-1	68,07	41,28	18,94	7,85
15	-1	0	1	45,16	32,76	6,45	5,95
16	1	0	1	68,30	51,56	11,11	5,64
17	0	-1	-1	59,69	34,09	17,89	7,71
18	0	-1	1	58,82	43,87	9,41	5,52
19	0	1	-1	59,42	34,19	17,47	7,76
20	0	1	1	59,13	43,61	9,78	5,74
21	0	0	0	58,54	38,67	13,15	6,71
22	0	0	0	58,41	37,52	13,90	6,99
23	0	0	0	57,21	37,16	13,03	7,02
24	0	0	0	60,74	39,36	14,26	7,13

7.4 Model Denklemlerinin Geliştirilmesi, Uygunluğu ve Optimizasyonu

Deneysel tasarım ışığında yapılan deneyler elde edilen cevapların, faktörlerin fonksiyonu olarak tanımlanıp, model denkleminin oluşturulması için ikinci dereceden ya da daha yüksek dereceli polinom modelleri kullanılmaktadır. Bu polinomlar, elde edilen sistem cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. Örneğin ikinci dereceden cevap yüzey modeli, polinomal olarak aşağıdaki ifade ile geliştirilebilir (Açıkalın., 2003)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i>j}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (7.7)$$

Burada Y, sistemin cevabı; β_0 , sabit; β_i , β_{ii} , β_{ij} , herbir faktörün katsayısı; X_i , X_1 ise kodlanmış değişkenler yani faktörlerdir. Bu çalışmada modellerin oluşturulması için (7.7) ifadesi ikinci dereceden polinom kullanılmıştır.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (7.8)$$

Model oluşturmak için gerekli katsayıların hesaplanması amacıyla kullanılan regresyon analizi, Excel programı kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca elde edilen ve uygunluk kontrolü yapılan model denkliklerinde, verim üzerinde en etkili iki parametre ile cevabı ilişkilendiren yüzey cevap grafiklerini oluşturmak amacıyla STATISTICA programı kullanılmıştır.

Deneyselde elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için kalanların toplamına ve korelasyon katsayılarına bakılmıştır. Kalanların toplamının (Σe) 0'a, korelasyon katsayısının (R) ise 1'e yakınlık derecesi, elde edilen model denkleminin sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki yakınlık derecesini göstermiştir. Ayrıca elde edilen bütün model denklemleri, istatistiksel anlamı açısından uygunluklarının test edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur.

Son olarak, varyans analizi ile uygunlukları kontrol edilen model denklemleri, her bir bağımsız parametre için optimizasyona tabi tutulmuştur. Kodlanmış değerler temelinde elde edilen sonuçlar (7.6) ifadesinden yararlanılarak orijinal değerlere dönüştürülmüş; optimum çalışma koşulları ve bu koşullardaki optimum verimler saptanmıştır.

7.4.1 Toplam Dönüşüm İçin Model Denklemini

Eksenel, faktöryel ve merkez noktalarının deneysel verilerinin kullanılarak, cevap fonksiyonunun (7.8) katsayılarını veren regresyon analizi sonucunda toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y_{TD} = 58,72 + 11,33 X_1 + 0,05 X_2 - 0,34 X_3 - 0,77 X_1 X_2 + 0,50 X_1 X_3 + 0,15 X_2 X_3 - 1,38 X_1^2 + 0,77 X_2^2 - 0,23 X_3^2 \quad (7.9)$$

Toplam dönüşüm model denklemi için (Y_{TD}), kalanların toplamı $-1,84741E-13$ korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 7.8'de gösterilmektedir.

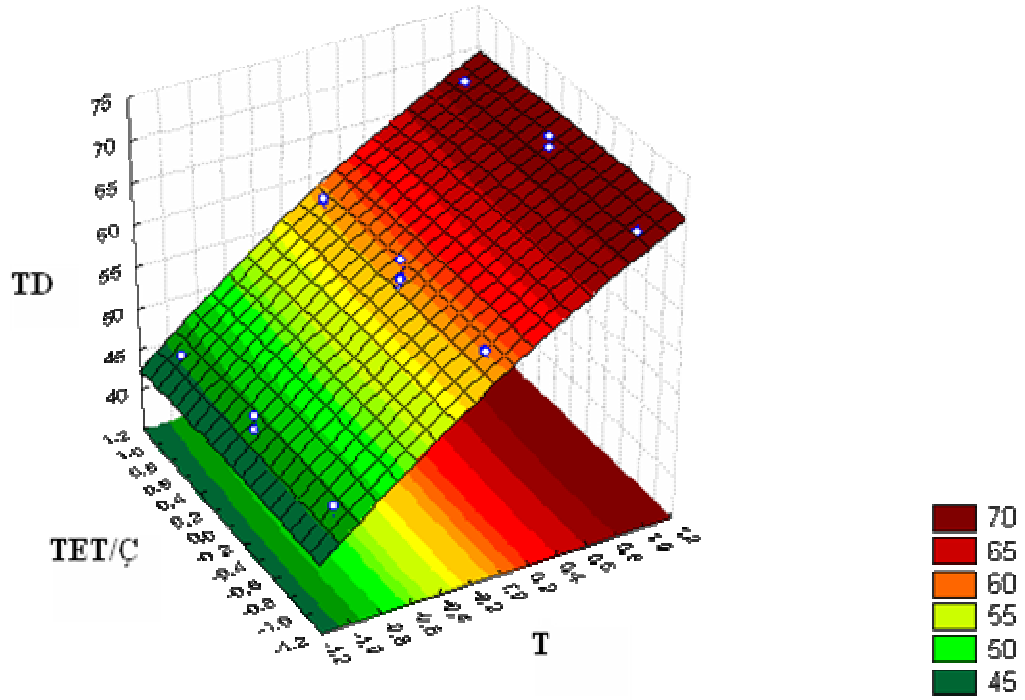
Çizelge 7.8 Toplam dönüşüm için ANOVA analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	1041,48	115,72	98,38	8,03E-06
Fark	6	7,06	1,18		
Toplam	15	1048,54			

%95 güven aralığında hesaplanan 98,38 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden çok küçük bir değere sahip 8,03E-06 değeri bulunmuştur. Bu da oluşturulan modelin anlamlı olduğunu göstermiştir.

Toplam dönüşüm ile ilgili olarak elde edilen model denkleminin katsayıları incelendiğinde, sıcaklığın (X_1) en etkili faktör olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra sırasıyla, tetralin/tetralin+kreozot yağı (X_3) ve basıncın (X_2) etkili parametreler olduğu görülmüştür. Ayrıca β_1 (11,33) katsayısının pozitif değere sahip olması, sıcaklığın 325°C'den 375°C'ye artırılması halinde toplam dönüşümün artacağını göstermektedir. Bireysel etkilerin incelendiği kısımda da paralel sonuçlar elde edilmiştir. Basıncın etkisini gösteren β_2 (0,05) katsayısı, basıncın artmasının toplam dönüşüm üzerinde pozitif fakat az etkili olacağını göstermektedir. Çözücü karışımı içindeki tetralin/çözücü oranının katsayısı β_3 (-0,34)'ün negatif bir değer alması, tetralin/çözücü oranı arttıkça toplam dönüşümün azalacağını belirtmektedir. Bireysel etkilerin incelendiği kısımda da paralel olarak toplam dönüşümün artan tetralin oranlarında düştüğü sonuçlar elde edilmiştir.

Elde edilen model denkleminde belirlenen en etkili iki parametre sıcaklık ve tetralin/ çözücü oranıdır. Bu iki parametrenin aynı anda değiştirilmesinin toplam dönüşüm cevabı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, Şekil 7.4'te verilen yüzey cevap grafiği çizilmiştir. Şekil 7.4'te de görüldüğü gibi sıcaklık ve tetralin/çözücü oranı aynı anda arttırılması toplam dönüşümü arttırmaktadır.



