

**ANTEP FISTIĞI KABUKLARININ SIVILAŞTIRMA
KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

YASİN ÖZAY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ – 2014**

**ANTEP FISTIĞI KABUKLARININ SIVILAŞTIRMA
KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

YASIN ÖZAY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Fadime TANER**

**MERSİN
TEMMUZ - 2014**

Yasin ÖZAY tarafından Prof. Dr. Fadime TANER danışmanlığında hazırlanan “Antep Fıstığı Kabuklarının Sıvılaştırma Koşullarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fadime TANER

Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ

Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

İmza




Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03./09/2014 tarih ve ...2014...19.../...528... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü


Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ANTEP FISTIĞI KABUKLARININ SIVILAŞTIRMA KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

Yasin ÖZAY

ÖZ

Endüstriyel ve tarımsal organik atık olan biyokütlenin, önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olduğu, yaygın yakıtlara dönüşümünde araştırmaların yoğunlaştığı ve araştırma bulgularına dayalı teknolojilerin geliştirilmeye çalışıldığı bilinmektedir.

Bu çalışmada, potansiyel atık olan antep fıstığı kabuğunun, parçacık boyutu, ısıtma hızı, çözücü tipi sabit tutularak; reaksiyon süresi, işletme basıncı, katalizör etkisi gibi parametrelerin sıvılaştırma reaksiyonu sonrasında katı ürünlere dönüşüm verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Antep fıstığı kabuğu, katı maddenin %15'i kadar sodyum hidroksit (NaOH) veya sodyum bor hidrür (NaBH_4) ile hazırlanan sulu çözelti ile %20 kabuk olacak şekilde karıştırılmıştır. 300 °C, 325 °C ve 10-14 MPa'lık işletme basıncı altında 15-30-45 dakika süreyle 600 mL hacimli HPTR'de sıvılaştırma işlemleri yürütülmüştür. Ürünler, katı ve sulu kısım olmak üzere ayrılmış ve kurutularak katının katıya dönüşüm ve suda çözünen ürünlere dönüşüm verimleri saptanmıştır. Ayrıca ürünlerin FTIR ve GC-MS analizleri yapılarak fıstık kabuğundaki değişimler ve ürün dönüşümüyle ilgili yorumlar yapılmaya çalışılmıştır.

Sıvılaştırma deneyleri sonrasında en yüksek toplam katı ürün dönüşüm verimi; sıcaklık; 300 °C, işletme basıncı; 10 MPa, katı madde içeriği; %20, katalizör miktarı; hammaddenin %15'i kadar sodyum hidroksit (NaOH), sıvılaştırma süresi 45 min olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Sıvılaştırma, Antep fıstığı kabuğu

Danışman: Prof. Dr. Fadime TANER, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

INVESTIGATION OF LIQUEFACTION CIRCUMSTANCES PISTAHIOS SHELLS

Yasin ÖZAY

ABSTRACT

It is known that industrial and agricultural organic waste biomass is an important energy sources, the investigation is concentrated on the conversion of biomass into conventional fuel and the technological development is processed by basing on the scientific research results in all over the world.

In this study, the potential waste of pistachio shells, particle size, heating rate, type of solvent is kept constant; reaction time, the operating pressure, the liquefaction reaction parameters such as catalyst activity after the solid product was examined for its effect on conversion efficiency.

Pistachio shells (%20 solid by mass) was mixed with the solution which prepared with NaOH or NaBH₄ (% 15 by mass of the biomass) by using distilled water. Liquefaction process was conducted in the high temperature pressure reactor at 300 °C and 325 °C, under pressure from 10 to 14 MPa for 15-30-45 min. Products, including solid and aqueous separated then dried. Conversion to yield of solid products and water soluble products were determined. In addition, changes in pistachio shells and product reviews on conversion was attempted by FTIR analysis.

It can be concluded that optimum total conversion conditions in liquefaction of pistachio shell are 300 °C, aqueous suspensions of the samples 20% by mass, catalyzer; NaOH (% 15 by mass of the biomass), operating pressure; 10 MPa, 45 min reactor retention time.

Key Words: Biomass, liquefaction, pistachio shells

Advisor: Prof. Dr. Fadime TANER, Department of Environmental Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında büyük emeği geçen, bilgi ve teşvikleri ile bana yön veren ve daima destek olan başta tez danışmanım, Prof. Dr. Fadime TANER'e, ve yardımlarını asla esirgemeyen sayın Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarımın büyük bir kısmında, bana yardımcı olan Arş. Gör. Hasan ATEŞ'e, ve çalışmalarım esnasında dostluklarını ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Ceyhun AKARSU'ya, Arş. Gör. Habibe Elif GÜLŞEN'e, Arş. Gör. S. Çınar ÇAĞAN'a, ve Arş. Gör. Mustafa UĞURLU'ya ve burada ismini saymadığım tüm hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma da, ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirdiğim deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Bilim Uzm. Tuncay İNCEM, Bilim Uzm. Cihan GEÇGEL'e ve Bilim Uzm. Dr. Mehmet Ali KURT'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bana her türlü desteğini veren sevgili anneme, kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. BİYOKÜTLE	2
2.1.1. Biyokütlenin Tanımı	2
2.1.2. Biyokütle Türleri	3
2.1.2.1. Enerji bitkileri	3
2.1.2.2. Tarımsal atıklar	3
2.1.2.3. Su bitkileri	4
2.1.2.4. Algler.....	4
2.1.2.5. Kentsel atıklar	4
2.1.3. Dünya’da Biyokütle Potansiyeli.....	4
2.1.4. Türkiye’de Biyokütle Potansiyeli.....	5
2.1.5. Biyokütle Uygulanan Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri.....	6
2.1.5.1. Yakma	6
2.1.5.2. Gazlaştırma.....	6
2.1.5.3. Piroliz	7
2.1.5.4. Sıvılaştırma.....	9
2.2. ANTEP FISTIĞI	9
2.2.1. Türkiye’de Antep Fıstığı Üretimi.....	10
2.2.2. Dünya’da Antep Fıstığı Üretimi.....	11
2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1. MATERYAL.....	18
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Madde ve Malzemeler	18
3.1.1.1. Antep fıstığı kabukları.....	18

3.1.1.2. Kimyasal maddeler.....	18
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	18
3.1.2.1. Yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü.....	18
3.1.2.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR).....	19
3.1.2.3. Hassas terazi.....	19
3.1.2.4. Etüv.....	20
3.1.2.5. Kül fırını.....	20
3.1.2.6. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS).....	20
3.1.2.7. İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS).....	20
3.2. YÖNTEM.....	20
3.2.1. Hazırlık Çalışmaları.....	20
3.2.1.1. Nem tayini.....	20
3.2.1.2. Kül tayini.....	21
3.2.1.3. Antep fıstığı kabukları için FT-IR analizi.....	21
3.2.1.4. Antep fıstığı kabukları için ICP-MS analizi.....	21
3.2.2. Sıvılaştırma Çalışmaları.....	21
3.2.2.1. Son Ürünler için FT-IR Analizi.....	22
3.2.2.2. Son ürünler için GC-MS analizi.....	22
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	23
4.1. HAZIRLIK ÇALIŞMALARI BULGULARI.....	23
4.1.1. Nem Tayini.....	23
4.1.2. Kül Tayini.....	23
4.1.3. Antep Fıstığı Kabukları için FT-IR Analizi.....	23
4.1.4. Antep Fıstığı Kabukları için ICP-MS Analizi.....	24
4.2. SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI BULGULARI.....	25
4.2.1. Katı Ürünlerin FT-IR Analizleri.....	25
4.2.2. Katı Ürünlerin GC-MS Analizleri.....	31
4.2.3. Katı Ürünlerin Dönüşüm Verimleri.....	31
4.2.3.1. Katı ürün dönüşüm verimine sıcaklığın etkisi.....	32
4.2.3.2. Katı ürün dönüşüm verimine katalizörün etkisi.....	32
4.2.3.2. Katı ürün dönüşüm verimine sürenin etkisi.....	33

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	34
5.1. SONUÇLAR	34
5.2. ÖNERİLER	34
KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Türkiye'nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değeri	5
Çizelge 2.2. Piroliz yöntemleri ve özellikleri.....	8
Çizelge 2.3. Türkiye antep fıstığı ağaç sayısı, üretimi ve verim	10
Çizelge 3.1. GC-MS çalışma koşulları.....	22
Çizelge 4.1. Antep fıstığı kabuğu ICP-MS analizi sonuçları	24
Çizelge 4.2. Dönüşüm verimi hesaplama çizelgesi	32
Çizelge 4.3. Deneyleerin toplu sonuçları	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Deneyleerde kullanılan yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü	19
Şekil 4.1. Antep fıstığı kabuğu FT-IR analizi	23
Şekil 4.2. Katı ürün FT-IR analizi (Deney no:1, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 325 °C, basınç 14 MPa, reaksiyon süresi 15 dakika)	25
Şekil 4.3. Sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürünün FT-IR analizi (Deney no:1, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 325 °C, basınç 14 MPa, reaksiyon süresi 15 dakika).	26
Şekil 4.4. Katı ürün FT-IR analizi (Deney no:2, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 30 dakika)	26
Şekil 4.5. Sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürünün FT-IR analizi (Deney no:2, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 30 dakika)	27
Şekil 4.6. Katı ürün FT-IR analizi (Deney no:3, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 45 dakika)	28
Şekil 4.7. Sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürünün FT-IR analizi (Deney no:3, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 45 dakika)	29
Şekil 4.8. Katı ürün FT-IR analizi (Deney no:4, %15 NaBH ₄ ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 45 dakika)	30
Şekil 4.9. Sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürünün FT-IR analizi (Deney no:4, %15 NaBH ₄ ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 45 dakika)	31
Şekil 4.10. Katı ürün dönüşüm verimine katalizörün etkisi	33
Şekil 4.11. Katı ürün dönüşüm verimine sürenin etkisi	33

SİMGELER ve KISALTMALAR

B	Biyokütle Madde (Antep Fıstığı Kabuğu)
KU	Katı Ürün Dönüşüm Verimi
SKU	Sulu kısımdan elde edilen katı ürün Dönüşüm Verimi
TD	Toplam Dönüşüm Verimi
Min	Dakika

1. GİRİŞ

Enerji, ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişimi ve o ülkede yaşayan insanların yaşam standartlarının artırılması açısından büyük önem taşır. İyi bir yaşam için gerekli olan tüm gereksinimler enerji sayesinde sunulabilmektedir. Enerji gereksinimi ise dünyada artan nüfus ve gelişmekte olan teknolojiye bağlı olarak sürekli artmaktadır.

Dünyanın enerji ihtiyacının büyük bir bölümü kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bu enerji kaynaklarının kullanılması sonucunda meydana gelen sera gazları ise küresel iklim değişikliğinden sorumlu tutulmaktadır (McKendry, 2002; Suarez-Garcia et. al, 2002). Fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve her geçen gün azalması nedeniyle bu kaynakların 2050 yılında tükenebileceğinin tahmin edildiği rapor edilmiştir (Saxena et al, 2009).

Fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında, 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). Avrupa Birliği, Kyoto Protokolü gereksinimlerini ve yüksek enerji taleplerini karşılamak için olası enerji kaynağı olarak biyoyakıtların kullanılmasını teşvik etmektedir. Bu nedenle ülkemizin de yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynağı olan biyokütleyle yönelmesi ve biyokütlenin biyoyakıtlara dönüşüm proseslerini geliştirmesi büyük önem taşımaktadır.

Biyokütle çeşitli prosesler sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşerek orijinal hallerine kıyasla daha yüksek ısı değere sahip ve taşınabilmesi, depolanması kolay yakıtlara dönüştürülebilirler.

Bu çalışmada, antep fıstığı kabuğunun, çeşitli deneysel parametrelerin sıvılaştırma reaksiyonu sonrasında çeşitli ürünlere dönüşüm verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. BİYOKÜTLE

2.1.1. Biyokütlenin Tanımı

Biyokütle, güneş enerjisini doğrudan fotokimyasal olaylar ile kimyasal bağlarında depolayan organik maddedir ve bu maddelerin kullanımı sonucu oluşan diğer maddeler, yüzyıldan daha kısa bir süreçte yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren bütün maddeler “biyokütle”, bu maddelerden elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır (Saxena ve ark., 2009).

