

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANTEP FISTIĞI KABUKLARININ SIVILAŞTIRILMASI
VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ANALİZİ**

Kimya Müh. İnan BEKTAŞ

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Fatma KARACA

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Esen BOLAT
Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY**

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 Türleri	4
2.1.1 Enerji bitkileri	4
2.1.2 Tarımsal atıklar	5
2.1.3 Su bitkileri	5
2.1.4 Algler	5
2.1.5 Şehirsel atıklar	5
2.2 Biyokütlenin Bileşenleri	5
2.3 Dünya’da Biyokütle Enerjisi	6
2.4 Türkiye’de Biyokütle Enerjisi	7
3. ANTEP FISTIĞI	9
3.1 Üretim	9
3.1.1 Dünya üretimi	9
3.1.2 Türkiye üretimi	9
3.2 Tüketim	10
3.2.1 Dünya tüketimi	10
3.2.2 Türkiye tüketimi	11
3.3 Antep fıstığı kabuğunun değerlendirilmesi	11
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	12
4.1 Biyokimyasal dönüşüm süreçleri	12
4.2 Kimyasal dönüşüm süreçleri	13
4.2.1 Doğrudan yakma prosesleri	13
4.2.2 Termokimyasal dönüşüm süreçleri	13
4.2.2.1 Piroliz	14
4.2.2.2 Sıvılaştırma	18

4.2.2.3	Gazlaştırma	20
4.3	Agrokimyasal prosesler	21
4.4	Biyokütlenin Sıvılaştırılmasına Yönelik Örnek Çalışmalar	21
5.	İSTATİSTİKSEL ANALİZ	25
5.1	Deneysel Tasarım Yöntemleri	25
5.1.1	Tam Faktöriyel ve Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımları	25
5.1.2	Box Behnken Deneysel Tasarımı	26
5.1.3	Merkezi Bileşik Tasarımlar	27
5.1.4	Cevap Yüzeyi Analizi Metodu	28
5.2	Matematiksel Temeller	29
5.2.1	Regresyon Analizi	29
5.2.2	Kalanların toplamı	29
5.2.3	Korelasyon katsayısı	30
5.2.4	Varyans Analizi (ANOVA)	30
5.2.5	Model Denkleminin Yorumlanması	31
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA	32
6.1	Kullanılan Maddeler	32
6.1.1	Numunenin hazırlanması	32
6.1.2	Numune analizleri	32
6.1.2.1	Antep fıstığı kabukları için kısa analizler ve ısı değer	32
6.1.2.2	Antep fıstığı kabukları için FTIR analizi	33
6.2	Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler	34
6.3	Deneylerin Yapılışı	35
7.	BULGULAR VE TARTIŞMA	38
7.1	Sıvılaştırma Parametrelerinin Ürün Dağılımına Bireysel Etkileri	39
7.1.1	Sıcaklığın etkisi	39
7.1.2	Basıncın etkisi	41
7.1.3	Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının etkisi	42
7.2	Deneysel Tasarım	44
7.3	Model Denklemlerinin Geliştirilmesi, Uygunluğu ve Optimizasyonu	45
7.3.1	Toplam dönüşüm için model denklemi	46
7.3.2	Yağ+gaz toplam verimleri için model denklemi	48
7.3.3	Asfalten verimleri için model denklemi	51
7.3.4	Preasfalten verimleri için model denklemi	53
7.4	Ürünlerin Analizi	55
7.4.1	Isıl değer	55
7.4.2	FTIR analizi	55
8.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	58
8.1	Sonuçlar	58
8.2	Öneriler	59
	KAYNAKLAR	60
	ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGE LİSTESİ

A	Asfalten
B	Biyokütle atık madde (Antep fıstığı 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 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

BUN	Biomass Using Nations
GTEP	Milyar Ton Eşdeğer Petrol
KTEP	Kilo Ton Eşdeğer Petrol
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
WEC	World Energy Council

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1 Piroliz teknolojilerinin sınıflandırılması	15
Şekil 4.2 Genelleştirilmiş sıvılaştırma prosesi	19
Şekil 5.1 Üç faktör için Box Behnken Deneysel Tasarım	26
Şekil 5.2 Üç faktör için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Tasarım	27
Şekil 5.3 Regresyon analizi ile Cevap Yüzeyi ve Kontürlerin gösterilmesi	29
Şekil 6.1 Antep fıstığı kabukları için FT-IR analizi	33
Şekil 6.2 Deneylerde kullanılan otoklav	34
Şekil 6.3 Deneylerde kullanılan analiz cihazları	35
Şekil 7.1 Sıcaklığın etkisi	40
Şekil 7.2 Basıncın etkisi	42
Şekil 7.3 Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının verime etkisi	43
Şekil 7.4 Toplam dönüşüm cevap yüzey grafiği	48
Şekil 7.5 Yağ + gaz verimi cevap yüzey grafiği	50
Şekil 7.6 Asfalten verimi cevap yüzey grafiği	52
Şekil 7.7 Preasfalten verimi cevap yüzey grafiği	54
Şekil 7.8 FT-IR analizleri	56

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Çeşitli biyokütle materyallerinin bileşimleri.....	6
Çizelge 2.2 Türkiye’de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kullanılan kojenerasyon tesisleri.....	8
Çizelge 2.3 Türkiye’de 1998 yılı toplam geri kazanabilir enerji potansiyeli.....	8
Çizelge 2.4 Türkiye’de günümüzde üretilen ve gelecekte üretilmesi planlanan biyo-enerji miktarları.....	8
Çizelge 3.1 Dünya kabuklu Antep fıstığı üretimi.....	9
Çizelge 3.2 Türkiye Antep fıstığı ağaç sayısı, üretimi ve verim	10
Çizelge 3.3 Dünya kabuklu Antep fıstığı tüketimi	10
Çizelge 3.4 Üretim yapan ülkelerin iç tüketimi.....	11
Çizelge 4.1 Piroliz yöntemleri	15
Çizelge 4.2 Odunun yavaş piroliz sürecinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen tepkimeler ve gaz faz bileşimindeki değişimler.....	17
Çizelge 5.1 Üç faktör için Box Behnken Deneysel Tasarım.....	27
Çizelge 5.2 Üç faktör için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Tasarım	28
Çizelge 6.1 Antep fıstığı kabukları için kısa analiz sonuçları	33
Çizelge 6.2 Yapılan sıvılaştırma deneylerinin çalışma koşulları	36
Çizelge 7.1 Deneylerin toplu sonuçları	39
Çizelge 7.2 Sıcaklığın etkisi	40
Çizelge 7.3 Basıncın etkisi	42
Çizelge 7.4 Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının bireysel etkisi	43
Çizelge 7.5 Deneysel çalışmada incelenen faktörlerin seviye değerleri	44
Çizelge 7.6 Deneysel tasarıma uygun yapılan deneylerin faktör seviye değerleri ve sistemin yağ+gaz, asfalten, preasfalten verimleri ve toplam dönüşüm şeklindeki cevapları.....	45
Çizelge 7.7 Toplam dönüşüm için ANOVA analizi sonuçları	46
Çizelge 7.8 Toplam dönüşüm için bağımsız değişkenlerin optimum şartları	47
Çizelge 7.9 Yağ+gaz verimleri için ANOVA analizi sonuçları	49
Çizelge 7.10 Yağ+gaz verimi için bağımsız değişkenlerin optimum şartları.....	50
Çizelge 7.11 Asfalten verimleri için ANOVA analizi sonuçları	51
Çizelge 7.12 Asfalten verimi için bağımsız değişkenlerin optimum şartları	52
Çizelge 7.13 Preasfalten verimleri için ANOVA analizi sonuçları.....	53
Çizelge 7.14 Preasfalten verimi için bağımsız değişkenlerin optimum şartları	54
Çizelge 7.15 Bazı deneylerde edilen sıvı ürün ve artıkların ısı değerleri.....	55

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana her konuda yardımcı olan ve daima yol gösteren değerli hocalarım, Sayın Yrd.Doç.Dr.Fatma Karaca'ya ve Prof. Dr. Esen Bolat'a, tüm çalışmam boyunca büyük yardım ve desteğini gördüğüm Arş. Gör. Korkut Açıklın'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans tez aşamasında yaşadığım zorlukları paylaşarak bana destek olan sevgili arkadaşım, Kim. Müh. İsmail Özyurt'a ve ismini sayamadığım tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca her zaman olduğu gibi bu çalışmam sırasında da yanımda olan ve bana destek olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Dünya genelinde artan nüfus ve gelişen teknolojiye paralel olarak sürekli artış gösteren enerji gereksiniminin büyük bir kısmı; petrol, doğal gaz ve kömür gibi sınırlı rezervlere sahip, çevresel sorunlara neden olan ve yenilenemeyen birincil fosil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır.

Günümüzde, temiz, kolay bulunabilir ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Alternatif enerji kaynakları arasında olan biyokütle, hemen her iklim ve coğrafyada bol miktarda bulunabilen, yenilenebilir çevre dostu bir enerji kaynağıdır.

Bu çalışmada, biyokütle atık maddesi olarak kullanılan Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırılması sırasında, çeşitli deneysel parametrelerin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sıcaklık, basınç ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı etkileri incelenen parametrelerdir. Deneylerde, 250 ml kapasiteli manyetik karıştırıcılı bir otoklav; çözücü olarak tetralin+kreozot yağı karışımı, ortam gazı olarak ise hidrojen kullanılmıştır. İlgili reaksiyon koşullarındaki reaksiyon süresi 45 dakika olarak alınmıştır. Sıvılaştırma sonucu oluşan sıvı ürünler Soxhlet ekstraksiyonu uygulanarak, yağ, asfaltan, preasfaltan ve artık kesimlerine ayrılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında sıcaklık ve çözücü içindeki tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırma verimleri üzerindeki bireysel etkileri incelenmiştir. İkinci aşamada, sıcaklık, basınç ve çözücü içindeki tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının verimler üzerindeki etkisi deneysel tasarıma uygun olarak araştırılmıştır. Sıcaklık, basınç ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı parametrelerinin çalışma aralıkları sırasıyla 325-375°C, 10-30 atm., 0/1-1/1 olarak alınmıştır. Üçüncü ve son aşamada, elde edilen bulgular temelinde, yağ+gaz, asfaltan ve preasfaltan verimleri, toplam dönüşümler için model denklemleri geliştirilmiş ve optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Oluşturulan model denklemler sonucu bulunan sıvılaştırma verimlerine ait optimum koşullar; toplam dönüşüm için, 370,5°C, 22,6 atm ve 0,08 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı; yağ+gaz verimi için, 370,8°C, 19,9 atm ve 0,96 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı; asfaltan verimi için, 361,9°C, 19,5 atm ve 0,03 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı; preasfaltan verimi için ise, 355,4°C, 19,1 atm ve 0,01 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler:Biyokütle atık madde, antep fıstığı kabuğu, sıvılaştırma, deneysel tasarım

ABSTRACT

As a result of the rapid increase of world population, and the developing technology, most of the increasing need for energy is met by primary fossil energy resources such as petroleum, natural gas and coal that are non-renewable and cause environmental problems.

Today the usage of clean, easy to find and renewable alternative energy sources rapidly becomes more important. Biomass, among the alternative energy sources, is an environmentally-friendly renewable energy resource, always present in almost all parts of the world in a great potential.

In this study, the effects of various experimental parameters on the liquefaction yields of a biomass waste material, namely pistachio shells, were investigated. Temperature, pressure and 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+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.

The individual effects of temperature and tetralin/(tetralin+creosote oil) ratio on liquefaction of pistachio shells were investigated in the first part of this study. In the second part, the effects of temperature, pressure and tetralin/(tetralin+creosote oil) ratio were investigated based on an experimental design work. The studied ranges for temperature, pressure and tetralin/(tetralin+creosote oil) ratio were 325-375°C, 10-30 atm., 0-1, respectively. In the third and last stage, the model equations for oil+gas, asphaltene and preasphaltene yields, total conversions were developed and an optimization study was done.

As a result of the models obtained for the liquefaction yields, the optimum conditions are; for total conversion, 370,5°C, 22,6 atm and 0,08 tetralin/(tetralin+creosote oil) ratio; for oil+gas yield, 370,8°C, 19,9 atm and 0,96 tetralin/(tetralin+creosote oil) ratio; for asphaltene yield, 361,9°C, 19,5 atm and 0,03 tetralin/(tetralin+creosote oil) ratio; for preasphaltene yield, 355,4°C, 19,1 atm and 0,01 tetralin/(tetralin+creosote oil) ratio.

Keywords: Biomass waste material, pistachio shells, liquefaction, experimental design.

1. GİRİŞ

Enerji, üzerinde yaşadığımız dünyanın vazgeçilmez unsurlarından birini oluşturmakta ve iyi bir yaşam için gerekli olan tüm gereksinimler enerji sayesinde sunulabilmektedir. Dünya’da artan nüfus ve gelişmekte olan teknolojiye bağlı olarak enerji gereksinimi sürekli artmaktadır. Günümüzde enerji hammadde kaynaklarının % 80’i petrol, doğal gaz, kömür gibi birincil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Bu enerji kaynaklarının rezervlerinin sınırlı ve yakın gelecekte tükenecek olması, sürdürülebilir gelişmenin sağlanmasını güçleştirmektedir. Ayrıca kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanımıyla açığa çıkan emisyonlar, çevresel sorunlara neden olduğundan fosil enerji kaynaklarına alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının önemi giderek artmaktadır (Demirbaş, 2001).

Gelecekte enerji sistemleri, enerji üretiminde çevreye en az zarar veren, uzun vadede enerji açığını kapatan, ülkeleri enerji açısından dışa bağımlılıktan kurtaran, etkin ve düşük maliyette olan yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyacaktır.

Fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında, gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, yeryüzündeki pek çok bölgede yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevrenin korunmasına katkıda bulunması ve büyük potansiyele sahip olması nedeniyle stratejik bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir (Encinar vd., 1998). Bu nedenle, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler için biyokütle enerjisi büyük önem taşımaktadır.

Biyokütle ve biyokütle atık maddeler, çeşitli prosesler sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşerek orijinal hallerine kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve taşınabilmesi kolay yakıtlara dönüştürülebilirler. Bu amaçla uygulanan termokimyasal prosesler arasında, en fazla üzerinde çalışma yapılan yöntem pirolizdir. Pirolizin tarihçesine bakılacak olursa, medeniyetin ilk zamanlarından beri uygulanmaktadır (Demirbaş, 2001). Eski Mısır’da odunun distilasyonu ile elde edilen asit ve katranlar mumyalama işlemlerinde kullanılmıştır. 1800’lü yıllarda ise, kömürün kullanılmaya başlanmasına kadar, odunun pirolizinden elde edilen odun kömürü kullanılmıştır. 19. yüzyılın sonlarında ve 20. yüzyılın başlarında çözünebilir katran, kimyasallar ve yoğunlaşmayan gazların üretimi için odunun distilasyonu işlemi uygulanmıştır. 1930’lara kadar biyokütle piroliz prosesleri, büyük ölçekte pirolitik yağlar ve çeşitli ticari kimyasalların üretimi için uygulanmıştır. Bu prosesler yerlerini pirolitik olmayan, petrol ve doğal gazın hammadde olarak kullanıldığı proseslere bırakmıştır. Fakat bugün satılan birçok

organik kimyasalın (etilen, propilen, bütadien, benzen, toluen, ksilen ve sentez gazı) fosil yakıtlar yerine biyokütleden üretilmesi için araştırmalar yapılmaktadır. 1973 yılında birinci petrol krizinden sonra birçok araştırma projesi yapılarak, petrolün yerini tutabilecek biyokütle piroliz teknolojileri geliştirilmiştir (Gharieb vd., 1993). 1980'li yıllarda ABD'de gelişmiş tasarıma sahip birkaç biyokütle piroliz tesisi kurulmuş; ancak işletme ya da ekonomik problemler sebebiyle kapatılmıştır. Günümüzde ABD, Almanya, Kanada, Finlandiya, Hollanda, İspanya, İsviçre, İtalya, Portekiz ve Yunanistan gibi çeşitli ülkelerde, piroliz yolu ile sıvı ürün üreten çeşitli laboratuvar, pilot ve ticari prosesler bulunmaktadır (Klass, 1998).

Türkiye, neredeyse tüm türde enerji kaynağına sahip olmasına rağmen, enerji ihtiyacının yarısından fazlasını ithal etmektedir. 1992–1999 yılları arasında toplam yenilenebilir enerji üretimi ve tüketimi eşit miktarda olup 9,6–10,8 MTEP arasında değişmekteydi; aynı zaman dilimi içinde, yenilenebilir enerji kaynakları toplam enerji üretiminin %37-43'ünü, toplam enerji tüketiminin ise %15-22'sini kapsamaktaydı. Odun ve hayvan dışkılarını içeren biyokütle maddeler, 1992 yılında maksimum değeri olan 7,2 MTEP' ye ulaşmıştı. Diğer yandan, yüksek ekonomik gelişim hızı sebebiyle, Türkiye'nin enerji ihtiyacının 2000–2025 yılları arasında beş kat artacağı belirtilmektedir (Kaygusuz ve Sarı, 2003). Bu hususlar göz önüne alındığında, enerji sorununu çözerek dış bağımlılığını azaltabilmesi için Türkiye'nin fosil yakıt kullanımından kademeli olarak biyokütle kullanımına geçmesinin önemi ortaya çıkmaktadır.

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

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle; ana bileşeni karbonhidrat olan karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen toprak üstü ve altında yaşayan bitkisel ve hayvansal maddeler ve tüm atık maddeler olarak tanımlanabilir. Bu kaynaklardan üretilen enerji ise, biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır (Ganesh ve Banerjee, 2001; Komiyama vd., 2001; Demirbaş, 1996; Demirbaş, 2001).

Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucunda oluşur. Fotosentez, su ve karbondioksitin bir miktar enerjinin kullanımıyla oksijene ve organik maddelere dönüştürüldüğü, kimyasal tepkimeyi içeren doğal bir olaydır. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır (Groscurth vd., 2000; Jimenez vd.,1991). Biyokütlenin toprak altında çok uzun süre kalmasıyla oluşan fosil yakıtlar, aslında yukarıda tanımlanan biyokütle ile başlangıçta aynı özellikleri taşımalarına karşılık yeraltındaki sıcaklık ve basınçla değişime uğramaktadırlar. Ayrıca, milyonlarca yılda oluşan bu birikimin kısa süre içinde yakılması atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulmasına yol açmış ve bunun sonucu olarak küresel ısınma başlamıştır (Klass, 1998).

Biyokütle enerji kaynakları klasik ve modern olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Klasik biyokütle kaynakları normal ormanlardan elde edilen yakacak odun ile bitkiler ve hayvan artıklarından oluşmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise, enerji ormanlarından elde edilen ürünler, enerji hammaddesi üretimi amacıyla yetiştirilen enerji bitkileri (kısa dönemli enerji ormanları), denizlerdeki algler olarak tanımlanmaktadır (Maluia vd., 2001; Meier vd., 1986).

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki olumlu ve olumsuz yönleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Demirbaş, 2001; Küçük ve Demirbaş, 1997; Meier vd., 1986).

Olumlu Yönler:

- Hemen her yerde yetiştirilebilir.
- Tutuşma sıcaklığı düşüktür; yakılması kolaydır.
- 5–35°C arasındaki geniş bir sıcaklık aralığında taze biyokütle gelişmesi meydana gelmektedir.

- Kırsal kesimin sosyo-ekonomik gelişmesi için önemlidir.
- Çöplerin uzaklaştırılması ve yok edilmesinde kullanılabilir.
- Çevre kirliliği oluşturmaz.
- Sera etkisi oluşturmaz.
- Asit yağmurlarına yol açmaz.

Olumsuz Yönler:

- Nem içeriği yüksektir.
- Düşük yoğunluğa sahiptir. Yüksek hacim nedeniyle taşıma ve depolama sorunlarına neden olur.
- Homojen bir yapıya sahip değildir.
- Enerji içerikleri düşüktür.

Biyokütlenin sahip olduğu bu olumsuz özellikleri, çeşitli dönüşüm yöntemleri ile gidermek mümkündür. Biyokütlenin enerji potansiyelini kullanmak için başvurulan önemli yöntemler biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm yöntemleridir. Dönüşüm yöntemleri ile karbon ve hidrojen zengin, yüksek ısı değerli, mevcut yakıtlara alternatif özelliklerde pek çok biyoyakıt elde edilebilmektedir. Dönüşüm yöntemlerinin kullanımı ile biyokütlenin ısı (yakıt) değerinin artırılması amaçlanmaktadır (Minovva vd., 1998; Peters ve Bruch, 2002; Yaman vd., 2000). Biyokütlenin nem ve oksijen içeriği yüksek olduğu için ısı değeri düşüktür. Isı değeri yükseltmek için oksijen, su formunda biyokütleden uzaklaştırılmaktadır (Qu vd., 2003). Bu işlemler, bileşenlerin ısı bozunması veya bazı moleküllerin oksitlenip bazılarının indirgendiği enzimatik süreçler sonucu meydana gelmektedir (Sawayama vd., 1999; Qu ve Zhong, 2003).