Şekil 7.4 Toplam dönüşüm cevap yüzey grafiği (X_1 : T(°C), X_3 :TET / Ç (ml/ml))

Tanımlanan toplam dönüşüm model denklemleri, optimizasyonu yapıldıktan sonra kodlanmış seviye değerleri temelinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

$$\frac{dY_{TD}}{dX_1} = 0 \rightarrow \quad \frac{dY_{TD}}{dX_2} = 0 \rightarrow \quad \frac{dY_{TD}}{dX_3} = 0 \rightarrow$$

$$X_1=0,975 \quad X_2= -0,03 \quad X_3= -0,819$$

(7.6) denklemlerinden yararlanılarak, optimum şartlar,

Sıcaklık =374,375°C

Basınç = 19,7 atm

Tetralin/Ç = 0,09 ml/ml

olarak bulunmuştur. Elde edilen model denklemine göre, optimum toplam dönüşüm (Y_{TD}) %70,428 olarak hesaplanmıştır.

Optimum şartlara en yakın olan deneysel şartlar 375°C, 20 atm, ve 0/1 tetralin/çözücü oranı (ml/ml) şeklindedir (Çizelge 7.7; 14 nolu deney). Bu şartlarda deneysel olarak elde edilen toplam dönüşüm %68,07'dir. Bu sonuçlar temelinde, oluşturulan model denkleminin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

7.4.2 Yağ+gaz Toplam Verimleri İçin Model Denklemi

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 7.7) elde edilen yağ+gaz verimleri regresyon analizine tabi tutularak, aşağıdaki polinomal model denklemi elde edilmiştir:

$$Y_{Y+G} = 38,18 + 8,96 X_1 - 0,07X_2 + 4,75X_3 - 0,14 X_1 X_2 + 0,43 X_1 X_3 - 0,09 X_2 X_3 - 1,18 X_1^2 + 0,30 X_2^2 + 0,46 X_3^2 \quad (7.10)$$

Model denklemi (Y_{Y+G}) için, kalanların toplamı 7,82E-14 , korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak bulunmuştur. Varyans analizi sonucunda yağ+gaz toplam verimleri için elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9'da verilmektedir.

Çizelge 7.9 Yağ+gaz verimleri için ANOVA analizi sonuçları

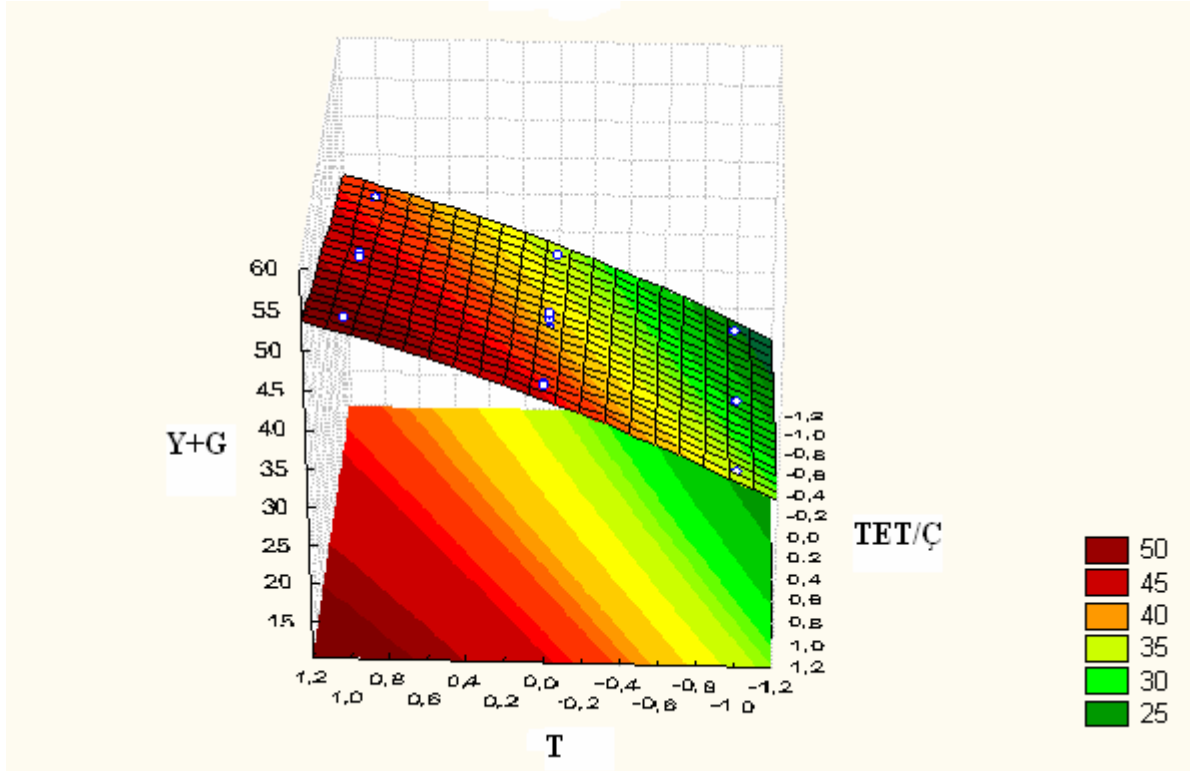
	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	831,14	92,35	177,01	1,4E-06
Fark	6	3,13	0,52		
Toplam	15	834,27			

%95 güven aralığında hesaplanan 177,0145 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden çok küçük bir değere sahip 1,4E-06 değeri bulunmuştur. Bu da oluşturulan modelin anlamlı olduğunu göstermiştir.

Yağ+gaz toplam verimleri ile ilgili elde edilen model denklemin katsayıları incelendiğinde en etkili parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra tetralin/tetralin+kreozot yağı oranının da önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir ve bu iki faktörün yanında basıncın etkisinin ise çok az olduğu görülmektedir. Sıcaklık (X_1) için bulunan β_1 (8,96) katsayısının pozitif değere sahip olması, sıcaklığın artırılmasıyla, yağ+gaz toplam veriminin de artacağını göstermektedir. Bireysel etkilerin incelendiği denemelerde de sıcaklık artışı yağ

+ gaz toplam verimini arttırdığı için sonuçların uyumlu olduğu söylenebilir. Basınç (X_2) için bulunan β_2 katsayısı (-0,07), basınç artışının yağ + gaz toplam verimi üzerinde nerdeyse etkisiz sayılabilecek negatif bir etki yaratacağını belirtmektedir. Tetralin/tetralin+kreozot yağı oranı (X_3) için olarak bulunan β_3 katsayısı (4,75), bu oranın artması ile yağ+gaz veriminin artacağını belirtmektedir. Bireysel etkilerin incelendiği denemelerde de tetralin/kreozot oranındaki artış yağ + gaz toplam verimini arttırdığı için sonuçların uyumlu olduğu söylenebilir.

Elde edilen model denkleminde belirlenen en etkili iki parametre sıcaklık ve tetralin/tetralin+kreozot yağı oranıdır. Bu iki parametrenin aynı anda değiştirilmesinin yağ + gaz verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, Şekil 7.5'de verilen yüzey cevap grafiği çizilmiştir. Şekil 7.5'den de görüldüğü gibi sıcaklık ve tetralin/tetralin+kreozot yağı oranının aynı anda arttırılması yağ + gaz verimini arttırmaktadır.



Şekil 7.5 Yağ + gaz verimi cevap yüzey grafiği (X_1 : T(°C), X_3 : TET/Ç (ml/ml))

Ele geçen model denklem optimizasyona tabi tutulduğunda kodlanmış seviye değerleri temelinde elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dY_{YG}}{dX_1} = 0 \rightarrow$$

$$X_1=0,97$$

$$\frac{dY_{YG}}{dX_2} = 0 \rightarrow$$

$$X_2=-0,123$$

$$\frac{dY_{YG}}{dX_3} = 0 \rightarrow$$

$$X_3=0,91$$

(7.6) denklemlerinden yararlanılarak, optimum şartları,

Sıcaklık = 374,25°C

Basınç = 18,77 atm

Tetralin/Ç = 0,955 (ml/ml)

olarak bulunmuştur. Elde edilen model denklemine göre, optimum yağ+gaz verimi (Y_{YG}) %53,13 olarak hesaplanmıştır.