Biyokütle, farklı süreçler uygulanarak faydalı enerji şekillerine dönüştürülebilir. Dönüşüm süreçlerini özellikle biyokütlenin miktarı ve türü, istenilen enerji şekli, çevresel standartlar, ekonomik koşullar ve uygulanan projenin özellikleri etkilemektedir. Pek çok durumda istenen enerji şeklini öncelikle uygulanan süreç ve ardından seçilen biyokütlenin türü ve miktarı belirlemektedir. Biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir: güç/ısı üretimi, yakıt ve faydalı kimyasallar. Biyokütleden enerji elde etmek için termal, termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler olmak üzere üç temel süreç bulunmaktadır. Kimyasal yöntemler ise biyokütleden enerji elde etmek için dördüncü bir yöntemdir. Biyo-dizelin fiyatı petrol fiyatlarıyla karşılaştırılamamasına rağmen, özellikle büyük şehirlerdeki hava kalitesinin yükseltilmesi için yapılan baskılar nedeniyle yakın gelecekte bu durumun değişmesi beklenmektedir (Mckendry, 2002).

Biyokütlenin yapısında kimyasal enerji olarak depo edilmiş bu enerjinin esas kaynağı güneştir ve enerji fotosentez ile depolanır. 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). Milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtların kısa süre içinde yakılması atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulmasına yol açmış ve bunun sonucu olarak küresel ısınma başlamıştır (Klass, 1998).

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

2.1.2. Biyokütle Türleri

2.1.2.1. Enerji bitkileri

Enerji bitkileri, enerji üretimi için yetiştirilen bitkilerdir. En önemlileri, söğüt, okaliptüs ve kavak gibi kısa sürede yetiştirilebilen mahsuller, süpürge darısı (sorgum) vb. otsu mahsuller; mısır, buğday ve arpa gibi nişasta mahsulleri; şeker kamışı ve pancar gibi şeker mahsulleri; çeşitli otlar, kabayonca ve at yemi gibi yem mahsulleri; soya fasulyesi, ayçiçeği, pamuk ve kolza tohumu gibi yağ mahsulleridir (Demirbaş, 2001).

2.1.2.2. Tarımsal atıklar

Tarımsal atıklar başlıca, besin eldesi amacıyla tarım yoluyla üretilen bitkilerin hasat sonrası ekim alanlarında ya da işlendikleri tesislerde kalan ve endüstriyel potansiyele sahip olan kök, sap, kabuk ve yapraklarını kapsar. Buğday ve pirinç sapsarı, tahıldan elde edilen saman, mısır sapı ve koçanları bu gruba örnek verilebilir. Ayrıca, sert kabuklu yemişlerin kabukları ve meyve çekirdekleri gibi yüksek atık potansiyeli olan biyokütleler bu grupta incelenebilir (Özçimen, 2007). Dünyada her yıl büyük miktarlarda tarımsal bitki atıkları oluşmakta ve büyük bölümü kullanılmamaktadır. En çok bilinen tarımsal atıklar, şeker kamışı küspesi, pirinç kabukları, hindistan cevizi kabukları, yer fıstığı kabukları ve samandır (Çağlar ve Demirbaş, 2001).

2.1.2.3. Su bitkileri

Suda yetişen bitkilerde biyokütle kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu bitkilerin yetiştirme hızlarının ve üretkenlik seviyelerinin yüksek olması, enerji kaynağı olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Maluia vd., 2001).

2.1.2.4. Algler

Günümüzde, bazı alg çeşitleri gübre yapımında bazı çeşitleri de gıda ve yem endüstrisinde kullanılmak üzere ticari olarak yetiştirilmektedir. Kendiliğinden yetişen bazı alglerin toplanmasına dair çalışmalar da bulunmaktadır (Reijnders ve Huijbregts, 2009). Yenilenebilir enerji kaynağı olarak ise mikroalgler uzun süredir araştırılmaktadır. Yüksek oranda selüloz içerdikleri ve bakteriler tarafından tamamen ayrışabildikleri için anaerobik dönüşüm verimleri oldukça yüksektir (Sawayama vd., 1999).

2.1.2.5. Kentsel atıklar

Şehirselen atıklar ise evsel ve ticari kullanım sonucu oluşan ve bitki türevli organik maddeler içeren kanalizasyon ve çöp atıklarından oluşur.

2.1.3. Dünya’da Biyokütle Potansiyeli

Dünya çapında biyokütle üretimi, çoğunluğu yabancı bitkiler olmak üzere, yılda 220 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Dünyanın yıllık doğal biyokütle yenilemesi ile yaklaşık olarak 4500 EJ/yıl değerinde bir enerji kaynağının oluştuğu düşünülmekte ve bu değer Dünya birincil enerji ihtiyacının yaklaşık 10 katı olduğu belirtilmektedir (Bassam 2010). Ancak, mevcut potansiyelin %2’sinin de altında bir kısmının yakıt olarak kullanıldığını belirtilmektedir (Demirbaş, 2001).

Biyokütle Dünya toplam enerji tüketiminin yenilenebilir enerji kaynakları tarafından karşılanan kısmının en yüksek kesrini oluşturmaktadır. 2001 yılında, yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji kaynağı olarak kullanım dağılımı, rüzgâr, solar, jeotermal, hidrolik ve

yakılabilir yenilenebilir/katı atıklar için sırasıyla %0,2, %0,3, %3,2, %16,4 ve %79,9'dur. %79,9'luk değer ise %77,4 katı biyokütle/odun kömürü, %1,2 katı şehirsal atıklar, %0,7 sıvı biyokütle ve %0,5 gaz biyokütleden oluşmuştur (Silveira, 2005).

2.1.4. Türkiye'de Biyokütle Potansiyeli

Ülkemizde elde edilmekte olan biyokütle enerjisinin; %24'ü belediye katı atıklarından (çöplerden), %64'ü orman bakım ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan ince çaplı materyallerden, %5'i tarımsal bitki ve artıkları, sert meyve kabuklarından üretilmektedir (Demirtaş, 2010). Çizelge 2.1'de Türkiye'nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değeri görülmektedir.

Çizelge 2.1. Türkiye'nin yıllık ana biyokütle üretim ve enerji değeri (Demirtaş, 2010)

Biyokütle	Yıllık Potansiyel (Mton)	Enerji Değeri (Mton eşdeğer petrol)
Yıllık Bitkiler	55	14,9
Çok Yıllık Bitkiler	16	4,1
Orman Artıkları	18	5,4
Tarım-Sanayi Artıkları	10	3,0
Orman Endüstri Artıkları	6	1,8
Hayvan Artıkları	7	1,5
Diğer	5	1,3
Toplam	117	32,0

Türkiye sahip olduğu coğrafik ve meteorolojik şartlar nedeniyle ormancılık ve tarım için uygun bir ülkedir. Tarımsal alanların, otlak ve ormanlık alanların toplamı Türkiye'nin toplam yüzey alanının %93,6'sını oluşturmaktadır. Ormanların yıllık biyokütle verimliliğinin 188 milyon ton, tarımsal alanların 180 milyon ton ve otlakların 174 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. Bu yıllık 18 toplam 542 milyon ton kuru biyokütle miktarına tekabül etmektedir (Akpınar, 2007).

2.1.5. Biyokütle Uygulanan Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle dönüşüm prosesleri, biyokütleden yakıt ve kimyasal madde üretimini amaçlayan proseslerdir. Bu prosesler sayesinde biyokütlenin düşük enerji içeriği, düşük yoğunluk ve taşıma zorlukları gibi dezavantajları ortadan kaldırılabilir.

Biyokütle uygulanan termokimyasal prosesleri yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört kategoride incelenebilir (Dumanlı vd., 2007).

2.1.5.1. Yakma

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). Yakma işlemlerinin ısı verimi biyokütlenin nem miktarına bağlıdır. Enerji üretimi için kullanılacak biyokütlenin nem içeriğinin %50'yi geçmemesi istenir (Goyal vd., 2008); aksi takdirde biyokütlenin ısı değeri, nemi buharlaştırmak için harcanan ısıdan daha düşük olabilir. %50 nem içeren tipik bir biyokütle, %25 hava fazlası ile sağlanan yakma işlemi için ısı verim %20-22 civarında olur (Jiménez ve González, 1991).

2.1.5.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin tipik olarak 800-900°C'de kısmi oksidasyonu ile gerçekleştirilen ve yakılabilir gaz karışımı elde edilen termokimyasal bir dönüşüm işlemidir (Goyal vd., 2008). Biyokütle gazlaştırma prosesleri genellikle, düşük ve orta enerji içerikli gaz yakıtların ve kimyasalların üretimi amacıyla tasarlanmaktadır.

Gazlaştırma proseslerinde, katı yakıtlar kül içerikleri hariç olmak üzere farklı bileşimlerdeki gaz ürünlere tamamen dönüşebilirler. Katı ve sıvı ürünler neredeyse hiç oluşmaz.

Gazlaştırma, yakma teknolojilerine göre daha çevreci bir teknolojidir ve biyokütlenin tamamen dönüştürülmesinin yanı sıra temiz bir gaz ürün elde edilir. Ayrıca, biyoküteller yüksek oranda uçucu madde ihtiva ettiklerinden gazlaştırma işlemi kolayca gerçekleştirilebilir (Zhen, 1993; Tolay ve ark., 2008). Gazlaştırma sonucunda elde edilen gaz ürün ısı, buhar üretiminde ve birleşik ısı ve güç tesislerinde kullanılabilir (Kaltschmitt vd., 2007).

2.1.5.3. Piroliz

Piroliz biyokütlenin daha değerli bir yakıtta dönüştürülmesi için kullanılan en temel termokimyasal dönüşüm prosesidir. Biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıl bozunma işlemi olarak tanımlanır. Piroliz işlemi sonucunda hidrokarbonca zengin gaz, yağimsı yapıda sıvı ve karbonca zengin katı ürün elde edilir (Demirbaş, 2009).

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).

Piroliz prosesleri çalışma şartlarına bağlı olarak en genel anlamda “yavaş” ve “hızlı” olarak gruplandırılabilir. Yavaş ve hızlı terimleri tarifi tam yapılmamış terimlerdir ve süre ile ısıtma hızı hakkında kesin bir tanımlama içermezler. Yavaş ve hızlı pirolizin ekstrem değerleri arasında kalan çok geniş bir aralıkta yapılan bir çok çalışma bulunmakta ve yavaş ya da hızlı piroliz olarak sınıflandırılmamaktadırlar. Piroliz yöntemleri ve koşulları Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Piroliz yöntemleri ve özellikleri (Mohan vd., 2006)

Piroliz Yöntemi	Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık °C	Ürünler
Karbonizasyon	günler	çok düşük	400	odun kömürü
Yavaş piroliz	5-30 dakika	düşük	600	yağ, gaz, katı ürün
Hızlı piroliz	0,5-5 saniye	çok yüksek	650	biyoyağ
Flaş-sıvı	<1 saniye	yüksek	<650	biyoyağ
Flaş-gaz	<1 saniye	yüksek	<650	Kimyasallar, gaz
Ultra piroliz	<0,5 saniye	çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum piroliz	2-30 saniye	orta	400	biyoyağ
Hidropiroliz	<10 saniye	yüksek	<500	biyoyağ
Metnopiroliz	<10 saniye	yüksek	>700	kimyasallar

Yavaş piroliz, uzun sürede gerçekleştirilen ve biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile uygulanan piroliz yöntemidir. Geleneksel piroliz, biyokütlerdeki 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; Murvvanashyaka vd., 2001). Oluşan sıvı ürün piroliz sıvısı, pirolitik yağ, biyo-yağ, biyo-petrol, biyo-yakıt, odun yağı, odun distilatı gibi birçok şekilde adlandırılır (Klass, 1998).

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).

Biyokütle pirolizinde başlıca etkenler, proses değişkenleri ve biyokütle özellikleridir. Proses değişkenleri, sıcaklık, ısıtma hızı, gaz ortamın özellikleri, reaktörde kalma süresi, reaktör geometrisi ve katalizör iken pirolizi etkileyen biyokütle özellikleri ise organik yapısı, inorganik yapısı, nem içeriği, gözenekliliği, kül miktarı, uçucu bileşenleri, tane boyutu, ısıl değeri, sabit karbon\uçucu madde oranı, selüloz\lignin oranı ve alkali metal içeriğidir. 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).

2.1.5.4. Sıvılaştırma

Biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülmesinin amacı, kullanımı güç olan, düşük enerji içeriklerine sahip ve çok yer kaplayan biyokütlelerin; depolanabilmesine, pompalanabilmesine ve doğrudan yanma fırınlarında kullanımına olanak tanıyan veya belirli yakıtların ve kimyasalların eldesi için kullanılan yağların üretilmesidir (Artok ve Schobert, 2000a). En önemli ürün sıvı olduğundan dolayı sıvılaştırma kelimesi bu prosesi tanımlamak için kabul görmüştür.