2.1 Biyokütle Türleri

2.1.1 Enerji bitkileri

Hammadde ve enerji kaynaklarının kısıtlı olmasına karşın, bunlara olan gereksinimin sürekli ve hızlı bir şekilde artış göstermesi, insanlığı enerji bitkileri gibi geleneksel olmayan yeni kaynaklar bulmaya zorlamaktadır. (Sawayama vd., 1999; Thring ve Breau, 1996).

Enerji bitkileri, özellikle enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bitkilerdir. Bunlara örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler, sorgum, şeker kamışı, enginar ile soya, ayçiçeği, pamuk gibi yağ içeren bitkiler gösterilebilir (Croftcheck vd., 2005; Di Blasi vd., 1999; Demirbaş, 2000a).

2.1.2 Tarımsal atıklar

Tarımsal bitki atıkları, tarlalarda bırakılan veya bitkilerin ayıklanması ve temizlenmesi sırasında toplanan atıklardır (Crofcheck vd., 2005). Her yıl Dünyada büyük miktarlarda tarımsal bitki atıkları oluşmakta ve büyük bölümü kullanılmamaktadır. En çok bilinen tarımsal atıklar, pirinç kabukları (bunlar pirincin ağırlığının %25' ini oluşturmaktadır), şeker kamışı küspesi, hindistan cevizi kabukları, yer fıstığı kabukları ve samandır (Çağlar ve Demirbaş, 2001). Tarımsal atıkların içine hayvan gübreleri de girmektedir. Hayvansal atıklar gelişmiş ülkelerde ısı ve gaz üretiminde kullanılmaktadır (Di Blasi vd., 1999).

2.1.3 Su bitkileri

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan diğer bir tür de suda yetişen bitkilerdir. Bu bitkilerin yetiştirme hızlarının ve üretkenlik seviyelerinin yüksek olması, enerji kaynağı olarak kullanılmalarını sağlamaktadır (Maluia vd., 2001). Enerji uygulamalarında kullanılabilecek en güçlü su biyokütlesi "hyacinth" (*eichhomia crassipes*)'dir. Diğer su biyokütleleri ise "*sportina alterniflora, arundo donax ve cattail*" dir (Rezzoug ve Capart, 2002).

2.1.4 Algler

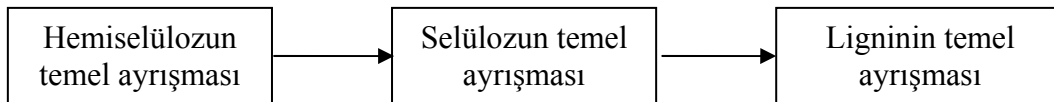
Mikroalgler uzun süredir yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak araştırılmaktadır. Alg türleri, tamamen bakterilerle ayrışabilen, algil ve selülozu yüksek oranda içerdikleri için, anaerobik dönüşüm verimleri oldukça yüksektir (Sawayama vd., 1999).

2.1.5 Şehirsal atıklar

Atık giderilmesinde ve bu atıklardan enerji eldesinde kullanılan iki çeşit şehirsal atık vardır. Bunlar şehirsal katı atıklar (şehirsal atıklar, çöpler) ve biyokatılardır (kanalizasyon suyu, çamur). Çeşitli proseslerle bu atıkların değerlendirilmesi yönünde çalışmalar sürdürülmektedir (Yaman vd., 2000).

2.2 Biyokütlenin Bileşenleri

Biyokütlenin üç ana bileşeni vardır: selüloz, hemiselüloz ve lignin. Biyokütlenin yapıtaşlarını oluşturan hemiselülozun, selülozun ve ligninin ısıl ayrışma özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Selüloz düz bir moleküldür; polimerizasyon derecesi yaklaşık olarak 10000 glikoz (C₆ şeker) ünitesidir. Hemiselüloz C5 ve C6 şekerlerinin polimerleşmeleri ile oluşmaktadır ve polimerizasyon derecesi yaklaşık olarak 200 şeker ünitesidir (Ganesh ve Banerjee, 2001). Selüloz ve hemiselüloz 773 K'nin üzerinde buharlaşabilir ve bu sıcaklıktaki char oluşumu da ihmal edilebilir düzeydedir. Lignin, fenolik ünitelerden oluşan üç boyutlu dallanmış bir yapıya sahip olan bir polimerdir. Lignin, aromatik bileşimi nedeniyle, ısı etkisiyle parçalanır ve char oluşumuna önemli ölçüde katkıda bulunur (Klass, 1998; Glasser, 1985; Gharieb vd., 1993). Selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerine ek olarak, biyokütle çeşitli türlerde "ekstraktif" olarak isimlendirilen yapıları da içermektedir. Bu ekstraktifler polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilir; terpenleri, yağ asitlerini, aromatik bileşikler ve uçucu yağları içerir.

Çizelge 2.1'de çeşitli biyokütle maddelerinin bileşimleri verilmiştir (Meier vd., 1986).

Çizelge 2.1 Çeşitli biyokütle materyallerinin bileşimleri (Meier vd., 1986)

BİYOKÜTLE	SELÜLOZ	HEMİSELÜLOZ	LİGNİN	EKSTRAKTİF	KÜL
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Yumuşak ağaç	41	24	28	2	0,4
Sert ağaç	39	35	20	3	0,3
Çam kabuğu	34	16	34	14	2
Saman	40	28	17	11	7
Pirinç kabuğu	30	25	12	18	16
Turba	10	32	44	11	6

2.3 Dünya’da Biyokütle Enerjisi

1990 yılında Dünyanın birincil enerji tüketimi 8,4 GTEP (Milyar Ton Eşdeğer Petrol) olup, bunun 1,6 GTEP kadarı biyokütle enerjisi, hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır. 1990 yılında Dünyada tüketilen biyokütle enerjisi miktarı, uluslararası sivil toplum kuruluşlarından olan "Biyokütle Kullanan Uluslar Topluluğu (BUN)" verilerine göre 1083 MTEP (milyon ton eşdeğer petrol), "Dünya Enerji Konseyi (WEC)" raporlarına göre 1051 MTEP ve "Birleşmiş Milletler" istatistiklerine göre ise 880 MTEP olmuştur. Kısaca, yenilenebilir enerji kullanımının %57-67,6 kadarı biyokütleden sağlanmıştır (Demirbaş, 2001; Ültanır, 1996).

Ormancılık, ağaç endüstrisi atıkları, bitkisel atıklar ve hayvansal gübreler, kara tipi enerji bitkileri ve su bitkileri niteliğindeki biyokütle kaynaklarından 2010 yılı için hedeflenen toplam biyokütle enerji üretimleri, minimum ve maksimum sınırlar alınarak, ABD'de 235-410 MTEP, Almanya'da 11-21 MTEP, Avustralya'da 12-21 MTEP, İngiltere'de 6,6-12,8 MTEP,

İsveç'te 8,3-12,8 MTEP, Japonya'da 9-17 MTEP aralığında olması beklenmektedir. İsveç ve Japonya'da en büyük payı orman ürünü ve ağaç endüstrisi artıkları alacak, diğer ülkelerde en büyük pay enerji bitkilerine ait olacaktır. Enerji bitkilerinin payının ABD'de %66-70, Almanya'da %39-44, Avustralya'da %49-54 ve İngiltere'de %64-68 olacağı tahmin edilmektedir (Demirbaş, 2000a; Demirbaş, 2001; Garcia-Perez vd., 2001; Groscurth vd., 2000; Kaygusuz ve Sarı, 2003; Küçük ve Demirbaş, 1997; Ültanır, 1996).

Dünya Enerji Konseyi tarafından 1995 yılında 16. Dünya Enerji Kongresi'ne (Tokyo Kongresi) sunulan "Global Enerji Perspektifleri" raporunda yer alan altı değişik senaryoya göre dünyanın birincil enerji tüketiminin, 2020 yılında 11,4-15,4 GTEP ve 2050 yılında da 14,2-24,8 GTEP arasında olması beklenmektedir (Ültanır, 1996; Demirbaş, 2001). Aynı rapora göre yenilenebilir kaynaklardan yapılacak üretim 2020 yılında 2,3-3,3 GTEP ve 2050 yılında 4,4-7,3 GTEP sınırlarında olacaktır. Bu payların içinde klasik biyokütle ve klasik hidrolik enerji yer aldığı gibi, modern biyokütle ve diğer yenilenebilir kaynaklarda yer almaktadır (Demirbaş, 2001).

2.4 Türkiye’de Biyokütle Enerjisi

Ülkemizde, klasik biyokütle kaynaklarından olan odun ile bitki ve hayvan artıkları, uzun yıllardan beri, özellikle ısınma ve pişirme alanlarında kullanılmaktadır. Ancak, bu kullanım ilkel ve ekonomik olmayan biçimde gerçekleşmektedir (Demirbaş, 1996).

Türkiye’de klasik biyokütleden sağlanan toplam enerji $350 \cdot 10^9$ MJ seviyelerindedir. Ülke koşullarının uygun olması nedeniyle odun ve tezeğe bağlı klasik biyokütle kullanımı yerine başka yenilenebilir kaynakların kullanımına geçilmesi gereklidir (Kaya vd., 2002). Enerji üretiminde, enerji ormanlarına, enerji tarımı ürünlerine ve diğer tarımsal yan ürünlere dayalı modern biyokütle üretim tekniklerinden yararlanılmalıdır (Olukcu vd., 2002). Türkiye’deki yıllık tarımsal ürün atığının miktarı 60 milyon ton civarındadır ve bunun yaklaşık 30-40 milyon ton’u enerji üretiminde kullanılabilir niteliktedir (Kaya vd., 2002; Çağlar ve Demirbaş, 2001).

Türkiye’de son zamanlarda organik atık, biyokütle ve biyogazdan enerji eldesine yönelik kamu ve özel sektör yatırımları artmaya başlamıştır. Öncelikle Büyükşehir belediyeleri, çöp atıklarının çözümüne yönelik olarak, atık yakma ve enerji üretim tesisleri kurmaya başlamışlardır (Küçük ve Demirbaş, 1997). Türkiye’de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kaynakları kojenerasyon tesisleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Türkiye’de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kullanılan kojenerasyon tesisleri (Kaya vd., 2002)

NO	Kurum Adı	Bölgesi	Yeri	Kapasite (Mw)	Yakıt Tipi
1	Aksa Enerji	Bursa	Bursa	0.83	Çöp
2	Belka	Ankara	Ankara	3.20	Biyogaz
3	İzaydaş	İzmit	Köseköy	5.40	Çöp
4	İstaç	İstanbul	Kemberburgaz	4.00	Çöp

1998 yılında Türkiye'deki geri kazanılabilir biyo-enerji potansiyelini 16,92 MTEP olarak belirlenmiştir. Bu miktarın büyük bir çoğunluğu orman atıkları ve odun işleme prosesi atıklarından oluşmaktadır (Kaygusuz ve Sarı, 2003). Çizelge 2.3'de Türkiye'deki geri kazanılabilir biyo-enerji kaynaklarının dağılımı gösterilmektedir.

Türkiye'de gelecekte üretilecek biyokütle enerji miktarlarına dair tahminler incelenip yakın zamandaki değerler ile karşılaştırıldığında, biyokütle maddelerden elde edilecek enerji miktarının arttığı görülmektedir. Çizelge 2.4'de günümüzdeki ve gelecekte Türkiye’de üretilmesi planlanan biyo-enerji miktarları verilmektedir.

Çizelge 2.3 Türkiye’de 1998 yılı toplam geri kazanabilir enerji potansiyeli (Kaygusuz ve Sarı, 2003)

Biyokütle tipi	Enerji potansiyeli (KTEP)
Tarımsal atıklar (kuru)	4560
Tarımsal atıklar (nemli)	250
Hayvansal atıklar	2350
Ormansal atıklar ve odun işleme prosesi atıkları	4300
Şehirsal atıklar	1300
Yakacak odun	4160
Toplam biyo-enerji	16920

Çizelge 2.4 Türkiye’de günümüzde üretilen ve gelecekte üretilmesi planlanan biyo-enerji miktarları (Kaygusuz ve Sarı, 2003)

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

3. ANTEP FISTIĞI

Antep fıstığı bitkisinin gen merkezi üzerinde bulunan ülkemizde antep fıstığı üretimi çok eskilere dayanmaktadır. Kültüre alınışından itibaren Antep fıstığı üretimi ülkemizde hızla artmış ve ihracatta önemli oranda döviz kaynağı yaratmıştır.

Diğer kültür bitkilerinin üretimi için elverişli olmayan kıraç, taşlık ve meyilli arazileri de değerlendiren Antep fıstığı, aşılabilir çok sayıda değişik ağaçlara sahip olmasının yanında, GAP sahasının sulu tarıma açılması ile de üretim açısından çok daha büyük önem kazanmaktadır (Arpacı vd., 2000).

3.1 Üretim

3.1.1 Dünya üretimi

Dünyada Antep fıstığı üreten ülkeler genellikle kuzey yarımkürede bulunmaktadır. Bu ülkeler arasında İran, A.B.D. ve Türkiye üretim miktarı yönünden uzun yıllardır ilk üç sırayı paylaşırken, son yıllarda A.B.D Antep fıstığı üretimine büyük hız vermiş ve ülkemizden daha fazla üretim miktarına ulaşmıştır (Arpacı vd., 2000; Ak ve Kaşka, 1992).

Dünyada Antep fıstığı üretimi ülkeler itibariyle aşağıda Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Dünya kabuklu Antep fıstığı üretimi (1000 Ton) (DİE)

ÜLKELER	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
TÜRKİYE	40	51	42	70	40,0	40,0	75,0	30,0
İRAN	195	239	260	112	314,0	131,2	304,0	120,0
ABD	59	67	48	82	85,3	55,8	110,2	90,7
SURİYE	14,9	15	24	29	35,7	30,1	39,9	39,9
YUNANİSTAN	5,4	4	4	5	8,0	6,0	6,5	6,2
İTALYA	0,2	2	2	3	0,5	2,6	2,7	0,1
DÜNYA	342	391	425	335	516,3	292,3	567,2	328,4

3.1.2 Türkiye üretimi

Birçok bitki türünde olduğu gibi ülkemiz, Antep fıstığının da gen merkezlerinden biridir. Antep fıstığı ağaçları çoğunlukla Güney ve Güneydoğu Anadolu’da olmak üzere İç Anadolu ve Doğu Anadolu’nun bazı bölümlerinde bulunmaktadır (Ak ve Kaşka, 1992; Aksu, 1992). Antep fıstığı ağacı kışları oldukça soğuk ve yazları da oldukça sıcak çok özel iklim koşullarına gereksinim duymaktadır. Bu nedenle Türkiye’de ve Dünyada yetiştiricilik için uygun alanlar sınırlıdır(Ak ve Kaşka, 1992; Arpacı vd., 2000).

Türkiye'nin 1990–2002 yılları itibariyle meyve veren Antep fıstığı ağaç sayısı, üretim durumu ve ağaç başına verim miktarı aşağıda Çizelge 3.2'de görülmektedir.

Çizelge 3.2 Türkiye Antep fıstığı ağaç sayısı, üretimi ve verim (Aksu, 1992)

YILLAR	Meyve Veren Ağaç Sayısı (1000 Adet)	Üretim (Ton)	Ağaç Başına Verim (Kg)
1990	20 380	14 000	0,69
1991	21 080	64 000	3,04
1992	22 000	29 000	1,32
1993	22 948	50 000	2,18
1994	23 340	40 000	1,71
1995	23 850	36 000	1,51
1996	24 480	60 000	2,45
1997	25 340	70 000	2,76
1998	26 050	35 000	1,34
1999	26 380	40 000	1,52
2000	25 445	75 000	2,95
2001	26 000	30 000	1,15
2002	26 000	55 000	2,12

3.2 Tüketim

3.2.1 Dünya tüketimi

Antep fıstığının dünya genelindeki üretim ve tüketimi arasında genellikle bir denge olduğu bilinmekte, üretim artışına paralel olarak yıllara göre tüketimde de bir artış eğilimi gözlenmektedir. Antep fıstığı gerek çerezlik olarak gerekse dondurma, pasta ve çikolata sanayinde aranan bir üründür (Arpacı vd., 2000; Ak ve Kaşka, 1992).

Antep fıstığı pahalı bir ürün olduğundan ABD ve Batı Avrupa gibi gelişmiş ülkelerde fazla miktarda tüketilmekte, son yıllarda Arap Ülkelerinde de tüketimi giderek artmaktadır.

Son yedi dönem itibariyle Dünya kabuklu Antep fıstığı tüketimi aşağıda Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Dünya kabuklu Antep fıstığı tüketimi (Ton) (DİE)

Dönem	1995/96	1996/97	1997/98	1998/99	1999/2000*	2000/01*	2001/02*
Miktar	260 000	240 000	210 000	240 000	200 000	260 000	250 000

(*) Kuru kabuklu ve işlenmiş fındık temelindedir.

Üretici ülkelerde Antep fıstığının yaklaşık %60-70'i tuzlu kavrulmuş kuru yemiş olarak, %30-40'ı tatlı, pasta ve şekerlemede kullanılırken, ABD ve Avrupa'da %90'ı kuru yemiş olarak tüketilmektedir (Ak ve Kaşka, 1992).

Çizelge 3.4 Üretim yapan ülkelerin iç tüketimi (1000 Ton/Kabuklu) (DİE)

ÜLKELER	1996	1997	1998	1999	2000	2001
İran	30	25	20	20	30	30
A.B.D.	15	15	20	25	40	40
Türkiye	20	30	30	35	25	20
Suriye	14	15	15	18	20	20
İtalya	8	6	10	12	17	
Yunanistan	6	6	6.5	7	7.3	

3.2.2 Türkiye tüketimi

Ülkemizde iç tüketim kesin olarak bilinmemekte, üretimden ihracat ve stok miktarının düşülmesi suretiyle hesaplanmaktadır. Bu da genelde Türkiye üretiminin %70 'i civarında olmaktadır.

1999/2000 sezonunda kuru kabuklu Antep fıstığı tüketimi 30.000 ton, 2000/2001 sezonunda 25.000 ton ve 2001/2002 sezonunda ise 20.000 ton civarındadır (Arpacı vd., 2000). Türkiye’de kuru kabuklu Antep fıstığı tüketimi mahsule bağlı değişmekte olup ortalama olarak 25.000 tondur. Ürünün kıt olduğu yıllarda tüketim 20.000 ton dolayında iken bol olan yıllarda 30.000 tona çıkmaktadır (Ak ve Kaşka, 1992).

3.3 Antep fıstığı kabuğunun değerlendirilmesi

Zaten ülkemizde miktar olarak kısıtlı üretilen Antep fıstığı, fabrikalarda işlem gördükten sonra geriye kalan kabuk kısmı çoğunlukla yakacak olarak kullanılmaktadır. Ancak fındık kabuğu ile karıştırılarak sunta yapımında da kullanımı görülmektedir. Ayrıca kabuklar yine başka tarımsal atıklarla preslenerek şömine odunu imalatında kullanılmaktadır (Ak ve Kaşka, 1992).

4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütleden yakıt ve kimyasal madde üretimini amaçlayan prosesler aşağıda verilen ana başlıklar altında incelenebilir (Artok ve Schobert, 2000a; Demirbaş, 2001):

- Biyokimyasal dönüşüm prosesleri
 - Biyogaz üretimi
 - Etanol üretimi
 - Hidrojen üretimi
- Kimyasal dönüşüm prosesleri
 - Doğrudan yakma prosesleri
 - Termokimyasal prosesler
- Agrokimyasal prosesler

4.1 Biyokimyasal dönüşüm süreçleri

Biyokimyasal dönüşüm süreçleri biyokütlenin biyolojik aktiviteyle alkole veya oksitlenmiş ürünlere dönüştürülmesine dayanır. Biyokütlenin anaerobik koşullar altında mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik olarak parçalanmasıyla çeşitli yakıtlar üretilmektedir. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri ile elde edilen en önemli yakıtlar, biyogaz, etanol ve hidrojenidir (Guthrie, 2000).

Biyokütlenin anaerobik bir ortamda mikrobiyolojik olarak bozundurulması (biyometanlaştırma) ile biyogaz üretilmektedir. Biyogaz yaklaşık % 60-70 metan, % 30-40 karbondioksit ve çok düşük oranlarda hidrojen ve hidrojen sülfür içerir (Sawayama vd., 1999; Miller ve Fellows, 1985). Biyogazın enerji içeriği, 20-26 MJ/m³ arasında değişen yanıcı gaz karışımından meydana gelir. Biyogaz bileşimi biyokütlenin özellikleri ve üretim koşullarına bağlı olarak değişir (Croftcheck vd., 2005; Encinar vd., 1998; Glasser, 1985; Lodhi ve Zain-al-Abdin, 1999).

Şekerli, nişastalı ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarından anaerobik fermentasyon yöntemi ile etanol üretilmektedir (Isman, 1979; Campbell, 1983). Şekerli ve nişastalı kaynaklardan etanol üretim teknolojisi çok gelişmiş olup, araştırma ve geliştirme çalışmaları, çeşitli yeni enerji bitkilerinin, orman ve tarım atıklarının fermentasyonu ile yakıt alkolü üretimine yönelmiştir (Hillis, 1985; Glasser, 1985).