Optimum şartlara en yakın olan deneysel şartlar 375°C, 20 atm, ve 1/1 tetralin/çözücü (ml/ml) şeklindedir (Çizelge 7.7; 16 nolu deney). Bu şartlarda deneysel olarak elde edilen toplam dönüşüm %51,556'dır. Bu sonuçlar temelinde, oluşturulan model denkleminin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

7.4.3 Asfaltın Verimleri İçin Model Denklemi

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 7.7) elde edilen asfaltın verimleri regresyon analizine tabi tutularak, aşağıdaki polinomal model denklemi elde edilmiştir:

$$Y_A = 13,58 + 2,47 X_1 + 0,04 X_2 - 4,04 X_3 - 0,05 X_1 X_2 + 0,13 X_1 X_3 + 0,19 X_2 X_3 - 0,38 X_1^2 + 0,44 X_2^2 - 0,38 X_3^2 \quad (7.11)$$

Model denkleminde (Y_A) kalanların toplamı -6,3E-15 , korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel anlam açısından uygunluğun test edildiği ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.10'da verilmektedir.

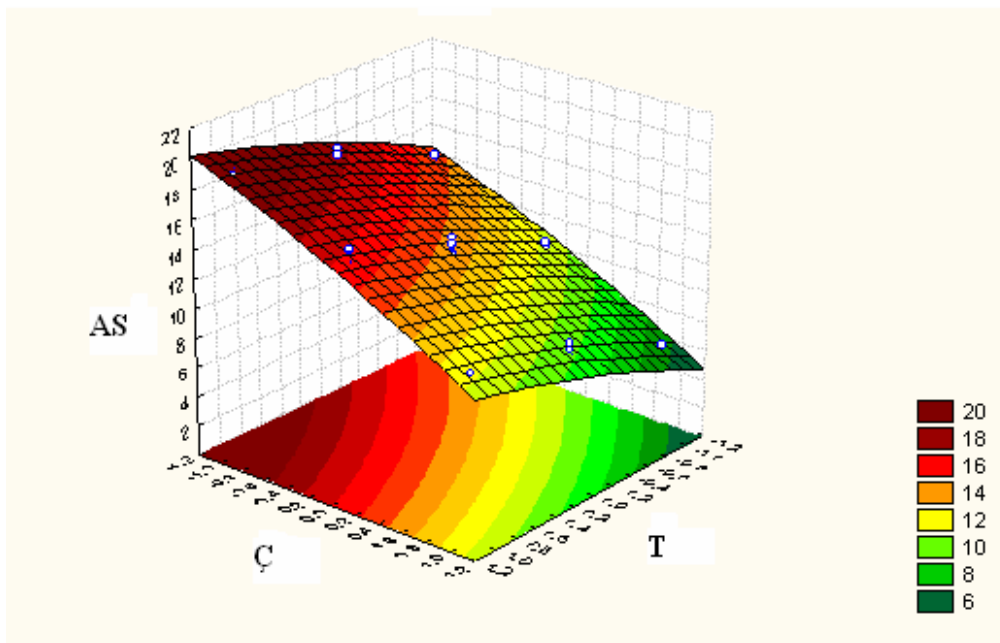
Çizelge 7.10 Asfaltın verimleri için ANOVA analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	181,94	20,22	72,29	2E-05
Fark	6	1,68	0,28		
Toplam	15	183,62			

%95 güven aralığında hesaplanan 72,29181 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden çok küçük bir değere sahip 2E-05 değeri bulunmuştur. Bu da oluşturulan modelin anlamlı olduğunu göstermiştir.

Model denklemi incelendiğinde tetralin/tetralin+kreozot yağı oranı (X_3), ayçiçeği çekirdeği kabuklarının sıvılaştırma işleminde asfaltan verimleri için en etkili parametre olarak görülmektedir. Daha sonra sırasıyla sıcaklık (X_1) ve basınç (X_2) etkili parametreler olarak görülmektedir. Tetralin/tetralin+kreozot yağı oranı için bulunan β_3 katsayısının (-4,043) negatif değerde olması çözücü içindeki tetralin miktarı arttıkça asfaltan veriminin düşeceğini göstermektedir. Bu durum bireysel etkilerin incelendiği deneysel kısımda elde edilen bulgularla uyum göstermektedir. Sıcaklığın etkisini gösteren β_1 katsayısının (2,474625) pozitif bir değere sahip olması, sıcaklık artışının asfaltan verimleri üzerinde artan yönde etki vereceğini göstermektedir. Bu durum bireysel etkilerin incelendiği deneylerden elde edilen bulgularla uyum göstermektedir. Benzer şekilde basınç için bulunan β_2 (0,043375) değeri bu parametrenin arttırılmasının asfaltan verimleri üzerinde pozitif bir etkiye sahip olacağını işaret etmektedir. Ancak basıncın etkisi diğer parametreler ile kıyaslandığında çok düşüktür.

Elde edilen model denkleminde belirlenen en etkili iki parametre tetralin/tetralin+kreozot yağı oranı ve sıcaklıktır. Bu iki parametrenin aynı anda değiştirilmesinin asfaltan verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, Şekil 7.6'da verilen yüzey cevap grafiği çizilmiştir. Şekil 7.6'dan da görüldüğü gibi tetralin/tetralin+kreozot yağı oranı ve sıcaklığın parametrelerinin aynı anda arttırılması asfaltan verimini azaltmaktadır.



Şekil 7.6 Asfaltan verimi cevap yüzey grafiği (X_1 : T(°C), X_3 : TET/Ç (ml/ml))

Ele geçen model denklem optimizasyona tabi tutulduğunda kodlanmış seviye değerleri temelinde elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dY_A}{dX_1} = 0 \rightarrow$$

$$X_1=0,965$$

$$\frac{dY_A}{dX_2} = 0 \rightarrow$$

$$X_2=-0,05$$

$$\frac{dY_A}{dX_3} = 0 \rightarrow$$

$$X_3= -0,89$$

Asfaltın verimleri için elde edilen model denklemi optimize edildiğinde, optimum çalışma şartları,

$$\text{Sıcaklık} = 374,1^\circ\text{C}$$

$$\text{Basınç} = 19,5 \text{ atn.}$$

$$\text{Tetralin/ Ç} = 0,055 \text{ ml/ml}$$

olarak bulunmuştur. Elde edilen model denklemine göre, optimum asfaltın verimi (Y_A) %18,81 olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneyler içinde optimum şartlara en yakın olan deneysel koşullar, 375°C , 20 atm ve 0/1 tetralin/Ç oranı (ml/ml) (Çizelge 7.7; 14 nolu deney) ve elde edilen asfaltın verimi %18,935'dir.

7.4.4 Preasfaltın Verimleri İçin Model Denklemi

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.7) elde edilen preasfaltın verimleri regresyon analizine tabi tutularak, aşağıdaki polinomal model denklemi elde edilmiştir:

$$Y_{PA} = 6,96 - 0,11 X_1 + 0,08 X_2 - 1,05 X_3 - 0,58 X_1 X_2 - 0,07 X_1 X_3 + 0,04 X_2 X_3 + 0,19 X_1^2 + 0,04 X_2^2 - 0,31 X_3^2 \quad (7.12)$$

Model denkleminde (Y_{PA}) kalanların toplamı $2,44\text{E-}15$, korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.11'da verilmektedir.

%95 güven aralığında hesaplanan 72,50 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden küçük bir değere sahip $1,98\text{E-}05$ değeri bulunmuştur. Bu da oluşturulan modelin anlamlı olduğunu göstermiştir.