Sıvılaştırma ve piroliz benzer proseslerdir. Her iki termokimyasal proseste de biyokütle sıvı ürünlere dönüşür. Sıvılaştırma prosesinde asıl hedef, büyük moleküllü yapıların uygun katalizör ilavesi ile bozularak küçük moleküllü yapılara dönüşümü neticesinde sıvı ürün elde etmektir. (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. Sıvılaştırma işlemlerinde sıklıkla kullanılan katalizörler alkali hidroksitler ve karbonatlardır. Katalizörlerin sıvılaştırma işlemi sırasında tam olarak nasıl bir rol üstlendiklerine dair çok az tanımlama bulunmaktadır. Sıvılaştırma işlemleri genellikle yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde gerçekleştirilmektedir (Demirbaş, 2001).

2.2. ANTEP FISTIĞI

Antep fıstığı *Pistacia* cinsinden olup, 10'dan fazla sayıdaki türlerden sadece *Pistacia Vera* L. (Antep fıstığı) ticari alanda değere sahip olmakla beraber, kuruyemiş olarak alınıp satılan ve çekirdek içleri yenen bir ürün olarak kabul edilir. Antep fıstığı ülkemiz ve Güneydoğu Anadolu bölgesi açısından da ciddi ekonomik değere sahip olan bir üründür. Antep fıstığı lezzetli ve besin elementlerince çok zengin bir üründür. 100 gram Antep fıstığı içi, 2,5 kJ, %22

protein, %6 su, %55 yağ ve %15 karbonhidrat içermektedir. Fosfor, potasyum, kalsiyum, vitamin E, vitamin B1, vitamin B2, ve nikotinamit bakımından zengindir (Anonim 1, 2003).

Antepfıstığı sulama yapılmayan, taşlık, kayalık alanlarda ve fakir topraklarda bile yetiştirilebilen, besin değeri yüksek ve lezzetli olan antepfıstığı, özel iklim şartları istemektedir. Antepfıstığı; yaz ayları kurak ve sıcak (yaz ayları ortalama sıcaklığı 25 °C), fakat kış ayları da oldukça soğuk (kış ayları ortama sıcaklığı 7,0-7,4 °C) olan bölgelerde ekonomik anlamda ürün verebilmektedir (Ayfer, 1990).

2.2.1. Türkiye’de Antep Fıstığı 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 (Arpacı vd., 2000).

Türkiye’nin 1990–2002 yılları itibariyle meyve veren Antep fıstığı ağaç sayısı, üretim durumu ve ağaç başına verim miktarı aşağıda Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Türkiye antep fıstığı ağaç sayısı, üretimi ve verim (Aksu, 1992)

YILLAR	Meyve Veren Ağaç Sayısı (M adet)	Üretim (kton)	Ağaç Başına Verim (kg)
1990	20,38	14	0,69
1991	21,08	64	3,04
1992	22,0	29	1,32
1993	22,94	50	2,18
1994	23,34	40	1,71
1995	23,85	36	1,51
1996	24,48	60	2,45
1997	25,34	70	2,76
1998	26,05	35	1,34
1999	26,38	40	1,52
2000	25,44	75	2,95
2001	26,0	30	1,15
2002	26,0	55	2,12

2.2.2. Dünya’da Antep Fıstığı Üretimi

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)’nun en güncel verileri olan 2010 yılı verilerine göre, dünyada Antep fıstığı üretiminde lider durumda bulunan ülke İran’dır. İran fıstıklarının fiyatının göreceli olarak daha düşük ve fıstıkların iri taneli olması İran fıstıklarının dünya çapında talep edilmesine neden olmaktadır. Ancak, üretim esnasında oluşan aflatoksin, ithalatçı ülkelerin zaman zaman İran fıstığı ithalatına engel koymalarına neden olmuş ve geçtiğimiz yıllarda özellikle Avrupa Birliği ile A.B.D. bu konuda ciddi önlemler almaya başlamışlardır. Çin Halk Cumhuriyeti’nde yetişen Antep fıstığı farklı bir biyolojik aileden (*Pistacia chinensis*) olduğu, çekirdek içlerinin insan tüketimine elverişli olmadığı rapor edilmiştir. Çin’de söz konusu bitkinin üretimine son yıllarda ağırlık verilmiş olup, bu bitki biyodizel yakıt üretimi çalışmaları için yetiştirildiği belirtilmektedir. A.B.D.’de Antep fıstığı ağırlıklı olarak Kaliforniya eyaletinde yetiştirildiği ve bu ülkeye fıstık ilk olarak İran’dan 1848 yılında getirildiği rapor edilmiştir.

A.B.D.’de Kirman ve Peter tipi Antep fıstıkları ağırlıklı olarak yetişen çeşitler olup, bu çeşitlere ilave olarak İbrahimi, Ohadi, Safidi, Şasti ve Vahidi çeşitlerinin olduğu belirtilmektedir. Dünya Antep fıstığı pazarı incelendiğinde ürünün ihracat ve ithalatının olduğu, Kong, Almanya, Hollanda, Lüksemburg gibi üretici olmayan ülkelerin de bu pazarda önemli rol oynadığı belirtilmektedir. (Aydın, 2013)

2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Biyokütlenin sıvılaştırılarak akaryakıtı dönüşümleri ile ilgili çalışmalar sürdürülmekte ve elde edilen bilgilere dayalı pilot sistemlerinde kurulduğu rapor edilmiştir. Çalışmaların günümüzde daha yaygın ve sistemli olarak sürdürüldüğü görülmektedir.

Eager vd. (1982), kavak odununu sıvılaştırılmak amacıyla sulu ortamda alkali katalizörler kullanarak kesikli sistemde çalışmışlardır. 1 mm tane boyutunda öğütülmüş odun örneklerini, 0.5:1-5:1 su-odun karışım oranlarında Na₂CO₃, K₂CO₃ ve NaOH katalizörlerini kullanarak H₂-CO gaz karışımı atmosferinde sıvılaştırmışlardır. Kesikli reaktörde 300-340 °C arasındaki sıcaklıklarda 0-1 saatlik denemeler sonucunda elde edilen maksimum yağ veriminin yaklaşık %50 olduğu ifade edilmiştir. Farklı sıvılaştırma

şartlarında elde edilen yağların C ve H içerikleri tespit edilmiştir. Toplam C+H içeriği yaklaşık %80 olan yağların üst ısı değerleri 32.2-36.0 MJ/kg olarak belirlenmiştir.

Boocock vd. (1982) tarafından Raney Nikel katalizörü kullanılarak kavak odun tozunun kesikli ortamda sıvılaştırılması için yapılan çalışmada 340 °C de sulu ortamda farklı karıştırma hızlarında (1300-2300 dev/min) ve farklı basınçlarda H₂ gazı atmosferi (1.7-10.3 MPa) şartlarında %36-41 oranlarında yağ verimleri elde edilmiştir. Deney şartlarına bağlı olarak oluşan CO₂, CH₄ ve H₂ gaz ürün miktarlarının değiştiği rapor edilmiştir. Reaktörün ısıtılması süresi boyunca farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen reaksiyonların durumuna göre gaz ürün miktarlarının da değişim gösterdiği sonucuna varılmıştır. 250-280 °C sıcaklık aralığında endotermik davranış gerçekleşirken yüksek sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonlara bağlı olarak metan gazı miktarının düşüş gösterdiği belirtilmiştir.

Meier ve ark (1985), çam, kayın odunu ve şeker kamışı küspesinin paladyum katalizörlüğü ve hidrojen ortamında doğrudan sıvılaştırılmasını incelemiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sıvı ürünler, nötral, zayıf ve kuvvetli asidik fraksiyonlara ayrılmış, C/H oranları belirlenerek ısı değerleri hesaplanmıştır. 0,1-0,5 mm partikül boyutunda biyokütle örnekleriyle sulu ortamda gerçekleştirilen deneylerde hidrojen basıncının 6,0 MPa olması durumunda en yüksek sıvı ürün verimi sağlanmıştır.

Dote ve ark (1992), kuru temelde %80 organik madde içeren kanalizasyon atıklarından doğrudan 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 bileşenleri saptanmıştır. Zayıf asidik fraksiyonun genelde fenolik bileşiklerden oluştuğu, bazik fraksiyonun ise genelde piridin, pirazin, aminler ve amid içerdiği saptanmıştır. Nötral fraksiyonun ise alifatik bileşikler, alisilik bileşikler, alkoller, ketonlar, aromatik bileşikler, sülfür içeren bileşikler, oksijen içeren heterosiklik bileşiklerden meydana geldiği belirtilmiştir.

El-Gayar ve McAuliffe (1997), selülozik örneklerin 350-400°C aralığında, 2 saat süre ile, 2,02 MPa'lık çeşitli indirgeyici gaz ortamlarında, aromatik çözücü varlığında ve nikel katalizör kullanılarak sıvılaştırma işlemini incelemiştir. H₂ gaz ortamında, CO ve

N₂'ye göre daha yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlandığını bildirmişlerdir. Sıcaklığın 350°C'den 400°C'ye çıkmasıyla toplam dönüşüm ve yağ veriminde az da olsa bir düşüş olduğunu, buna karşın gaz ürün veriminin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, artan sıcaklık ile yağdaki oksijen içeriğinin azaldığını saptanmıştır.

Minowa vd. (1998), çeşitli orman ve tarımsal atıkların sıvılaştırma işlemini 300°C'de, 10 MPa N₂ atmosferinde, su varlığında ve Na₂CO₃ katalizörünü kullanarak sürdürmüşlerdir. Çalışmalar sonucunda elde edilen yağ verimlerini %21-36 arasında değiştiğini; elde edilen yağların benzer özellikler gösterip, %70 C, %7 H₂ ve %1'den az azot içerdiğini, ısıl değerlerinin 30 kJ/g civarında ve viskozitelerinin 10 MPa.s'dan büyük olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, besleme içindeki lignin yüzdesi arttıkça oluşan artık miktarının da arttığını, yan ürün olarak elde edilen gazın mol bazında %78 CO₂, %11-19 CO ve %2 H₂, %0,5 kadar metan ve çok az miktarda C₂-3 hidrokarbon gazlarından oluştuğunu bildirmişlerdir. Bazı atıkların ısıl değerinin 20 kJ/g olduğunu ve katı yakıt olarak kullanılabileceğini de belirtmişlerdir.

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

Yan ve ark. (1999), odun talaşı ile yaptıkları sıvılaştırma çalışmasında, çözücü tipi, sıcaklık, soğuk hidrojen gazı basıncı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin sıvılaştırma verimi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışmalarında, 2,0-5,5 MPa soğuk hidrojen gazı basıncı, 150-450⁰C sıcaklık aralığı, 5-30 dakika reaksiyon süresi ve çözücü olarak katran yıkama yağı ve tetralini denemişlerdir. Sıcaklığın 250⁰C'den 450⁰C'ye artırılması ile toplam dönüşümün değişmediği; 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 eklemiştir. 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 tanecik boyutunun altındaki odun parçalarını etilen glikol ve sülfirik asit varlığında 250 °C'de sıvılaştırmışlardır. Bu işlem sonucunda elde ettikleri yağları 330-400 °C ve 3-6-9 MPa'lık hidrojen gazı basıncı altında ve çeşitli tetralin/yağ oranlarında işleme tabi tutmuşlardır. İyileştirme (hydrotreatment) esnasında 350 °C'de ham yağın sıvı ve gaza dönüşümünün tamamlandığı, 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 3 MPa'lık hidrojen gazı basıncında karbonumsu atık oluştuğunu, diğer hidrojen basınçlarında ise atık 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 yakıtların ısıl değerlerine 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 yöntemlerle incelemişlerdir. İstatistik yöntem olarak merkezi bileşik tasarım kullanarak bireysel etkileşim etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında, sıcaklık aralığı 150-280 °C, reaksiyon süresi 20-60 min ve sülfirik asit miktarını kuru odun bazında kütlece %0,0-1,5 olarak denemişlerdir.

Yılgin ve Pehlivan (2004), kavak odununun, genellikle lignoselülozik 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 araştırılması amaçlamışlardır. Başlangıçtaki mekanik çözünürleştirmede mineral asidin (HCl) diğer katalizörlerden daha etkili olduğu bulunmuştur. Sıvılaştırma işleminde odun tane boyutunun etkilerini araştırmak için yapılan deneylerde, odun çamurunun talaş ve odun tozundan daha yüksek verimle sıvılaştırılabildiği saptanmıştır. 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 bir başka 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 h'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 ile reaksiyonda oluşan gaz miktarı, sıcaklığın artması ile artarken katı miktarı sıcaklık ile kararlı bir şekilde azalmıştır.