Anaerobik koşullarda fotosentetik olan ve olmayan bazı bakteriler yardımıyla biyokütle parçalandığında açığa çıkan ürünlerden biri de hidrojenidir. Yüksek ısı değere sahip, çevre

dostu hidrojenin yakın gelecekte enerji alanında kullanımının yaygınlaşacağı, depolama ve taşımadaki sorunların çözüleceği ve özellikle taşıtlar için ideal bir yakıt olacağına inanılmaktadır (Guthrie, 2000; Jarvis, 2004). Biyokimyasal dönüşüm süreci uygulamalarında, hidrojen ve metanın birlikte elde edildiği sistemler de bulunmaktadır (Qu vd., 2003; Overend ve Chornet, 1987).

4.2 Kimyasal dönüşüm süreçleri

4.2.1 Doğrudan yakma prosesleri

Doğrudan yakma, biyokütle enerjisinden faydalanabilmek için uygulanan temel bir proses olup, biyokütle enerjisinin buhar çevrimleri yardımıyla ısı veya elektrik enerjisine dönüşümü için kullanılan en eski tekniktir (Garcia-Perez vd., 2001).

Doğrudan yakma sonucu üretilen enerji, ısı veya buhar sağlamada, yüzey ısıtmada, endüstriyel proseslerde veya elektrik üretiminde kullanılabilir (Artok ve Schobert, 2000a; Komiyama, 2001). Evde yemek yapılması, yüzey ısıtma gibi küçük çaplı uygulamalarda, %30-90'lık ısı transfer kaybı olduğundan oldukça verimsizdir. Ancak, daha büyük çaplı uygulamalarda, yakıt odunu, orman artıkları, kurutulmuş şeker kamışı buhar üretmek amacıyla yakılır (McKendery, 2002; Klass, 1998).

4.2.2 Termokimyasal dönüşüm süreçleri

Termokimyasal prosesler piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma yöntemlerini içerir. Termokimyasal proseslerin ürünleri; içerisinde gazların, buharların ve katranın bulunduğu buharlaşabilen ve kısmen yoğunlaşabilen bir fraksiyon ve karbon açısından zengin katı artıklardır (Chen vd., 1997). Esas olarak, termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ısı değeri düşük, nem içeriği yüksek biyokütle kaynaklarından yüksek ısı değeri yakıtların eldesi amacıyla uygulanmaktadır (Demirbaş, 2000c; Demirbaş, 2000b). Isıl dönüşüm süreçleri sonucu elde edilen yakıtların taşınması, dağıtımı ve yakılması biyokütle kaynağına kıyasla daha kolaydır; ayrıca, yüksek verimle, külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanmaları da diğer önemli üstünlükleridir (Ganesh ve Banerjee, 2001).

Termokimyasal süreçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleden daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Birincil ürünler, daha kullanışlı ve değerli ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir (Gharieb vd., 1995).

4.2.2.1 Piroliz

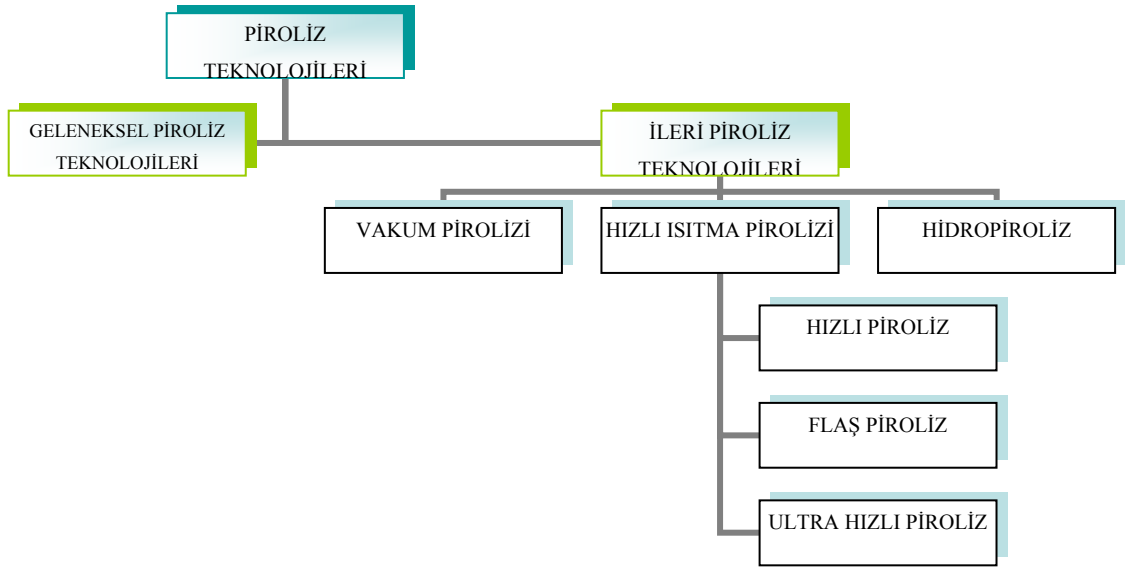
Piroliz, biyokütle maddelerinin oksijensiz ortamda doğrudan ısı bozunmaya uğrayarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülme işlemidir. Piroliz prosesleri; biyokütle hammaddelerinden çözücülerin, kimyasalların ve diğer ürünlerin ticari olarak üretimi için uygulanmaktadır (Ganesh ve Banerjee, 2001; Demirbaş, 1996).

Biyokütle hammaddelerinin tipi ve bileşimi, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, bekleme süresi ve katalizör kullanımı gibi çeşitli parametrelerin etkileri ile ürün seçiciliğinin ve ürün verimlerinin değiştirilebilmesi, ileri biyokütle piroliz proseslerinin geliştirilmesine sebep olmuştur (Glasser, 1985; Guthrie, 2000).

Piroliz sonucu elde edilen gaz, sıvı ve katı ürünlerin oranı, uygulanan piroliz yöntemine ve çalışma koşullarına bağlıdır. Piroliz süresi ve sıcaklık, ürün verimi ve ürün çeşitliliği üzerinde en etkili parametrelerdir. Elde edilmesi istenen ürüne göre çeşitli piroliz yöntemleri uygulanmaktadır. Örneğin; uzun sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum sıvı ürün verimine, yüksek sıcaklık ve uzun sürede gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum gaz ürün verimine ulaşılır (Groscurth vd., 2000; Jarvis, 2004; Küçük ve Demirbaş, 1997).

Biyokütle piroliz ürün karışımlarının çok karmaşık olmaları ve belirli ürünler için seçiciliklerinin düşük olması nedeniyle, bu ürünlerinin seçiciliklerini arttırabilmek amaçlanır. Bazı durumlarda, reaktan veya katalizör eklenmesiyle, ya da piroliz koşullarının değiştirilmesiyle seçicilikler arttırılabilmektedir (Rao ve Sharma, 1998).

Piroliz süreçleri günümüzde çok gelişmiştir. Önceki süreçlerde iri biyokütle taneleri için sabit yataklı ve gaz geri dönüşümlü süreçler; pulvarize taneli biyokütle için akışkan yatak ve döner fırın gibi sistemler kullanılmıştır (Maldas ve Shiaishi, 1997; Olukcu vd., 2002). Daha sonraki süreçlerde ısı iletimi teknolojileri geliştirilerek, piroliz ürünlerinde seçicilik hedeflenmiştir (Demirbaş, 2000b; Chen vd., 1997). Piroliz teknolojilerini Şekil 4.1'de gösterildiği gibi sınıflandırmak mümkündür. Ayrıca, farklı piroliz yöntemleri ve özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Piroliz teknolojilerinin sınıflandırılması (Demirbaş, 2000b; Chen vd., 1997)

Çizelge 4.1 Piroliz yöntemleri (Klass, 1998; Jarvis, 2004)

Yöntem	Reaktörde kalma süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (K)	Ürünler
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	673	Char
Geleneksel	5-30 dak.	Düşük	873	Yağ, gaz, char
Hızlı	0.5-5 s.	Çok yüksek	923	Yakıt yağı
Flaş-sıvı	<1s.	Yüksek	<923	Yakıt yağı
Flaş-gaz	<1s.	Yüksek	<923	Kimyasallar, gaz
Ultra	<0.5s.	Çok yüksek	1273	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 s.	Orta	673	Yakıt yağı
Hidro-piroliz	<10s.	Yüksek	<773	Yakıt yağı
Metano-piroliz	<10s.	Yüksek	>973	Kimyasallar

Yavaş piroliz, biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile uzun sürede gerçekleştirilen piroliz yöntemidir. Geleneksel piroliz, biyokütledeki çoğu lignoselülozik polimerlerden oluşan organik bileşiklerin, oksijensiz ortamda, ısı etkisiyle yavaş bozundurulmasıdır (Sharma ve Bakhshi, 1993). Yavaş piroliz, geleneksel olarak odun kömürü üretiminde uygulanmaktadır.

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleşen bir termokimyasal dönüşüm prosesidir. Biyokütle, havasız ortamda aniden ısıtılır, buhar çıkar ve yoğunlaşarak koyu kahverengi bir sıvıya dönüşür (Pindora, 1999; Murvvvanashyaka vd., 2001). Oluşan sıvı ürün piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyo-yağ, biyo-petrol, biyo-yakıt, odun yağı, odun distilatı gibi birçok şekilde adlandırılır (Klass, 1998). Elde edilen sıvı ürün, motor ve türbinlerle elektrik

üretimi, benzin, dizel yakıtı üretimi ve çeşitli kimyasalların eldesi için kullanılır. Bir başka deyişle, geleneksel yakıtlara alternatif bir yakıttır ve dünya petrol rezervlerinin azalmasıyla gittikçe önem kazanmaktadır.

Hızlı piroliz, biyokütle bir veya bir kaç saniye 673-923 K arası sıcaklıkta kalacak şekilde uygulanmaktadır. Geleneksel pirolizde olduğu gibi, bazı özel kimyasalların seçicilikleri hızlı pirolizde de düşüktür. Biyokütlenin hızlı ısıtılması, biyokütlerde bulunan polimerik bileşenlerin kırılmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da oksijenlenmiş monomer ve polimerlerden oluşan, ağırlıkça %60-70 oranında birincil gaz ürünler oluşmaktadır. Hızlı piroliz neticesinde elde edilen ürünün hızlı ve etkili bir şekilde soğutulması ve reaktörde kısa kalma süreleri spesifik ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır (Ganesh ve Banerjee, 2001).

Flash-sıvı, flash-gaz, hidro, ultra, vakum, metano piroliz yöntemleri biyokütleden çok kısa sürede yakıt yağı, çeşitli kimyasallar ve gaz ürün elde etmek amacı ile laboratuvar ölçekli proseslerde uygulanmaktadır (Groscurth vd., 2000; Jarvis, 2004; Küçük ve Demirbaş, 1997).

Biyokütle pirolizinde başlıca etkenler, biyokütlenin özellikleri ve proses değişkenleridir (Rao ve Sharma, 1998; Theander, 1985)

- Biyokütlenin özellikleri
 - Organik yapı
 - İnorganik yapı
 - Nem içeriği
 - Gözeneklilik
 - Kül miktarı
 - Uçucu bileşenler
 - Tane boyutu
 - Isıl değeri
 - Sabit karbon/uçucu madde oranı
 - Selüloz/lignin oranı
 - Alkali metal içeriği
- Proses değişkenleri:
 - Sıcaklık
 - Isıtma hızı
 - Gaz ortamın özellikleri
 - İnert gaz

- Reaktif gaz
- Basınç
- Reaktörde kalma süresi
- Reaktör geometrisi
- Katalizör

Proses değişkenleri içerisinde reaktörde kalma süresi ve sıcaklık, ürün verimini ve ürün dağılımını en çok etkileyen değişkenlerdir. Reaktörde kısa kalma süresi sonunda maksimum sıvı ürün verimi elde edilmesine karşılık, reaktörde uzun kalma süresi ve düşük sıcaklıklarda maksimum char verimi elde edilmektedir (Rao ve Sharma, 1998).

Piroliz işlemi boyunca dehidrasyon, parçalanma, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromotizasyon, koklaşma ve yoğunlaşma meydana gelmektedir. Ürünler, su, karbonmonoksit, karbondioksit, diğer gazlar, odun kömürü, organik bileşikler (düşük molekül ağırlıklı), katran ve polimerlerdir (Klass, 1998). Çizelge 4.2'de odunun yavaş piroliz sürecinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen tepkimeler ve gaz faz bileşimindeki değişim görülmektedir.

Çizelge 4.2 Odunun yavaş piroliz sürecinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen tepkimeler ve gaz faz bileşimindeki değişimler (Reina vd., 1998)

Kademeler	Sıcaklık (K)	H ₂ (%mol)	CO (%mol)	CO ₂ (%mol)	Hidrokarbonlar (%mol)
Suyun giderilmesi	428-473	0	30,5	68,0	2,0
CO ₂ oluşumu	473-553	0,2	30,5	66,5	3,3
Hidrokarbonların oluşumunun başlaması	553-653	5,5	20,5	35,5	36,6
Hidrokarbonların oluşumu	653-773	7,5	12,3	31,5	48,7
Bozunma	773-973	48,7	24,5	12,2	20,4
H ₂ Oluşumu	973-1173	80,7	9,6	0,4	8,7

Selüloz yavaş bir şekilde ısıtıldığı zaman yaklaşık 523-543 K sıcaklık aralığında, başlıca CO₂ ve CO'den oluşan çok miktarda gaz açığa çıkar. Başlangıç aşamasında az miktarda hidrojen ve hidrokarbon gazları ve çok miktarda karbon monoksit ve karbondioksit gazları açığa çıkar. Sıcaklığın artması ile birlikte hidrokarbon gazlarının çıkışı, hidrojenin açığa çıkması tamamlanıncaya kadar sürer (Reina, 1998).

Biyokütlenin pirolizi, reaktanların sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olabilir. Yüksek oranda hemiselülozikleri ve selülozikleri içeren biyokütlenin pirolizi 673 K'den 723 K'e kadar olan sıcaklıklarda endotermik; daha yüksek sıcaklıklarda ise

ekzotermiktir. Uygun şekilde tasarlanmış bir sistemde gerekli sıcaklığa ulaşıldığında, işlemi sürdürmek için dışarıdan az bir ısı ilavesi yeterlidir (Rocha vd., 1999).

Piroliz neticesinde, uygulanan teknolojiye bağlı olarak, oluşan ürünler katı, sıvı veya gaz halinde olabilir.

Katı ürün, sıcaklığına bağlı olarak, inorganik maddeleri, çözünmemiş organik katıları ve organik bileşenlerin ısıl bozunması sonucunda oluşmuş karbonlu atıkları içerir (Pindora, 1999; Murvvanashyaka vd., 2001).

Sıvı ürün ise, su ve hammadde bileşenlerinden daha düşük molekül ağırlıklarına sahip, organik kimyasallardan oluşan çok bileşenli bir karışımdır. Piroliz sıvı ürünü, ağırlıkça %20 su içeren, viskozitesi yüksek, yoğun siyah katranımsı bir akışkandır. Yüksek oranda selüloz içeren biyokütle için sıvı fraksiyon genellikle asitler, alkoller, aldehytler, ketonlar, esterler, heterosiklik yapılarının türevleri ve fenolik bileşiklerinden oluşur (Yaman vd., 2000; Rustamov vd., 2002). Oluşan sıvı ürün, yaklaşık olarak biyokütlenin temel bileşimindedir ve biyokütleden 20-25 MJ/kg daha fazla ısıl değerine sahiptir. Ayrıca sıvı ürün, yakıt yağı olarak isimlendirilmekle birlikte daha çok katrana benzemekte olup oksijenlenmiş hidrokarbonların oluşturduğu kompleks bir karışımdan ibarettir (Demirbaş, 2001; Demirbaş, 1996).

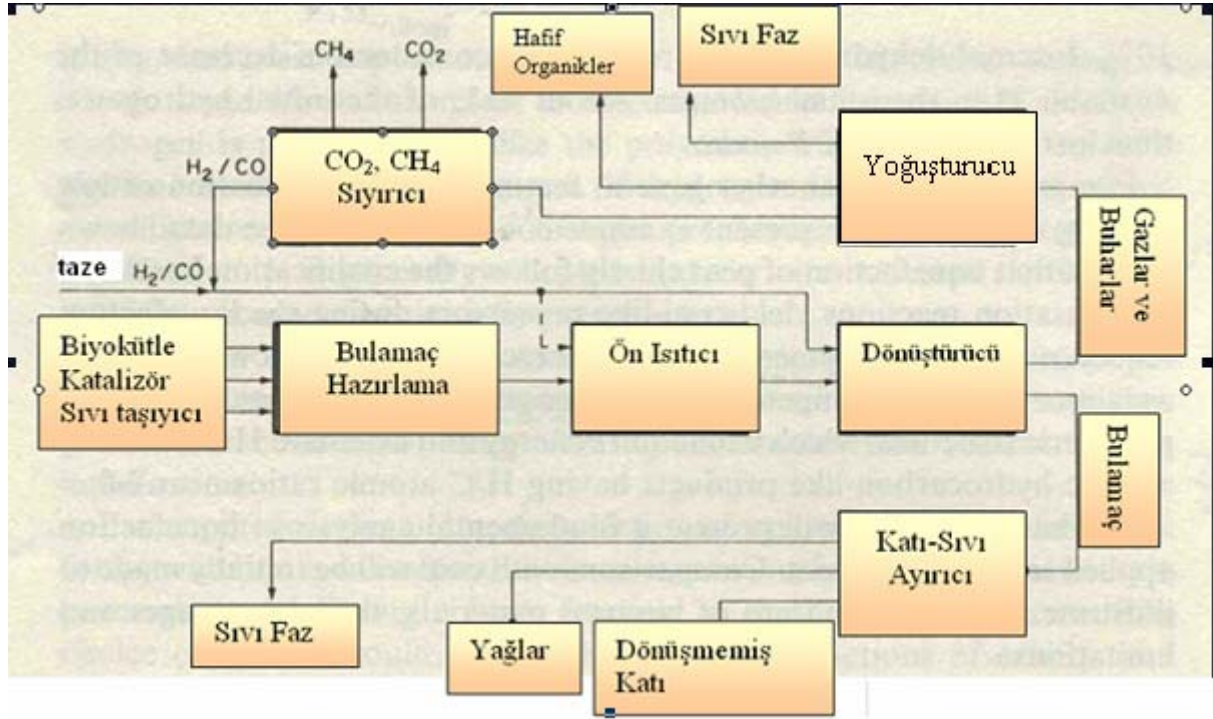
Piroliz prosesinin gaz ürünü, beslemeye ve proses parametrelerine bağlı olarak 3.9-15.7 MJ/m³ arasında değişen ısıl değere sahip, düşük veya orta enerjili bir gaz olup, başlıca karbondioksit, karbonmonoksit, metan, hidrojen, etan, etilen, çok az miktarda büyük moleküllü yüksek organik gazlar ve su buharından oluşmaktadır (Guthrie, 2000; Hillis, 1985; Demirbaş, 2000b).

4.2.2.2 Sıvılaştırma

Biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülmesinin amacı, kullanımı güç olan, çok yer kaplayan ve düşük enerji içeriklerine sahip biyokütle maddelerin; depolanabilmesine, pompalanabilmesine ve doğrudan yanma fırınlarında kullanımına olanak tanıyan veya spesifik yakıtların ve kimyasalların eldesi için kullanılan yağların üretilmesidir (Artok ve Schobert, 2000a). Birincil ürün sıvı olduğundan dolayı sıvılaştırma kelimesi böyle bir dönüşüm yolunu tanımlamak için kabul edilmiştir. Genelleştirilmiş sıvılaştırma prosesi Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Piroliz ve sıvılaştırma birbirine karıştırılabilir. Her iki termokimyasal proseste de biyokütle sıvı ürünlere dönüşür. Sıvılaştırma prosesinde asıl amaç, büyük moleküllü yapıların uygun katalizör ilavesi ile bozunarak küçük moleküllü yapılara dönüşümü neticesinde sıvı ürün elde

etmektedir. (Artok ve Schobert, 2000b). Genel olarak sıvılaştırma prosesi 798 – 873 K, piroliz ise 923 – 1073 K sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Basınç, sıvılaştırma prosesinde 5-20 MPa, piroliz prosesinde ise 0.1 - 0.5 MPa arasında değişmektedir. Sıvılaştırma prosesinde biyokütlenin kurutulması gerekmez, piroliz prosesinde ise kurutma işlemi gereklidir.



Şekil 4.2 Genelleştirilmiş sıvılaştırma prosesi (Chornet ve Overend, 1998)

Sıvılaştırmanın ana amacı sıvı ürününde H/C oranını orijinal beslemedekine kıyasla attırmaktır. Hidrokarbon benzeri ürünler için O/C oranında bir azalma gereklidir. H₂ ilavesi H/C oranını arttırmak ve oksijeni H₂O formunda uzaklaştırarak azaltmak için gereklidir. Biyokütlerde oksijenin yerinin değiştirilmesi, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarınca, pirolitik evreler sırasında meydana gelir (Chornet ve Overend, 1998).

Selülozik malzemelerin sulu sistemde ısıtılarak doğrudan sıvılara dönüştürülmesi 100 yıldan daha uzun bir süredir bilinmektedir. Saf selüloz 300°C'de veya daha düşük sıcaklıklarda, 19.3 MPa basınçta 1 saatten daha kısa sürede sodyum karbonat katalizörü kullanılmadan veya ortamda % 0.8 konsantrasyonuna kadar sodyum karbonat katalizörü kullanılarak sıvılaştırılmaktadır (Chornet ve Overend, 1998). Alifatik ve aromatik alkollerin, fenollerin, hidrokarbonların, süstitüe furanların ve alisiklik bileşiklerin geniş bir yelpazesi oluşmaktadır. 268–407°C'deki sıcaklıklarda, 21–35 MPa basınç altında ve 20–60 dakikalık reaksiyon süreleriyle gerçekleştirilen diğer deneylerde, ortalama sıvı verimi selülozun

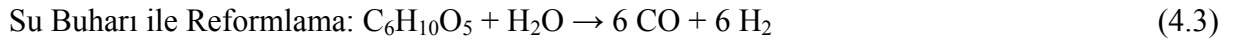
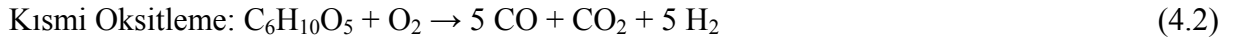
ağırlıkça % 25'i kadardır. Gaz halindeki yan ürünlere ilave olarak ağırlıkça yaklaşık % 10 mangal kömürü üretilmiştir (Demirbaş, 2000a).

4.2.2.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin yanabilir bir gaz karışımına yüksek sıcaklıkta (1073–1173 K) kısmen okside edilmesi ile dönüştürülmesidir. Oluşan gaz, buhar üretmek amacıyla yakılabilir ya da gaz türbinlerinde elektrik üretmek amacıyla kullanılır. Gazlaştırma, biyokütle enerji dönüşüm prosesleri arasında en son geliştirilen, gaz türbinlerini kullanarak biyokütleden elektrik üretimi için verimi artıran ve yatırım maliyetini düşüren bir teknolojidir.

Biyokütle gazlaştırma prosesleri genellikle, düşük ve orta enerji içerikli gaz yakıtların ve kimyasalların üretimi, sentez gazının üretilmesi ve hidrojenin elde edilmesi amacıyla tasarlanmaktadır (Encinar vd., 1998; Ganesh ve Banerjee, 2001).

Üç tip gazlaştırma işlemi vardır. Bunlar piroliz, kısmi oksidasyon ve reformlamadır. Hammadde olarak selüloz kullanılırsa, bazı stokiometri örnekleri aşağıdaki eşitliklerle gösterilebilir (Rao ve Sharma, 1998):



Biyokütlenin pirolitik gazlaştırma sürecinde, tepkime sıcaklığı yükseldikçe gaz verimi artmaktadır. Gazlaştırmada, herhangi bir işleme uğratılmamış ya da ön kurutma yapılmış biyokütle kullanılabilir. Biyokütle gazlaştırıcıda kurudukça ve oluşan tepkimeler sonucunda su açığa çıkar (Küçük ve Demirbaş, 1997; Peters ve Bruch, 2002).

Biyokütlenin tam yanması için gerekli stokiometrik oksijen miktarından, daha az miktarda oksijenle tepkimeye girdiği birçok ısı dönüşüm prosesleri, kısmi oksidasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu tip uygulamalarda hava veya oksijen kullanılmaktadır. Oksijen havadan sağlandığında, düşük ısı değerli gazlar oluşur. Saf oksijen veya oksijence zenginleştirilmiş hava kullanıldığında, yüksek ısı değerli gazlar elde edilmektedir (Küçük ve Demirbaş, 1997; Peters ve Bruch, 2002; Reina vd., 1998).

Katı atıklar ve çöplerin gazlaştırılması yeni bir uygulamadır. Katı atık kullanımı, kırsal kesim atıklarının yönetimi ve hidrojen ile çalışan araçlar için yakıt kaynağı gibi sorunlara kısmen çözüm getirmektedir (Rao ve Sharma, 1998).

Biyokütleden hidrojen eldesi, genellikle aşağıdaki reaksiyonlar ile gerçekleşir:



Biyokütlenin gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünün enerji içeriği değiştirilebilmektedir. Düşük enerji içerikli gazlar (3.92-11.78 MJ/m³), biyokütle hammaddesi ile hava doğrudan temas ettiğinde oluşmaktadır. Bu durum, gazlaştırma prosesi sırasında havadan gelen azot ile gaz ürünün seyrelmesinden kaynaklanmaktadır (Minovva vd., 1998). Orta seviyede enerji içeren gazlar (11.78-27.48 MJ/m³), doğrudan ısıtılan biyokütle gazlaştırıcılarında oksijen kullanıldığında elde edilebilmektedir. (Thring ve Breau, 1996; Theander, 1985). Yüksek enerji içerikli gaz ürünler (27.48-39.26 MJ/m³), gazlaştırma koşulları, metan ve diğer hafif hidrokarbonların oluşumunu arttıracak şekilde seçildiğinde veya bu yakıt bileşenlerinin gaz üründeki konsantrasyonlarını arttırmak amacıyla, gazlaştırmadan hemen sonra bir saflaştırma işlemi uygulandığında üretilmektedir (Miller ve Fellows, 1985).

4.3 Agrokimyasal prosesler

Yüksek oranda yağ içeren tohumlardan yağın ekstraksiyonu ile dizel yakıtı alternatif biyodizel ya da ısıtma yağı elde edilebilmektedir. Bitkisel yağların enerji içeriği yaklaşık olarak 39,3-40,6 MJ/kg kadardır. Biyodizel üretim amacına uygun birçok tarımsal biyokütle ürün bulunmaktadır. Bu ürünlere örnek olarak ayçiçeği çekirdeği, soya fasulyesi ve kolza tohumu verilebilir (McMillen vd., 2004; Olukcu vd., 2002; Pinto vd., 2002). Günümüzde Dünya çapında 85 biyodizel tesisi bulunmakta ve toplam kapasiteleri 1,28 milyon tona varmaktadır (Minovva vd., 1998; Özbay vd., 2001a).

Biyodizel kullanımı, SO_x emisyonunda %99'a, partikül yapıdaki kirleticilerin emisyonunda ise %39'a varan azalmalar sağlamaktadır (Demirbaş, 2001).

4.4 Biyokütlenin Sıvılaştırılmasına Yönelik Örnek Çalışmalar

Biyokütle sıvılaştırılmasına ilişkin, pek çok araştırmacı konuya farklı açılardan yaklaşarak çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Bu nedenle, kaynak tarama sonrasında geniş bir yelpazede sıvılaştırma çalışmaları elde edilmiştir. Bu çalışmalar arasından, bu tezde yapılan deneysel çalışmaya temel alınan araştırmalar seçilerek aşağıda özetlenmiştir.

Meier ve ark (1985), çam, kayın odunu ve şeker kamışı küspesinin paladyum katalizörlüğü ve hidrojen ortamında direkt sıvılaştırılmasını incelemiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sıvı ürünler karakterize edilerek, nötral, zayıf ve kuvvetli asidik fraksiyonlara ayrılmış, C/H oranları belirlenerek kalorifik değerleri hesaplanmıştır. 0,1-0,5 mm partikül boyutunda biyokütle örnekleriyle sulu ortamda gerçekleştirilen deneylerde hidrojen basıncının 60 bar olması durumunda en yüksek sıvı ürün verimi sağlanmıştır.

Dote ve ark (1992), kuru temelde %80 organik madde içeren kanalizasyon atıklarından direkt termokimyasal sıvılaştırma yöntemiyle sıvı ürün elde etmeye çalışmıştır. Elde edilen sıvı ürün buhar distilasyonu işlemine tabi tutulmuş, asit-baz ekstraksiyon işlemiyle nötral, zayıf asidik ve asidik fraksiyonlarına ayrılmıştır. Her fraksiyon gaz kromatografisi kütle spektroskopisi ile analiz edilerek ürün kompozisyonu belirlenmiştir. Zayıf asidik fraksiyonun genelde fenolik bileşiklerden oluştuğu, bazik fraksiyonun ise genelde piridin, pirazin, aminler ve amid içerdiği tespit edilmiştir. Nötral fraksiyonun alifatik bileşikler, alisiklik bileşikler, alkoller, ketonlar, aromatik bileşikler, sülfür içeren bileşikler, oksijen içeren heterosiklik bileşiklerden meydana geldiği bulunmuştur.

Yan ve ark. (1999), odun talaşı ile yaptıkları sıvılaştırma çalışmasında, çözücü tipi, sıcaklık, soğuk hidrojen basıncı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. 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 denemiştir. Sıcaklığın 250°C'den 450°C'ye artırılması ile toplam dönüşümün değişmediğini; ancak, yağ veriminin %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 belirtmişlerdir. 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 durumda asfalten+preasfalten veriminin %20 düşüp, gaz veriminin %20 arttığını göz önüne alarak, tetralinin tercih edilen çözücü tipi olduğunu eklemişlerdir. Ayrıca, tetralinin sadece hidrojen verme rolünü üstlenmekle kalmayıp, odun talaşının moleküler yapısının bozunmasını başlattığını da belirtmişlerdir.

Rezzoug ve Capart (2002), çalışmalarında odundan sıvı ürün eldesini iki aşamada gerçekleştirmişlerdir. İlk aşamada 0,2 mm partikül boyutunun altındaki odun parçalarını

etilen glikol ve sülfürik asit varlığında 250°C'de sıvılaştırmışlardır. Bu işlem sonucunda elde ettikleri yağları 330-400°C ve 3-6-9 MPa'lık hidrojen basıncı altında ve çeşitli tetralin/yağ oranlarında işleme tabi tutmuşlardır. İyileştirme (hydrotreatment) esnasında 350°C'de ham yağın sıvı ve gaza dönüşümünün tamamlandığını, 350°C'den 400°C'ye çıkıldığında ise toplam dönüşümün %99'dan %96'ya düştüğünü gözlemlemişlerdir. Hidrojen basıncının verim ve sıvı ürünün bileşimi üzerinde etkili olduğunu; sadece 3MPa'lık hidrojen basıncında karbonumsu artık oluştuğunu, diğer hidrojen basınçlarında ise artık oluşmadığını belirtmişlerdir. Tetralin/ham yağ (solvoliz yağı) oranı arttıkça kok oluşumunun azaldığını ve kok içindeki H/C oranının arttığını bildirmişlerdir. Elde edilen sıvı ürünün ısıl değerinin petrol türevi yakıtlarla yakın değerlerde olduğunu belirtmişlerdir. Rezzoug ve Capart, benzer bir çalışmada (2003), etilen glikol ve düşük miktarlarda H₂SO₄ varlığında, sıcaklık, reaksiyon süresi ve H₂SO₄ miktarı gibi parametrelerin, odun parçacıklarının sıvılaştırma verimi üzerindeki etkilerini deneysel tasarıma dayalı yöntemle incelemişlerdir. İstatistik yöntem olarak merkezi bileşik tasarım kullanarak bireysel etkileşim etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında, sıcaklık aralığını 150-280°C, reaksiyon süresini 20-60 dakika ve sülfürik asit miktarını kuru odun bazında ağırlıkça %0-1,5 olarak denemişlerdir.

Yılgin ve Pehlivan (2004), kavak odununun, genellikle lignosellülozik materyallerin yüksek sıcaklıklardaki sulu ortamda sıvılaştırılmalarında katalizör olarak kullanılan, HCl, HCOOH ve Na₂CO₃ gibi bileşikler beraberinde oda sıcaklığında öğütülmesinin ve boyut küçültmenin sıvılaştırma prosesindeki sıvı ürün verimine etkisinin araştırılmasını amaçlamışlardır. Başlangıçtaki mekanik çözünürleştirmede mineral asidin (HCl) diğer katalizörlerden daha etkili olduğu bulunmuştur. Sıvılaştırma prosesi üzerine odun tane boyutunun etkilerini araştırmak için yapılan deneylerde, odun çamurunun talaş ve odun tozundan daha yüksek verimle sıvılaştırılabildiği gözlenmiştir. Odun çamurundan elde edilen yağ verimleri 300 ve 350°C'de sırası ile %48,5 ve %49,4 bulunmuştur. Sıvılaştırmada daha yüksek yağ verimini önceden odun tanelerine çözücü işleminin sağladığı sonucuna varılmıştır. Yılgin ve Pehlivan tarafından yapılan başka bir çalışmada (2005), sulu formik asit ortamında (HCOOH) kavak odununun sıvılaştırılması, temel parametre olarak katalizör miktarı (Na₂CO₃) ve sıcaklık göz önüne alınarak incelenmiştir. Sıvılaştırma üzerine katalizör miktarının etkisinin 250°C sıcaklık ve 2 saat' lik sıvılaştırma süresi için araştırıldığı deneylerde, yağ veriminin katalizör miktarındaki ilave artış ile artmadığı, ancak katı madde miktarının katalizörsüz deneylerden daha az olduğu bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda (220,

250, 270 ve 300°C) yürütülen deneylerde, yağ verimi ve reaksiyonda oluşan gaz miktarı, sıcaklığın artması ile artarken katı artık miktarı sıcaklık ile kararlı bir şekilde azalmıştır.

Açıklan ve ark (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 1 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 denklemleri 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 etkilendiği belirtilmiştir.

Yang ve ark (2005), sulu ortamda, 300-340 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ve 20MPa basınç altında, kataliz kullanarak ya da kullanmayarak, deniz yosunlarını sıvılaştırma prosesine tabi tutarak yağ üretimini hedeflemişlerdir. Sıvılaştırma işleminde herhangi bir kurutmaya ihtiyaç görülmemiştir. 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 (wt) katalizor kullanarak gerçekleştirilmiştir.

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 Yöntemleri

5.1.1 Tam Faktöriyel ve Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımları

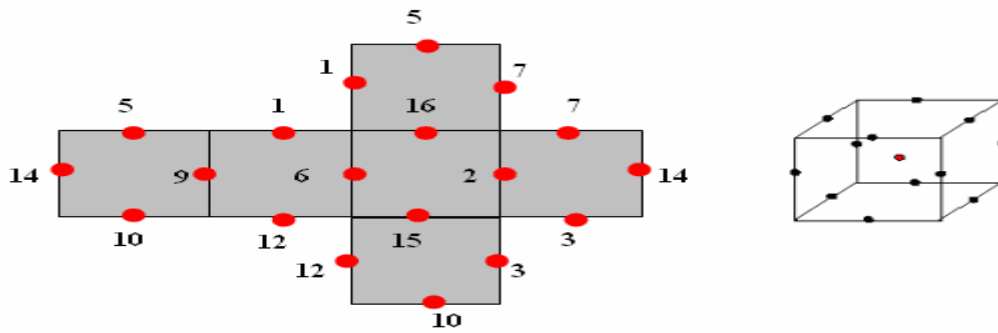
Faktörlerin etkilerinin değerlendirilmesi ve yorumlanması açısından en ‘optimal’ gözüken deneysel tasarım metodu Tam Faktöriyel Deneysel Tasarımlardır, çünkü faktörlerin farklı seviyelerinin mümkün olan tüm kombinasyonları değerlendirilmektedir. Bu tür tasarımlarda her faktörün her seviyesinden eşit sayıda deney sonucu alınır ve bunlar birbirleri ile karşılaştırılır. Dengeli bir tasarımdır, ancak 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).

Faktör sayısının artması ile deney sayısının nasıl hızla arttığını görmek için sadece en alt ve en üst seviyelerin incelendiği (2 seviyeli) toplam 7 faktörün olduğu bir deney sisteminde Tam Faktöriyel bir tasarım uygulandığında $2^7 = 128$ deney yapmak gereklidir. Ancak, bu kadar deneyin yapılması ve incelenmesi hem zaman hem de maliyet açısından verimli olmayacaktır (Vuchkov ve Boyadieva, 2001).

Bunun yerine sergilenebilecek farklı bir yaklaşım Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımdır. Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımda mümkün olan kombinasyonların sadece bilinçli şekilde seçilmiş olan belli bir kısmı denenir ve değerlendirilir. Bu sayede deneylerin yapılmasında insan gücü başta olmak üzere tüm kaynaklardan, zamandan ve paradan tasarruf edilmiş olur. (Ryan, 2000; Collins ve Seenay, 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 tasarımdır, 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, 4 merkez noktası, 16 deney, merkez noktaları (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.

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):

$$X_i = \frac{P_i - P_{i0}}{r_i} \quad (5.1)$$

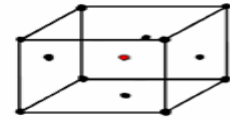
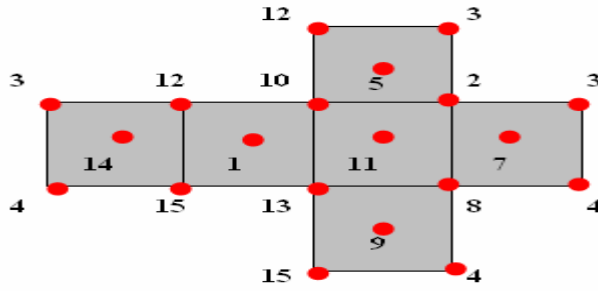
Burada, X_i parametrenin kodlanmış seviye değeri; P_i parametrenin çalışma değeri; P_{i0} , parametrenin merkez nokta değeri; r_i parametrenin çalışma aralığının seviye aralığına eşit olarak bölünmesiyle bulunan değerdir.

Çizelge 5.1 Üç faktör için Box Behnken Deneysel Tasarım, 4 merkez nokta, 16 deney, merkez noktalar (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

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, 2 merkez noktası, 16 deney, merkez noktalar (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 (eksensel uzaklık değeri 1'e eşittir) (Vuchkov ve Boyadieva, 2001).

Çizelge 5.2 Üç faktör için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Tasarım, 2 merkez nokta, 16 deney, merkez noktalar (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

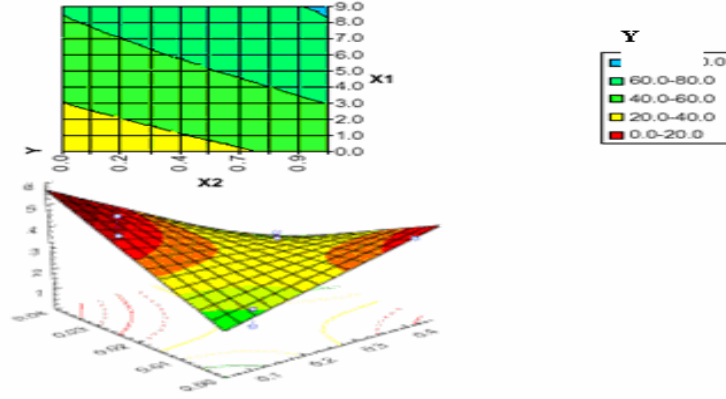
Şekil 5.2’de gösterildiği gibi üç faktörlü bir tasarımda eksensel noktalar küpün yan yüzlerinin merkezlerindedir, bu yüzden yüzey merkezli olarak adlandırılırlar. Bu tür tasarımlarda iki merkez noktasının olması yeterlidir. Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Tasarımların kullanılmasının uygun olduğu durumlar 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 Metodu

Cevap Yüzeyi Analizi metodu, çeşitli bağımsız değişkenlerin söz konusu olduğu bir fonksiyonun çıktı değerinin optimize edilmesi için uygulanan bir seri deney prosedürüdür. 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 sifıra 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, biyokütlesel atık olarak, Ülker (İstanbul) Gıda fabrikasından sağlanan Antep fıstığı kabukları kullanılmıştır. Sıvılaştırma işleminde çözücü olarak tetralin (Merck) ve Kardemir Karabük Demir ve Çelik Sanayiinden temin edilen kreozot yağı kullanılmıştır. Tüm sıvılaştırma deneyleri hidrojen gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

6.1.1 Numunenin hazırlanması

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

6.1.2 Numune analizleri

6.1.2.1 Antep fıstığı kabukları için kısa analizler ve ısı değer

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

Uçucu madde yüzdesi, ASTM E 872–82 yöntemine göre, 950±20°C'de fırında 7 dakika süre ile tutulan 1 gram Antep fıstığı kabuğu numunesinden meydana gelen ağırlık farkından hesaplanmıştır.

Kül yüzdesi, ASTM D 1102–84 yöntemine göre, sabit tartıma gelinceye kadar 600°C'de fırında tutulan 2 gram nemsiz Antep fıstığı kabuğu numunesinin ağırlık farkından hesaplanmıştır.

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

Antep fıstığı kabuklarının ısı değerleri ise Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde İKA C4000 model bomba kalorimetresiyle saptanmıştır. Kısa analiz sonuçları Çizelge 6.1'de toplu olarak verilmektedir.

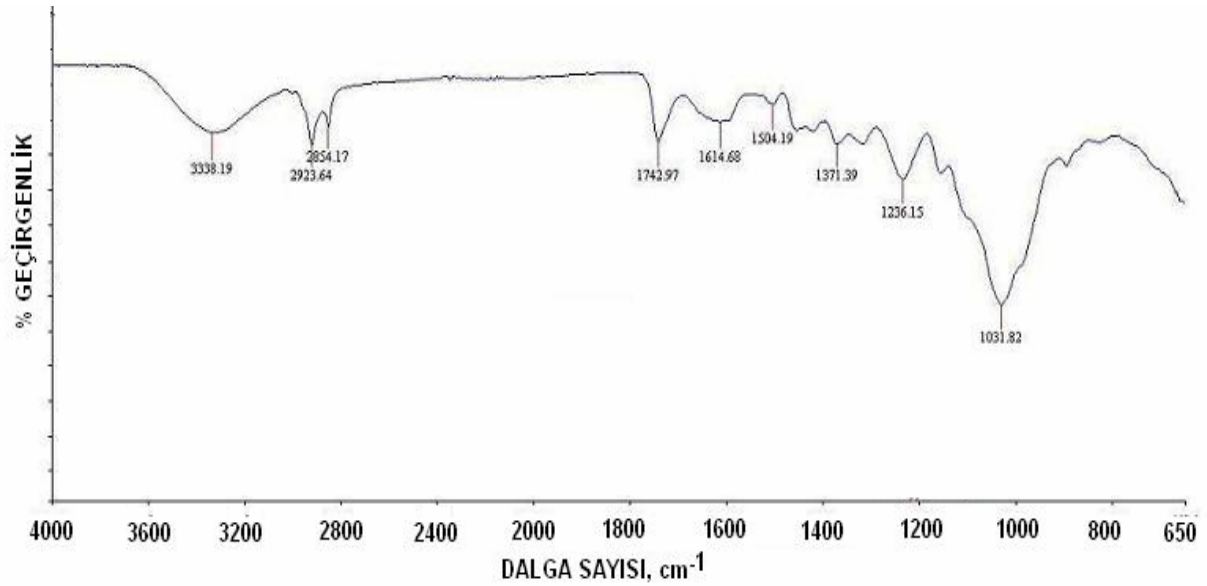
Çizelge 6.1 Antep fıstığı kabukları için kısa analiz sonuçları

Nem (orijinal), (%)	4,12
Uçucu madde (% , kt ^a)	81,14
Kül (% , kt)	4,12
Sabit karbon (% , kt)	14,74
Isıl değer (kcal/kg)	4308

^aKuru temel

6.1.2.2 Antep fıstığı kabukları için FTIR analizi

FTIR analizleri sonucunda, Antep fıstığı kabuklarındaki fonksiyonel grupların tanımlanması amaçlanmıştır. Analiz İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, Perkin Elmer Spectrum One model FT-IR cihazı ile yapılmıştır.



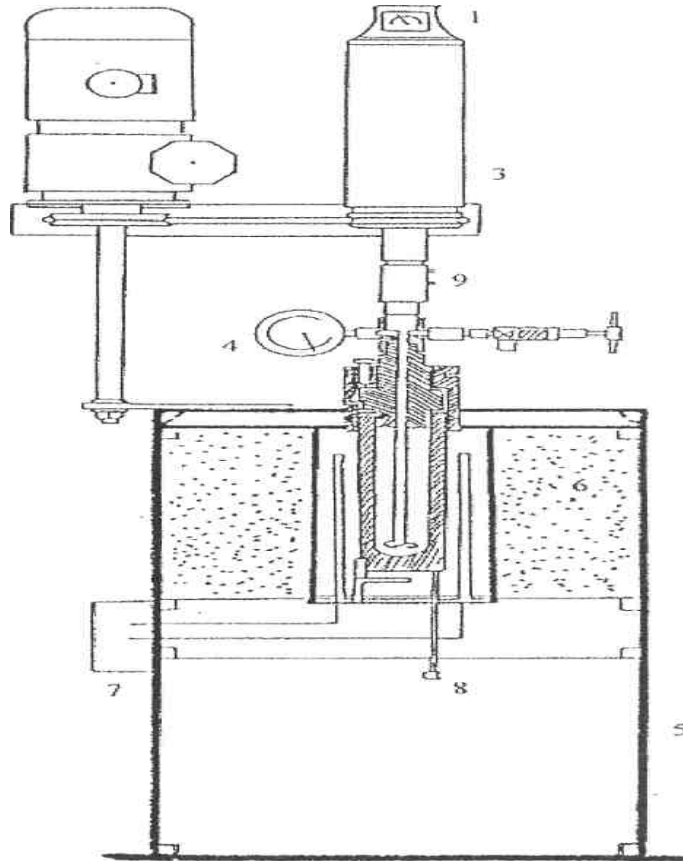
Şekil 6.1 Antep fıstığı kabukları için FT-IR analizi

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 (Karaca, 2000).

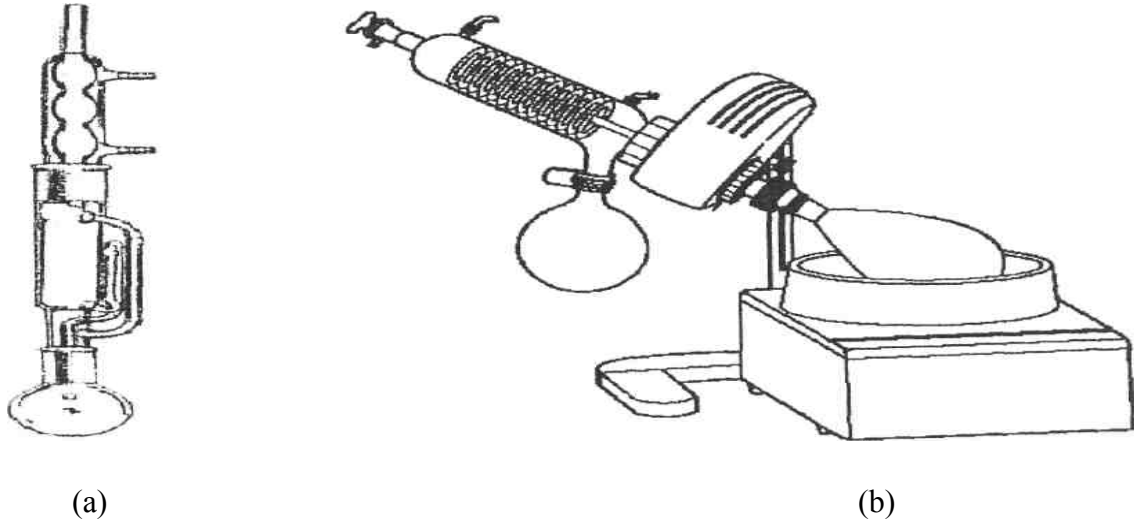
6.2 Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

Sıvılaştırma deneyleri, Ernst Haage 1220 model, 250 ml kapasiteli paslanmaz çelik otoklavda yapılmıştır (Şekil 6.2). Otoklavın maksimum çalışma şartları 300 atm basınç ve 500°C sıcaklıktır. Otoklav, iç basıncı 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 ısıl çifte bağlı dijital termometre ile okunmakta ve otomatik olarak kontrol edilebilmektedir.



Şekil 6.2 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)

Sıvılaştırma işleminden sonra ürünleri ayırmak için Soxhlet cihazı (Şekil 6.3a); kullanılan çözücülerini geri kazanmak için ise döner buharlaştırıcı (Şekil 6.3b) kullanılmıştır.



Şekil 6.3 Deneylerde kullanılan analiz cihazları (a)Soxhlet cihazı (b)Döner buharlaştırıcı

6.3 Deneylerin Yapılışı

Antep fıstığı kabuğu numunesi (M_F) ve çözücü olarak çeşitli oranlarda tetralin (TET)+krezot yağı (KZT) karışımı otoklava konulmuş ve otoklav kapatılmıştır. Kapak üzerinde bulunan civatalar karşılıklı olarak sıkıştırılmıştır. Karıştırıcı 1 dakika kadar çalıştırılarak numunelerin 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. hızda çalıştırılmıştır. Otoklav, istenen deney sıcaklığına yaklaşık 10 dakikada ulaşacak şekilde ısıtılmış ve istenen deney sıcaklığında 45 dakika süre ile çalıştırılmıştır. Bu süre sonunda ısıtma durdurularak, sıcaklık 130°C'ye düşüncüye kadar karıştırma devam ettirilmiştir. Daha sonra karıştırma durdurularak gece boyunca soğumaya bırakılmıştır. Yapılan deneylerin çalışma koşulları Çizelge 6.2'de verilmektedir.

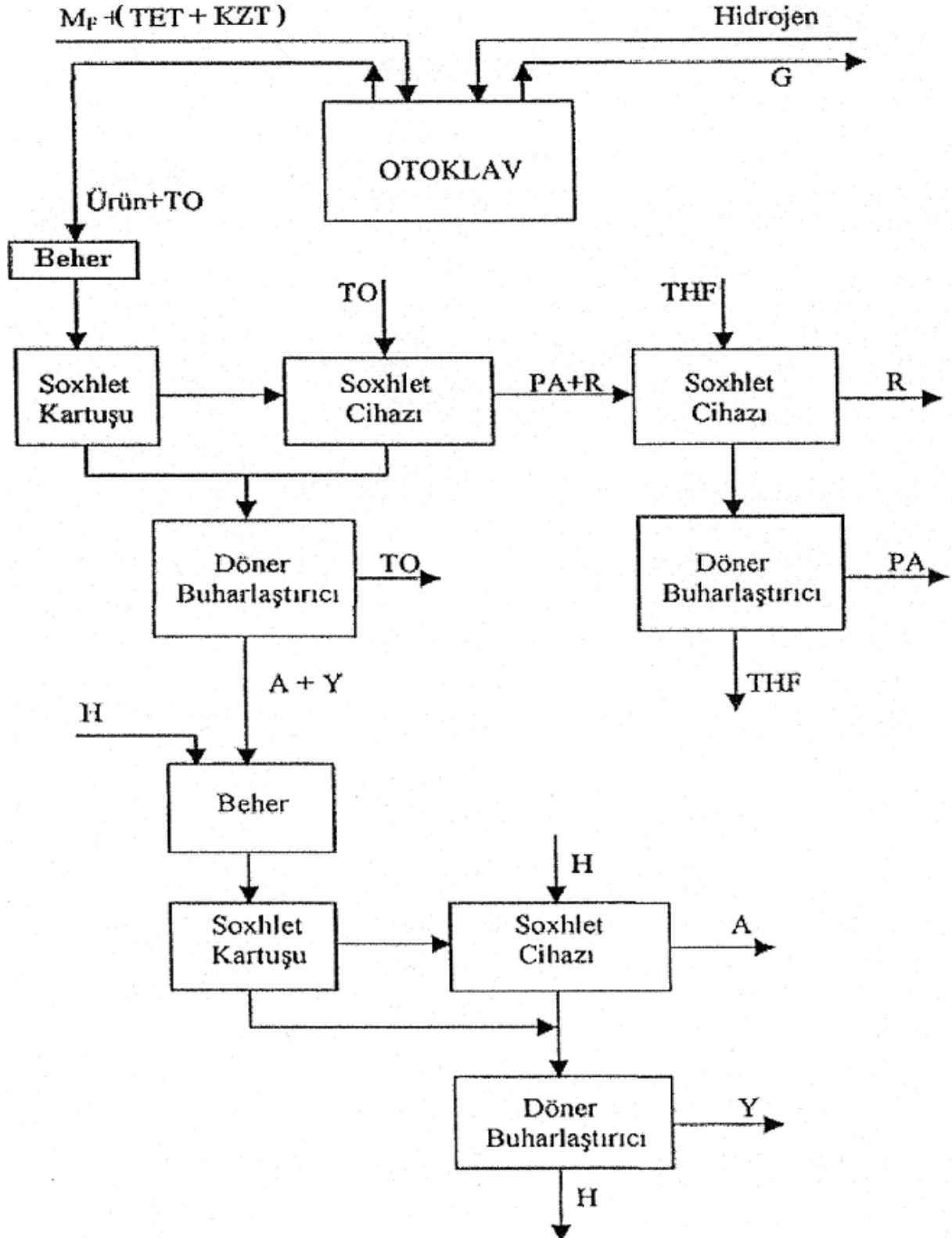
Çizelge 6.2 Yapılan sıvılaştırma deneylerinin çalışma koşulları

DENEY NO	T* (°C)	P* (atm)	TET/Ç* (ml/ml)
1	325	10	1/2
2	375	10	1/2
3	325	30	1/2
4	375	30	1/2
5	325	20	0/1
6	375	20	0/1
7	325	20	1/1
8	375	20	1/1
9	350	10	0/1
10	350	10	1/1
11	350	30	0/1
12	350	30	1/1
13	350	20	1/2
14	350	20	1/2
15	350	20	1/2
16	350	20	1/2
17	300	20	1/2
18	325	20	1/2
19	350	20	1/2
20	375	20	1/2
21	400	20	1/2
22	350	20	1/1
23	350	20	2/3
24	350	20	1/2
25	350	20	1/3
26	350	20	0/1

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

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 sıvı elde edilinceye kadar tolüen ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Toluende çözünmeyen ürünler (preasfalten + artık), 105°C'de vakumda kurutulup tartılmıştır. Toluende çözünenleri (asfalten + yağ) içeren karışım, tolüeni geri kazanmak amacıyla döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuştur. Geriye kalan asfalten+yağ karışımına, toplam hacmin yaklaşık 25-30 katı kadar n-hekzan ilave edilmiş; oluşan karışım 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 vakumda kurutulup tartılmış; n-hekzanda çözünenleri (yağ) içeren karışım, n-hekzanı geri kazanmak amacıyla döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen yağlar, numune olarak saklanmıştır. Toluende çözünmeyerek kartuşta kalanlar, tetrahidrofuran ile

Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Tetrahidrofuranda çözünenleri (preasfalten) içeren karışım döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuş ve tetrahidrofuran geri kazanılmıştır. Tetrahidrofuranda çözünmeyenler (artık) 105°C'de vakumda kurutulup tartılmıştır. Sıvılaştırma ürünlerine uygulanan ayırma işlemleri Şekil 6.4'de toplu olarak verilmektedir.



Şekil 6.4 Sıvılaştırma ürünlerine uygulanan ayırma işlemleri

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 tipi, sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenecek parametreler olarak seçilmiştir.

Çalışma üç aşamada yürütülmüştür. Birinci aşamada seçilen parametrelerin bireysel etkileri incelenmiştir. İkinci aşamada, parametrelerin değerlerinin aynı anda değiştirilmesiyle elde edilecek sonuçların göstereceği değişiklikleri araştırmak amacıyla, deneysel tasarım yapılmış ve deneyler belirlenen tasarıma uygun biçimde gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada, elde edilen sonuçların modellenmesi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen model denkleme göre verim üzerinde en etkili parametreler sıcaklık ve çözücü tipidir. Basınç değişiminin verim üzerinde ihmal edilebilir bir etki gösterdiği elde edilen model denklemden anlaşılmıştır. Bu sebepten bireysel etkilerin incelenmesi kısmında sadece sıcaklık ve çözücü tipinin verim üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Yağ+gaz, asfalten, preasfalten, artık ve toplam dönüşüm yüzdeleri aşağıdaki ifadelerle hesaplanmıştır:

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

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

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

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

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

Asfalten, preasfalten 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. Bütün deneylerden elde edilen sonuçlar, Çizelge 7.1'de toplu olarak verilmektedir. 1-16 nolu deneyler tasarım amaçlı, 17-21 nolu deneyler sıcaklığın bireysel etkisinin incelenmesi amaçlı ve 22-26 nolu deneyler çözücü miktarının bireysel etkisinin incelenmesi amaçlı yapılmış deneylerdir.

Çizelge 7.1 Deneylerin toplu sonuçları

Deney No	T* (°C)	P* (atm)	TET/Ç* (ml/ml)	Y+G* (% ,kt)	TD* (% ,kt)	A* (% ,kt)	PA* (% ,kt)	R* (% ,kt)
1	325	10	1/2	30,37	57,74	18,05	9,32	42,26
2	375	10	1/2	47,14	77,22	19,79	10,29	22,78
3	325	30	1/2	29,96	59,97	17,74	12,26	40,04
4	375	30	1/2	45,92	76,16	21,71	8,53	23,84
5	325	20	0/1	26,91	59,41	21,87	10,63	40,59
6	375	20	0/1	38,59	77,82	28,78	10,45	22,18
7	325	20	1/1	40,13	57,32	8,87	8,31	42,69
8	375	20	1/1	53,85	72,57	10,96	7,77	27,43
9	350	10	0/1	34,39	74,13	28,98	10,76	25,87
10	350	10	1/1	49,75	69,30	12,60	6,95	30,69
11	350	30	0/1	35,27	74,55	30,29	8,99	25,45
12	350	30	1/1	50,37	69,04	10,55	8,12	30,96
13	350	20	1/2	44,11	73,28	20,65	8,52	26,72
14	350	20	1/2	45,03	73,18	20,37	7,78	26,82
15	350	20	1/2	43,86	73,08	19,78	9,43	26,92
16	350	20	1/2	45,03	73,98	19,98	8,98	26,02
17	300	20	1/2	18,68	35,13	4,51	11,94	64,87
18	325	20	1/2	26,23	57,39	17,52	13,66	42,60
19	350	20	1/2	44,51	73,37	20,19	8,68	26,62
20	375	20	1/2	43,61	77,03	21,03	12,39	22,97
21	400	20	1/2	38,79	77,72	26,78	12,15	22,28
22	350	20	1/1	47,46	70,03	12,05	10,52	29,97
23	350	20	2/3	43,05	72,07	15,94	13,08	27,93
24	350	20	1/2	44,51	73,38	20,19	8,68	26,62
25	350	20	1/3	37,75	75,85	23,71	14,39	24,15
26	350	20	0/1	33,05	76,22	28,40	14,77	23,78

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

7.1 Sıvılaştırma Parametrelerinin Ürün Dağılımına Bireysel Etkileri

7.1.1 Sıcaklığın etkisi

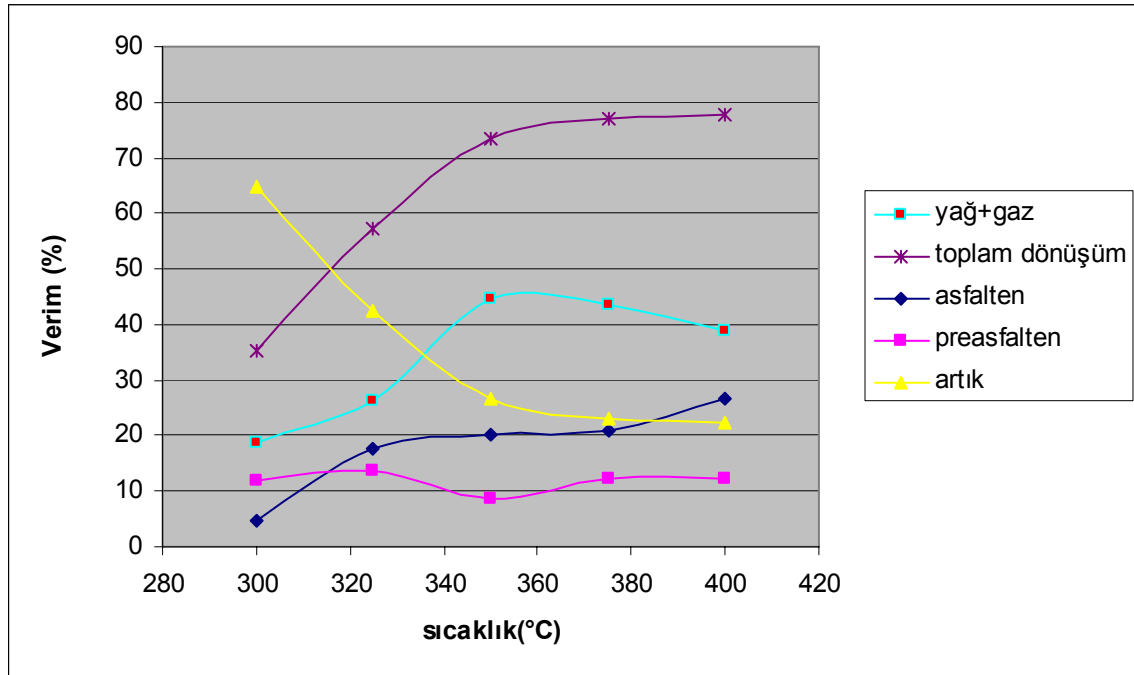
Biyokütle maddelerin sıvılaştırılmasında önemli olan faktörlerin başında sıcaklık gelmektedir. Bu amaçla, sıcaklığın verimler üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Çeşitli kaynaklarda (Açıkalın vd., 2005; Miller ve Fellows, 1985; Meier vd., 1986; Gharieb vd., 1993; Gharieb vd., 1995; Thring ve Breau, 1996; El-Gayar ve McAuliffe, 1997; Rezzoug ve Capart, 2002) belirtilen sıcaklık aralıkları ve otoklavın maksimum güvenilir çalışma sıcaklığı göz önüne alınarak, 300-400°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır.

Sıcaklığın sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla basınç ve çözücü tipi sabit tutulmuştur. Hidrojen basıncı 20 atm, tetralin/ (tetralin+kreozot yağı) (ml/ml) oranı 1/2 iken, sırasıyla 300, 325, 350, 375 ve 400°C sıcaklık değerleriyle çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan Antep fıstığı kabuğu miktarı 10 gr ve reaksiyon süresi 45 dakikadır. Elde edilen bulgular, Şekil 7.1 ve Çizelge 7.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.2 Sıcaklığın etkisi [P: 20 atm.; TET/Ç: 1/2 (ml/ml)]

Deney No	Sıcaklık (°C)	Y+G (%kt)	TD (%kt)	A (%kt)	PA (%kt)	R (%kt)
17	300	18,68	35,13	4,51	11,94	64,87
18	325	26,23	57,39	17,52	13,66	42,60
19*	350	44,51	73,38	20,19	8,68	26,62
20	375	43,61	77,03	21,03	12,39	22,97
21	400	38,79	77,72	26,78	12,15	22,28

* Aynı şartlarda tekrar edilen 4 deneyin (Çizelge 7.1'de verilen 13-16) sonuçlarının ortalama değerleri



Şekil 7.1 Sıcaklığın etkisi [P:20 atm, TET/Ç: 1/2 (ml/ml)]

Şekil 7.1'de görüldüğü gibi, toplam dönüşüm sıcaklık artışı ile birlikte bir artış göstermiştir. 300°C'de %35,13 iken 350°C'de %73,4'e çıkmıştır. 350°C den sonra ise sıcaklığın toplam dönüşüm üzerindeki etkisi azalmıştır. 350-400°C aralığında toplam dönüşüm çok az miktarda değişmiştir. Sıcaklığın yağ + gaz verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, söz konusu verimin 300°C'den 350°C'ye kadar artış (%18,7'den %44,5'e) gösterdiği ve 350°C'den 400°C'ye

çıkıldığında ise düştüğü (%44,5'den %38,8'e) gözlemlenmiştir. Antep fıstığı kabuklarının ısı 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. Dolayısıyla, 350°C'den 400°C'ye çıkılmasıyla yağ + gaz veriminde görülen düşüşün ortamda bulunan hidrojen miktarının, dolayısıyla hidrojen basıncının yetersiz olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu durum deney 20'de 20 atm'de gerçekleştirilen yağ+gaz veriminin, hidrojen basıncının artması ile (deney 4; 30 atm) %43,6 değerinden %45,9 değerine yükselmesi ile anlaşılabilir. Aynı zamanda sıcaklık ile gaz veriminin arttığı ve yağ + gaz verimi düştüğünden, sıcaklık artışı ile oluşan stabilize olmamış yüksek molekül ağırlıklı maddelerin oluşumunun gaz oluşumundan daha fazla olduğu söylenebilir. Yapılan denemelerde asfalten ve preasfalten verimlerinin de sıcaklıktan etkilendiği gözlenmiştir. Asfalten verimi sıcaklık artışı ile artmış ve 300°C'de %4,5 iken 400°C'de %26,8'e ulaşmıştır. Preasfalten verimi ise sıcaklık artışı ile belirgin bir değişime uğramamış ve artan sıcaklık ile birlikte sabit kalmıştır.

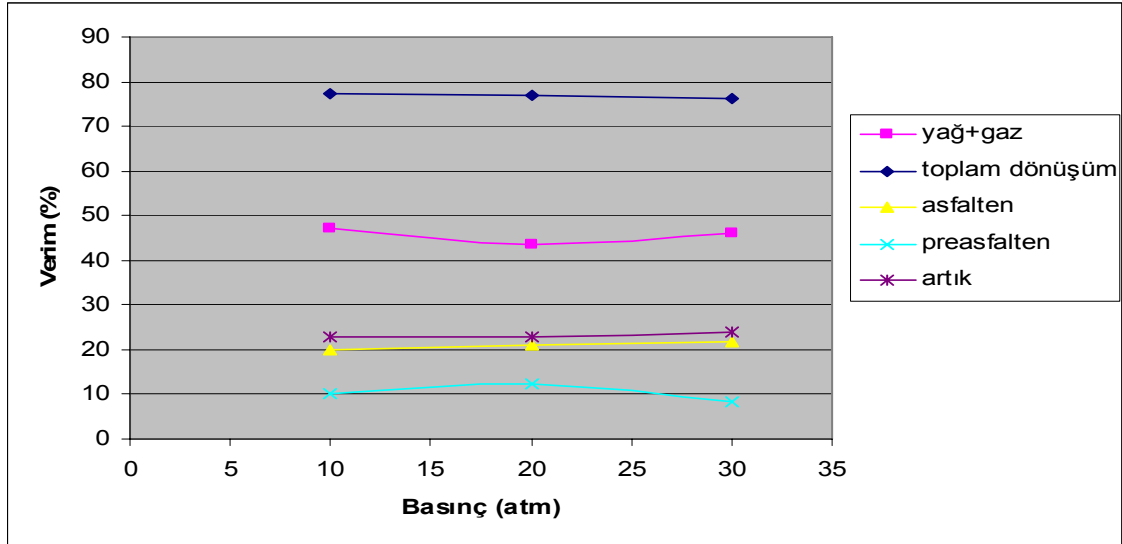
7.1.2 Basıncın etkisi

Bu çalışmada ortam gazı olarak çeşitli kaynaklarda (Meier vd., 1986; Gharieb vd., 1993; El-Gayar ve McAuliffe, 1997; Yan vd., 1999; Rezzoug ve Capart, 2002) belirtilen ve sıvılaştırma işlemlerinde CO ve N₂'ye göre daha etkili olduğu bilinen hidrojen seçilmiştir. Basıncın ise yine çeşitli kaynaklara (Miller ve Fellows, 1985; Meier vd., 1986; Gharieb vd., 1993; Gharieb vd., 1995; Bolat, 1989; El-Gayar ve McAuliffe, 1997; Yan vd., 1999; Rezzoug ve Capart, 2002) dayanarak ve kullanılan hidrojen miktarı arttıkça biyokütle maddeden ekonomik olarak ürün elde etmenin zorlaştığı gözönüne alınarak, 10-30 atm. olarak belirlenmiştir.

Basıncın sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisini gözlemek 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 Antep fıstığı kabuğu miktarı 10 gr ve reaksiyon süresi 45 dakikadır. Elde edilen bulgular Çizelge 7.3 ve Şekil 7.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.3 Basıncın etkisi [T: 375°C; TET/Ç: 1/2 (ml/ml)]

Deney No	Basınc (atm)	Y+G (% ,kt)	TD (% ,kt)	A (% ,kt)	PA (% ,kt)	R (% ,kt)
2	10	47,14	77,22	19,79	10,29	22,78
20	20	43,61	77,03	21,03	12,39	22,97
4	30	45,92	76,16	21,71	8,53	23,84



Şekil 7.2 Basıncın etkisi [T: 375°C; TET/Ç: 1/2 (ml/ml)]

Şekil 7.2'de gözüktüğü gibi basıncın artırılmasının dönüşümler üzerinde hissedilir bir etkisi olmamıştır. Sadece yağ+gaz veriminde basıncın 20 atm'e yükselmesi ile önce hafif bir düşüş görülmekte, fakat 30 atm'de tekrar bir yükseliş görülmektedir.

7.1.3 Tetralin/(tetralin+krezot yağı) oranının etkisi

Çeşitli sıvılaştırma çalışmalarında (Açıkalın vd., 2005; Rezzoug ve Capart, 2002) çözücü olarak tetralin kullanılmaktadır. Tetralin kullanımının temel sebebi, iyi bir hidrojen verici 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 husus göz önüne alınarak, tetralin ve oldukça ucuz bir aromatik çözücü olan krezot yağı belirli oranlarda karıştırılarak, sıvılaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.

Çözücü tipinin sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla sıcaklık ve basınç sabit tutulmuştur. Çalışmalar 350°C sıcaklıkta, 20 atm. hidrojen basıncında sırasıyla 1/1, 2/3, 1/2, 1/3 ve 0/1 tetralin/(tetralin+krezot yağı) (ml/ml) oranı denenerek

gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan Antep fıstığı kabuğu miktarı 10 gr, reaksiyon süresi ise 45 dakikadır. Elde edilen bulgular, Çizelge 7.4 ve Şekil 7.3'de gösterilmektedir.

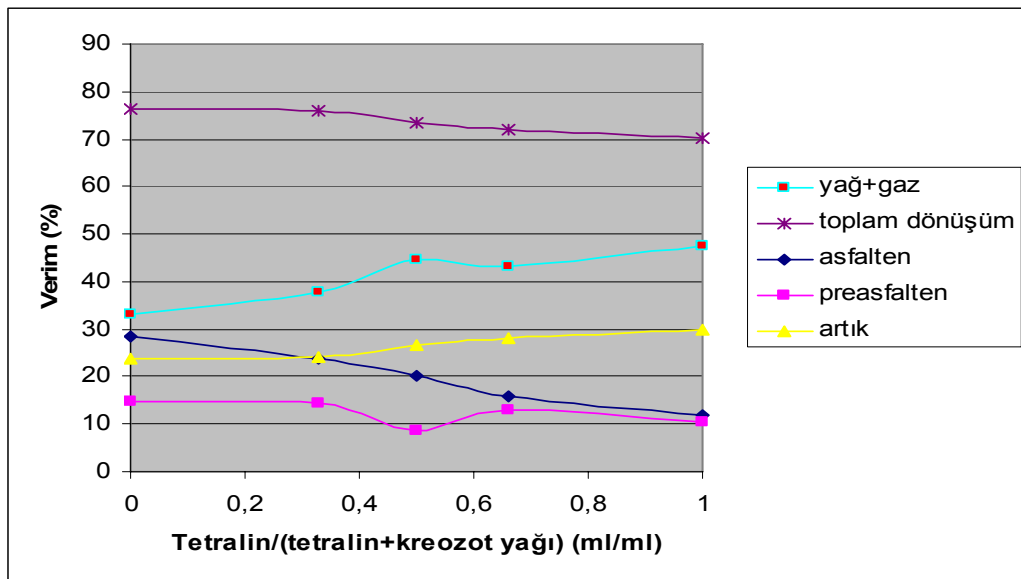
Şekil 7.3'de görüldüğü üzere çözücü tipi tüm sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerinde etkilidir. Çözücü tamamen kreozot yağından oluştuğu durumda (tetralin/(tetralin+kreozot yağı) = 0/1) toplam dönüşüm %76,22 iken, çözücü tamamen tetralinden oluştuğu durumda (tetralin/(tetralin+kreozot yağı) = 1/1) toplam dönüşüm %70 dir.

Yağ + gaz verimi de %33.05'den %47,46'ya çıkmıştır. Bu durumlar 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 kısımda tetralinin verdiği hidrojen ile sağlanmaktadır. Bunun sonucunda sıcaklık artışı ile oluşan serbest radikallerin polimerleşerek toplam dönüşüm ve yağ + gaz verimini düşürmesi engellenmektedir.

Çizelge 7.4 Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının bireysel etkisi [T: 350°C; P: 20 atm]

Deney No	TET/Ç (ml/ml)	Y+G (% ,kt)	TD (% ,kt)	A (% ,kt)	PA (% ,kt)	R (% ,kt)
22	1/1	47,46	70,03	12,05	10,52	29,97
23	2/3	43,05	72,07	15,94	13,08	27,93
24*	1/2	44,51	73,38	20,19	8,68	26,62
25	1/3	37,75	75,85	23,71	14,39	24,15
26	0/1	33,05	76,22	28,40	14,77	23,78

* Aynı şartlarda tekrar edilen dört deneyin (Çizelge 7.1'de verilen 13-16) sonuçlarının ortalama değerleri



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

Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı asfaltten verimini de oldukça etkilemiştir. Artan tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı ile asfaltten verimi sürekli bir düşüş gösterirken, preasfaltten verimi fazla etkilenmemiştir. Asfaltten verimi, 0/1 ve 1/1 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranlarında sırasıyla %28,4 ve %12,04 iken preasfaltten verimi %14,8 ve %10,5'tir.

7.2 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.

Bu çalışmada, deneysel tasarım yöntemi olarak, çalışma sınırları arasında seviyelerin istenildiği gibi değiştirilebilmesine ve elde edilen model denkleminin istatistiksel olarak incelenebilmesine olanak tanıyan "Box Behnken Deneysel Tasarım" yöntemi tercih edilmiştir. Deneysel tasarımda incelenmek üzere seçilen faktörler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

- Sıcaklık (°C): X_1
- Soğuk hidrojen basıncı (atm.): X_2
- Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) 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 0/1-1/1 (ml/ml) olarak seçilmiştir. Deneysel değerlerin kodlanmış seviye değerlerine dönüşümü (5.1)'den yararlanılarak aşağıdaki denklilere göre yapılmıştır;

$$X_1 = \frac{T - 350}{25} \quad X_2 = \frac{P - 20}{10} \quad X_3 = \frac{(TET / \dot{C}) - (1/2)}{1/2} \quad (7.6)$$

Her bir faktörün deneysel değerlerine karşılık gelen seviye değerleri Çizelge 7.5'de gösterilmektedir. Box Behnken deney tasarımı gereği yapılan deneylerin sonuçları ise Çizelge 7.6'da verilmektedir.

Çizelge 7.5 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 7.6 Deneysel tasarıma uygun yapılan deneylerin faktör seviye değerleri ve sistemin yağ+gaz, asfalt, preasfalt verimleri ve toplam dönüşüm şeklindeki cevapları

Deney No	X1 (Sıcaklık)	X2 (Basınç)	X3 (Tet/Ç)	Y+G (%kt)	TD (%kt)	A (%kt)	PA (%kt)	R (%kt)
1	-1	-1	0	30,37	57,74	18,05	9,32	42,26
2	1	-1	0	47,14	77,22	19,79	10,29	22,78
3	-1	1	0	29,96	59,96	17,74	12,26	40,04
4	1	1	0	45,92	76,16	21,71	8,53	23,84
5	-1	0	-1	26,91	59,41	21,87	10,63	40,59
6	1	0	-1	38,59	77,82	28,78	10,45	22,18
7	-1	0	1	40,13	57,31	8,87	8,31	42,69
8	1	0	1	53,85	72,57	10,96	7,77	27,43
9	0	-1	-1	34,39	74,13	28,98	10,76	25,87
10	0	-1	1	49,75	69,30	12,60	6,95	30,69
11	0	1	-1	35,27	74,55	30,29	8,99	25,45
12	0	1	1	50,37	69,04	10,55	8,12	30,96
13	0	0	0	44,11	73,28	20,65	8,52	26,72
14	0	0	0	45,03	73,18	20,37	7,78	26,82
15	0	0	0	43,86	73,08	19,78	9,43	26,92
16	0	0	0	45,03	73,98	19,98	8,98	26,02

7.3 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 (Kuehl, 2000;Rezzoug ve Capart, 2003; Rafiqul vd., 2000):

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

Burada Y, sistemin cevabı; β_0 , sabit; β_i , β_{ii} , β_{ij} , herbir faktörün katsayısı; X_i , X_j ise kodlanmış değişkenler yani faktörlerdir. Bu çalışmada modellerin oluşturulması için (7.7) ifadesi ikinci dereceden etkileşimler eklenerek aşağıda gösterilen 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 7.0 programı kullanılmıştır.

Deneylerde 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 tutularak STATISTICA 7.0 programı aracılığı ile kritik değerleri belirlenmiştir. Böylelikle verim üzerinde etkili olan bağımsız değişkenlerin optimum şartları belirlenmiştir.

7.3.1 Toplam dönüşüm için model denklemi

Cevap fonksiyonunun (7.8) katsayılarını veren regresyon analizi sonucunda Çizelge 7.6'da verilen bulgular kullanılarak toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y_{TD} = 73,503 + 8,667X_1 + 0,166X_2 - 2,209X_3 - 0,821X_1X_2 - 0,787X_1X_3 - 0,171X_2X_3 - 5,356X_1^2 - 0,378X_2^2 - 1,369X_3^2 \quad (7.9)$$

Toplam dönüşüm model denklemi için (Y_{TD}), kalanların toplamı 1,91847E-13, korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 7.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.7 Toplam dönüşüm için ANOVA analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	768,2796	85,3644	239,7263	5,68E-07
Fark	6	2,136546	0,35609		
Toplam	15	770,4162			

%95 güven aralığında hesaplanan 239,72 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden çok küçük bir değere sahip 5,68E-07 değeri bulunmuştur. Yukarıda Çizelge 7.7’de gösterilen anlamlılık F terimini Excel programı, kendi içerisinde $F_{\text{hesaplanan}}$ değeri ile F_{tablo} değerini karşılaştırıp çıktı olarak vermektedir. Bu değer %95 güven aralığında çalışılması durumunda, 0,5 değerinden küçük olması oluşturulan model denklemin anlamlı olduğunu gösterir.

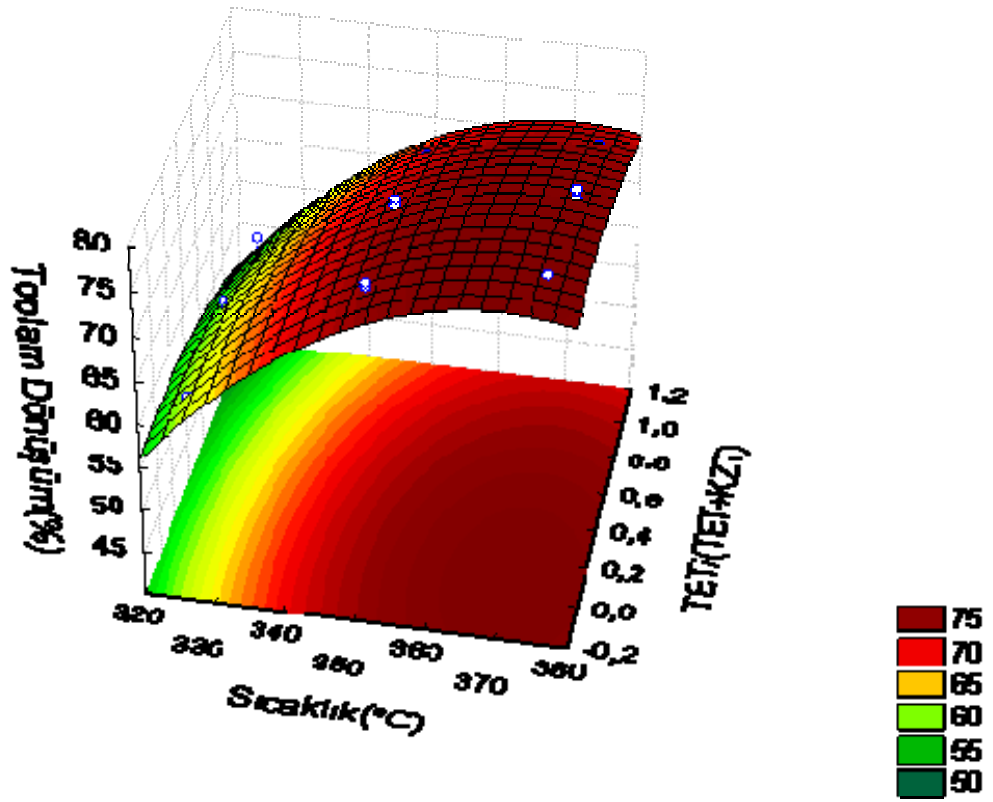
Toplam dönüşüm ile ilgili olarak elde edilen model denkleminin katsayıları incelendiğinde, sıcaklığın (X_1) en etkili faktör olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra sırasıyla, tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (X_3) ve basıncın (X_2) etkili parametreler olduğu görülmüştür. Ayrıca β_1 (8,667) katsayısının pozitif değere sahip olması, sıcaklığın 300°C’den 400°C’ye artırılması halinde toplam dönüşümün artacağını göstermektedir. Bireysel etkilerin incelendiği kısımda da paralel sonuçlar elde edilmiştir. Basıncın etkisini gösteren β_2 (0,166) katsayısı, basıncın artmasının toplam dönüşüm üzerinde pozitif fakat az etkili olacağını göstermektedir. Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının katsayısı β_3 (-2,209)’ün negatif bir değer alması, tetralin/(tetralin+kreozot yağı) 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/(tetralin+kreozot yağı) oranıdır. Bu iki parametrenin aynı anda değiştirilmesinin toplam dönüşüm cevabı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, Şekil 7.4’de verilen yüzey cevap grafiği çizilmiştir. Şekil 7.4’den de görüldüğü gibi sıcaklık değerinin artırılması ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının aynı anda azaltılması toplam dönüşümü arttırmaktadır.

Statistica programı aracılığı ile bulunan optimum şartlar (kritik değerler) aşağıda Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7.8 Toplam dönüşüm için bağımsız değişkenlerin optimum şartları

	Gözlenen minimum değer	Optimum (kritik) değer	Gözlenen maksimum değer
Sıcaklık°C (X_1)	325	370,5	375
Basınç atm (X_2)	10	22,6	30
Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) (ml/ml)(X_3)	0	0,08	1



Şekil 7.4 Toplam dönüşüm cevap yüzey grafiği

Elde edilen model denklemine göre, optimum toplam dönüşüm (YTD) %78,32 olarak hesaplanmıştır.

Optimum şartlara en yakın olan deneysel şartlar 375°C, 20 atm ve 0/1 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (ml/ml) şeklindedir (Çizelge 7.6; 6 nolu deney). Bu şartlarda deneysel olarak elde edilen toplam dönüşüm %77.82'dir. Bu sonuçlar temelinde, oluşturulan model denkleminin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

7.3.2 Yağ+gaz toplam verimleri için model denklemi

Cevap fonksiyonunun (7.8) katsayılarını veren regresyon analizi sonucunda Çizelge 7.6'de verilen bulgular kullanılarak yağ+gaz verimi için geliştirilen model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y_{YG} = 44,508 + 7,265X_1 - 0,015X_2 + 7,368X_3 - 0,204X_1X_2 + 0,509X_1X_3 - 0,066X_2X_3 - 4,369X_1^2 - 1,792X_2^2 - 0,27X_3^2 \quad (7.10)$$

Model denklemi (Y_{YG}) için, kalanların toplamı $1,989E-13$, korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak bulunmuştur. Varyans analizi sonucunda yağ+gaz toplam verimleri için elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9'da verilmektedir.

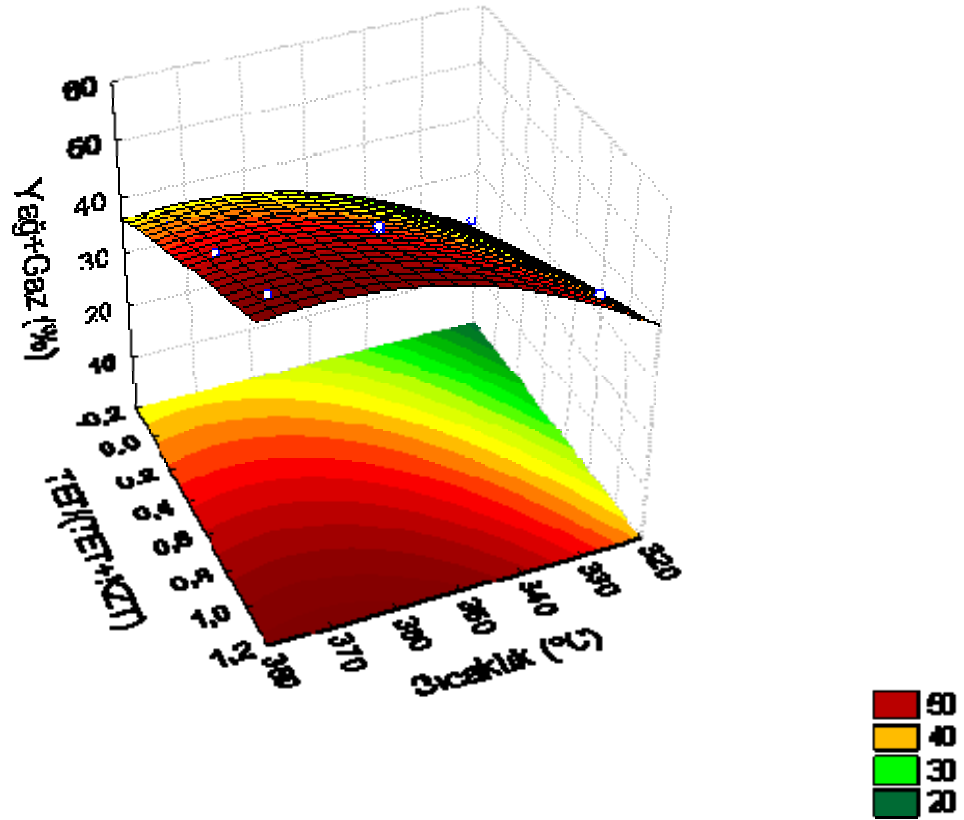
Çizelge 7.9 Yağ+gaz verimleri için ANOVA analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	947,2566	105,2507	66,17832	2,59E-05
Fark	6	9,54247	1,59041		
Toplam	15	956,7990			

%95 güven aralığında hesaplanan 66,18 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden çok küçük bir değere sahip $2,59E-05$ değeri bulunmuştur. Bu da oluşturulan modelin anlamlı olduğunu göstermiştir.

Yağ+gaz toplam verimleri ile ilgili elde edilen model denklemin katsayıları incelendiğinde sıcaklığın ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının hemen hemen eşit etkiye sahip olduğu ve bu iki faktörün yanında basıncın etkisinin ise çok az olduğu görülür. Sıcaklık (X_1) için bulunan β_1 (7,265) katsayısının pozitif değere sahip olması, sıcaklığın arttırılmasıyla, yağ+gaz toplam veriminde 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 (-0,015), basınç artışının yağ + gaz toplam verimi üzerinde neredeyse etkisiz sayılabilecek negatif bir etki yaratacağını belirtmektedir. Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (X_3) için 7,368 olarak bulunan β_3 katsayısı, bu oranın artması ile yağ+gaz veriminin artacağını belirtmektedir. Bireysel etkilerin incelendiği denemelerde de tetralin/(tetralin+kreozot yağı) 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) oranı parametrelerinin aynı anda arttırılması yağ + gaz verimini arttırmaktadır.



Şekil 7.5 Yağ + gaz verimi cevap yüzey grafiği

Elde edilen model denklemin optimum şartları aşağıda Çizelge 7.10’da verilmiştir.

Çizelge 7.10 Yağ+gaz verimi için bağımsız değişkenlerin optimum şartları

	Gözlenen minimum değer	Optimum (kritik) değer	Gözlenen maksimum değer
Sıcaklık°C (X_1)	325	370,8	375
Basınç atm (X_2)	10	19,9	30
Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) (ml/ml)(X_3)	0	0,96	1

Elde edilen model denklemine göre, optimum yağ+gaz verimi (Y_{YG}) %54,7 olarak hesaplanmıştır.

Optimum şartlara en yakın olan deneysel şartlar 375°C, 20 atm., ve 1/1 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (ml/ml) şeklindedir (Çizelge 7.6; 8 nolu deney). Bu şartlarda deneysel olarak elde edilen toplam dönüşüm %53,847'dir. Bu sonuçlar temelinde, oluşturulan model denkleminin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

7.3.3 Asfaltın verimleri için model denklemi

Cevap fonksiyonunun (7.8) katsayılarını veren regresyon analizi sonucunda Çizelge 7.6'de verilen bulgular kullanılarak asfaltın verimi için geliştirilen model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y_A = 20,193 + 1,838X_1 + 0,109X_2 - 8,367X_3 + 0,558X_1X_2 - 1,206X_1X_3 - 0,842X_2X_3 - 1,929X_1^2 + 1,058X_2^2 - 0,645X_3^2 \quad (7.11)$$

Model denkleminde (Y_A), kalanların toplamı $-7,5E-14$, korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel anlam açısından uygunluğun test edildiği ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.11'de verilmektedir.

Çizelge 7.11 Asfaltın verimleri için ANOVA analizi sonuçları

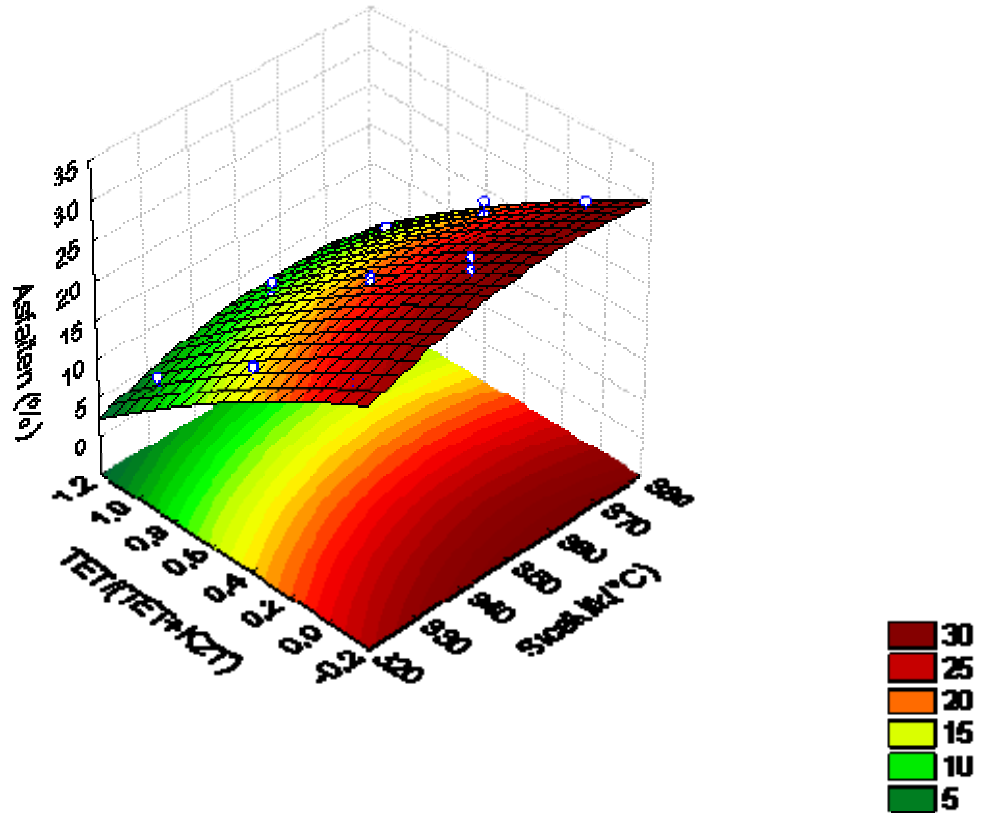
	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	618,1339	68,6815	68,6374	2,33E-05
Fark	6	6,003855	1,0006		
Toplam	15	624,1378			

%95 güven aralığında hesaplanan 68,63 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden çok küçük bir değere sahip 2,33E-05 değeri bulunmuştur. Bu da oluşturulan modelin anlamlı olduğunu göstermiştir.

Model denklemi incelendiğinde tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (X_3), Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırma işleminde asfaltın verimleri için en etkili parametre olarak gözükmemektedir. Daha sonra sırasıyla sıcaklık (X_1) ve basınç (X_2) etkili parametreler olarak görülmektedir. Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı için bulunan β_3 katsayısının (-8,367) negatif değerde olması çözücü içindeki tetralin miktarı arttıkça asfaltın veriminin düşeceğini göstermektedir. Bu durum bireysel etkilerin incelendiği deneysel kısımda elde edilen bulgularla uyum göstermektedir. Sıcaklığın etkisini gösteren β_1 katsayısının (1,838) pozitif bir değere sahip olması, sıcaklık artışının asfaltın verimleri üzerinde artan yönde etki vereceğini göstermektedir. Sıcaklığın asfaltın verimi üzerindeki bu etkisi preasfaltın asfaltın parçalanması ile açıklanabilir. Bu durum bireysel etkilerin incelendiği deneylerden elde edilen bulgularla uyum göstermektedir. Benzer şekilde basınç için bulunan β_2 (0,109) değeri bu parametrenin artırılmasının asfaltın verimleri üzerinde çok az da olsa 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 parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinin asfaltten 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) oranının azaltılması ve aynı anda sıcaklığın artırılması asfaltten verimini arttırmaktadır.



Şekil 7.6 Asfaltten verimi cevap yüzey grafiği

Elde edilen model denklemin optimum şartları aşağıda Çizelge 7.12’de verildiği gibidir.

Çizelge 7.12 Asfaltten verimi için bağımsız değişkenlerin optimum şartları

	Gözlenen minimum değer	Optimum (kritik) değer	Gözlenen maksimum değer
Sıcaklık°C (X_1)	325	361,9	375
Basınç atm (X_2)	10	19,5	30
Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) (ml/ml)(X_3)	0	0,03	1

Elde edilen model denklemine göre, optimum asfaltten verimi (Y_A) %28,12 olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneyler içinde optimum şartlara en yakın olan deneysel koşullar, 350°C, 20 atm ve 0/1 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (ml/ml) (Çizelge 7.1; 26 nolu deney) ve elde edilen asfaltten verimi %28,4'dür.

7.3.4 Preasfaltten verimleri için model denklemi

Cevap fonksiyonunun (7.8) katsayılarını veren regresyon analizi sonucunda Çizelge 7.6'de verilen bulgular kullanılarak preasfaltten verimi için geliştirilen model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y_{PA} = 8,678 - 0,436X_1 + 0,072X_2 - 1,209X_3 - 1,756X_1X_2 - 0,091X_1X_3 + 0,737X_2X_3 + 1,005X_1^2 + 0,418X_2^2 - 0,392X_3^2 \quad (7.12)$$

Model denkleminde (Y_{PA}) kalanların toplamı 3.29E-14, korelasyon katsayısı ise 0,96 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.13'de verilmektedir.

%95 güven aralığında hesaplanan 7,272 F değeri tablo değeri ile karşılaştırıldığında 0,5 değerinden küçük bir değere sahip 0,013 değeri bulunmuştur. Bu da oluşturulan modelin anlamlı olduğunu göstermiştir.

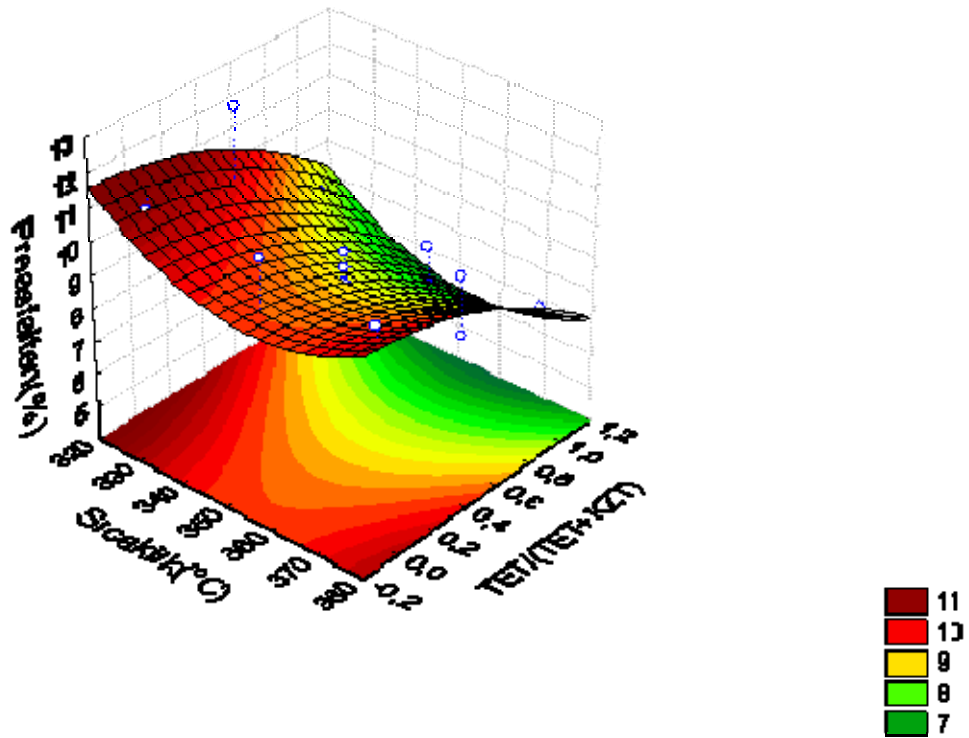
Çizelge 7.13 Preasfaltten verimleri için ANOVA analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi df	Karelerin Toplamı SS	Ortalama Kare MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	26,3627	2,9292	7,2719	0,012663
Fark	6	2,41685	0,4028		
Toplam	15	28,7796			

Preasfaltten 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 (-0,436), sıcaklığın artması durumunda preasfaltten veriminin termal kraking sonucu düşeceğini belirtmektedir ve bu durum bireysel etkilerin incelendiği deneylerde elde edilen bulgularla uyum göstermektedir. Basınç için bulunan β_2 (0,072) katsayısı, bu parametrenin artırılmasının preasfaltten verimlerini çok az da olsa arttıracaklarını göstermektedir. En etkili parametre olan tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının katsayısı β_3 (-1,209) olarak bulunmuştur ve bu negatif değer çözücü içindeki tetralin miktarı arttıkça preasfaltten 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) oranı parametrelerinin aynı anda azaltılması preasfalten verimini arttırmaktadır.



Şekil 7.7 Preasfalten verimi cevap yüzey grafiği

Elde edilen model göre optimum şartlar aşağıda Çizelge 7.14’de verilmiştir.

Çizelge 7.14 Preasfalten verimi için bağımsız değişkenlerin optimum şartları

	Gözlenen minimum değer	Optimum (kritik) değer	Gözlenen maksimum değer
Sıcaklık °C (X1)	325	355,4	375
Basınç atm (X2)	10	19,1	30
Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) (ml/ml)(X3)	0	0,01	1

Elde edilen model denklemine göre, optimum preasfalten verimi (Y_{PA}) %9,43 olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneyler içinde optimum şartlara en yakın olan deneysel koşullar, 350°C, 20 atm ve 0/1 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (ml/ml) (Çizelge 7.1; 26 nolu deney) ve elde edilen preasfalten verimi %14,7'dir.

7.4 Ürünlerin Analizi

7.4.1 Isıl değer

Optimizasyon çalışmalarının incelendiği deney gurubundan en yüksek yağ verimlerinin sağlandığı üç deneyden; Deney 8, deney 10 ile deney 12 sıvılaştırma çalışmalarında, 10 gr ağaç kabuğunun 45 dakikalık reaksiyon süresinde sıvılaştırılması sonucu elde edilen sıvı ve artık maddelerin ısı değerleri Çizelge 7.15'de verilmektedir.

Çizelge 7.15 Bazı deneylerde edilen sıvı ürün ve artıkların ısı değerleri (kcal/kg)

	Deney 8*	Deney 10*	Deney 12*
Sıvı ürün	9925	9837	9826
Artık	5614	5340	5337

*Deney 8 : 375°C, 20 atm H₂ basıncı, 1/1 TET/(TET+KZT) oranı

*Deney 10: 350°C, 10 atm H₂ basıncı, 1/1 TET/(TET+KZT) oranı

*Deney 12: 350°C, 30 atm H₂ basıncı, 1/1 TET/ (TET+KZT) oranı

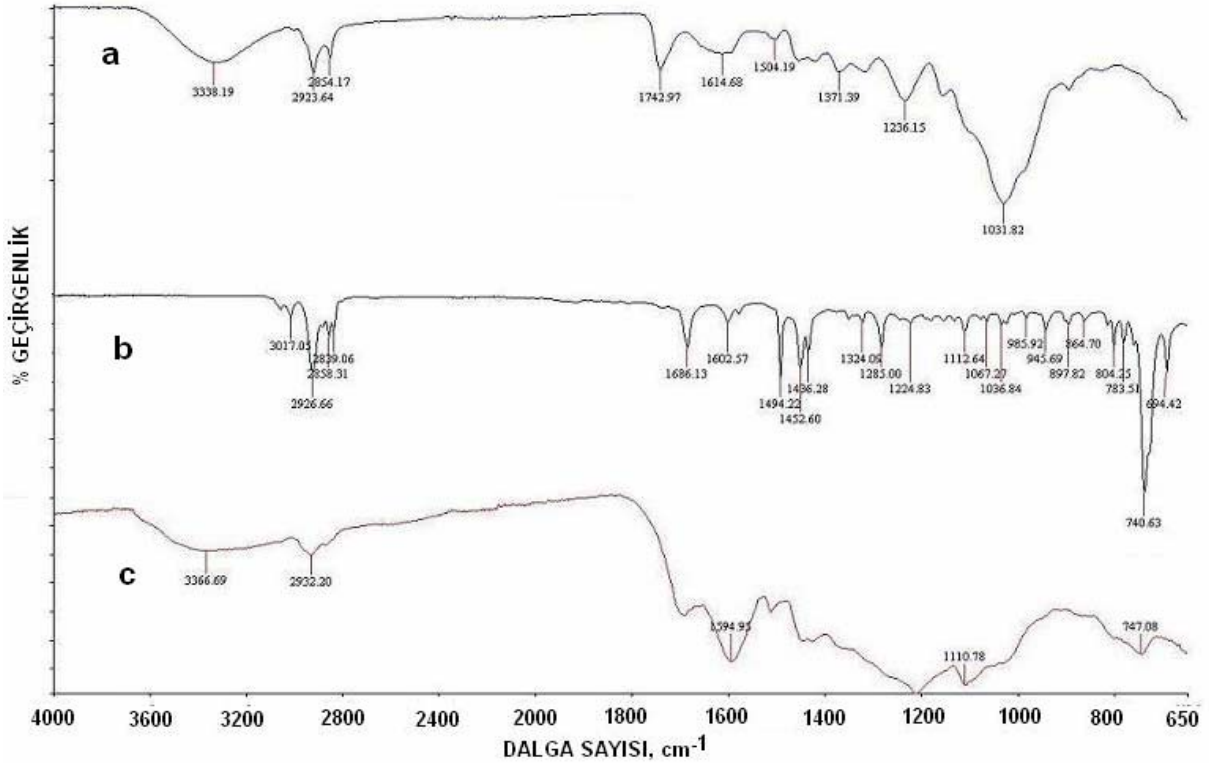
Bu sonuçlar, Antep fıstığı kabuklarının ısı değeri (4308 kcal/kg) ile karşılaştırıldığında, gerek sıvı ürünlerin gerekse artıkların daha yüksek ısı değere sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Antep fıstığı kabuklarına oranla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip sıvı ürün ve artık elde edilmiştir.

7.4.2 FTIR analizi

Tasarım amaçlı deneyler grubundan en yüksek yağ + gaz veriminin sağlandığı; 375°C sıcaklıkta, 20 atm basınçta ve 1/1 (tetralin/(tetralin+kreozot yağı)) oranının kullanıldığı sıvılaştırma deneyinde (deney 8), elde edilen sıvı ürün, artık ve denemelerde kullanılan Antep fıstığı kabuklarının 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 Bustın, 1998; Özbay vd., 2001b). Şekil 7.8’de sırasıyla Antep fıstığı kabukları, 8 nolu deneyden elde edilen sıvı ürünün ve artığın FT-IR spektrumu verilmektedir.



Şekil 7.8 FT-IR analizleri (a) Antep fıstığı kabukları (b) yağ (deney 8) (c) artık (Deney 8)

3500–3300 cm^{-1} arasındaki sinyaller O-H ve N-H bağı titreşimlerinden kaynaklanmakta, Antep fıstığı kabukları ve artıklarda oldukça belirgin olup yağ için gözlemlenmemiştir. Bu titreşimler fenol ve alkollerin varlığına işaret etmektedir. 3017 cm^{-1} ’deki band aromatik ve/veya alken C-H geriliminden kaynaklanmakta ve sadece yağ için belirgin bir biçimde gözlemlenmektedir. 3000–2900 cm^{-1} aralığında Antep fıstığı kabuğu ve yağ numunesinde belirgin olarak gözlenen, artık için ise diğer numuneler kıyasla daha zayıf gözlenen titreşimler alifatik C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Bu bandın 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. 2900–2800 cm^{-1} band aralığında gözlenen titreşimler üç numune içinde alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarından kaynaklanan, simetrik ve asimetrik C-H gerilimlerini belirtmektedir. 1620–1590 cm^{-1} aralığında her üç numunede gözlenen fakat en fazla artıklarda belirginleşen titreşimler konjuge olmuş C=O gruplarının varlığını göstermektedir. 1490 cm^{-1}

civarında Antep fıstığı kabukları ve yağ numuneleri için gözlenen titreşimler aromatik C=C gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. $1460\text{--}1285\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen C-H titreşimleri Antep fıstığı kabuklarında ve yağda gözlenmekle birlikte yağ için en belirgindir ve 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. Bu titreşimlerin en belirgin Antep fıstığı numunelerinde ve en düşük yağ ile artık numunelerinde olması, yağ ve artıktaki bulunan oksitlenmiş içeriğin Antep fıstığı kabuğuna göre az olduğunu göstermektedir. Yağ numunesi için $760\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler alifatik CH_2 deformasyonunu ve aromatik halka yapılarında komşu hidrojen deformasyonunu gösterir.

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

8.1 Sonuçlar

Seçilen parametrelerin Antep fıstığı 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 tutularak, sıcaklığın 300-400°C aralığında değiştirildiği deneylerde, toplam dönüşümün artış gösterdiği, yağ + gaz verimlerinin ise 350°C'ye kadar artış gösterip, 350°C'den sonra düştüğü saptanmıştır. Asfaltın verimlerinin sıcaklık artışı ile sürekli yükseldiği, preasfaltın verimlerinin ise sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

1/2 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı (ml/ml) ve 375°C sabit tutularak, basıncın 10-30 atm aralığında değiştirildiği deneylerde, dönüşüm verimlerinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Basınç sıvılaştırma verimleri üzerinde en etkisiz parametre olmuştur.

Çözücü içindeki tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının (ml/ml), Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, bu oran 0/1–1/1 arasında değiştirilmiş, sıcaklık ve basınç sırasıyla, 350°C, 20 atm değerlerinde sabit tutulmuştur. Toplam dönüşüm, asfaltın ve preasfaltın verimleri 0/1–1/1 oranları aralığında sürekli düşüş gösterirken, preasfaltın ve yağ+gaz veriminin sürekli azaldığı gözlemlenmiştir.

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 yöntemi olarak, "Box Behnken Deneysel Tasarımı" seçilmiş ve üç seviye üzerinden yürütülerek, deneysel parametrelerin sıvılaştırma 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 verimi üzerinde ise negatif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranındaki artışın yağ + gaz verimi üzerinde pozitif, asfaltın, preasfaltın ve toplam dönüşüm verimi üzerinde ise negatif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, bireysel etkilerin incelendiği deneylerde alınan sonuçlar ile uyum göstermektedir.

Oluşturulan model denklemler sonucu bulunan sıvılaştırma verimlerine ait optimum koşullar; toplam dönüşüm için, 370,5°C, 22,6 atm ve 0,08 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı; yağ+gaz verimi için, 370,8°C, 19,9 atm ve 0,96 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı; asfaltten verimi için, 361,9°C, 19,5 atm ve 0,03 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı; preasfaltten verimi için ise, 355,4°C, 19,1 atm ve 0,01 tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı olarak bulunmuştur.

8.2 Öneriler

Çeşitli parametrelerin Antep fıstığı 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.

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 bileşimleri 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.

Çalışmalarda farklı deneysel tasarım yöntemleri kullanılabilir ve yeni modeller geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Açıklan, K., Karaca, F. ve Bolat, E., (2005), “Central composite rotatable design for liquefaction of pine barks”, *Fuel Processing Technology*, 87:17-24.
- Arpacı, S., Tekin, H., BURAK, M. ve Atlı, H. S., (2000) “2000 Bazı Antepfıstığı Çeşitlerinin Kış Soğukları Ve İlkbahar Geç Donlarına Dayanıklılıklarının Belirlenmesi” (2000 Yılı Gelişme Raporu), Antepfıstığı Araş. Enstitüsü. Gaziantep.
- Ak, B.E. ve Kaşka, H., (1992), “Antepfıstığı Yetiştiriciliğinde Sık Dikimin Verime Etkisi Üzerinde Bir Araştırma”, *Türkiye 1. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi Cilt1* 163-166, İZMİR.
- Aksu, Ö., (1992), ”Antepfıstığının Değişik Anaçlarında Uygulanan Farklı Aşı Yöntemlerinin Üzerine Bir Araştırma”, *Türkiye 1. Ulusal Birlikler Kongresi Cilt1*. 99-103, İzmir.
- Artok, L. ve Schobert, H.H., (2000a), “Reaction of carboxylic acids under coal liquefaction conditions: 1. Under nitrogen atmosphere”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54:215-233.
- Artok, L. ve Schobert, H.H., (2000b), “Reaction of carboxylic acids under coal liquefaction conditions: 1. Under hydrogen atmosphere”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54:235-246.
- Bates, D. M., Watts, D. G., (1997), *Nonlinear regression analysis and its applications*, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Bolat, E., (1989), Doğu ve Orta Anadolu linyitlerinin sıvılaştırma çalışmaları ve seçilen parametrelerin sıvılaştırma ürünleriyle etkileşmesi, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Campbell, L., (1983), “Biomass Catalysts and Liquid Fuels”, Holt Rinehart and Winston Ltd. Lancaster, Pennsylvania.
- Chen, C., Gao, J.S. ve Yan, Y.J., (1997), “ Original preasphaltenes and asphaltenes in coals”, *Fuel Processing Technology*, 55:143-151.
- Chornet, E. ve Overend, R., (1998), “Biomass Liquefaction: An overview”, *Fuel*, 75:509-516.
- Collins, C. A., Seeney, F. M., (1999), *Statistical experiment design and interpretation: an introduction with agricultural examples*, Wiley ,Chichester.
- Croftcheck, C., Montross, M.D., Berkovich, A. ve Andrews, R., (2005), “The effect of temperature on the mild solvent extraction of white and red oak”, *Biomass & Bioenergy*, 28:572-578.
- Çağlar, A. ve Demirbaş, A., (2001), “Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by supercritical fluid extraction and low pressure pyrolysis in the presence of alkalis”, *Energy Conversion & Management*, 42:1095-1104.
- Demirbaş, A., (1996), “Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes”, *Energy Conversion & Management*, 39:685-690.
- Demirbaş, A., (2000a), “Liquefaction of olive husk by supercritical fluid extraction”, *Energy Conversion & Management*, 41:1875-1883.
- Demirbaş, A., (2000b), “Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass”,

Energy Conversion & Management, 41:633-646.

Demirbaş, A., (2000c), "Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass", Energy conversion & Management, 41: 1601-1607.

Demirbaş, A., (2001), "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals", Energy Conversion and Management, 42:1357-1378.

Demirbaş, A., (2002), "Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield", Energy Conversion and Management, 43:897-909.

Di Blasi, C., Signorelli, G., Russo, C.D. ve Rea, G., (1999), "Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues", Ind. Eng. Chem. Res, 38: 2216-2224.

Dote, Y., Tashikatsu, H., Akira, S. ve Tomoko, O., (1992), "Analysis of oil derived from liquefaction of sewage sludge", Fuel, 71:1071-1073

El-Gayar, M. S. ve McAuliffe, C.A., (1997), "Shellsol as a Processing Liquid in Biomass Liquefaction", Energy Sources, 19:665-676.

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

Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez, J.J. ve Ramiro, M.J., (2001), "Catalysed and Uncatalysed Steam Gasification of Eucalyptus Char: Influence of Variables and Kinetic Study", Fuel, 80:2025-2036.

Ganesh, A. ve Banerjee, R., (2001), "Biomass Pyrolysis for Power Generation - A Potential Technology", Renewable Energy, 22:9-14.

Garcia-Perez, M., Chaala, A., Yang, J. ve Roy, C., (2001), "Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse with Petroleum Residue Part I. Thermogravimetric Analysis", Fuel, 80:1245-1258.

Gharieb, H.Kh., Faramawy, S. ve El-Amrousi, F., (1993), "Liquefaction of Cellulosic Wastes: III. Production, Characterization and Evaluation of Pyrolytic Oils", J. Chem. Tech. Biotechnol., 58:395-402.

Gharieb, H.Kh., Faramavvy, S. ve Zaki, N.N., (1995), "Liquefaction of Cellulosic Wastes: V. Water Formation and Evaluation of Pyrolytic Char as a By-product of Pyrolysis Reaction", Fuel Science and Technology Int'l., 13(7):895-909.

Glasser, W.G., (1985) "Lignin, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion", Elsevier Applied Science Publishers, 3:61-76.

Groscurth, H.-M., Almeida, A. De., Bauen, A., Costa, F.B., Ericson, S.-O., Giegrich, J., Grabczewski, N.Von., Hail, D.O., Hohmeyer, O., Jörgensen, K., Kern, C., Kühn, I., Löfstedt, R., Mariano J.Da.S., Mariano, P.M.G., Meyer, N.I., Nielsen, P.S., Nunes, C., Patyk, A., Reinhardt, G.A., Rosillo-Calle, F., Scrase, I. ve Widmann, B., (2000), "Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union", Energy, 25:1081-1095.

Guo, Y. ve Bustin, R.M., (1998), "FTIR Spectroscopy and Reflectance of Modern Charcoals and Fungal Decayed Woods: Implications for Studies of Inertinite in Coals, International Journal of Coal Geology, 37:29-53.

Guthrie, R.D., (2000), "Thermolysis of organic compounds under H₂", Journal of Analytical

and Applied Pyrolysis, 54:89-107.

Hillis, W.E., (1985), "Wood and Biomass Ultrastructure, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion", Elsevier Applied Science Publishers, 1:1-33.

Isman, B., (1979), "Anaerobic Digestion On Farms-The European Scene", *Contribution to ADAS Conference on Anaerobic Digestion*, Cardington.

Jarvis, M., (2004), "Biomass Pyrolysis of Extractive Compounds", *Literature Review*.

Jinenez, L. ve Gonz lez, F., (1991), "Study of the Physical and Chemical Properties of Lignocellulosic Residues with a View to the Production of Fuels", *Fuel*, 70:947-950.

Jimenez, L., Bonilla, L. ve Ferrer, J.L., (1991), "Exploitation of Agricultural Residues as a Possible Fuel Source", *Fuel*, 70:223-226.

Karaca,F., (2000), Soma Linyitinin Biyok tlesel Bir Atıkla Ortak  şlenmesi ve Sıvılaştırma Verimlerinin  ncelenmesi, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kaya, D. ve  .A., (2002), "Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Dönüşüm Sistemlerinde Kullanım  mkanları", *Termodinamik*, 124 :74-80.

Kaygusuz, K. ve Sarı, A., (2003), "Renewable Energy Potential and Utilization in Turkey", *Energy Conversion and Management*, 44(3):459-478.

Klass, D.L., (1998), *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, New York.

Kohlt, H.S., (1980), "Renewable Energy: Alcohol from Biomass", *Finance and Development*, 2:18-22.

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.

K    k, MM. ve Demirba , A., (1997), "Biomass Conversion Processes", *Energy Conversion and Management*, 38(2):151-165.

Li, W.Y., Feng, J., Xie, K.C. ve Kandiyoti, R., (2004), "Analysis of solvent extracts from coal liquefaction in a flowing solvent reactor", *Fuel Processing Technology*, 85:1671-1687.

Lodhi, M.A.K. ve Zain-al-Abdin, A., (1999), "Indoor Air Pollutants Produced from Fossil Fuel and Biomass", *Energy Conversion and Management*, 40:243-248.

Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström,  , Pettersen, J. ve Bergman, R., (1998), "Experimental Design and Optimization", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42:3-40.

Maldas, D. ve Shiraishi, N., (1997), "Liquefaction of Biomass in the Presence of Phenol and H₂O Using Alkalies and Salts as the Catalyst", *Biomass and Bioenergy*, 12(4):273-279.

Mal  ia, T.M.I., Abdulmuin, M.Z., Alamsyah, T.M.I. ve Mukhlisien, D., (2001), "An Alternative Energy Source from Palm Wastes Industry for Malaysia and Indonesia", *Energy Conversion and Management*, 42:2109-2118.

Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S. ve Garcíâ, T., (2001), "Evidence of Coal and Tire Interactions in Coal-tire Coprocessing for Short Residence Times", *Fuel Processing Technology*, 69:127-140.

McKendry, P., (2002), "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies", *Biosource Technology*, 83:47-54.

McMillen, D.F., Malhotra, R., Chang, S.J., Nigenda, S.E. ve John, G.A.S., (2004), "Coupling pathways for dihydroxy aromatics during coal pyrolysis and liquefaction", *Fuel*, 83:1455-1467.

Meier, D., Larimer, D.R. ve Faix, O., (1985), "Direct thermochemical liquefaction of plant biomass using hydrogenating conditions", *Energy from Biomass*, 3rd. E.C.Conference, Italy, p.929-932.

Meier, D., Larimer, D.R. ve Faix, O., (1986), "Direct Liquefaction of Different Lignocellulosics and Their Constituents", *Fuel*, 65:910-915.

Miller, I.J. ve Fellows, S.K., (1985), "Catalytic Effects During Cellulose Liquefaction", *Fuel*, 64:1246-1250.

Minovva, T., Kondo, T. ve Sudirjo, S.T., (1998), "Thermochemical Liquefaction of Indonesian Biomass Residues", *Biomass and Bioenergy*, 14(5/6):517-524.

Murvvashyaka, J.N., Pakdel, H. ve Roy, C., (2001), "Seperation of Syringol from Birch Wood-derived Vacuum Pyrolysis Oil", *Separation and Purification Technology*, 24(1/2): 155-165.

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.

Olukcu, N., Yanik, J., Saglam, M. ve Yuksel, M., (2002), "Liquefaction of beypazari oil shale by pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64:29-41.

Ooshima, H., Ishitani, Y. ve Harano, Y., (1985), "Simultaneous saccharification and fermentation of cellulose: effect of ethanol of enzymatic saccharification of Cellulose", *Biotechnology and Bioengineering*, 27:389-397.

Örfao, J.J.M., Antunes, F.J.A. ve Figueiredo, J.L., (1999), "Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials - Three Independent Reactions Model", *Fuel*, 78:349-358.

Osborn, D. ve Chen, L. F., (1984), "Corn hull hydrolysis using glucoamylase and sulfuric acid", *Starch/Stärke*, 11:393-395.

Overend, R. P. ve Chornet, E., (1987), "Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments", *Phil Trans. R. Soc. Lond*, 321: 523-536.

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

Özbay, N., Pütün, A.E. ve Pütün, E., (2001b), "Structural Analysis of Bio-oils from Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Cottonseed Cake", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(1):89-101.

- Perez, O. E., Haros, M. Ve Suarez, C., (2001), "Corn steeping: influence of time and lactic acid on isolation and thermal properties of starch", *Journal of Food Engineering*, 48:251-256.
- Peters, B. ve Bruch, C, (2002), "Drying and Pyrolysis of Wood Particles: Experiments and Simulation", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1-18.
- Pindoria, R.V., Chatzakis, I.N., Lim, J.-Y., Herod, A.A., Dugweil, D.R. ve Kandiyoti, R., (1999), "Hydropyrolysis of Sugar Cane Bagasse: Effect of Sample Configuration on Bio-oil Yields and Structures from Two Bench-scale Reactors", *Fuel*, 78(1):55-63.
- Pinto, F., Franco, C, Andre, R.N., Miranda, M., Gulyurtlu, I. ve Cabrita, I., (2002), "Co-gasification Study of Biomass Mixed with Plastic Wastes", *Fuel*, 81:291-297.
- Rafiqul, L, Lugang, B., Yan, Y. ve Li, T., (2000), "Study on Co-liquefaction of Coal and Bagasse by Factorial Experiment Design Method", *Fuel Processing Technology*, 68:3-12.
- Rao, T.R ve Sharma, A., (1998), "Pyrolysis Rates of Biomass Materials", *Energy*, 23(11):973-978.
- Reina, J., Velo, E. ve Puigjaner, L., (1998), "Thermogravimetric Study of the Pyrolysis of Waste Wood", *Thermochimica Acta*, 320:161-167.
- Rezzoug, S.-A. ve Capart R.R., (2002), "Liquefaction of Wood in Two Successive Steps: Solvolysis in Ethylene-glycol and Catalytic Hydrotreatment", *Applied Energy*, 72(3/4):631-644.
- Rezzoug, S.A. ve Capart, R., (2003), "Assessment of Wood Liquefaction in Acidified Ethylene Glycol Using Experimental Design Methodology", *Energy Conversion and Management*, 44:781-792.
- Rocha, J.D., Luengo, C.A. ve Snape, C.E., (1999), "The Scope for Generating Bio-oils with Relatively Low Oxygen Contents via Hydropyrolysis", *Organic Geochemistry*, 30(12): 1527-1534.
- Roy, C, Chaala, A. ve Darmstadt, H., (1999), "The Vacuum Pyrolysis of Used Tires End-uses for the Oil and Carbon Black Products", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51:201-221.
- Rustamov, V.R., Abdullayev, K.M. ve Samedov, E.A., (1997), "Biomass conversion to liquid fuel by two-stage thermochemical cycle", *Energy Conversion & Management*, 39:869-875.
- Rustamov, V.R., Kerimov, V.K., Schachbazov, S.J., Kerimov, M.K. ve Rustamova, L.V., (2002), "Mechanism and main regularities of the alkaline pyrolysis of wood", *Energy Conversion & Management*, 43:1901-1910.
- 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.
- Sharma, R.K. ve Bakhshi, N.N., (1993), "Upgrading of Pyrolytic Lignin Fraction of Fast Pyrolysis Oil to Hydrocarbon Fuels over HZSM-5 in a Dual Reactor System", *Fuel Processing Technology*, 35:201-218.

- Taptık, Y., Keleş, Ö., (1998), Kalite Savaşı Araçları, Kalder Kalite Yayınları No: 23, İstanbul.
- Thring, R.W. ve Breau, J., (1996), "Hydrocracking of Solvolysis Lignin in a Batch Reactor", Fuel, 75(7):795-800.
- Theander, O., (1985), "Cellulose, Hemicellulose and Extractives, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion", Elsevier Applied Science Publishers, 2:35-60.
- Qu, Y., Wei, X. ve Zhong, C., (2003), "Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water", Energy, 28:597-606.
- Ültanır, M.Ö., (1996), "Türkiye'nin Biyokütle Enerji Stratejisi Ne Olmalıdır?" , Bilim ve Teknik, 342:60-62
- 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.
- Yaman, S., Şahan, M., Haykiri-açma, H., Şeşen, K. ve Küçükbaşrak, S., (2000), "Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste", Fuel Processing Technology, 68:23-31.
- 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.
- Yılgin, M. ve Pehlivan, D., (2004), "Solvolysis of poplar wood with different catalysts and liquefaction in batch reactor", F.Ü.Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(1):97-104.
- Yılgin, M., Pehlivan, D. ve Duranay, N., (2005), "Poplar wood liquefaction using sodium carbonate catalyst in the presence of aqueous formic acid", F.Ü.Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17(3): 509-515
- Zhong, C. ve Wei, X., (2004), "A comparative experimental study on the liquefaction of wood", Energy, 29:1731-1741.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1]www.gaziantepgazeteciler.org.tr/fistik.htm
- [2]www.tarimsal.com/antepfistigi.htm
- [3]www.ogm-mersinobm.gov.tr/fistik/fistik.htm
- [4]www.antepfistigiarastirma.gov.tr
- [5]www.die.gov.tr

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 10.03.1981

Doğum yeri Bingöl

Lise 1998-1999 Özel Sakarya Işık Erkek Lisesi

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

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