Çizelge 7.11 Preasfalten verimleri için ANOVA analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	10,78	1,197878	72,50	1,98E-05
Fark	6	0,10	0,016523		
Toplam	15	10,88			

Preasfalten verimleri için elde edilen model denkleminde tetralin/tetralin+kreozot yağı oranının (X_3) en etkili parametre olduğu görülmektedir. Daha sonra sırasıyla sıcaklık (X_1) ve basınç (X_2) etkili olmaktadır. Sıcaklık için bulunan β_1 katsayısı (-0,11), sıcaklığın artması durumunda preasfalten veriminin düşeceğini belirtmektedir ve bu durum bireysel etkilerin incelendiği deneylerde elde edilen bulgularla uyum göstermektedir. Basınç için bulunan β_2 (0,08) katsayısı, bu parametrenin artırılmasının preasfalten verimlerini çok az da olsa arttıracaklarını göstermektedir. En etkili parametre olan tetralin/kreozot yağı oranının katsayısı β_3 (-1,05) olarak bulunmuştur ve bu negatif değer çözücü içindeki tetralin miktarı arttıkça preasfalten veriminin düşeceğini göstermektedir. Bu sonuç bireysel etkilerin incelendiği deneylerde elde edilen bulgular ile uyum göstermiştir.

Elde edilen model denkleminde belirlenen en etkili iki parametre sıcaklık ve tetralin/tetralin+kreozot yağı oranıdır. Bu iki parametrenin aynı anda değiştirilmesinin preasfalten verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, Şekil 7.7'de verilen yüzey cevap grafiği çizilmiştir. Şekil 7.7'den de görüldüğü gibi sıcaklık ve tetralin/tetralin+kreozot yağı oranının aynı anda artırılması preasfalten verimini azaltmaktadır.

Ele geçen model denklem optimizasyona tabi tutulduğunda kodlanmış seviye değerleri temelinde elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dY_A}{dX_1} = 0 \rightarrow$$

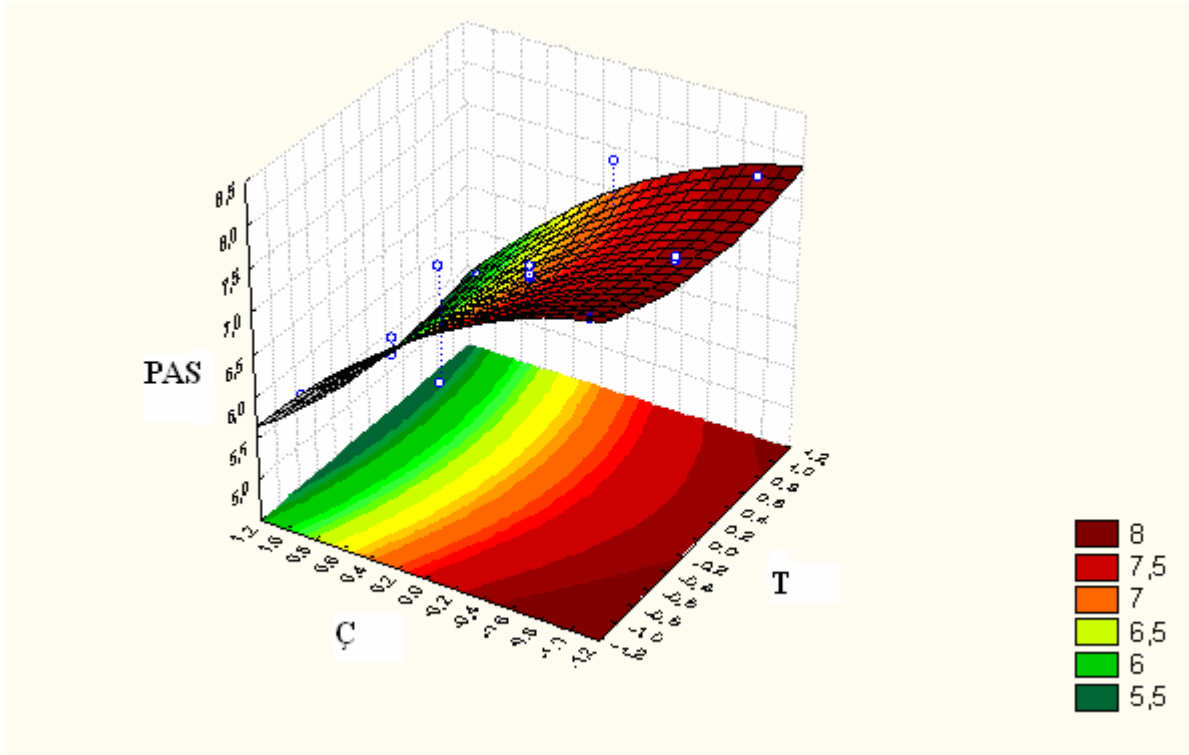
$$X_1=0,291$$

$$\frac{dY_A}{dX_2} = 0 \rightarrow$$

$$X_2=-0,76$$

$$\frac{dY_A}{dX_3} = 0 \rightarrow$$

$$X_3=-0,93$$



Şekil 7.7 Preasfalten verimi cevap yüzey grafiği (X_1 : T(°C), X_3 : TET/Ç (ml/ml))

Preasfalten verimleri için elde edilen model denklemi optimize edildiğinde, optimum çalışma şartları,

Sıcaklık = 357,3°C

Basınç = 12,4 atın.

Tetralin/ kreozot yağı = 0,035 ml/ml

olarak bulunmuştur. Elde edilen model denklemine göre, optimum preasfalten verimi (Y_{PA}) %7,987 olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneyler içinde optimum şartlara en yakın olan deneysel koşullar, 350°C, 10 atm ve 0/1 tetralin/çözücü (ml/ml) (Çizelge 7.7; 17 nolu deney) ve elde edilen preasfalten verimi %7,713'tür.

7.4.5 Artık Verimleri İçin Model Denklemi

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 7.7) elde edilen artık verimleri regresyon analizine tabi tutularak, aşağıdaki polinomal model denklemi elde edilmiştir:

$$Y_{Artık} = 41,28 - 11,33 X_1 - 0,05 X_2 + 0,34 X_3 + 0,77 X_1 X_2 - 0,50 X_1 X_3 - 0,15 X_2 X_3 + 1,38 X_1^2 - 0,77 X_2^2 + 0,23 X_3^2 \quad (7.13)$$

Model denkleminde ($Y_{Artık}$) kalanların toplamı $5,68E-14$, korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.12'de verilmektedir.

%95 güven aralığında hesaplanan 98,38 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden çok küçük bir değere sahip $8,03E-06$ değeri bulunmuştur. Bu da oluşturulan modelin anlamlı olduğunu göstermiştir.

Çizelge 7.12 Artık verimleri için ANOVA analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	1041,48	115,72	98,38	8,03E-06
Fark	6	7,06	1,17		
Toplam	15	1048,54			

Artık verimleri için elde edilen model denkleminde sıcaklığın (X_1) en etkili parametre olduğu görülmektedir. Daha sonra sırasıyla tetralin/tetralin+kreozot yağı oranı (X_3) ve basınç (X_2) etkili olmaktadır. En etkili parametre olan sıcaklık için bulunan β_1 katsayısı (-11,33), sıcaklığın artması durumunda artık veriminin düşeceğini belirtmektedir ve bu durum bireysel etkilerin incelendiği deneylerde elde edilen bulgularla uyum göstermektedir. Basınç için bulunan β_2 (-0,05) katsayısı, bu parametrenin artırılmasının artık verimlerini çok az da olsa düşüreceğini göstermektedir. Tetralin/tetralin+kreozot yağı oranının katsayısı β_3 (0,34) olarak bulunmuştur ve bu pozitif değer çözücü içindeki tetralin miktarı arttıkça artık veriminin artacağını göstermektedir. Bu sonuç bireysel etkilerin incelendiği deneylerde elde edilen bulgular ile uyum göstermiştir.