Açıkalın 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 incelemiştir. 250 mL lik manyetik karıştırıcılı bir otoklav; çözücü olarak tetralin+kreozot yağı karışımı, ortam gazı olarak ise hidrojen kullanılarak 1 h gerçekleştirilen reaksiyonlar merkezi bileşik deneysel tasarıma uygun gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma sonucu oluşan sıvı ürünler Soxhlette özütlenerek, yağ, asfalten, preasfalten ve artık kesimlere ayrılmıştır. Sıcaklık, basınç, çözücü karışımı/ağaç kabuğu oranı ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı parametrelerinin çalışma aralıkları sırasıyla 300-400°C, 1,0-5,0 MPa, 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 ilk hidrojen basıncının yağ+gaz verimi üzerinde en etkili parametreler olduğu belirtmişlerdir. Ayrıca asfalten ve preasfalten üzerinde en etkili parametrelerin sıcaklık ve tetralin/çözücü karışımı olduğu ve toplam dönüşümün en çok sıcaklık ve çözücü karışı/ağaç kabuğu oranından etkilendiği belirtilmiştir.

Yang ve ark (2005), sulu ortamda, 300-400 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ve 20 MPa 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 min reaksiyon sürelerinde çalışan bir kesikli reaktörden alınan örneklerin analiz edilerek, su yosununun enerji dönüşümü veriminin bulunması için alınan her numunenin elamantel bileşimi saptanmıştır. En yüksek yağ verimi ve enerji dönüşümü, organik madde içeriğinin %33 ve %40 olduğu su yosunlarında, 340 °C, 30 dakika reaksiyon süresinde %5 (kütle) katalizör kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Bektas (2006), Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırma verimleri üzerindeki farklı parametrelerin etkilerini araştırmıştır. Ortam gazı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, parçacık

boyutu ve ısıtma hızı parametrelerini sabit tutarak ve katalizör kullanmayarak, sıcaklık, basınç ve çözücü tipi, gibi parametrelerin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Elde ettiği sonuçlarla oluşturduğu model denklemlere göre sıvılaştırma verimlerine ait en uygun koşulların; 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 olduğunu ifade etmiştir.

Javaid ve ark (2010), palmiye demetlerinin alkali koşullarda K_2CO_3 , KOH ve NaOH katalizörleri kullanarak 270 °C sıcaklık ve 2,0 MPa'da bir reaktörde sıvılaştırılmasını incelemiştir. Analitik sonuçlar en yüksek sıvılaştırma veriminin 1,0 M K_2CO_3 / 2:10 (biyokütle/su) katalizörü kullanıldığında katının %72,4'ünün sıvıya dönüştüğünü göstermiştir. Karşılaştırma olarak alkali yokluğunda yapılan deneylerde sıvı dönüşüm veriminin kütlece %30,4'e düştüğü saptanmıştır. Palmiye demetlerinden akaryakıt üretiminde alkali koşulların uygulanmasının umut verici olduğunu belirtmişlerdir.

Taner (1988), yapmış olduğu Ligno-selülozik katı atıkların enerji kaynağı olarak kullanımı, yağ ve biyogaza dönüştürme koşullarının saptanması çalışmasında; pamuk sapının sıvılaştırılarak, sıvı yakıt ve biyogaza dönüşüm koşullarını araştırmıştır. Bu amaçla; pamuk sapının kütlece %20'lik sulu karışımı, pamuk sapının kütlece %5, 10, 15 ve 20'si kadar NaOH ve asetik asit katılarak, 473 K, 523 K ve 623 K da 1 h süreyle; 0,1 MPa, 5MPa ve 10 MPa azot gazı başlangıç basınçlarında yüksek basınçlı otoklavda sıvılaştırma denemeleri yapmıştır. Bu çalışmada; asetik asidin sıvılaştırmada NaOH'tan daha etkin olduğu, 10 MPa inert azot gazı basıncında %15'lik asetik asitle, 573 K'de, 1 h'lik sıvılaştırma periyodunun en iyi verimi sağladığı bulunmuştur. Biyogaza dönüşüm çalışmalarında; en uygun dönüşüm koşulları 473 K'de elde edilirken, yağ oluşumunda bu sıcaklığın 573 K'den daha düşük olması nedeniyle yağ üretimi olmamaktadır. 573 K'de, %15'lik NaOH ile 10 MPa'da elde edilen maddeler, biyolojik bozunmada daha etkili olduğu fakat yağ oluşumu için asetik asitle elde edilen sonuçların ideal olduğu da yapılan çalışmanın sonuçları arasındadır. Bu nedenle asetik asit kullanılarak yağ üretimi gerçekleştirildiğinde, ortaya çıkan atıksuların ortama tuz ilavesiyle biyogaz üretiminde kullanılabilirdiği de çalışma sonucunda ortaya çıkmıştır.

Taner ve ark. (1989), yapmış oldukları sıvılaştırma denemelerinden çıkan sulu fazdaki maddelerin kille giderilmesi çalışmasında; pamuk sapının %20'lik sulu karışımına, katının %15'i kadar NaOH ve asetik asit katılarak 523K, 573K, 623K da ve 10 MPa azot gazı başlangıç basıncında, otoklavda sıvılaştırma denemeleri yapmışlar, sıvılaştırma sonucunda, suda çözülmüş organik madde açısından zengin sulu fazdaki maddelerin doğal ve aktifleştirilmiş kütlece %3 ve %5'lik Kozan kili ile giderimine çalışmışlardır. 10 dakikalık karıştırmadan sonra, sulu fazda, BOI₅ ve KOI analizleri yapılarak; sulu fazdaki maddelerin kille adsorplama yüzdeleri incelenmiş ve kısmen giderimin olduğu saptanmıştır. Bu nedenle biyolojik arıtımın yerine, sıvılaştırma proseslerinden çıkan atıksularda suda çözünenlerin ayrılmasında kil kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Taner ve ark (2005), lignoselülozik yapıdaki; pamuk sapı ve SEKA kağıt fabrikasının katı atığını, sulu alkali ya da asidik ortamda, 5 MPa başlangıç basıncında ve 573-623 K'de sıvılaştırma sonucunda ele geçen sulu fazların özütlenmesi ve analizleri sonucunda, çok sayıda suda çözünen ürünlere dönüştüğünü ve bunların kimyasal madde ve biyogaz üretiminde kullanılabileceğini rapor etmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.MATERYAL

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Madde ve Malzemeler

3.1.1.1. Antep fıstığı kabukları

Antep fıstığı hasadından çıkan ürün; en dışında meyve, altında çekirdek kabuğu ve çekirdek içinden oluşmaktadır. Hasat edilen ürün işlenerek; meyveleri sıyrılmakta ve çekirdekten ayrılmaktadır. Çekirdekler kırılıp, çekirdek içi ve kabuklarına ayrılmaktadır. Araştırmada kullanılan antep fıstığı kabukları Gazi Antep'te fıstık içi üretimi yapan köylülerden sağlanmıştır.

3.1.1.2. Kimyasal maddeler

Araştırmada katalizör olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum bor hidrür (NaBH₄) kullanılmıştır. Oluşan katı ürünlerin reaktörün içerisinden çözünüp alınabilmesi için ise benzen (C₆H₆) kullanılmıştır. Katı ürünlerin GC-MS ile analiz edilebilmesi için çözücü olarak di klor metan (CH₂Cl₂), etanol (C₂H₆O), kloroform (CHCl₃) ve benzen (C₆H₆) kullanılmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1. Yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü

Sıvılaştırma deneyleri, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Parr 4540 model, 600 mL kapasiteli paslanmaz çelik yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe yapılmıştır (Şekil 3.1). Reaktörün maximum çalışma koşulları 34,4 MPa basınç ve 350 °C sıcaklıktır. Reaktör, iç basıncı 0-34,4 MPa okuma aralığına sahip bir manometre; gaz girdi ve çıktısı ve ayrıca sıvı numunelerin alınabilmesi için 3 adet vanaya sahiptir. Reaktörün iç sıcaklığı, termo çift düzeneği ile ölçülmektedir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü 1) Manometre 2) Gaz giriş vanası 3) Gaz çıkış vanası 4) Sıvı numune alma vanası 5) Termo çift (thermocouple) 6) Isıtıcı 7) Kontrolör

3.1.2.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR)

Antep fıstığı kabuğu ve oluşan son ürünlerin analizinde Perkin Elmer marka ve FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier, ATR model Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FT-IR) kullanılmıştır.

3.1.2.3. Hassas terazi

Numune tartımlarında maksimum 120 grama kadar 0,1 mg hassasiyetinde tartım yapabilen AND HR-120 model hassas terazi kullanılmıştır.

3.1.2.4. Etüv

Nem tayinlerinde; Heraeus marka, 250 °C'e kadar ayarlanabilen T-12 model etüv kullanılmıştır.

3.1.2.5. Kül fırını

Kül tayinlerinde Heraeus marka yaklaşık 1 138 0C'e kadar ayarlanabilen K-114 Model otomatik kontrollü kül fırını kullanılmıştır.

3.1.2.6. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)

Oluşan son ürünlerin analizinde Agilent marka 5975 C89 Model GC-MS cihazı, kolon olarak ise 0,25 mm iç çap ve 30 m uzunluğunda HP-5MS kolon kullanılmıştır.

3.1.2.7. İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS)

Antep fıstığı kabuğundaki elementlerin saptanabilmesi için Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Agilent marka ve 7500ce Model ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Hazırlık Çalışmaları

Antep fıstığı kabukları, parçacık boyutu 1,25 mm'den küçük olacak şekilde bıçaklı değirmende öğütülerek 105 °C'de etüvde kurutularak cam şişelerde korunmuştur.

3.2.1.1. Nem tayini

Kütlesi belli örneklerin nem tayini; ASTM D 3173'e göre; 376 K'de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde kurutarak ve başlangıçtaki ve kurutma sonrasındaki ölçülen kütlelerin farkından gravimetrik olarak % nem şeklinde hesaplanmıştır. Deneyler üçlü paralel olarak yürütülmüş ve hesaplamada bunların ortalaması alınmıştır.

3.2.1.2. Kül tayini

ASTM D 1102'ye göre; tartımı belli tam kuru örnek kül fırınında ağzı açık bir porselen kroze içinde 998 K'de kavrulduktan sonra tartılmış ve gravimetrik olarak başlangıçtaki ve yakma sonrasındaki kütleler arasındaki farktan % kül olarak hesaplanmıştır. Deneyler üçlü paralel olarak yürütülmüş ve hesaplamada bunların ortalaması alınmıştır.

3.2.1.3. Antep fıstığı kabukları için FT-IR analizi

Öğütülmüş Antep fıstığı kabuk örneği alınarak örnek hücrelerine konularak IR spektrumları alınmıştır.

3.2.1.4. Antep fıstığı kabukları için ICP-MS analizi

Öğütülmüş 10 g Antep fıstığı kabuk örneğinin 823 K'de 8 saat süreyle kavrulduktan sonra kalan kısmı 1,5 mL %99,9'luk nitrik asit ile çözülerek ultra saf su ile 50 mL'e tamamlanmıştır. Daha sonra ise hazırlanan örnekler ICP-MS cihazında analiz edilerek, element derişimleri saptanmıştır. Deneyler üçlü paralel olarak yürütülmüş ve hesaplamada bunların ortalaması alınmıştır.

3.2.2. Sıvılaştırma Çalışmaları

Antep fıstığı kabuğundan 30 g örnek alınarak, katının %15'i kadar sodyum hidroksit (NaOH) veya sodyum bor hidrür (NaBH_4) 140 mL damıtık suda çözerek karıştırılmıştır. Daha sonra 300 ve 325 °C ve 10-14 MPa'lık işletme basıncı altında 15-30-45 dakika süreyle sıvı ürünlere dönüştürülmeye çalışılmıştır. Söz konusu basınç çalışılan sıcaklıktaki sıvı-buhar denge basıncından meydana gelen reaktör içerisindeki basınçtır. Reaktörün istenilen çalışma sıcaklığına ulaşma süresi yaklaşık 90 min olarak tespit edilmiş ve bu süreden sonra 15-30-45 min süreyle istenilen sıcaklıkta reaktör çalıştırılmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda ısıtma durdurularak reaktör gece boyunca soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonucu iç basınç ölçülmüş ve oluşan gaz ürünler gaz çıkış vanasından boşaltıldıktan sonra reaktör açılarak sıvı ve katı ürünler alınmıştır. Daha sonra ise katı ürün dönüşüm verimi ve oluşan sıvı ürünlerin etüvde 105 °C'de sabit tartıma kadar buharlaştırıldıktan sonra elde edilen katı ürün dönüşüm verimi

hesaplanmıştır. Son ürünler için GC-MS ve FT-IR analizi yapılmış ve IR spektrumları alınmıştır.