7.5 Ürünlerin Analizi

7.5.1 Isıl değer

Ayçiçeği çekirdeği kabukları için yapılan sıvılaştırma deneyleri arasından en yüksek yağ verimlerinin elde edildiği deney 16 ve ayrıca deney 10 ile deney 12 sıvılaştırma çalışmalarında, 10 gr ayçiçeği çekirdek kabuğunun 45 dakikalık reaksiyon süresinde sıvılaştırılması sonucu elde edilen sıvı ve artık maddelerin ısıl değerleri Çizelge 7.13'de verilmektedir.

Çizelge 7.13 Bazı deneylerde edilen sıvı ürün ve artıkların ısı değerleri (kcal/kg)

	Deney 16*	Deney 10*	Deney 12*
Sıvı ürün	10202,92	10565,43	10407,05
Artık	6465,63	7036,38	6345,78

*Deney 16 : 375°C, 20 atm H₂ basıncı, 1/1 TET/Ç oranı

*Deney 10 : 375°C, 10 atm H₂ basıncı, 1/2 TET/Ç oranı

*Deney 12 : 350°C, 30 atm H₂ basıncı, 1/2 TET/ Ç oranı

Bu sonuçlar, ayçiçeği çekirdek kabuklarının ısı değeri (5174,7 kcal/kg) ile karşılaştırıldığında, gerek sıvı ürünlerin gerekse artıkların daha yüksek ısı değere sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, ayçiçeği çekirdek kabuklarına oranla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip sıvı ürün ve artık elde edilmiştir.

7.5.2 FTIR Analizi

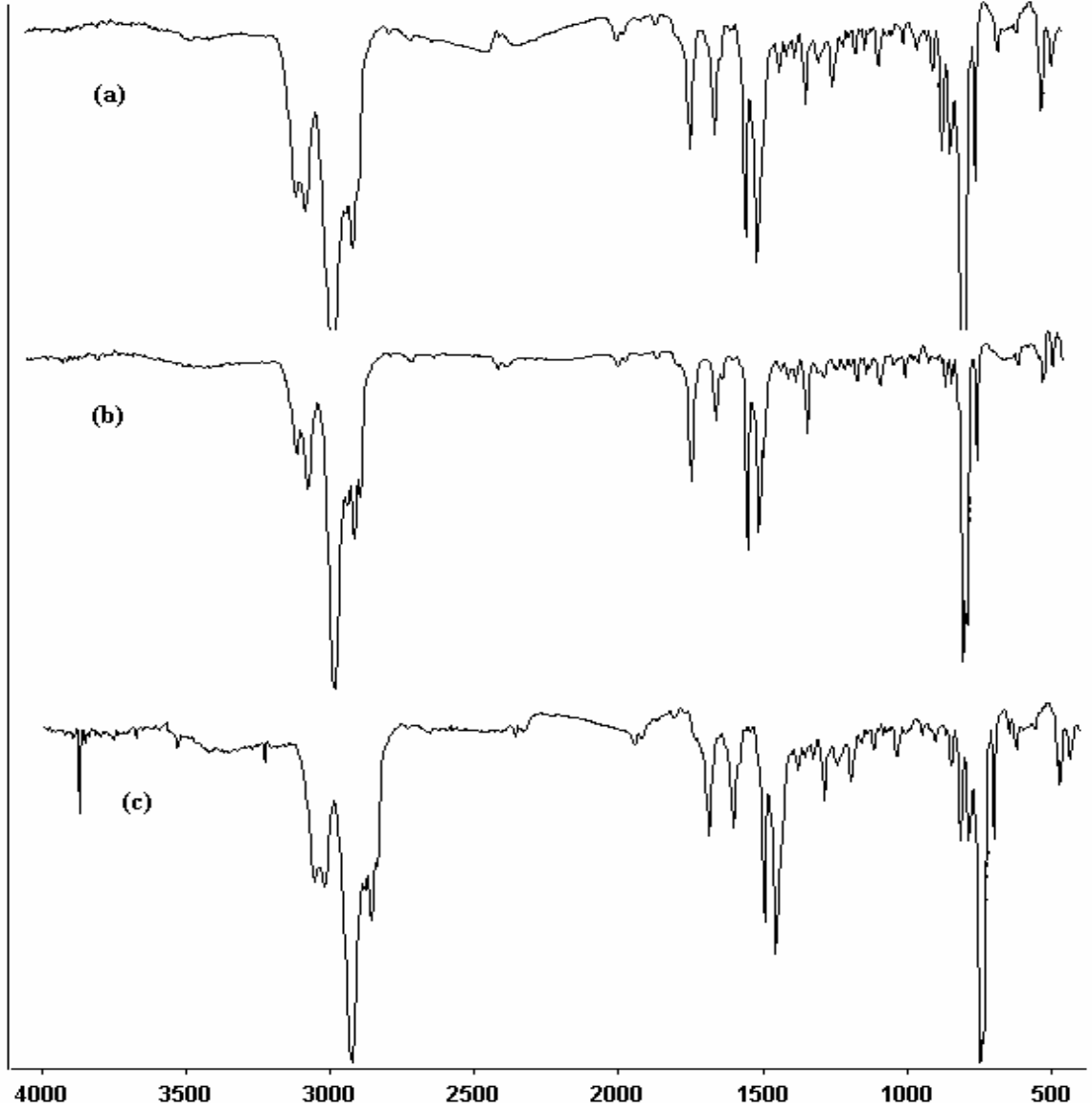
Tasarım amaçlı deneyler grubundan en yüksek yağ + gaz veriminin sağlandığı üç deneyden elde edilen sıvı (yağ) ürünlerin, artıkların ve asfaltın FT-IR analizleri yapılmıştır.

FT-IR spektroskopisi maddelerin kimyasal yapısında hangi fonksiyonel grupların bulunduğu dair önemli bilgiler vermektedir. Diğer yandan tüm spektrum daha geniş biyolojik ve kimyasal özellikler hakkında bilgiler verebilmektedir (Chapman vd., 2001; Guo ve Bustin, 1998; Özbay vd., 2001b).

Şekil 7.8’de sırasıyla, verim değerleri Çizelge 7.7’de gösterilen 12, 16, 10 nolu deneylerden elde edilen sıvı (yağ) ürünlerin FT-IR spektrumu verilmektedir.

Şekil 7.8’de görüldüğü gibi, üç farklı sıvı ürünle ilgili alınan sonuçlar birbiriyle uyum içerisindedir. 3550–3300 cm⁻¹ arasındaki sinyaller O-H ve N-H bağı titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3055-3057 cm⁻¹ arasındaki sinyaller aromatik ve/veya alken C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. 3000-2800 cm⁻¹ arasındaki sinyaller alifatik C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. 1690–1600 cm⁻¹ aralığında gözlenen ve C=C geriliminin varlığını işaret eden titreşimlerle birlikte gözlenmesi keton, kuinon (quinone - halka yapıda doymamış diketon) aldehit gruplarının varlığını işaret etmektedir. Bu yüzden sıvılaştırma sonucu elde edilen yağın keton ve aldehit gruplarını içerdiği anlaşılmaktadır. 1620–1600 cm⁻¹ aralığında her üç numunede gözlenen titreşimler konjuge olmuş C=O gruplarının varlığını göstermektedir. 1494 cm⁻¹ gözlenen titreşimler aromatik C=C gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. 1460–1280 cm⁻¹ aralığında görülen C-H titreşimleri alken gruplarının

varlığını göstermektedir. $1285\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki titreşimler fenolik ve alkolik C-O geriliminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, $1060\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ titreşimler alifatik C-O-C ve alkolik -OH gruplarından kaynaklanmakta ve oksitlenmiş grupların varlığını göstermektedir. $760\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler alifatik CH_2 deformasyonunu ve aromatik halka yapılarında komşu hidrojen deformasyonunu gösterir.

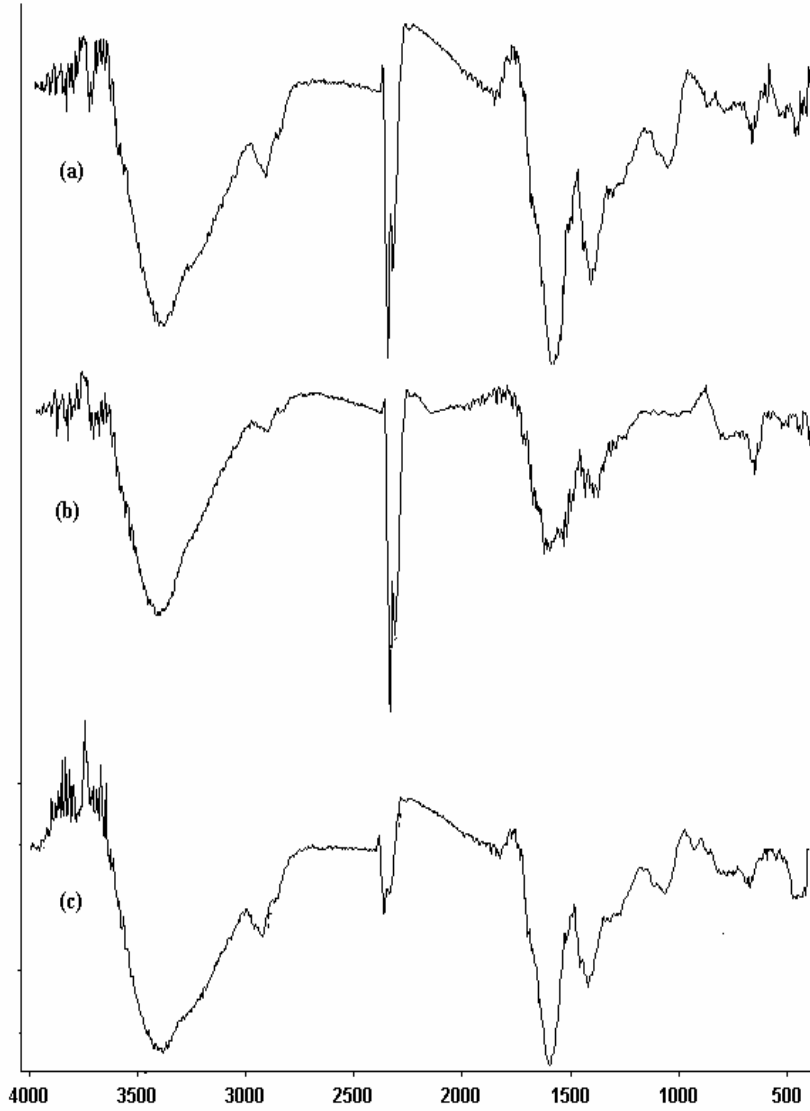


Şekil 7.8 Sıvı ürünler için yapılan FT-IR analiz sonuçları (a) 12 nolu deney (b) 16 nolu deney (c) 10 nolu deney

Şekil 7.9’da sırasıyla, verim değerleri Çizelge 7.7’de gösterilen 12, 10, 16 nolu deneyden elde edilen artıkların FT-IR spektrumu verilmektedir.

Şekil 7.9’da görüldüğü gibi, üç farklı deneyin artıkları için alınan sonuçlar birbiriyle uyum içerisindedir. $3550\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki sinyaller O-H ve N-H bağı titreşimlerinden

kaynaklanmaktadır. $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki sinyaller alifatik C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. $2950-2900\text{ cm}^{-1}$ band aralığında gözlenen titreşimler üç numune içinde alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarından kaynaklanan, simetrik ve asimetrik C-H gerilimlerini belirtmektedir.

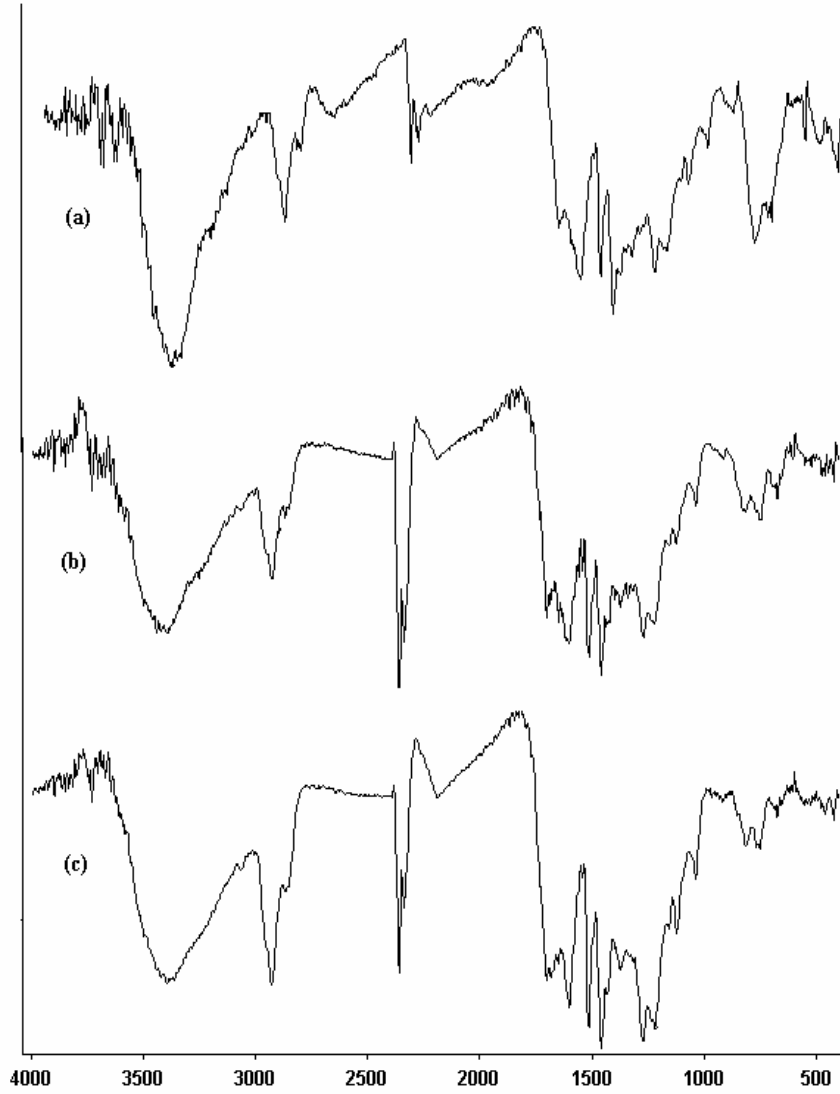


Şekil 7.9 Elde edilen artıklar için yapılan FT-IR analiz sonuçları (a) 12 nolu deney (b) 10 nolu deney (c) 16 nolu deney

Şekil 7.10’da sırasıyla, verim değerleri Çizelge 7.7’de gösterilen 12, 10, 16 nolu deneyden elde edilen asfaltan ürünlerinin FT-IR spektrumu verilmektedir.

Şekil 7.10’da görüldüğü gibi, üç farklı deneyden elde edilen asfaltan ürünleri için alınan sonuçlar birbiriyle uyum içerisindedir. $3450-3300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki sinyaller O-H ve N-H bağı titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ arasındaki sinyaller alifatik C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. $2950-2900\text{ cm}^{-1}$ band aralığında gözlenen titreşimler üç numune içinde alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarından kaynaklanan, simetrik ve asimetrik C-H

gerilimlerini belirtmektedir. $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen ve $\text{C}=\text{C}$ geriliminin varlığını işaret eden titreşimlerle birlikte gözlenmesi keton, kuinon (quinone - halka yapıda doymamış diketon) aldehit gruplarının varlığını işaret etmektedir. $1285\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki titreşimler fenolik ve alkolik C-O geriliminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, $1060\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ titreşimler alifatik C-O-C ve alkolik -OH gruplarından kaynaklanmakta ve oksitlenmiş grupların varlığını göstermektedir.