3.2.2.1. Son Ürünler için FT-IR Analizi

Elde edilen katı ürünler örnek hücrelerine konularak IR spektrumları alınmıştır.

3.2.2.2. Son ürünler için GC-MS analizi

Sıvılaştırma sonrası elde edilen katı ürünlerin belirlenebilmesi için Gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi cihazı kullanılmıştır. Katı ürünlerden 0,5 g alınarak dört farklı çözücüde ayrı ayrı (di klor metan (CH_2Cl_2), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), kloroform (CHCl_3) ve (C_6H_6) benzen) çözme işlemi denenmiştir. Analizlerde, taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılarak 2 ayrı çalışma programı gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. GC-MS çalışma koşulları

Kolon		HP-5MS	
Uzunluk		30 m	
İç Çap		0,25 mm	
Film Kalınlığı		0,25 μm	
Enjeksiyon Hacmi		1 μL	
Split Oranı		20	
İnlet Sıcaklığı		250 $^{\circ}\text{C}$	
Çalışma Programı 1			
Analiz Süresi		70 min	
Sıcaklık Programı	Hız ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Bekleme (min)
	Başlangıç	50	0
1. Aşama	5	100	5
2. Aşama	5	150	10
3. Aşama	5	250	15
Çalışma Programı 2			
Analiz Süresi		52 min	
Sıcaklık Programı	Hız ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Bekleme (min)
	Başlangıç	60	0
1. Aşama	20	240	20
2. Aşama	20	300	20

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. HAZIRLIK ÇALIŞMALARI BULGULARI

4.1.1. Nem Tayini

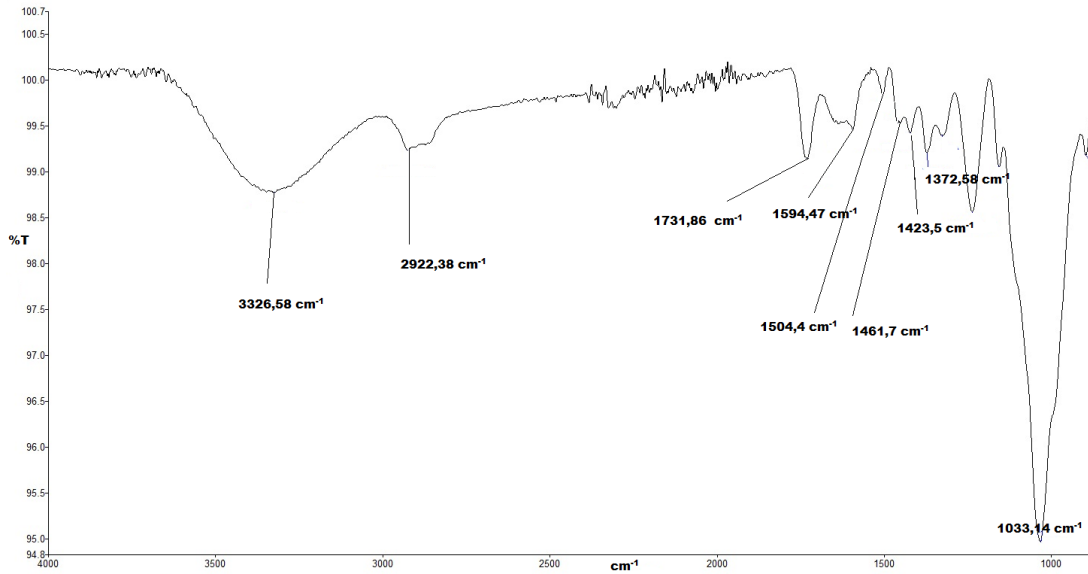
Fıstık kabuğunun nem yüzdesi, Bölüm 3.2.1.1’de belirtildiği gibi ASTM D 3173’e göre hesaplanarak %1,8 olarak bulunmuştur.

4.1.2. Kül Tayini

Fıstık kabuğunun kül yüzdesi, Bölüm 3.2.1.2’de belirtildiği gibi ASTM D 1102’ye göre hesaplanarak %0,4 olarak bulunmuştur.

4.1.3. Antep Fıstığı Kabukları için FT-IR Analizi

Öğütülen antep fıstığı kabuğunun FT-IR analizi yapılmıştır. Analiz Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi’nde bulunan Perkin Elmer marka ve FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier, ATR model Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FT-IR) cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 4.1. Antep fıstığı kabuğu FT-IR analizi

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi 3326,58 cm^{-1} ’de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. 2922,38 cm^{-1} ’de pik ise antep fıstığı kabuğunun yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1731,86 cm^{-1} ’deki pik karbonil grupların (C=O) varlığından meydana gelmektedir. 1594,47 cm^{-1} , 1504,4 cm^{-1} ve 1461,7 cm^{-1} ’de pikler ise aromatik C=C gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1423,5 cm^{-1} ’deki pik $-\text{CH}_2$ eğilme titreşiminden, 1372,58 cm^{-1} ’deki pik $-\text{CH}_3$ eğilme titreşiminden ve 1033,14 cm^{-1} ’de pik ise C-O gerilme titreşiminden dolayı meydana gelmektedir.

4.1.4. Antep Fıstığı Kabukları için ICP-MS Analizi

Antep fıstığı kabuğunun ICP-MS analizi Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi’nde bulunan Agilent marka cihaz ile yapılmıştır. Üçlü paralel olarak yürütülen deneylerin ortalaması alınarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

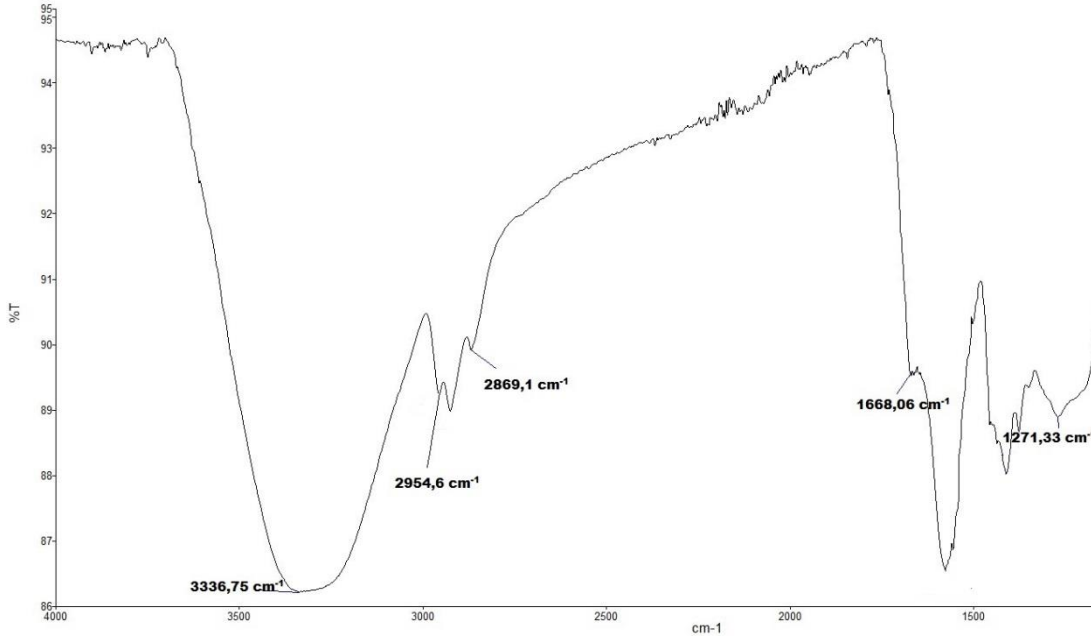
Çizelge 4.1. Antep fıstığı kabuğu ICP-MS analizi sonuçları

Element Adı	Simge	Derişim mg/kg (ppm)
Sodyum	Na	6,5±0,25
Magnezyum	Mg	1,2±0,41
Fosfor	P	58,95±1,52
Potasyum	K	24±1,02
Kalsiyum	Ca	2,3±0,32
Mangan	Mn	0,65±0,03
Krom	Cr	0,80±0,15
Demir	Fe	4,82±0,77
Nikel	Ni	2,67±0,17
Bakır	Cu	0,56±0,05
Çinko	Zn	1,26±0,20
Titanyum	Ti	0,77±0,03
Bor	B	1,11±0,03
Lityum	Li	4,73±0,24
Stronsiyum	Sr	7,89±0,28
Baryum	Ba	1,16±0,26
Aluminyum	Al	17,22±3,48
Silisyum	Si	36,61±6,46

4.2. SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI BULGULARI

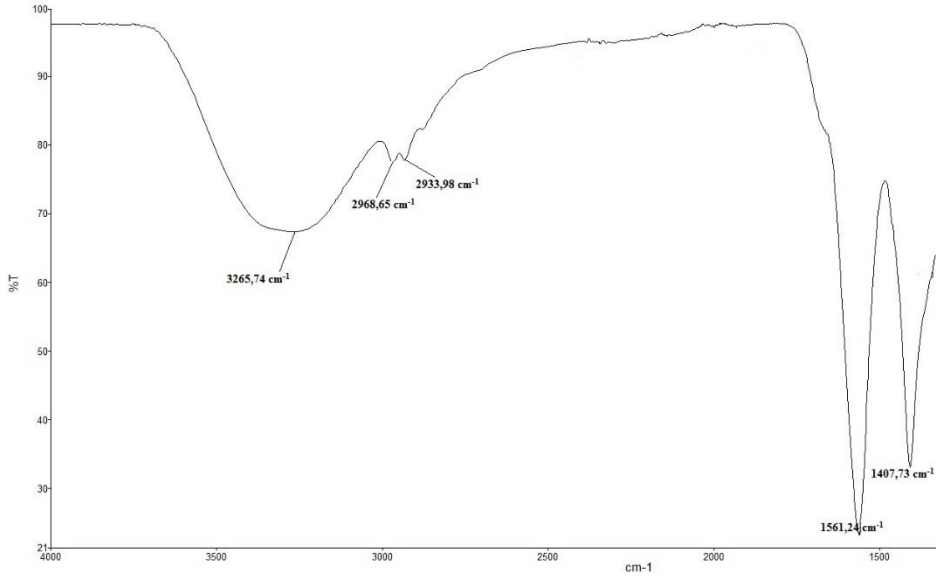
4.2.1. Katı Ürünlerin FT-IR Analizleri

FT-IR analizleri maddelerin kimyasal yapısında bulunan fonksiyonel guruplar hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu nedenle sıvılaştırma sonrası oluşan katı ürünlerin FT-IR analizi sonuçları aşağıda verilmiştir.



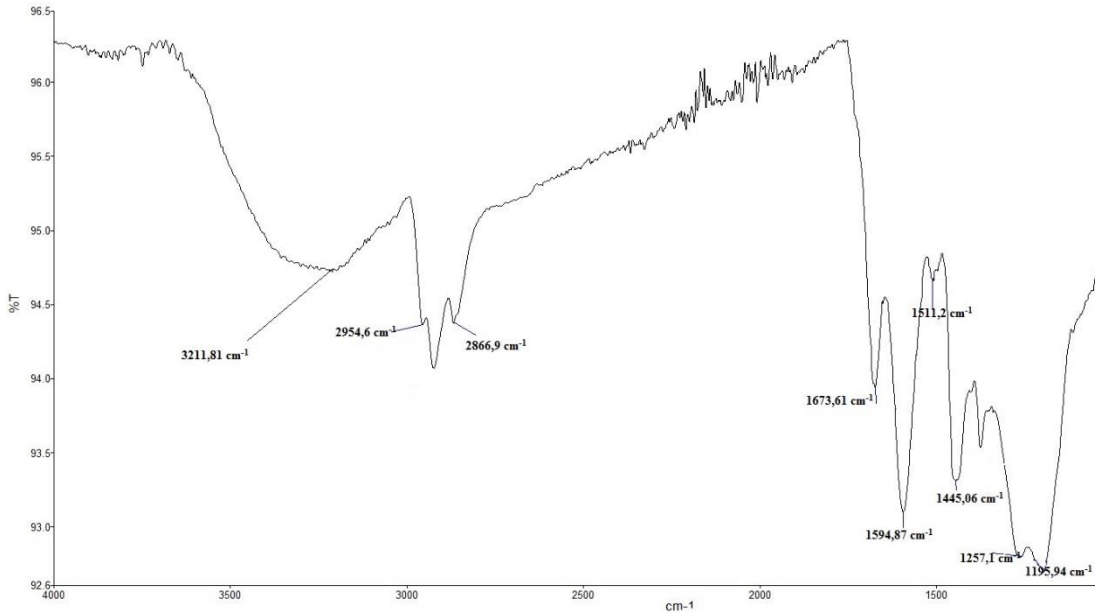
Şekil 4.2. Katı ürün FT-IR analizi (Deney no:1, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 325 °C, basınç 14 MPa, reaksiyon süresi 15 dakika)

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi 3336,75 cm^{-1} ’de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. 2954,6 cm^{-1} ve 2869,1 cm^{-1} ’deki pikler ise ürünün yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1668,06 cm^{-1} ’deki pik karbonil grupların (C=O) varlığından meydana gelmektedir. 1271,33 cm^{-1} ’deki pik ise C-O gerilme titreşiminden dolayı meydana gelmektedir.



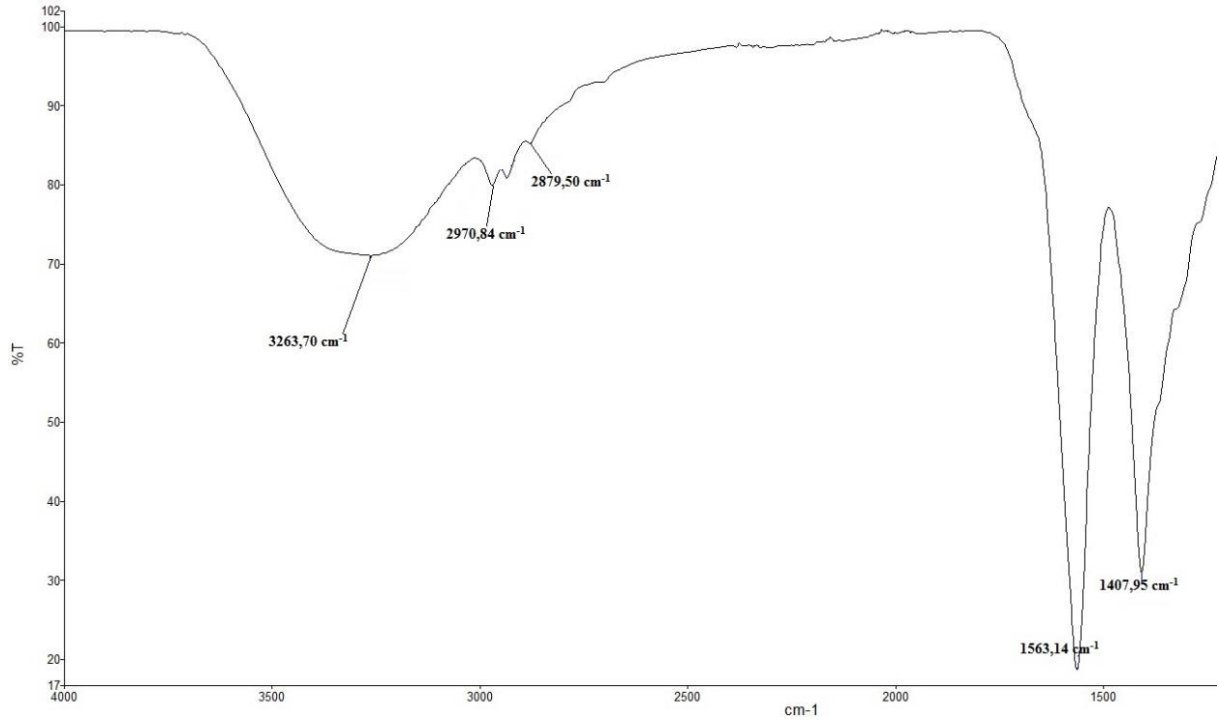
Şekil 4.3. Sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürünün FT-IR analizi (Deney no:1, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 325 °C, basınç 14 MPa, reaksiyon süresi 15 dakika).

Şekilde 4.3'te görüldüğü gibi 3265,74 cm^{-1} 'de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. 2968,65 cm^{-1} ve 2933,98 cm^{-1} 'deki pikler ise ürünün yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1561,24 cm^{-1} 'deki pik karbonil grupların (C=O) varlığından meydana gelmektedir. 1407,73 cm^{-1} 'deki pik ise C=S gerilme titreşiminden dolayı meydana gelmektedir.



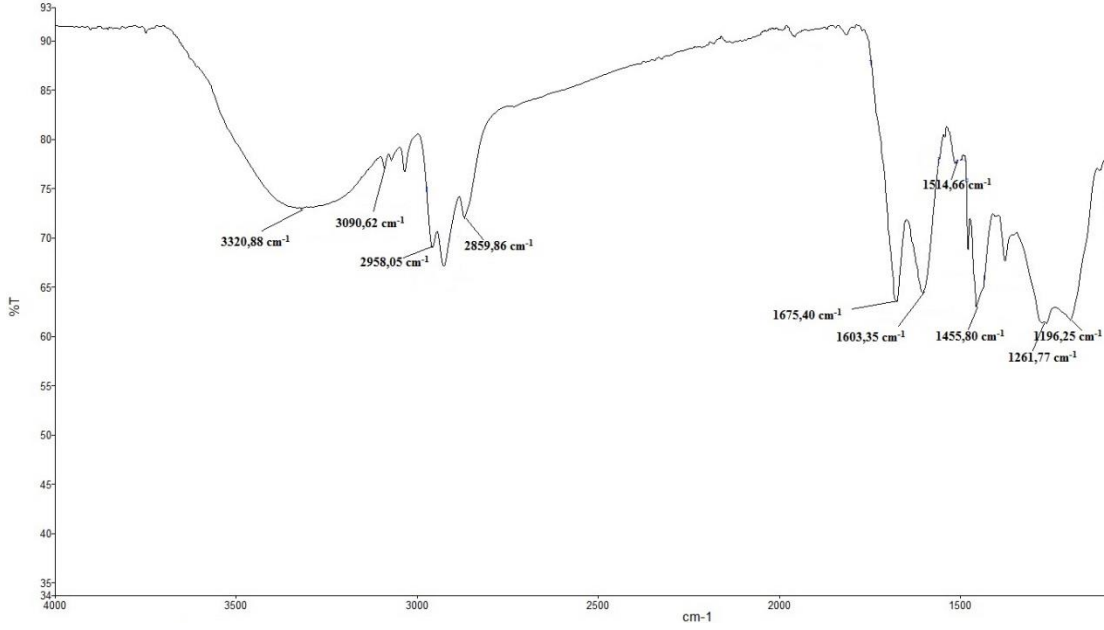
Şekil 4.4. Katı ürün FT-IR analizi (Deney no:2, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 30 dakika)

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi $3211,81 \text{ cm}^{-1}$ 'de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. $2954,6 \text{ cm}^{-1}$ ve $2866,9 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise ürünün yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. $1673,61 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik karbonil grupların (C=O) varlığından meydana gelmektedir. $1594,87 \text{ cm}^{-1}$, $1511,2 \text{ cm}^{-1}$ ve $1445,06 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise yapıda bulunan aromatik C=C gerilme titreşimleridir. $1257,1 \text{ cm}^{-1}$ ve $1195,94 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise C-O gerilme titreşimini göstermektedir.



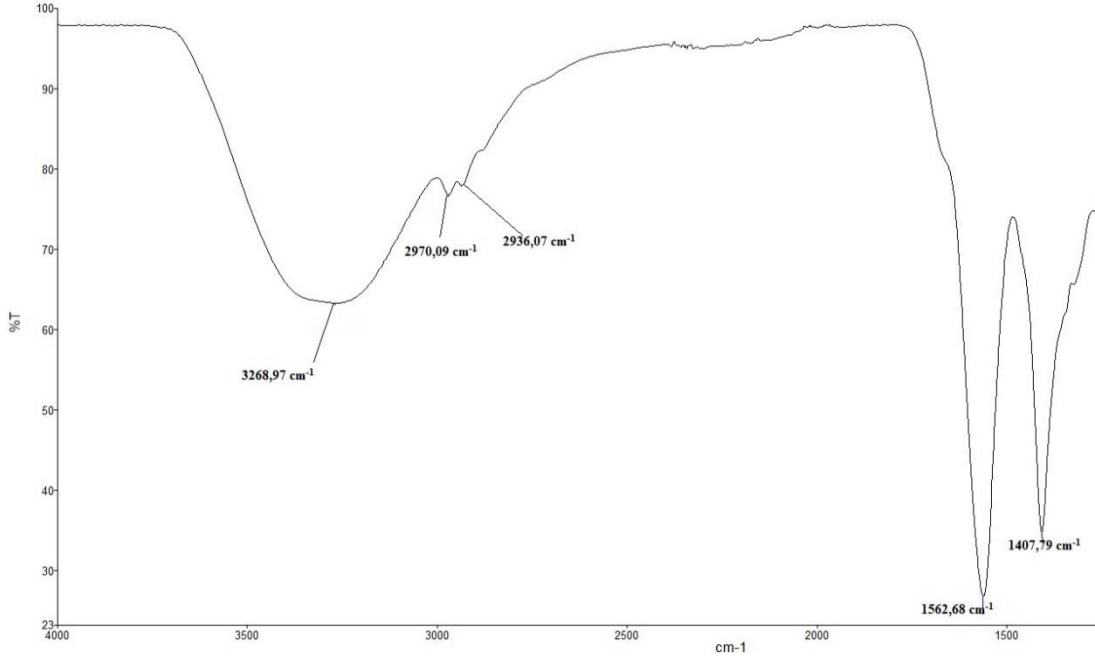
Şekil 4.5. Sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürünün FT-IR analizi (Deney no:2, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, basınç 10 MPa , reaksiyon süresi 30 dakika)

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi $3263,70 \text{ cm}^{-1}$ 'de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. $2970,84 \text{ cm}^{-1}$ ve $2879,50 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise ürünün yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. $1563,14 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik karbonil grupların (C=O) varlığından meydana gelmektedir. $1407,95 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise yapıda bulunan C=S gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir.



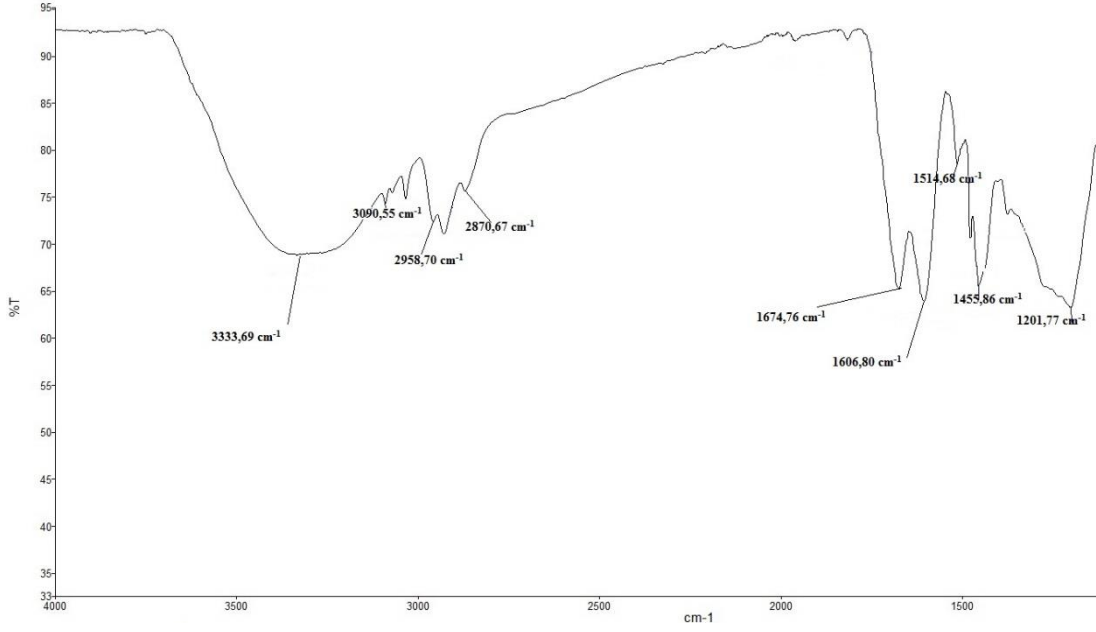
Şekil 4.6. Katı ürün FT-IR analizi (Deney no:3, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 45 dakika)

Şekil 4.6’da görüldüğü gibi 3320,88 cm^{-1} ’de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. 3090,62 cm^{-1} ’deki pik $=\text{C-H}$ - gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2958,05 cm^{-1} ve 2859,86 cm^{-1} ’deki pikler ise ürünün yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1675,40 cm^{-1} ’deki pik C=O gerilme titreşiminden meydana gelmektedir. 1603,35 cm^{-1} , 1514,66 cm^{-1} ve 1445,80 cm^{-1} ’deki pikler ise yapıda bulunan aromatik C=C gerilme titreşimleridir. 1261,77 cm^{-1} ve 1196,25 cm^{-1} ’deki pikler ise C-O gerilme titreşimini göstermektedir.



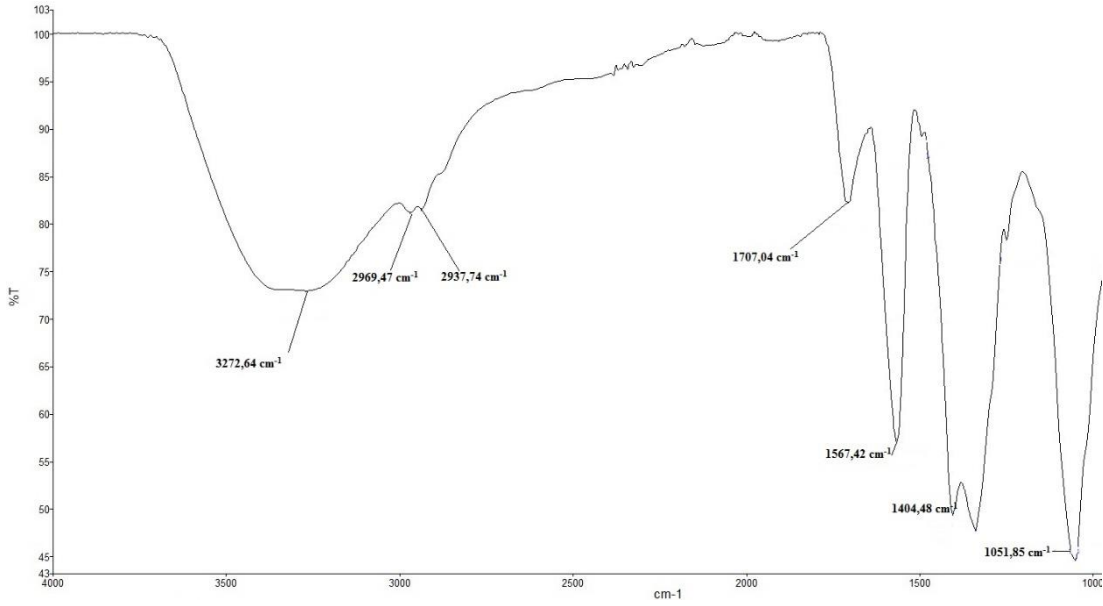
Şekil 4.7. Sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürünün FT-IR analizi (Deney no:3, %15 NaOH ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 45 dakika)

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi 3268,97 cm^{-1} ’de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. 2970,09 cm^{-1} ve 2936,07 cm^{-1} ’deki pikler ise ürünün yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1562,68 cm^{-1} ’deki pik C=O gerilme titreşiminden meydana gelmektedir. 1407,79 cm^{-1} ’deki pikler ise C=S gerilme titreşimini göstermektedir.



Şekil 4.8. Katı ürün FT-IR analizi (Deney no:4, %15 NaBH₄ ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 45 dakika)

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi 3333,69 cm⁻¹’de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. 3090,55 cm⁻¹’deki pik =C-H- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2958,70 cm⁻¹ ve 2870,67 cm⁻¹’deki pikler ise ürünün yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1674,76 cm⁻¹’deki pik C=O gerilme titreşiminden meydana gelmektedir. 1606,80 cm⁻¹, 1514,68 cm⁻¹ ve 1455,86 cm⁻¹’deki pikler ise yapıda bulunan aromatik C=C gerilme titreşimleridir. 1201,77 cm⁻¹’deki pikler ise C-O gerilme titreşimini göstermektedir.



Şekil 4.9. Sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürünün FT-IR analizi (Deney no:4, %15 NaBH₄ ilavesi, sıcaklık 300 °C, basınç 10 MPa, reaksiyon süresi 45 dakika)

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi 3272,64 cm⁻¹’de OH yapısından kaynaklanan gerilme titreşim piki gözlenmektedir. 2969,47 cm⁻¹ ve 2937,74 cm⁻¹’deki pikler ise ürünün yapısında bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerinden meydana gelmektedir. 1707,04 cm⁻¹’deki pik C=O gerilme titreşiminden meydana gelmektedir. 1404,48 cm⁻¹’deki pikler C=S gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1051,85 cm⁻¹’deki pikler ise C-O gerilme titreşimini göstermektedir.

4.2.2. Katı Ürünlerin GC-MS Analizleri

Oluşan katı ürünlere yapılan GC-MS analizleri sonucunda herhangi bir madde saptanamamıştır. Bunun nedeninin ise sıvılaştırma çalışmaları sonrasında sabit tartıma gelinceye kadar etüvde 105 °C’de yapılan kurutma işlemi olduğu düşünülmektedir.

4.2.3. Katı Ürünlerin Dönüşüm Verimleri

Katı ürün dönüşüm verimi ve sıvılaştırma reaksiyonu sonrasında oluşan sulu kısmın buharlaştırılmasından sonra elde edilen katı ürün dönüşüm verimi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Çizelge 4.2. Dönüşüm verimi hesaplama çizelgesi

Dönüşüm Türü (%)	Formül
Katı Ürün Dönüşüm (KU) %'si	= [KU/B]* 100
Sulu kısımdan elde edilen katı ürün Dönüşüm (SKU) %'si	= [SKU/B]*100
Toplam katı ürüne dönüşüm (TD) %'si	= [(KU+SKU)/B]*100

B=Biyokütle Miktarı(kuru)

Bütün deneylerden elde edilen sonuçlar toplu olarak çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3. Deneylerin toplu sonuçları

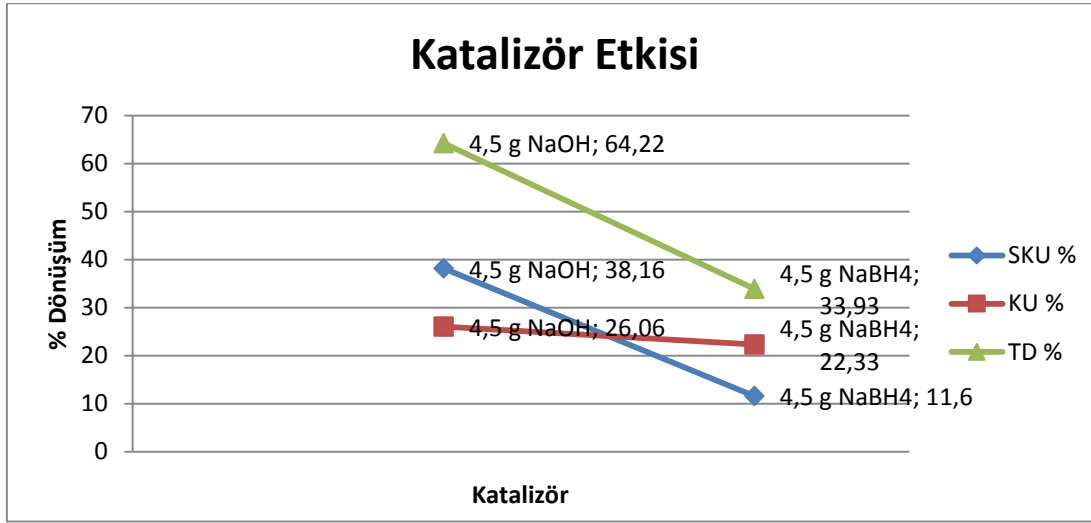
Deney No	T (°C)	P (MPa)	Katalizör(g)	Reaksiyon Süresi (min)	KU (%)	SKU (%)	TD (%)
1	325	14	4,5 g NaOH	15	17,5	43,1	60,6
2	300	10	4,5 g NaOH	30	16,86	43,46	60,32
3	300	10	4,5 g NaOH	45	26,06	38,16	64,22
4	300	10	4,5 g NaBH ₄	45	22,33	11,6	33,93

4.2.3.1. Katı ürün dönüşüm verimine sıcaklığın etkisi

Sıvılaştırma çalışmalarında sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklığın etkisini araştırmak için iki farklı sıcaklıkta katı ürün dönüşüm verimleri incelenmiştir. Sıcaklık artışı ile dönüşüm veriminin de arttığı saptanmıştır.

4.2.3.2. Katı ürün dönüşüm verimine katalizörün etkisi

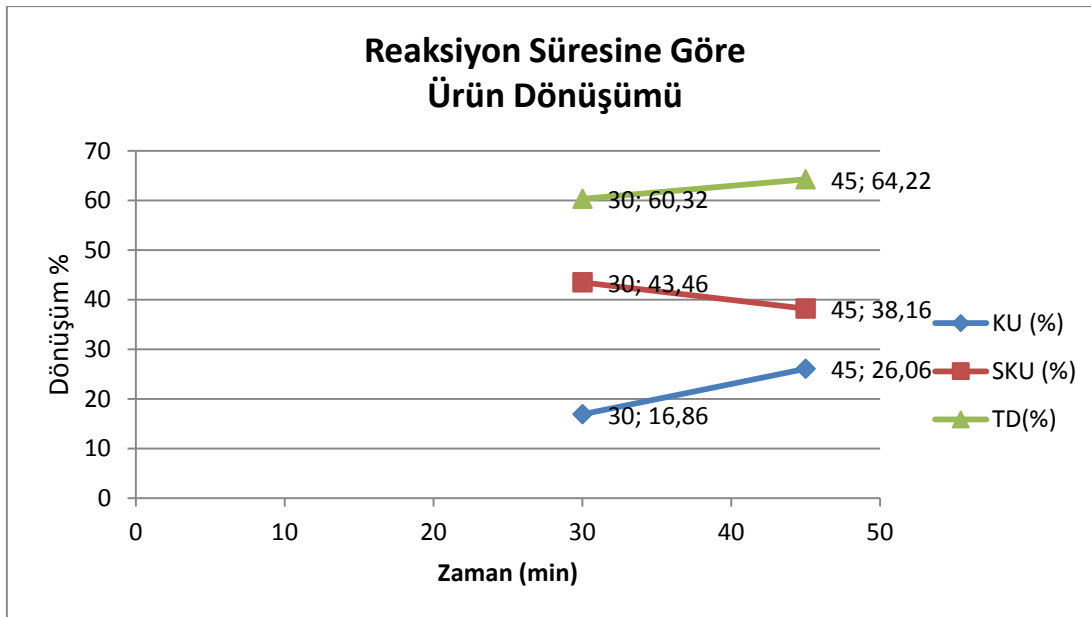
Katalizörlerin sıvılaştırma çalışmalarında büyük moleküllü bileşikler hidrolize uğratarak daha küçük moleküllü bileşiklerin oluşmasına olumlu yönde etki ettiği bilinmektedir. Katalizörlerin katı ürün dönüşüm verimine etkisini incelemek için reaksiyon süresi ve sıcaklık sabit tutularak iki farklı katalizör ile sıvılaştırma çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen dönüşüm verimleri Şekil 4.10'da verilmiştir. NaOH ile gerçekleştirilen çalışmalarda bütün dönüşüm türlerinde daha yüksek verim elde edilmiştir.



Şekil 4.10. Katı ürün dönüşüm verimine katalizörün etkisi

4.2.3.2. Katı ürün dönüşüm verimine sürenin etkisi

Katı ürün dönüşüm verimini sürenin etkisini incelemek için sıcaklık, işletme basıncı ve katalizör tipi sabit tutularak farklı sürelerde sıvılaştırma çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon süresinin artmasıyla, toplam dönüşüm ve katı ürün dönüşüm verimini artarken, sıvı kısımdan elde edilen katı ürün dönüşüm verimi azalmıştır. Şekil 4.11’de katı ürün dönüşüm verimine sürenin etkisi verilmiştir.



Şekil 4.11. Katı ürün dönüşüm verimine sürenin etkisi

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Biyokütlenin sıvılaştırılmasında reaksiyon süresi, sıcaklık ve basınç değerleri, ısıtma hızı, besleme özellikleri, ortam gazı, karıştırma hızı, katalizör miktarı ve tipi, çözücü tipi ve miktarı gibi etkili olan birçok parametre vardır. Bu çalışmada parçacık boyutu, ısıtma hızı, çözücü tipi sabit tutularak; reaksiyon süresi, işletme basıncı, katalizör etkisi gibi parametrelerin antep fıstığı kabuğunun sıvılaştırma reaksiyonu sonrasında katı ürünlere dönüşüm verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Sıvılaştırma deneyleri sonrasında en yüksek toplam katı ürün dönüşüm verimi; sıcaklık; 300 °C, işletme basıncı; 10 MPa, katı madde içeriği; %20, katalizör miktarı; hammaddenin %15'i kadar sodyum hidroksit (NaOH), sıvılaştırma süresi 45 min olarak bulunmuştur. Katalizör olarak NaBH₄ kullanımının NaOH kullanımına kıyasla, sulu kısımdan elde edilen katı ürün dönüşüm verimini ve toplam katı ürüne dönüşüm verimini azalttığı saptanmıştır. Reaksiyon süresinin artması ile katı ürün dönüşüm verimi ve toplam katı ürün dönüşüm veriminin arttığı, sulu kısımdan elde edilen katı ürün dönüşüm veriminin ise azaldığı saptanmıştır.

5.2. ÖNERİLER

Çeşitli parametrelerin Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırılması sonrasında katı ürünlere dönüşüm verimleri üzerindeki bireysel etkileri incelenmiştir. Çalışmanın bir sonraki aşamasında, katı ürünler farklı yöntemler kullanılıp GC-MS cihazında analiz edilerek, bileşimleri hakkında ayrıntılı bilgiler alınabilir ve bu ürünlerin hangi amaçlarla kullanılabilmesi araştırılabilir. Ayrıca ülkemizde bulunan biyokütle çeşitliliğinin sayıca çok olması nedeniyle farklı biyokütleler ile sıvılaştırma çalışmaları yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Açıklan, K., Karaca, F. ve Bolat, E. “Central composite rotatable design for liquefaction of pine barks”, *Fuel Processing Technology*, 87:17-24, (2005).
- Ak, B.E. ve Kaşka, H. “Antepfıstığı Yetiştiriciliğinde Sık Dikimin Verime Etkisi Üzerinde Bir Araştırma”, *Türkiye 1. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi*, İzmir, Cilt 1. 163-166, (1992).
- Aksu, Ö. “Antep fıstığının Değişik Anaçlarında Uygulanan Farklı Aşı Yöntemlerinin Üzerine Bir Araştırma”, *Türkiye 1. Ulusal Birlikler Kongresi*, İzmir, Cilt 1. 99-103, (1992).
- Akpınar, A., “Türkiye, Avrupa Birliği ve Dünya’nın Toplam Elektrik ve Hidroelektrik Enerji Üretim Projeksiyonu”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, (2007).
- ANONİM, Tarımsal Yapı ve Üretim. T.C. Başbakanlık D.İ.E., Ankara, (2003).
- Artok, L. ve Schobert, H.H. “Reaction of carboxylic acids under coal liquefaction conditions: 1. Under nitrogen atmosphere”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54(1-2): 215-233, (2000a).
- Artok, L. ve Schobert, H.H. “Reaction of carboxylic acids under coal liquefaction conditions: 1. Under hydrogen atmosphere”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54(1-2): 235-246, (2000b).
- Arpacı, S., Tekin, H., Burak, M. ve Atlı, H. S. “Bazı Antepfıstığı Çeşitlerinin Kış Soğukları Ve İlkbahar Geç Donlarına Dayanıklılıklarının Belirlenmesi”, *2000 Yılı Gelişme Raporu*, Gaziantep, (2000).
- Aydın, Ç., “Uygulanan Farklı İşlem Parametrelerinin İç Antep Fıstığı Türevlerinin Kalitesi Üzerine Etkisi ve Optimizasyonu”, *Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2 s., (2013).
- Ayfer, M., “Antepfıstığının Dünü Bugünü ve Geleceği”, *Türkiye 1. Antepfıstığı Sempozyumu*, Gaziantep, 14-23, (1990).
- Bektaş, İ., “Antep Fıstığı Kabuklarının Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi”, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 59 s., (2006).
- Boocock, D. G. B., Mackay, D. And Lee, P. “Wood Liquefaction: Extended Batch Reactions Using Raney Nickel Catalyst”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 802-807 s., (1982).
- Çağlar, A. ve Demirbaş, A., “Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by supercritical fluid extraction and low pressure pyrolysis in the presence of alkalis”, *Energy Conversion and Management*, 42(9): 1095-1104, (2001).
- Demirbaş, A., “Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals”, *Energy Conversion and Management*, 42(11): 1357-1378, (2001).

- Demirbaş, A., “Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials”, *Energy Sources*, 31(13): 1186-1193, (2009).
- Demirtaş S., “Avrupa Birliği ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunlarda biyokütlelenin önemi”, 46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu Orman Genel Müdürlüğü, Ankara, (2010).
- Dote, Y., Tashikatsu, H., Akira, S. ve Tomoko, O., “Analysis of oil derived from liquefaction of sewage sludge”, *Fuel*, 71(9): 1071-1073, (1992).
- Dumanli, A.G., Gulyurtlu, I. ve Yürüm, Y., “Fuel Supply Chain Analysis of Turkey”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9): 2058-2082, (2007).
- Eager, R. L., Mathews, J. F. and Pepper, J. M., “Liquefaction of Aspen Poplar Wood”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 289-294 s., (1982).
- El-Gayar, M. S. ve McAuliffe, C.A., "Shellsol as a Processing Liquid in Biomass Liquefaction", *Energy Sources*, 19(7): 665-676, (1997).
- Encinar, J.M., Beltrán, F.J., Ramiro, A. ve Gonzâlez, J.F., "Pyrolysis/Gasification of Agricultural Residues by Carbon Dioxide in the Presence of Different Additives: Influence of Variables", *Fuel Processing Technology*, 55(3): 219-233, (1998).
- Ganesh, A. ve Banerjee, R. "Biomass Pyrolysis for Power Generation - A Potential Technology", *Renewable Energy*, 22(1-3): 9-14, (2001).
- Garcia-Perez, M., Chaala, A., Yang, J. ve Roy, C. "Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse with Petroleum Residue Part I. Thermogravimetric Analysis", *Fuel*, 80(9): 1245-1258, (2001).
- Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxena, R.C. “Bio-fuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A Review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2): 504- 517, (2008).
- 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. "Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union", *Energy*, 25(11): 1081-1095, (2000).
- Jarvis, M., “Biomass Pyrolysis of Extractive Compounds”, *Literature Review*, (2004).
- Javid, A., Soo, K.K., NorAishah, S.A. “Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water”, *Renewable Energy*, 35(6): 1220-1227, (2010).
- Jimenez, L. ve Gonzâlez, F. "Study of the Physical and Chemical Properties of Lignocellulosic Residues with a View to the Production of Fuels", *Fuel*, 70(8): 947-950, (1991).

- Kaltschmitt, M., Streicher, W. ve Wiese, A. "Renewable Energy: Technology, Economics and Environment", Springer Berlin Heidelberg, New York, (2007).
- Klass, D.L. "Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals", Academic Press, New York, (1998).
- Komiyama, H., Mitsumori, T., Yamaji, K. ve Yamada, K. "Assessment of Energy Systems by Using Biomass Plantation", *Fuel*, 80(5): 707-715, (2001).
- Küçük, M.M. ve Demirbaş, A. "Biomass Conversion Processes", *Energy Conversion and Management*, 38(2): 151-165, (1997).
- Mahlia, T.M.I., Abdulmuin, M.Z., Alamsyah, T.M.I. ve Mukhlisien, D. "An Alternative Energy Source from Palm Wastes Industry for Malaysia and Indonesia", *Energy Conversion and Management*, 42(18): 2109-2118, (2001).
- McKendry, P. "Energy production from biomass conversion technologies", *Bioresource Technology*, 83: 37-46, (2002).
- Meier, D., Larimer, D.R. ve Faix, O. "Direct Liquefaction of Different Lignocellulosics and Their Constituents", *Fuel*, 65(7): 910-915, (1986).
- Minovva, T., Kondo, T. ve Sudirjo, S.T. "Thermochemical Liquefaction of Indonesian Biomass Residues", *Biomass and Bioenergy*, 14(5-6): 517-524, (1998).
- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H. "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", *Energy and Fuels*, 20(3): 848-889, (2006).
- Murvvanashyaka, J.N., Pakdel, H. ve Roy, C. "Separation of Syringol from Birch Wood-derived Vacuum Pyrolysis Oil", *Separation and Purification Technology*, 24(1-2): 155-165, (2001).
- Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A. "A Study on Carbonization of Grapeseed and Chestnut Shell", *Fuel Processing Technology*, 89(11): 1041-1046, (2008).
- Pindoria, R.V., Chatzakis, I.N., Lim, J.-Y., Herod, A.A., Dugweil, D.R. ve Kandiyoti, R. "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, (1999).
- Rao, T.R ve Sharma, A. "Pyrolysis Rates of Biomass Materials", *Energy*, 23(11): 973- 978, (1998).
- Reijnders, L. ve Huijbregts, M.A.J. "Biofuels for Road Transport: A Seed to Wheel Perspective", Springer-Verlag London Limited, London, (2009).
- Rezzoug, S. A. and Capart, R. "Liquefaction of Wood in Two Successive Steps: Solvolysis in Ethylene-Glycol and Catalytic Hydrotreatment", *Applied Energy*, 72(3-4): 631-644, (2002).

- Sawayama, S., Minowa, T. ve Yokoyama, S.Y. "Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae", *Biomass and Bioenergy*, 17(1): 33-39, (1999).
- Saxena, R.C., Adhikari, D.K., Goyal, H.B. "Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1): 167-178, (2009).
- Sharma, R.K. ve Bakhshi, N.N. "Upgrading of Pyrolytic Lignin Fraction of Fast Pyrolysis Oil to Hydrocarbon Fuels over HZSM-5 in a Dual Reactor System", *Fuel Processing Technology*, 35(3): 201-218, (1993).
- Silveira, S. "Bioenergy - Realizing the Potential", Elsevier, Great Britain, (2005).
- Taner, F. "Ligno-Selülozik Katı Atıkların Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı, Yağ ve Biyogaza Dönüştürme Koşullarının Araştırılması", ÇAĞ79, TÜBİTAK Projesi, Adana, (1988).
- Taner, F., and Ersöz, G. "Thermochemical Treatment of Cotton Stalk with 15% Acetic Acid and NaOH at 10 MPa Initial Pressure", *Proceeding of Env'89 Symposium*, Adana, 341 s., (1989).
- Taner, F., Eratik, A., ve Ardic, İ. "Identification of the Compounds In The Aqueous Phases From Liquefaction of Lignocellulosics", *Fuel Processing Technology*, 86(4): 407-418, (2005).
- Tolay, M., Yamankaradeniz, H., Daradimos, G., Hirschfelder, H., Vostan, P. "Temiz enerji üretimi için gazlaştırma teknolojisi", VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, (2008).
- Yamada, T. Ve Ono, H. "Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate", *Bioresource Technology*, 70(1): 61-67, (1999).
- Yan, Y., Xu, J., Li, T. ve Ren, Z. "Liquefaction of Sawdust for Liquid Fuel", *Fuel Processing Technology*, 60(2): 135-143, (1999).
- Yılgin, M. ve Pehlivan, D. "Solvolysis of poplar wood with different catalysts and liquefaction in batch reactor", *F.Ü.Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1):97-104, (2004).
- Yang, Y.F., Feng, C.P., Inamori, Y. And Maekawa, T. "Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae", *Resources Conservation&Recycling*, 43(1):21-33, (2005).
- Zhen, F. "A Biomass Pyrolysis Gasifier Applicable to Rural China", *Fuel Science and Technology*, 11(8):1025-103, (1993).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Yasin ÖZAY

Doğum Tarihi: 04.06.1988

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Okul Adı	Yıl
Lise	Matematik-Fen	Hasan Akel Süper Lisesi	2002-2006
Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2007-2011
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2011-2014

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Çevre Mühendisi Proje Mühendisi	Göker Çevre Ve Maden Müh. Hizm. İnş. Arıtım San. Tic. Ltd. Şti.	2011-2013
Arş. Görevlisi	Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü	2013- ...