Şekil 7.10 Elde edilen asfalt ürünlerinin FT-IR analiz sonuçları (a) 12 nolu deney (b) 10 nolu deney (c) 16 nolu deney

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

8.1 Sonuçlar

Seçilen parametrelerin ayçiçeği çekirdek kabuklarının sıvılaştırma verimleri üzerindeki bireysel etkilerinin araştırıldığı denemelerde elde edilen bulgulara göre aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

20 atm soğuk hidrojen basıncı ve 1/2 tetralin / (tetralin+kreozot yağı) oranı (ml/ml) sabit tutulurak, sıcaklığın 300-400°C aralığında değiştirildiği deneylerde, sıcaklık artışıyla toplam dönüşümün artış gösterdiği, yağ + gaz verimlerinin ise 375°C'ye kadar artış gösterip, 375°C'den sonra önemli bir değişiklik göstermediği saptanmıştır. Asfaltın verimlerinin sıcaklık artışı ile sürekli yükseldiği, preasfaltın verimlerinin ise 300-325°C arasında artış gösterdiği ve sıcaklık 350°C'ye ulaştığında azaldığı daha yüksek sıcaklıklarda ciddi bir değişime uğramadığı gözlenmiştir.

Çözücü içindeki tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının (ml/ml), ayçiçeği çekirdek kabuklarının sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, bu oran 0/1-1/1 arasında değiştirilmiş, sıcaklık ve basınç sırasıyla, 350°C, 20 atm değerlerinde sabit tutulmuştur. Çözücü tamamen kreozot yağından oluştuğu durumda (tetralin/(tetralin+kreozot yağı) = 0/1) toplam dönüşüm %59,472 iken, çözücü tamamen tetralinden oluştuğu durumda (tetralin/(tetralin+kreozot yağı)= 1/1) toplam dönüşüm %58,875 gibi bir değere ulaşmıştır. Değerler arasındaki bu değişim oldukça azdır ve toplam dönüşüm üzerinde kreozot yağının tetraline göre daha fazla katkısı vardır. Yağ + gaz veriminde ise tetralin oranının artmasıyla yağ+gaz veriminde artış gözlenmiştir. Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı asfaltın ve preasfaltın verimlerini de oldukça etkilemiştir. Artan tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı ile asfaltın verimi sürekli bir düşüş gösterirken, preasfaltın verimi de sürekli bir düşüş göstermiştir.

Faktörlerden birinin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulması ile saptanan bireysel etkilerin tüm faktörlerin aynı anda etkili olduğu sıvılaştırma ortamındaki gerçek etkileşimleri yansıtmaktan uzak olduğu için, deneysel tasarım yöntemine ihtiyaç duyulmuştur. Deneysel tasarım üç seviye üzerinden yürütülerek, deneysel parametrelerin sıvılaşma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tüm verimler ve toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemlerin katsayıları incelendiğinde, en etkili faktörlerin sıcaklık ve çözücü tipi tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı olduğu görülmektedir. Geliştirilen modellerden sıcaklık artışının toplam dönüşüm, yağ + gaz ve asfaltın verimleri üzerinde pozitif, preasfaltın ve atık verimi üzerinde ise negatif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranındaki artışın yağ +

gaz, atık verimleri üzerinde pozitif, asfaltten, preasfaltten ve toplam dönüşüm verimi üzerinde ise negatif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, bireysel etkilerin incelendiği deneylerde alınan sonuçlar ile uyum göstermektedir.

8.2 Öneriler

Çeşitli parametrelerin ayçiçeği çekirdek kabuklarının sıvılaştırılması ile elde edilen ürünlerin verimleri üzerindeki bireysel etkileri incelenmiş, daha sonra deneysel tasarım yapılarak tüm faktörlerin aynı anda etkisi araştırılmış ve elde edilen deneysel sonuçların model eşitlikleri geliştirilmiştir. Bu alanda yapılan araştırmaları geliştirmek amacıyla, aşağıda verilen öneriler doğrultusunda çalışmalar yapılabilir.

Çalışmalarda farklı biyokütle atık maddelerin sıvılaştırma işlemleri gerçekleştirilerek, besleme özelliklerinin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenip, karşılaştırmalar yapılabilir. Farklı özelliklere sahip numunelerle çalışılırken, parametreler ve çalışma aralıkları yeniden belirlenebilir. Çalışmalarda farklı deneysel tasarım yöntemleri kullanılabilir ve yeni modeller geliştirilebilir.

Sıvılaştırma işleminde çözücü olarak farklı hidrojen verici çözücüler ya da farklı aromatik çözücüler kullanılarak, farklı çözücülerin sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkileri araştırılabilir. Ayrıca, sıvılaştırma ürünleri GC-MS gibi daha gelişmiş cihazlarla analiz edilerek, sıvı ürünlerin kaliteleri hakkında ayrıntılı bilgiler alınabilir.

Ortam gazı olarak çeşitli oranlarda hidrojen, azot, karbon monoksit gazları kullanılarak ortam gazının sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisi incelenip, karşılaştırmalar yapılabilir. Ayrıca, sıvılaştırma işlemleri çeşitli katalizörler varlığında gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Açıkalın, K., (2003) Biyokütle Atık Maddelerin Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Açıkalın, K., Karaca, F. ve Bolat, E., (2005), “Central composite rotatable design for liquefaction of pine barks”, *Fuel Processing Technology*, 87:17-24.
- Angın, D. ve Şensöz, S. (2004), “Aspir (*Carthamus Tinctorius* L.) Tohumu Pres Küspesinden Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi ve Sıvı Ürün (Katran) Karakterizasyonu”, 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul, 439-448.
- Ateş, F., Pütün, A. ve Pütün, E. (2001), “Biyokütle Adayı Susam Saplarının Hızlı Piroliziyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi”, 2. Çevre ve Enerji Kongresi, 15-17 Kasım, İstanbul, 173-178.
- Ateş, F., Pütün, E. ve Pütün, A.E. (2004), “Fast Pyrolysis of Sesame Stalk: Yields and Structural Analysis of Bio-oil”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71:2.779-790.
- Ateş, F. (2004), “Biyokütlenin Sabit Yatak Pirolizine Katalizörün Etkisi”, 467-475, 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul.
- Balkanlı, D. (2001), Kolza Küspesinin Sabit Yatak Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bates, D. M., Watts, D. G., (1997), *Nonlinear regression analysis and its applications*, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Beis, S.H., Onay, Ö., Koçkar, Ö. M. (2002), “Fixed-bed Pyrolysis of Sunflower Seed: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Compositions”, *Renewable Energy*, 26:21-32.
- Blanco López, M.C., Blanco, C.G., Martínez-Alonso, A. ve Tascón, J.M.D. (2002), “Composition of Gases Released During Olive Stones Pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65:2:313-322.
- Bolat, E., (1989), Doğu ve Orta Anadolu linyitlerinin sıvılaştırma çalışmaları ve seçilen parametrelerin sıvılaştırma ürünleriyle etkileşmesi, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bridgwater, A.V. ve Grassi, G. (1991), *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, 12-30, Londra, İngiltere.
- Bridgwater, A.V. (2003), “Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass”, *Chemical Engineering Journal*, 91:87-102.
- Cao, Q., Xie, K., Bao, W. ve Shen, S. (2004), “Pyrolytic Behavior of Waste Corn Cob”, *Bioresource Technology*, 94:1:83-89.
- Collins, C. A., Seeney, F. M., (1999), *Statistical experiment design and interpretation: an introduction with agricultural examples*, Wiley, Chichester.
- Dandik, L. (1996), “Kullanılmış Yağların Pirolizi ile Organik Kimyasallar ve Yakıt Üretimi”, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dandik, L. ve Aksoy, H.A. (1999), “Effect of Catalysts on the Pyrolysis of Used Oil Carried Out in A Fractionating Pyrolysis Reactor”, *Renewable Energy*, 16:1007-1010.

- Das, P. ve Ganesh, A. (2003), "Bio-oil from Pyrolysis of Cashew Nut Shell-A Near Fuel", *Biomass and Bioenergy*, 25:1:113-117.
- Demiral, I. ve Sensöz, S. (2004) "Fındık (*Corylus Avellana* L.) Küspesinden Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi", 501-509, 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul.
- Demirbaş, A. (2001), "Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals", *Energy Conversion and Management*, 42:1357-1378.
- Demirbaş, A. (2004a), "Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, 30:219-230.
- Demirbaş, A. (2004b), "Effect of Initial Moisture Content on The Yields of Oily Products from Pyrolysis of Biomass", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71(2):803-815
- Dorrel, D.G ve B. A. Vick. (1997), *Properties and Processing of Oilseed Sunflower*. In A. A. Schneiter (Ed). *Sunflower Technology and Production*. Agronomy Monogram 35.ASA,CSSA, and SSSA, Madison, WI. USA. P. 709-764.
- El-Gayar, M. S. ve McAuliffe, C.A., (1997), "Shellsol as a Processing Liquid in Biomass Liquefaction", *Energy Sources*, 19:665-676.
- Gerçel, F., Çitiroğlu, M., Snape, C.E., Pütün, E. ve Ekinci, E. (1993), "Beneficial Effects of Hydrogen Pressure in The Pyrolysis of Biomass: A Study of *Euphorbia Rigida*", *Fuel Processing Technology*, 36:1-3:299-305.
- Gerçel, H.F. (2002), "The Production and Evaluation of Bio-oils from the Pyrolysis of Sunflower-Oil Cake", *Biomass and Bioenergy*, 23:4:307-314.
- Gross, R., Leach, M. ve Bauen, A. (2003), "Progress in Renewable Energy", *Environment International*, 29:105-122.
- Güllü, D. ve Demirbaş, A. (2001), "Biomass to Methanol via Pyrolysis Process", *Energy Conversion and Management*, 42:11, 1349-1356.
- Islam, M.N., Zailani, R. ve Ani, F.N. (1999), "Pyrolytic Oil from Fluidised Bed Pyrolysis of Oil Palm Shell and Its Characterisation", *Renewable Energy*, 17:73-84.
- Jäger-Waldau, A. ve Ossenbrink, H. (2004), "Progress of Electricity from Biomass, Wind and Photovoltaics in the European Union", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8:157-182.
- Karaca, F., (2000), *Soma Linyitinin Biyokütlesel Bir Atıkla Ortak İşlenmesi ve Sıvılaştırma Verimlerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karaosmanoğlu, F., Tetik, E. ve Göllü, E. (1999), "Biofuel Production Using Slow Pyrolysis of The Straw and Stalk of The Rapeseed Plant", *Fuel Processing Technology*, 59:1:1-12
- Karaosmanoğlu, F. (2002), "Türkiye için Çevre Dostu-Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin", *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*, ICC1 2002 Özel Sayısı, 10:50-56.
- Kaygusuz, K ve Sarı, A., (2003), "Renewable Energy Potential and Utilization in Turkey", *Energy Conversion and Management*, 44(3):459-478.
- Klass, L.D. (1998), *Biomass for Renewable Energy Fuels and Chemicals*, Academic Press, 225-270, N.Y, ABD.

- Komiyama, H., Mitsumori, T., Yamaji, K. ve Yamada, K., (2001), "Assessment of Energy Systems by Using Biomass Plantation", *Fuel*, 80:707-715.
- Kuehl, R.O., (2000), *Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and analysis*, 2nd Edition, Duxbury, New York.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. ve Cen, K. (2004), "Research on Biomass Fast Pyrolysis for Liquid Fuel", *Biomass and Bioenergy*, 26: 455- 462.
- McKendry, P. (2002a), "Energy Production From Biomass (Part 2): Conversion Technologies", *Bioresource Technology*, 83:47-54.
- McKendry, P. (2002b), "Energy Production From Biomass (Part 3): Gasification Technologies", *Bioresource Technology*, 83:55-63.
- Minovva, T., Kondo, T. ve Sudirjo, S.T., (1998), "Thermochemical Liquefaction of Indonesian Biomass Residues", *Biomass and Bioenergy*, 14(5/6):517-524.
- Moghtaderi, B., Meesri, C. ve Wall, T.F. (2004), "Pyrolytic Characteristics of Blended Coal and Woody Biomass", *Fuel*, 83:745-750.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., (1995). *Response Surface Methodology, process and product optimisation using designed experiments*, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Neter, J., Wassermann, W., Whitmore, G.A., (1999), *Applied Statistics*, Allyn and Bacon.
- Park, C. S., G. D. Marx, Y. S. Moon, D. Wiesenborn, K. W. Chang, ve V. L. Hofman (1997) *Alternative Uses of Sunflower*. In A. A. Schneiter (Ed). *Sunflower Technology and Production*. Agronomy Monogram 35. ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI. P. 765-807.
- Rezzoug, S.A ve Capart, R., (2002) "Liquefaction of Wood in Two Successive Steps: Solvolysis in Ethylene-glycol and Catalytic Hydrotreatment", *Applied Energy*, 72(3/4):631-644
- Ryan, T. P., (2000), *Statistical methods for quality improvement*, Second edition, John Wiley & Sons Inc. , New York.
- Sawayama, S., Minowa, T. ve Yokoyama, S.Y., (1999), "Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae", *Biomass & Bioenergy*, 17:33-39.
- Taptık, Y., Keleş, Ö., (1998), *Kalite Savaşı Araçları*, Kalder Kalite Yayınları No: 23, İstanbul.
- Vuchkov, I. N., Boyadieva, L. N., (2001), *Quality improvement with design of experiments: a response surface approach*, Kluwer Academic Publishers.
- Walters, F. H., Morgan, S. L., Parker JR., L. R., Deming, S. N., (1991), *Sequential simplex optimization*, MultiSimplex AB, multisimplex.com, Karlskrona, Sweden.
- Yamada, T. Ve Ono, H., (1999), "Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate", *Bioresource Technology*, 70:61-67
- Yaman, S., (2004), "Pyrolysis of Biomass to Produce Fuel and Chemical Feedstocks", *Energy Conversion and Management* 45:651-671
- Yan, Y., Xu, J., Li, T. ve Ren, Z., (1999), "Liquefaction of Sawdust for Liquid Fuel", *Fuel Processing Technology*, 60:135-143.
- Yang, Y.F., Feng, C.P., Inamori, Y. and Maekawa, T., (2005), "Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae", *Resources Conservation&Recycling*, 43:21-33.

Yorgun, S., Şensöz, S., Şölener, M., (1998) “Biyokütle enerji potansiyeli ve değerlendirme çalışmaları”, Uzman Enerji, Yıl 3, Sayı 8, 44-48.

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

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

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

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

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

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://energyoutlook.blogspot.com/>

[2] <http://www.bp.com>

[3] www.eia.doe.gov

[4] <http://www.tubitak.gov.tr/btpd/btspd/platform/enerji/bolum6.html>

[5] <http://www.beral.org>,

[6] <http://www.cedgm.gov.tr/cevreatlasi/enerji.pdf>

[7] <http://www.biomass.org/>

[8] <http://www.youthforhab.org.tr/>

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

[10] <http://www.eie.gov.tr/gazlastirma/>

[11] www.ttae.gov.tr

[12] <http://www.afyontarim.gov.tr/>

[13] <http://tr.wikipedia.org/>

[14] <http://www.yamato-net.co.jp>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 12.05.1980

Doğum yeri İstanbul

Lise 1994-1998 Boğaziçi Behçet Kemal Çağlar Lisesi

Lisans 1999-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metal. Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2004-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı