

176624

**PORTAKAL ve FINDIK KABUĞUNUN SIVI  
YAKITA DÖNÜŞÜM KOŞULLARININ  
ARAŞTIRILMASI**

**ERGÜN PEHLİVAN**

**Mersin Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği  
Ana Bilim Dalı**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Fadime TANER**

**MERSİN**

**MART-2005**

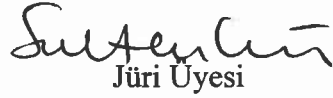
Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Bitirme Tezi olarak kabul ediyoruz.



Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Fadime TANER



Jüri Üyesi  
Prof. Dr. Kemal GÜR



Jüri Üyesi  
Doç. Dr. Sultan GİRAY

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun 03../05../2005... tarih ve 2005/12../169... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mahir TURHAN  
Enstitü Müdürü

NOT: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

## 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 portakal ve fındık kabuğunun, tanecik boyutu, mikrodalga ile ön işlem, süresi ve sıvılaştırma sıcaklığı, sulu karışımdaki katı madde yüzdesinin yüksek sıcaklık ve basınçta sıvı yakıtlara dönüşüm verimine etkileri araştırılmıştır.

Hammadde örneklerinin nem, kül, uçucu madde ve ısı değerleri Standard yöntemlere göre saptanmıştır. Hammaddeler kurutulmuş ve elek analizi yapılarak, denemelerde farklı tanecik boyutunda numuneler kullanılmıştır. Hammaddelerin sulu karışımları (kütlece % 10, % 20, % 30 ve % 100 katı içeren), doğrudan ya da katının kütlece %10 u kadar NaOH kullanılarak, 10, 20 ve 30 min mikrodalgayla ön işlemden geçirilmiş ya da doğrudan düz ısıtıcıda suyun kaynama sıcaklığında ve geri soğutucu altında pişirildikten sonra, ergimiş tuz banyosunda ısıtılan ve manuel olarak karışımı sağlanan, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı 25 mL'lik reaktörde; 648 K, 673 K ve 744 K' de, 1 MPa inert azot gazı başlangıç basıncında ve 15, 30 ve 60 min sıvılaştırma sürelerinde, sıvı yakıtı (yağa) dönüştürülme işlemleri uygulanmıştır. İşlem sırasında reaktördeki iç basınçlar ölçülmüş, işlem süresi sonunda reaktör soğuk suya daldırılarak soğutulmuş, reaktördeki çıkış musluğu açılarak alınan gaz örneği Orsat cihazıyla analiz edilmiş, ayrıca gazın yanıcı olup olmadığı test edilmiştir. Gaz boşaltıldıktan sonra reaktörün içerisindeki karışım (sıvı-sulu-katı) doğrudan kartuşa alınarak, reaktör diklorometanla yıkanmış, yıkama suları da kartuşta toplanmış, sulu faz ve diklorometan fazı ayırma hunisine alınarak sulu fazdan ayrılmıştır. Sıvı faz ve katı faz beraberce soksolet cihazında 8 h süreyle, diklorometanla özütlenmiştir. Özütleme sonrası katı faz kurutulmuş, sıvı faz ise döner buharlaştırıcıda diklorometan ayrılarak gravimetrik olarak kütleleri belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin nemi, külü, uçucu maddesi ve ısı değerleri Standard Yöntemlere göre saptanmıştır.

Fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun tane boyu aralığı; 850-600  $\mu\text{m}$ , mikrodalga önişlem süresi; 30 min, katı madde içeriği; % 20 ve sıvılaştırma süresi 15 min olarak bulunmuştur. Fındık kabuğu için en uygun kimyasal önişirme çözücüsünün metanol olduğu belirlenmiştir.

Portakal kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun mikrodalga önişlem süresi; 10 min, katı madde içeriği; % 10, sıvılaştırma süresi 15 min olarak bulunmuştur ve portakal kabuğu için, en uygun kimyasal önişirme çözücüsünün toluen olduğu saptanmıştır.

Portakal kabuğu ve fındık kabuğunun, optimum sıvılaştırma koşullarının uygulanması ile yaygın yakıtlara dönüştürülebileceği ve mikrodalga önişlemin sıvılaştırma verimini artırdığı sonucuna varılmıştır.

Hammaddelerin sıvılaştırılmasında, yüksek yağ verimi elde edebilmek için ileri araştırmaların yapılması gerekmektedir.

**Anahtar Kelimeler :** Portakal kabuğu, fındık kabuğu, mikrodalga fırın, mini reaktör, sıvılaştırma, yağa dönüşüm.



## ABSTRACT

It is well known that the biomass such as industrial and agricultural waste 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 effects of partical size, pretreatment of microwave, retention time, temperature, percentage of solid waste of aqueous slurry of hazelnut shell and orange peel, a potential waste, on the yield of liquid fuel produced from thermochemical treatment in a high temperature and pressure reactor.

Samples of both raw materials were analyzed to determine moisture, ash, volatile organic matter and higher heating values according to Standard Methods. Dried samples were ground and different size particals screening were used for the furher experiments.. The aqueous suspensions of the samples (10 % 20 % , 30 % and % 100 solid by mass) have been treated either with NaOH (% 10 by mass of the solid) at 648 K, 673 K and 744 K to liquefy in a 25mL high pressure and temperature (HP/HT) reactor, mixing manually and heating in molten salt bath, by starting with 0.1 MPa initial nitrogen (inert) gas pressure directly or after pretreatment with microwave (MW) for 15, 30 and 60 min or after pretreatment of the mixture on a hot plate at boiling temperature of water under reflux. The reaction mixtures have been seperated into aqueous phases and solid-oil phases by filtering or by extracting the solid-oil phases with acetone or dichlorometane by using soxhlet apparatus and then separating aqueous phase from solvent extractables by separatory funnell. The amount of liquid fuel obtained after evaporating the solvents in rotary evaporator was determined gravimetrically.. The solid and liquid products were analyzed to determine moisture, ash, volatile matter, and higher heating values according to Standard Methods.

---

It can be concluded that optimum experimental conditions in liquefaction of hazelnut shell are 850-600  $\mu\text{m}$  particle size, 30 min pretreatment of MW retention time, 15 min 25 mL HP/HT reactor retention time, aqueous suspensions of the samples 20%

---

by mass In addition this, methanol was found to be the ideal preswelling solvent in liquefaction of hazelnut shell.

For orange peel, optimum liquefaction conditions are found that, 10 min pretreatment of MW retention time, 15 min 25 mL HP/HT reactor retention time, aqueous suspensions of the samples 10% by mass toluen was found to be the ideal preswelling solvent in liquefaction of orange peel.

As a results, it was found that petroleum-like liquid products can be produced efficiently by microwave pretreatment for orange peel and hazelnut shell and then optimum liquefaction conditions.

Advanced investigation is needed to liquify raw materials to increase the yield of oil production.

**Keywords :** Orange peel, hazelnut shell, microwave oven, small reactor, liquefaction, conversion to oil

## TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında büyük emeği geen, bilgi ve teŐvikleri ile bana yon veren ve daima destek olan başta tez danıŐmanım, Prof. Dr. Fadime TANER'e, laboratuvar imkanlarını esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. SavaŐ ŐENER, Yrd. Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye en içten teŐekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalıŐmalarımın büyük bir kısmında , bana yardımcı olan stajer çevre mühendisliği öğrencisi, Mustafa Emin ERDAL'a da sonsuz teŐekkürlerimi sunuyorum.

ÇalıŐmalarım esnasında benden dostluklarını ve yardımlarını esirgemeyen, ArŐ. Gör. Mutlu YALVAÇ'a, ArŐ. Gör. Bülent HALİSDEMİR'e, Uzman Cemal CANBAY'a Mersin Çevre İl Müdürlüğü'nden Çevre Müh. Çetin ÖZTEPE ve burada ismini sayamadığım tüm hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma da, ayrıca teŐekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca gerek eğitim gerekse de iş hayatımda bana anlayıŐ ve destek gösteren sevgili eŐime ve çocuklarıma da sabır ve hoşgörülerinden dolayı teşekkür ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1 DÜNYADA VE ÜLKEMİZDE KULLANILAN YAYGIN ENERJİ KAYNAK VE POTANSİYELLERİ.....	4
2.1.1.Enerji Kaynakları.....	4
2.1.2.Dünyada ve Ülkemizde Enerji Kaynaklarının Potansiyelleri ve Kullanımı.....	7
2.1.2.1. Yenilemeyen enerji kaynakları.....	7
2.1.2.2. Yenilenebilen enerji kaynakları.....	8
2.2.BİYOKÜTLE VE BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....	14
2.2.1.Biyokütle.....	14
2.2.1.1. Biyokütle türleri ve özellikleri.....	15
2.2.1.2. Biyokütle kaynakları ve biyokütle kullanımı.....	16
2.2.2. Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri.....	18
2.2.2.1.Isıl işlemler.....	18
Yanma.....	19
Gazlaştırma.....	20
Lignoselülozik materyallere uygulanan piroliz işlemleri	21
Yüksek sıcaklık pirolizi.....	21

	<u>SAYFA</u>
<i>Düşük sıcaklık pirolizi</i> .....	22
<i>Düşük sıcaklık pirolizi</i> .....	22
<i>Hidropiroliz</i> .....	22
<i>Sulu piroliz</i> .....	23
<i>Geleneksel (konvensiyonel), hızlı ve ani (flash) piroliz</i> ....	23
<i>Vakum pirolizi</i> .....	25
Lignoselülozik materyallere uygulanan sıvılaştırma işlemleri.....	26
<i>Katalitik olmayan sıvılaştırma</i> .....	27
<i>Katalitik sıvılaştırma</i> .....	27
<i>H<sub>2</sub>, CO ve su eşliğinde sıvılaştırma</i> .....	27
2.2.2.2.Lignoselülozik materyallere uygulanan biyokimyasal işlemler.....	28
2.2.2.3.Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleriyle ilgili yapılmış çalışmalar.....	29
<b>2.3. MİKRODALGA ENERJİSİ TEORİSİ VE KULLANIMI</b> .....	<b>42</b>
2.3.1. Elektromagnetik Dalga'nın Tanımı.....	42
2.3.2. Yüksek Frekanslı Bir Elektromagnetik Alan Etkisinde Bulunan Bir Maddenin Davranışı.....	43
2.3.3. Mikrodalgalarla Isıtma.....	44
2.3.4. Mikrodalga Enerjisinin Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Etkisi...	45
2.3.4.1. Mikrodalga destekli mineral liçingi.....	47
2.3.5. Mikrodalga Enerjisinin Endüstriyel Kullanımı.....	48
2.3.5.1 Mikrodalga enerjisinin metalürji endüstrisinde kullanımı	48
<b>2.4. BİYOKÜTLE KAYNAĞI OLARAK FINDIK VE PORTAKAL KABUĞUNUN ÖZELLİKLERİ</b> .....	<b>49</b>
2.4.1. Fındık Kabuğu.....	49
2.4.1.1. Fındık kabuğunun kimyasal özellikleri ve kullanım alanları.....	49

	<u>SAYFA</u>
2.4.1.2. Ülkemizde ve dünyada fındık üretimi.....	51
2.4.2. Portakal Kabuğu.....	54
2.4.2.1. Portakal kabuğunun kimyasal özellikleri ve kullanım alanları.....	53
2.4.2.2. Ülkemizde ve dünyada portakal üretimi.....	54
3. MATERYAL VE METOT.....	56
3.1. HAMMADDE ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI VE KORUNMASI.....	56
3.1.1. Fındık Kabuğu Örneklerinin Hazırlanması ve Korunması.....	56
3.1.2. Portakal Kabuğu Örneklerinin Hazırlanması ve Korunması.....	56
3.2. DOĞRUDAN MİKRODALGA FIRINDA SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI.....	57
3.3. SIVILAŞTIRMA İŞLEMİ ÖNCESİ ÖRNEKLERE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER.....	61
3.3.1. Mikrodalga Önşilem.....	61
3.3.2. Kimyasal Önşileme ve Mikrodalga Radyasyonla Önşilem.....	62
3.3.3. Kimyasal Önşileme ve Normal Isıtıcıda Pişirme Önşilemi.....	62
3.4. YÜKSEK SICAKLIK VE BASINCA DAYANIKLI MİNİ REAKTÖRDE SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI.....	63
3.5. SIVILAŞTIRMA ÜRÜNLERİNİN AYRILMASI VE ÜRÜNLERE YAPILAN İŞLEMLER.....	66
3.6. HAMMADDELERE VE SIVILAŞTIRMA ÜRÜNLERİNE UYGULANAN ANALİZLER.....	67
3.6.1. Örneklerin Nem Tayini.....	68
3.6.2. Örneklerin Kül Tayini.....	68
3.6.3. Örneklerin Uçucu Maddelerinin Tayini.....	68
3.6.4. Örneklerin Üst Isıl Değerinin Tayini.....	68

	<u>SAYFA</u>
4.2.7.Portakal Kabuklarının Mikrodalga Önişlemlili Sivilaştırılmasında; Kimyasal Önişirmerinin Etkisinin Belirlenmesi ile İlgili Bulgular.	115
4.3.DEĞİŞEN SIVILAŞTIRMA KOŞULLARINDA; SICAKLIK ARTIŞINA BAĞLI OLARAK, MİNİ REAKTÖRDE BASINCIN ZAMANLA DEĞİŞİMİ ÇALIŞMA BULGULARI.....	119
4.4.KİMYASAL ÖNİŞİRİLMİŞ NUMUNELERİN, MİNİ REAKTÖRDE SIVILAŞTIRMA ÖNCESİ, NORMAL ISITICI VEYA MD FIRINDA PİŞİRİLMELERİNİN SIVILAŞTIRMAYA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI, ÇALIŞMA BULGULARI.....	122
4.5.HAMMADDE SIVILAŞTIRILMASINDA, MİNİ REAKTÖRDE OLUŞAN GAZLARIN ORSAT GAZ ANALİZ BULGULARI.....	126
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	130
KAYNAKLAR.....	133
ÖZGEÇMİŞ.....	149
EK.....	152



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>		<u>SAYFA</u>
Çizelge 2.1	ISM Frekansları.....	42
Çizelge 2.2	Bazı Oksit ve Sülfürlü Bileşiklerin Mikrodalga İle Isıtılmaları.....	49
Çizelge 2.3	Fındık Kabuğu Analizi Sonuçları.....	50
Çizelge 2.4	Fındık Kabuğu ve Ağaç Örneklerinden 870 K'de Elde Edilen Pirolitik Odun Kömürü.....	50
Çizelge 2.5	Türkiye'de ve Dünyada Fındık Üretimi.....	51
Çizelge 2.6	Ülkemizde 1995-2002 Yılları Arasında Portakal Üretimi.	54
Çizelge 2.7	1995-2003 Yılları Arasında Dünyada Portakal Üretimi...	54
Çizelge 4.1	Fındık Kabuğu Hammadde Örneklerinin, Nem, Kül ve Üst Isıl Değer Sonuçları.....	70
Çizelge 4.2	Fındık Kabuğunun Elek Analizi Sonuçları.....	71
Çizelge 4.3	Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Etkin Tane Boyunun Belirlenmesi İle İlgili Çalışma Bulguları.....	72
Çizelge 4.4	Fındık Kabuklarının Mini Reaktörde Sıvılaştırılmasında Seçilen Tane Boylarına Göre, Mini Reaktörde Basıncın Zamana Karşı Değişimi.....	75
Çizelge 4.5	Fındık Kabuğu Sıvılaştırılmasında; En Uygun MD Önişlem Süresinin Belirlenmesiyle İlgili Çalışma Bulguları.....	77
Çizelge 4.6	MD Önişlemli Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında; MD Önişlem Süresine Bağlı Olarak Mini Reaktörde Basıncın Zamana Karşı Değişim Bulguları.....	80
Çizelge 4.7	Fındık Kabuğu Sıvılaştırılmasında; En Uygun Hammadde Katı Madde Derişiminin Belirlenmesiyle İlgili Çalışma Bulguları.....	83



ÇİZELGESAYFA

Çizelge 4.8	Fındık Kabuklarının Mini Reaktörde Sıvılaştırmasında, Hammadde Katı İçeriğine Göre; Mini Reaktörde; Basıncın Zamana Karşı Değişimi Deney Bulguları.....	86
Çizelge 4.9	Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında Mini Reaktörde En Uygun İşlem Süresinin Belirlenmesi İle İlgili Çalışma Bulguları.....	88
Çizelge 4.10	Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Mini Reaktör İşlem Süresine Göre, Mini Reaktörde Basıncın Zamanla Değişimi Çalışma Bulguları.....	91
Çizelge 4.11	MD Önişlemlili Sıvılaştırmada, Fındık Kabuklarının Kimyasal Önişirilmesinin Sıvılaştırmaya Etkisinin Belirlenmesi İle İlgili Çalışma Bulguları.....	93
Çizelge 4.12	Fındık Kabuğu Sıvılaştırmasında; Seçilen Kimyasal Önişirme Çözücülerine Bağlı Olarak, Mini Reaktörde Oluşan Basıncın Zamanla Değişiminin Belirlenmesi İle İlgili Çalışma Bulguları.....	96
Çizelge 4.13	Portakal Kabuğu Hammadde Örneklerinin, Nem, Kül ve Üst Isıl Değer Sonuçları.....	98
Çizelge 4.14	Portakal Kabuğunun Elek Analizi Sonuçları.....	99
Çizelge 4.15	Portakal Kabuğu Sıvılaştırılmasında; En Uygun MD Önişlem Süresinin Belirlenmesiyle İlgili Çalışma Bulguları.....	100
Çizelge 4.16	Portakal Kabuğunun MD Önişlemlili Mini Reaktörde Sıvılaştırmasında; MD Önişlem Süresine Göre Mini Reaktörde Basıncın Zamana Karşı Değişimi.....	103

<u>ÇİZELGE</u>		<u>SAYFA</u>
Çizelge 4.17	Portakal Kabuğu Sıvılaştırılmasında; En Uygun Hammadde Katı Madde Derişiminin Belirlenmesiyle İlgili Çalışma Bulguları.....	105
Çizelge 4.18	Mini Reaktörde Sıvılaştırmada Portakal Kabuğu Katı Madde Derişimine Göre; Mini Reaktörde; Basıncın Zamana Karşı Değişimi Deney Bulguları.....	108
Çizelge 4.19	Portakal Kabuklarının Sıvılaştırılmasında Mini Reaktörde En Uygun İşlem Süresinin Belirlenmesi İle İlgili Çalışma Bulguları.....	110
Çizelge 4.20	Portakal Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Mini Reaktör İşlem Süresine Göre, Mini Reaktörde Basıncın Zamanla Değişimi Çalışma Bulguları.....	113
Çizelge 4.21	MD Önşişlemli Sıvılaştırmada, Portakal Kabuklarının Kimyasal Önşişirilmesinin, Sıvılaştırmaya Etkisinin Belirlenmesi İle İlgili Çalışma Bulguları.....	115
Çizelge 4.22	Portakal Kabuğu Sıvılaştırılmasında; Seçilen Kimyasal Önşişirme Çözücülerine Bağlı Olarak, Mini Reaktörde Oluşan Basıncın Zamanla Değişiminin Belirlenmesi İle İlgili Çalışma Bulguları.....	118
Çizelge 4.23	Portakal ve Fındık Kabuklarının Değişik Sıvılaştırma Şartlarında, Sıcaklık Artışına Bağlı Olarak, Basıncın Zaman Değişimi İle İlgili Bulgular.....	120
Çizelge 4.24	Karışık Portakal ve Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında; Kimyasal Önşişirilmiş Numunenin MD ve Normal Isıtıcı Altında Pişirilmelerinin, Sıvılaştırma Ürünlerine Olan Etkilerinin Belirlenmesi İle İlgili Çalışma Bulguları.....	123
Çizelge 4.25	Fındık ve Portakal Kabuğu Sıvılaştırılmasında Oluşan Gazların Orsat Analiz Bulguları.....	127

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>		<u>SAYFA</u>
Şekil 2.1	Biyokütleden Enerji Eldesi.....	14
Şekil 2.2	Isıl İşlemlerden Elde Edilen Birincil ve İkincil Ürünler.....	19
Şekil 2.3	Piroliz Ürünlerinin, Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	21
Şekil 2.4	Materyaller İle Mikrodalgaların Etkileşimi.....	44
Şekil 3.1	Mikrodalga Fırın Sıvılaştırma Düzeneği.....	58
Şekil 3.2	Mikrodalga Fırın Sıvılaştırma Deney Düzeneği Şematik Gösterimi.....	59
Şekil 3.3	YB/YS Tuz Banyolu Mini Sıvılaştırma Düzeneği.....	64
Şekil 4.1	Fındık Kabuğu Tane Boyu Dağılımı.....	71
Şekil 4.2	Değişik Tane Boylarındaki Fındık Kabuklarının, Sıvılaştırılmasında; Katı ve Yağ Ürünlerin Kütlece Yüzdelerindeki Değişimi.....	73
Şekil 4.3	Değişik Tane Boylarındaki Fındık Kabuğu Sıvılaştırma Ürünlerinin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	73
Şekil 4.4	Değişik Tane Boylarındaki Fındık Kabuğu Sıvılaştırılmasında;Hammadde Enerjisinin Ürünlerdeki Yüzde Değişimi.....	74
Şekil 4.5	Fındık Kabuğu Sıvılaştırması Etkin Tane Boyu Belirlenmesinde, Tane Boyuna Göre Mini Reaktörde Basıncın Zamana Karşı Değişimi.....	76
Şekil 4.6	Fındık Kabuğu Sıvılaştırılmasında, MD Önışlem Süresine Göre, Katı ve Yağ Ürüne Dönüşüm Yüzdelerindeki Değişim.....	78

**SEKİL****SAYFA**

Şekil 4.7	Fındık Kabuğu Sıvılaştırmasında, MD Önilem Süresine Göre; Katı ve Yağ Ürünlerin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	78
Şekil 4.8	MD Önilem Süresine Göre; Fındık Kabuğu Sıvılaştırılmasında; Hammadde Enerjisinin Ürünlerdeki Yüzde Değişimi.....	79
Şekil 4.9	Fındık Kabuğunun MD Önilemli Mini Reaktörde Sıvılaştırmasında; Mikrodalga Önilem Süresine Göre Mini Reaktörde Basıncın Zamana Karşı Değişimi.....	81
Şekil 4.10	Fındık Kabuğunun Sıvılaştırmasında, Hammadde Katı Madde Derişimine Göre Ürünlerin Kütlice Yüzde Dağılımları.....	84
Şekil 4.11	Fındık Kabuğunun Sıvılaştırmasında; Hammadde Katı Madde Derişimine Göre Ürünlerin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	85
Şekil 4.12	Hammadde Katı Madde Yüzdesine Göre; Fındık Kabuğu Sıvılaştırılmasında, Hammadde Enerjisinin Ürünlerdeki Yüzde Değişimi.....	85
Şekil 4.13	Mini Reaktörde Sıvılaştırmada Fındık Kabuğu Ham Madde Katı Madde Derişimine Göre; Mini Reaktörde Basıncın Zamana Karşı Değişimi.....	87
Şekil 4.14	Mini Reaktörde Sıvılaştırma İşlem Süresine Göre, Fındık Kabuğu Sıvılaştırma Ürünlerinin Kütlice Yüzdelerindeki Değişim.....	89

SEKİLSAYFA

Şekil 4.15	Mini Reaktörde Sıvılaştırma İşlem Süresine Göre, Fındık Kabuğu Sıvılaştırma Ürünlerinin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	90
Şekil 4.16	Mini Reaktörde Sıvılaştırma İşlem Süresine Göre, Fındık Kabuğu Hammadde Enerjisinin Ürünlerdeki Yüzde Değişimi.....	90
Şekil 4.17	Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Mini Reaktör Basıncının, Sıvılaştırma Süresine Bağlı Olarak, Zamanla Değişimi.....	92
Şekil 4.18	Kimyasal Önşişirme Çözücüsüne Göre, Fındık Kabuğu Sıvılaştırmasında; Ürünlerin Kütlece Yüzdelerindeki Değişim.....	94
Şekil 4.19	Kimyasal Önşişirme Çözücüsüne Göre, Fındık Kabuğu Sıvılaştırmasında; Ürünlerin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	94
Şekil 4.20	Kimyasal Önşişirme Çözücüsüne Göre, Fındık Kabuğu Sıvılaştırmasında; Hammadde Enerjisinin Ürünlerdeki Yüzde Değişimi.....	95
Şekil 4.21	Kimyasal Önşişirilmiş Fındık Kabuğu Sıvılaştırmasında, Kullanılan Kimyasal Önşişirme Çözücülerine Bağlı Olarak, Mini Reaktörde Basıncın Zamana Bağlı Değişimi.....	97
Şekil 4.22	Portakal Kabuğu Tane Boyu Dağılımı.....	99
Şekil 4.23	Portakal Kabuğu Sıvılaştırmasında, MD Önşişleme Süresine Göre, Katı ve Yağ Ürüne Dönüşüm Yüzdelerindeki Değişim.....	101

**SEKİL****SAYFA**

Şekil 4.24	Portakal Kabuğu Sıvılaştırmasında, MD Önilem Süresine Göre; Katı ve Yağ Ürünlerin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	102
Şekil 4.25	MD Önilem Süresine Göre; Portakal Kabuğu Sıvılaştırılmasında; Hammadde Enerjisinin Ürünlerdeki Yüzde Değişimi.....	102
Şekil 4.26	Portakal Kabuğunun MD Önilemli Mini Reaktörde Sıvılaştırmasında; Mikrodalga Önilem Süresine Göre Mini Reaktörde Basıncın Zamana Karşı Değişimi.....	104
Şekil 4.27	Portakal Kabuğunun Sıvılaştırmasında, Hammadde Katı Madde Derişimine Göre Ürünlerin Kütlece Yüzde Dağılımları.....	106
Şekil.4. 28	.Portakal Kabuğunun Sıvılaştırmasında; Hammadde Katı Madde Derişimine Göre Ürünlerin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim .....	107
Şekil.4.29	Hammadde katı madde derişimine göre; portakal kabuğu sıvılaştırılmasında, hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi.....	107
Şekil 4.30	Mini Reaktörde Sıvılaştırmada Portakal Kabuğu Katı Madde Derişimine Göre; Mini Reaktörde Basıncın Zamana Karşı Değişimi.....	109
Şekil 4.31	Mini Reaktörde Sıvılaştırma İşlem Süresine Göre, Portakal Kabuğu Sıvılaştırma Ürünlerinin Kütlece Yüzdeleindeki Değişim.....	111
Şekil 4.32	Mini Reaktörde Sıvılaştırma İşlem Süresine Göre, Portakal Kabuğu Sıvılaştırma Ürünlerinin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	112



**SEKİL****SAYFA**

Şekil 4.33	Mini Reaktörde Sıvılaştırma İşlem Süresine Göre, Portakal Kabuğu Hammadde Enerjisinin Ürünlerdeki Yüzde Değişimi.....	112
Şekil 4.34	Portakal Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Mini Reaktör Basıncının, Sıvılaştırma Süresine Bağlı Olarak, Zamanla Değişimi.....	114
Şekil 4.35	Kimyasal Önşişirme Çözücüsüne Göre, Portakal Kabuğu Sıvılaştırmasında; Ürünlerin Kütlece Yüzdelerindeki Değişim.....	116
Şekil 4.36	Kimyasal Önşişirme Çözücüsüne Göre Portakal Kabuğu Sıvılaştırmasında; Ürünlerin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	117
Şekil 4.37	Kimyasal Önşişirme Çözücüsüne Göre, Portakal Kabuğu Sıvılaştırmasında; Hammadde Enerjisinin Ürünlerdeki Yüzde Değişimi.....	117
Şekil 4.38	Kimyasal Önşişirilmiş Portakal Kabuğu Sıvılaştırmasında, Kullanılan Kimyasal Önşişirme Çözücülerine Bağlı Olarak, Mini Reaktörde Basıncın Zamana Bağlı Değişimi.....	119
Şekil 4.39	Portakal ve Fındık Kabuklarının Değişik Sıvılaştırma Şartlarında, Sıcaklık Artışına Bağlı Olarak, Basıncın Zamanla Değişimi.....	121
Şekil 4.40	Kimyasal Önşişirilmiş Fındık ve Portakal Kabuklarının MD ve Normal Isıtıcı Altında Pişirilerek Sıvılaştırılmasında, Oluşan Ürünlerin Kütlese Yüzdelerindeki Değişim.....	124

**SEKİL****SAYFA**

Şekil 4.41	Kimyasal Önşişirilmiş Fındık ve Portakal Kabuklarının MD ve Normal Isıtıcı Altında Pişirilerek Sıvılaştırılmasında, Oluşan Ürünlerin Üst Isıl Değerlerindeki Değişim.....	125
Şekil 4.42	Kimyasal Önşişirilmiş Fındık ve Portakal Kabuklarının MD ve Normal Isıtıcı Altında Pişirilerek Sıvılaştırılmasında, Hammadde Enerjisinin, Katı ve/veya Sıvı Üründeki Yüzde Değişimi.....	125
Şekil 4.43	Fındık ve Portakal Kabuğu Sıvılaştırılmasında, Orsat Gaz Analizi Ürünlerinin % Hacimsel Değişimleri.....	127



## SİMGELER VE KISALTMALAR

YS/YB	: Yüksek sıcaklık ve yüksek basınca dayanıklı
TWh	: Tera watt saat ( $=10^{12}$ Wh)
EJ	: Exajoule ( $=10^{18}$ J)
MW	: Mikrodalga
MW	: Megawatt ( $=10^6$ W)
kWh	: Kilowatt saat ( $=10^3$ Wh)
MW <sub>t</sub>	: Termal(Isıl) MD güç birimi
MW <sub>e</sub>	: Elektrik MD güç birimi
MTEP	: Mega ton eşdeğer petrol
THF	: Tetrahidrofur
TBAH	: Tetrabutylamonyum hidroksit
HHV	: Üst ısı(kalorifik) değer (MJ/kg)
LHV	: Alt ısı(kalorifik) değer (MJ/kg)
Char	: Karbonlu madde (Oluşan kömür)
min	: min
h	: saat

## 1.GİRİŞ

Giderek artan dünya nüfusu ve sürekli gelişen teknoloji, ülkelerin enerji talebini artırmıştır. Bu talebin, hızla tükenmekte olan; fosil yakıtlarla karşılanamayacağı da bir gerçektir. Bu sebeple fosil yakıtların yerini alabilecek; yeni, kullanılabilir alternatif enerji kaynaklarının araştırılması zorunlu hale gelmiştir. Sürdürülebilir kalkınmanın yolu; sürdürülebilir enerji kaynaklarının sağlanması ile mümkündür. Sürdürülebilir enerji kaynakları her yıl üretilen, yenilenebilir kaynaklardır. Güneş enerjisi en tükenmez enerji kaynağını oluşturmaktadır. Güneş enerjisinin etkin kullanımını sağlayan teknolojilerin geliştirilmesi kaçınılmazdır. Biyokütle, güneş enerjisinin doğal depolandığı bitkisel maddelerdir. Biyokütlenin, her yıl yenilenebilir olması, kül ve kükürt içeriklerinin az oluşu, atmosferdeki CO<sub>2</sub>'nin kullanılmasıyla organik maddelerin sentezlemesi sonucu oluşması; sürdürülebilir enerji kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Biyokütlenin yaygın yakıtlara dönüşümü ile, enerji sorununa çözüm bulunacağı açıktır.

Bitkisel maddelerin toplanması, depolanması, taşınması, düşük ısı değerli olması ve enerji dönüşüm sistemlerinin fosil yakıtlara dayalı gelişmesi, biyokütlenin doğrudan enerji çevirim sistemlerinde kullanılamayacağını ortaya koymaktadır. Biyokütle değişik kaynaklardan istem dışı büyük potansiyelde üretilmekte ve var olan enerji çevirim sistemlerinde kullanılamamakta, doğada rastgele, ya da düzenli olarak depolanmakta ve depolandığı alanlarda büyük sorunlar yaratmaktadır. Endüstriyel tarımsal üretim sonucu tarım alanlarında kalan, endüstriyel tarım ürünlerinin işlenmesi sonucu üretilen, gıda maddesi olarak üretilip evlerde kullanılan ve kullanım sırasında üretilen ve geri dönüşümsüz olarak tanımlanan atıklar, çeşitli meyve ve sebze atıkları büyük potansiyellerde üretilmektedir. Büyük potansiyellerde üretilen değişik biyokütle türlerinin etkin enerji kaynağı olarak kullanımını gerektirmektedir. Biyokütle türlerinin yaygın olarak kullanılan kömür, petrol ürünlerine benzer sıvı yakıt, etil alkol, gaz yakıtlara dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Biyokütlenin yaygın yakıtlardan petrol türü sıvı yakıtlara dönüşümü üzerinde, 1920'li yıllarda Berl ve Schmidt ile başlayan çalışmalar, günümüze kadar devam ettirilmiş ve bu konuda büyük gelişmeler sağlanmıştır. 1944 yılında, yeryüzüne ulaşan güneş enerjisinin %1,5'u ile, fotosentezle yılda yaklaşık 150 Gton toplam organik karbonun üretildiği ve sadece bu karbonun oksitlenmesiyle sağlanacak enerji (4,4 ZJ), 2000 yılı için hesaplanan dünya enerji gereksiniminin 100 katı kadar olduğu Riley tarafından tahmini olarak hesaplanmıştır [1]. Bu çalışmalar, biyokütlenin önemli bir enerji kaynağı olduğunu ortaya koymuştur. Biyokütlenin yaygın yakıtlara dönüştürülmesi üzerinde 1920 lerde başlayan çalışmalar, 1970'lerde petrol krizi ile yoğunlaşmış ve zamanımıza kadar sürdürülmüş ve elde edilen bilimsel bulgulara dayalı pilot işletmeler kurulmuş ve teknolojilerin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar daha da yoğunluk kazanmıştır.

Biyokütlenin yaygın yakıtlara dönüşümünde geliştirilmeye çalışılan yöntemlerden biri sıvılaştırma'dır. Sıvılaştırma, biyokütlenin sulu ortamda termokimyasal işlemlerle yağ, katı, gaz yakıtlara ve suda çözünen maddelere dönüşüm prosesidir. Türkiye gibi ulusal gelirin büyük bir kısmını tarımdan sağlayan ülkeler, tarımsal atıklarını ve diğer kaynaklardan sağlanan biyokütleyi en etkin bir biçimde kullanmak durumundadırlar. Tarımsal atıkların geliştirilecek teknolojilerle, değerlendirilerek enerji kaynağı olarak kullanılması, bu tür atıkların sebep olacağı sorunları da ortadan kaldıracığı gibi var olan kaynakların da korunmasını sağlayacaktır.

Kimyasal yapıları farklı ve değişik yapıda karışık biyokütlenin sıvılaştırılmasını sağlayacak olan sıvılaştırılma teknolojisi için temel ve mühendislik bilgilerin, her madde ve her koşul için üretilmesi gerekmektedir.

Bu çalışma, ülkemizde potansiyel olarak üretilen ve özellikleri farklı olan fındık kabuğu ve portakal suyu üretiminde çıkan posanın petrole benzer yağ üretim koşullarının belirlenmesi, gelişmekte olan teknolojinin üretilmesinde temel verilerin sağlanması açısından önem taşımaktadır. Bir gün petrol kaynakları bittiğinde, var olan sistemlerin sürdürülebilir çalışmasını sağlamak için petrol yerini tutabilecek sıvı

yakıtın üretilebileceği teknolojinin şimdiden geliştirilmesi için temel veri üretme niteliği taşımaktadır. Bilim çağını yakalamanın yolu, uzmanlık alanı içerisinde derinlemesine planlanan araştırmaların sürdürülmesi ile olasıdır.

Bu çalışmada; meyve suyu üretim işletmelerinin önemli bir atığı olan ve dünyada üretim potansiyel olarak birinci sırada yer alan portakalın posası ve fındık kabuklarının sıvı yakıtı dönüşümünde en uygun koşullar araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen bulgular, bazı potansiyel bitkisel atıkların yaygın kullanılan sıvı yakıtı (yağa) dönüşüm koşulları ve dönüşüm koşullarına bağlı elde edilen veriler, sıvılaştırma teknolojisinin gelişmesine yardımcı olacaktır. Bu projede elde edilen bilgilerle, uygulamaya yönelik olarak gelişmekte olan sıvılaştırma teknolojilerinde kullanılacak temel bilgiler üretilmiştir.

Enerji üretiminde, endüstriyel devrimden bu yana, her dönem belli bir enerji ham maddesi önem kazanmış ve gelişime damgasını vurmuştur. Kömürün neredeyse rakipsiz olduğu dönemi, petrolün egemenliği takip etmiştir. Nükleer enerji bir döneme damgasını vururken, nükleer enerjinin çevreye verdiği olumsuz etkiler nedeniyle birçok ülkede sınırlanmış, gelişen çevre bilinci ile, doğal gaz da giderek artan biçimde petrol ve kömürün yanında devreye girmeye başlamıştır. Önümüzdeki dönemde, kimi çevrelerce küçümsense de, temiz ve alternatif enerji kaynakları daha önemli ölçekte devreye girecektir. Ne var ki, bugün için birincil enerji kaynağı olarak isimlendirilen kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklar; dünyadaki enerji tüketiminde % 85'lik paya sahiptir. Teknolojinin bugünkü ulaştığı noktada ve yapılan tahminler doğrultusunda, 2020 yılında dünya genel enerji talebinin % 88'inin fosil kaynaklardan karşılanacağı hesaplanmaktadır. Bu toplam yüzde içinde dikkati çeken gelişme, önümüzdeki 20 yılda doğal gazın pazardaki payını; petrol, kömür ve nükleer enerjiden aldığı paylarla yaklaşık % 7 arttıracığının öngörülmesidir. 21. yüzyılda da fosil kaynaklar, enerji üretiminde olduğu kadar, çok sayıda sanayi ana hammadde olarak kullanımı sürdürülecektir [2].

Kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar fosil enerji kaynakları olup dünyadaki rezervleri oldukça sınırlıdır. Günümüzde kullanılan enerjinin pek çoğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Dolayısıyla bu kaynakların gelecekte tükenmesi kaçınılmazdır. Fosil yakıtlar, oluşum hızlarından, daha hızlı tüketildiklerinden dolayı kısa süreçte yenilenemeyen yakıt türleri olarak düşünülmektedirler. Ancak yenilenebilir enerji kaynağı olarak tanımlanan güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, bio-enerji, hidrojen, dalga veya okyanus enerjisi ve rüzgar enerjisi, enerjilerini doğrudan veya dolaylı olarak güneşten almakta ve dolayısıyla da sürekli olarak yenilendiklerinden tükenmemekte, en az düzeyde çevresel etki yaratmakta ve işletme ve bakım masrafları da az olmaktadır.

Enerji gereksinimimizin her geçen gün biraz daha arttığı dünyamızda; güneş, rüzgar ve jeotermal enerji gibi çevreye daha az zarar veren, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı için yeni teknikler geliştirilmesine olan gereksinim

artmaktadır. Ağaçlardan, bitkilerden, nehirlerden hatta çöplerden bile yenilenebilir enerji elde etmek mümkün olabilmektedir.

Geleneksel enerji üretimi yöntemleri bugün çevre kirliliğinin önemli nedenlerden biridir ve bu yöntemlerde kullanılan fosil yakıtların tüketiminin, çevre konusundaki uluslararası anlaşmalar nedeniyle azaltılması gündemde olan bir konudur. Fosil yakıtların bir süre sonra tükeneceği gerçeği de bilinmektedir. Gelişmiş bütün ülkelerde çevre-dostu, yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanmaya olağanüstü bir önem vermektedir. Bu yönüyle gelecek yüzyıl, güneş ve onun türevleri ile diğer tükenmez ve enerji kaynakları kullanımında atılım yapılacak bir yüzyıl olma görünümündedir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak isimlendirilen bu alternatif kaynaklardan yararlanılması, hidrolik enerji dışında, teknolojik gelişmelerinin yeniliği ve geleneksel kaynaklarla ekonomik açıdan rekabet edebilme güçlükleri nedeniyle, bu güne kadar istenilen düzeye ulaşamamıştır. Jeotermal, pasif güneş, rüzgar ve modern biyokütle enerjisi teknolojileri, bugün dünya enerji pazarlarında yer almaya başlamıştır. Enerji bitkileri, fotovoltaiik ve denizde rüzgar enerjisi teknolojilerindeki Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir. Yer altında ısı enerji depolaması, özellikle gelişmiş ülkelerde hızlı bir yaygınlaşma sürecine girerken, hidrojen enerjisi teknolojisinde yoğun araştırmaların sürdürüldüğü belirtilmektedir [3].

Çevre sağlığının bozulmasına ve hava kirliliğinin artmasına engel olmak amacıyla, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı yeterli düzeye gelene kadar enerji ihtiyacının doğal gazdan sağlanması en sağlıklı çözüm olarak görülmektedir. Ayrıca teknolojik gelişmelerle yeni rezervlerin keşfedileceği ve buna bağlı olarak doğal gazın yakın geleceğin en önemli yakıtı olacağı düşünülmektedir.



## 2.1.2.Dünyada ve Ülkemizde Enerji Kaynaklarının Potansiyelleri ve Kullanımı

### 2.1.2.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları

Günümüzde, Dünya enerji gereksiniminin % 80'ni kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlarca, geri kalan % 20'si de başta hidrolik ve nükleer enerji olmak üzere, hayvan, bitki artıkları, rüzgar, güneş, jeotermal, odun gibi kaynaklardan karşılanmaktadır [4].

Dünyada elektrik üretiminin yaklaşık olarak % 40'ı kömürden sağlanmaktadır. Birçok ülkede elektrik üretiminin önemli bir bölümü kömürden elde edilmektedir. Bu oran ABD'de ve Almanya'da (%53), Yunanistan'da (%69), Çin de (%75), Danimarka da(%77), Avustralya da (%83), Güney Afrika da (%93), Polonya da (%95) dir. Türkiye'de elektrik enerjisinin (%32) 'si kömür den elde edilmektedir [5].

Fosil yakıtların Dünyada bilinen rezerv dağılımları petrol eşdeğeri olarak % 68 kömür, % 18 petrol, % 14 doğal gaz olarak hesaplanmaktadır.Bilinen petrol kaynaklarının ömrünün 40 yıl, doğal gazın 60 yıl, kömürün ise 260 yıl olduğu belirtilmektedir.[6]. Kömür, diğer fosil yakıtlara göre daha ucuz aranmakta, kömürle çalışan termik santrallerdeki enerji maliyeti, petrol ve doğal gazlı santrallerdekinden daha düşük olmaktadır [7].

Ülkemizde enerji üretimi; 2001 yılında 25.17 Mtep olarak gerçekleşmiştir.Bu üretimin, %51.1'i kömürden, %11.7'si petrol ve doğal gazdan, %8.2'si hidrolik, %24.7'si de ticari olmayan kaynaklardan sağlanmıştır [8]. Türkiye, enerji kaynakları açısından net ithalatçı bir ülkedir. 2000 yılı itibariyle yılda tükettiği yaklaşık 80 Mton kömürün %85'ini kendi üretirken, 31 Mton ham petrolün %91'ini, 15,1 Gm<sup>3</sup> doğal gazın %96'sını ithal etmiştir. Nitekim, ülkemiz tükettiği 128 TWh'lık elektriğin 3 TWh'ını Bulgaristan ve Gürcistan gibi komşu ülkelere sağladığı rapor edilmiştir [8].

potansiyeli 166 TWh/yıl olup, 2001 yılındaki tüm elektrik tüketiminden fazladır (130 TWh/yıl) [15].

Jeotermal enerji yer kürenin daha sıcak olan merkezinden yüzeye doğru sürekli olarak akan yerkürenin iç ısısıdır. Yerkürenin yaklaşık 10 km derinliği içindeki kayaçların içerdiği ısının dünya enerji gereksinimini 6 Myıl karşılayacak büyüklükte olduğu tahmin edilmektedir [16]. Batı ABD de jeotermal kurulu güç yaklaşık 2,85 GW tır. Utah Eyaletinin elektrik toplam ihtiyacının %2' si, Kaliforniya Eyaletinin %6' sı ve Nevada Eyaletinin ise %10' u jeotermalden karşılanmaktadır [17]. Ülkemiz jeolojik konumu ve buna bağlı tektonik yapısı nedeniyle jeotermal enerji açısından büyük öneme sahip olup, kaynak zenginliği yönünden dünyada , Çin, Japonya, ABD ve İzlanda'nın ardından 5. sırada gelmektedir [18]. Türkiye Jeotermal enerjiden elde edilen elektrik üretimi yönünden, dünyada ABD, Filipinler, İtalya, Meksika ve Endonezya' dan sonra 14. sırada yer almaktadır. Ülkemiz jeotermal enerjinin doğrudan kullanımında ise 41 ülke arasında 7.sıradadır [19].

Dünyanın en önemli enerji kaynağı "Güneş"tir. Enerji açısından Güneş sonsuz denecek kadar bir rezerve sahiptir. Yer yüzeyinin gerek duyduğu enerjinin tümü güneşten gelir. Dünyamıza bir günde gelen güneş enerjisi, güneşin toplam enerjisinin on milyarda biridir. 5 Gyıl süreceği tahmin edilen Güneş enerjisi periyodik olarak yenilenebilir özellik taşır. Bu nedenle Güneş Enerjisi sistemleri uzun vadeli. Tükenme endişesi olmadan kullanılabilir Dünya'ya bir yılda düşen güneş enerjisi yaklaşık 200 Tton kömüre eşdeğerdir. Bu değer günümüzde, Dünya'da kullanılan toplam enerjinin 15-16 bin katına karşılık geldiği belirtilmektedir [20]. Sadece Türkiye'ye bir yılda düşen güneş enerjisi, 80 Gton petrole eşdeğerdir. Türkiye'nin 2001 yılında kullandığı toplam enerjinin yaklaşık 55,1 Gtep'dür [8].

Biyokütle çok önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Kökeninde fotosentezle kazanılan enerji yatmaktadır. Shell Uluslar arası Petrol Şirketi, 2025 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarının dünya enerjisine katkısının, fosil yakıtların bugünkü katkısının yarısı ve hatta üçte ikisi kadar olacağını beklediğini açıklamıştır. Öte yandan; Enzimatik hidroliz teknolojilerin kullanılması ile, içten yanmalı motorlar ve yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere etanol eldesinin 2010-2015



yıllarında benzinle rekabet edebilecek düzeye gelmesi beklenmektedir. Böylece biyokütlenin karbonhidrat (selüloz) fraksiyonlarından etanol, lignin fraksiyonlarından ise biyokütle teknolojisi ile elektrik enerjisi elde edilecektir[3].

Türkiye’de biyokütle enerjisinin kullanımı, ağırlıklı olarak klasik yöntemlerle gerçekleştirilmekte ve modern yöntemlerin bu alandaki payının artırılmasına çalışılmaktadır [8]. Türkiye’de klasik biyokütle kaynakları olan odun ile bitki ve hayvan artıkları özellikle ısıtma, pişirme alanlarında yıllardan beri kullanılmaktadır. Gübre gazı (biyogaz) çeşitli hayvan gübresi, insan dışkıları ile tarım atıklarının havasız ortamda mikro organizmalarla parçalanması sonucunda elde edilir. Bu geleneksel enerji kaynağı konutlardaki enerji tüketimin yaklaşık %40 ını oluşturmaktadır. Biyokütle ve hayvan ürünleri tüketimi 1995 yılında 7 MTEP’dir. 1995’te 5 MTEP olarak kaydedilen odun kullanımı, ormanların azalması sorununa yol açmaktadır [21].

Kapalı kaplarda havasız ortamda olgunlaşan ve mikro organizmalarda parçalanan gübrenin değeri açık ortamda güneş ve yağmur altında olgunlaşan gübreye nazaran % 20-25 azot ve fosfor bakımından daha zengindir. 2 öküzü, 2 ineği, 1 atı, 1 eşeği ve 10 koyunu olan bir çiftçi ailesinin 1 yılda elde edeceği toplam gübre miktarı yaklaşık 33 tondur. Bir ton gübreden 80 m<sup>3</sup> gaz, yılda da 2640 m<sup>3</sup> biyogaz elde edilir. Bu günde 7m<sup>3</sup> biyogaz demektir. Bu gazın 8 kişilik bir ailenin 3 öğün yemek pişirme, temizlik, aydınlatma ve binanın 2 odasını ısıtma ihtiyacını tam olarak karşılayabilmektedir [22].

OECD’nin bir araştırmasına göre, ülkemizdeki tarım artıklarından her yıl elde edilebilecek enerji potansiyeli 5.4 Mton petrole eşdeğer dir. Bundan başka ülkemizde ağaç, orman ve sanayi (atıklarının) 5.9 Mton, hayvan artıkları olarak da 1.5 Mton petrol eşdeğerine tekabül eden bir potansiyel var. Toplam 12.8 Mton petrole eşdeğer enerji ile ülke enerjisinin %40’i karşılanabilecektir . Bu enerji pişirme, ısıtma ve ulaşımda kullanılabilir [23].

yenilenecek olan iki ünitesinden birincisi, saatte 70 ton şehir çöpü yakılarak 20 MW<sub>e</sub> (elektrik), 100MW<sub>t</sub>(ısı) güç, ikincisi ise taşkömürü doğal gaz kullanılarak 55 MW<sub>t</sub>, 200MD<sub>e</sub> güç elde edilecek şekilde yeniden tasarlanmıştır [22]. 2001'de, hidroelektrik hariç yenilenebilir enerji üretimi 7.27 MTEP'i bulmuştur. Bunun esas kısmı olan 4,88 MTEP'i odun, 1,33 MTEP'i hayvan ve bitki artıkları, 0,76 MTEP'i jeotermal, kalan 0,29 MTEP'i de güneş enerjisi oluşturmuştur [8].

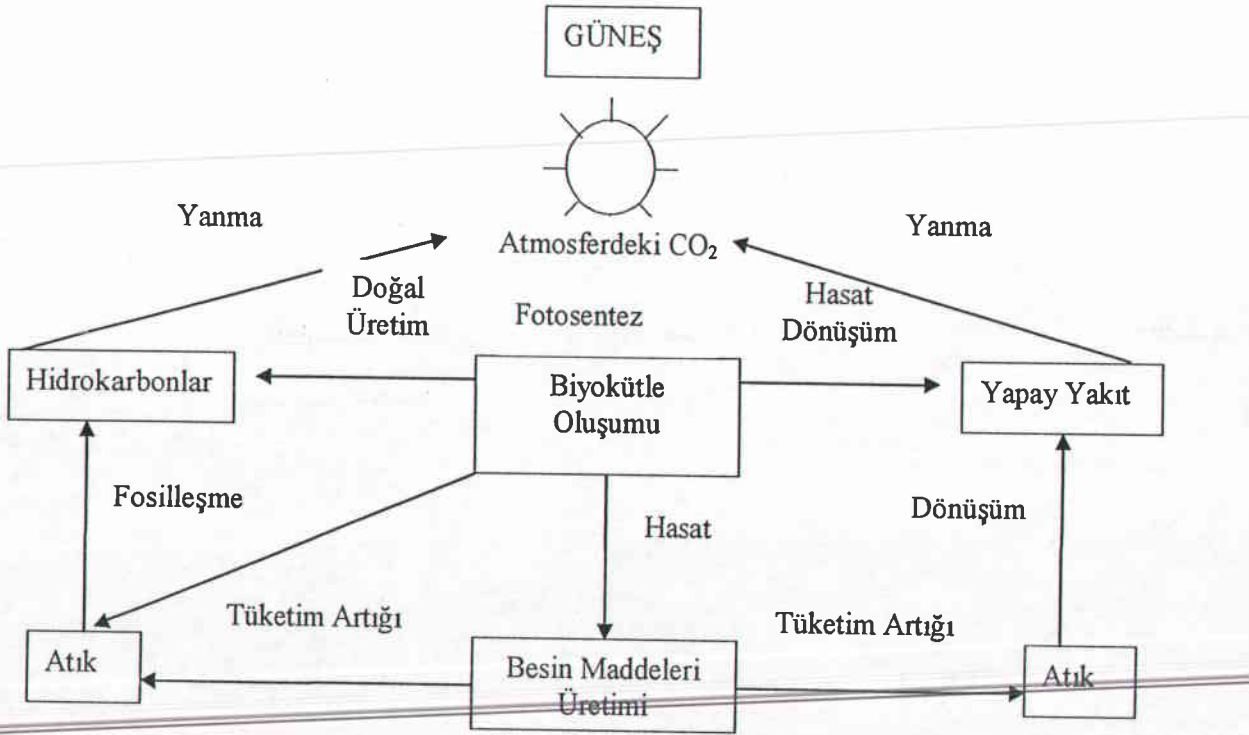
Yenilenebilir enerji kaynakları içinde hidrojenin önemi her geçen gün hızlı bir şekilde artmaktadır. Hidrojen enerjisi tüm enerji çeşitleri içinde neredeyse en ucuzu durumundadır. Birim kütle başına diğer bilinen tüm yakıtlardan daha fazla kimyasal enerjiye sahiptir. 1 m<sup>3</sup> sudan 108,7 kg hidrojen üretilmekte, bu ise yaklaşık olarak 422 L. benzine eşdeğerdir [26]. Hidrojen enerjisinin bir özelliği de istenilen biçimde (sıvı, gaz, metal-hidrür halinde katı vs) kolayca depolanabiliyor olmasıdır. Kullanım alanları incelendiğinde hidrojenin, fosil yakıtlara göre oldukça fazla alanda kullanılabilmesi ortaya çıkmaktadır; hidrojen alevli yanma, doğrudan buhar üretimi, katalitik yanma, kimyasal dönüştürme, elektro kimyasal dönüştürme uygulamalarında yakıt olarak kullanılabilirken, fosil yakıtlar sadece alevli yanma uygulamalarında kullanılabilirler. Hidrojen yakıtı olarak, sıvı hidrojen ve yüksek basınç altında gaz halde kullanılmaktadır. Yakıt özellikleri incelendiğinde, hidrojenin motorlarda yakıt olarak kullanılması durumunda petrol kökenli motor yakıtlara göre birçok avantaja sahip olduğu görülmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında, yanma ürünü olarak su buharı açığa çıkarması ile çevreye hiçbir zararı yoktur. Hidrojen boru hatları ile taşınabilmesinin yanında depolanabilmesi de hidrojeni elektrik enerjisine göre daha avantajlı kılmaktadır. Bu avantajlarından dolayı dünyada yakıt pili ve hidrojen enerjisi konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. İzlanda'nın 2001 de kurmuş olduğu Milletlerarası Konsorsiyumla bu ada ülkesini, 2030 yılına kadar tamamen hidrojen enerjisi kullanımına geçirmeyi planlamıştır [27].

## 2.2. BİYOKÜTLE VE BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

### 2.2.1. Biyokütle

Biyokütle, Yunanca yaşam anlamına gelen bios'dan üretilen bio ve kütle anlamına gelen mass sözcüklerinden oluşan bir terimdir. Yüzyıllık periyottan daha kısa bir zamanda yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik madde, biyokütleden sağlanır [28].

Geleneksel yakıtlarda olduğu gibi biyokütlerdeki enerji, organik moleküllerin içerdiği hidrojen ve karbon elementlerinin birleşmesiyle oluşan kimyasal enerjidir. Şekil 2.1'de de biyokütleden enerji eldesi gösterilmiştir [29].



Şekil. 2.1.. Biyokütleden enerji eldesi [29].

### 2.2.1.1. Biyokütle türleri ve özellikleri

Biyokütlenin çok değişik türleri bulunmaktadır. Enerji içeriklerine göre toprak ve su bazlı biyokütle (odun, yeşil bitkiler v.s.) ve atıklar (gübre, kanalizasyon, v.s.) karşılaştırıldıklarında içerdikleri, bitümlü kömür ve turba esas alınır. Nem içerikleri ise ağaçlarda kütlece % 5 iken kanalizasyon atıklarında % 97 'dir. Kül içeriği ağaç için % 0.5'dir. Kuru temelde, toplam organik madde ve elementel H ve C içeriği; kül nem içeriğine göre pek fazla değişmez. Saf selüloz, birincil fotosentetik ürün olup % 44.4 C içermektedir [30].

Organik bileşikler biyokütlenin türüne bağlıdır. Selüloz ve  $\alpha$ -selüloz başlıca bileşendir. Örneğin ağaçlarda selüloz kuru temelde kütlece % 40 -50 arasındadır [30]. Yağ ve protein yüzdesi karbonhidratlı bileşiklere göre daha az orandadır. Yağlı bileşenler en az yüzdededir. Proteinler, yağ yüzdesinden fazla, karbonhidrat yüzdesinden düşüktür. Yeşillikler için protein yüzdesi kuvvetli bir şekilde bitkinin büyüme koşullarına ve gübreleme metotlarına bağlı olarak değişmektedir [30].

Fotosentez, güneş enerjisinin kullanıldığı biyokütleyi oluşturan ilk basamaktır. Burada karbon ve hidrojenin kaynağı sırasıyla;  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Bu başlangıç maddelerinin tümü aslında yanma ürünleridir, geleneksel bir enerji kaynağı değildir. Birincil organik ürün karbonhidrattır ve aşağıdaki reaksiyonda  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$  olarak gösterilmektedir [30].



Yukarıdaki sabit karbonun her mol'üne karşılık, 470 kJ'lik enerji absorbe edilir. Suyla gelen enerji dışarı atılır. Klorofil katalizör görevi görmektedir. Fotosentezin moleküler mekanizmasıyla ilgili pek çok soru cevaplandırılmamaktadır [28].

zamanlarda sağlanabilir ve diğer zamanlarda kullanılmak istendiğinde büyük ölçekli depolar gerektirir [33,34].

Hayvansal atıkların enerji amaçlı kullanımında; en uygun yöntem, atıklardan biyogaz üretimidir. Biyogaz; biyokütlenin biyokimyasal parçalanması sonucu elde edilen, özellikle metan ve CO<sub>2</sub> karışımından oluşan gazdır. Gübre gazı, bataklık gazı v.s. biyogazın az ya da çok denetlenebilen doğal üretim biçimleridir[35]. Az gelişmiş ülkelerde olduğu gibi, hayvansal atıkların ısınma amaçlı olarak doğrudan kullanımı, hayvansal atıkların en verimsiz kullanım şeklidir.

Tüm bitkiler, ağaçlar dahil olmak üzere enerji için yetiştirilirler. Şeker kamışı ve cassavanın alkol elde etmek için yetiştirilmesi, yakıt bitkilerine örnek olarak verilebilir. Ayçiçek bitkisi hidrokarbon (dizel yakıtı olarak) ve protein kaynağı olarak kullanılmaktadır [36].

Yabani ot olarak yetişen, besin ve endüstriyel açıdan değerlendirilemeyen Euphorbia bitkisi ise, hidrokarbonca zengin lateks yapısında triterpenlerden oluşmaktadır. Euphorbia'dan elde edilen sıvı hidrokarbonlar, benzin ve benzeri yakıtlara dönüştürülebilmektedir [35, 37-38].

Evsel atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecekler, giyecekler v.b. atıklardan ve kanalizasyon atıklarından oluşmaktadır. Çoğu yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı yakıt içeren kent çöpleri, kuru temel üzerinden % 80'e varan oranlarda organik madde içermektedir. Bu çöpler daha yüksek oranlarda oksijen ve nem içermelerinin dışında, bileşimce yenilenemeyen yakıtlara benzerler. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt ve kağıt ürünleri, tekstil ve odun atıkları oluşturmaktadır [39].

---

ABD'de kentsel ve endüstri atıkları yaklaşık 160 Mton'dur. Atığın bileşimi ise yaklaşık % 30 kağıt, % 20 yanmayan atık (Fe, Al, cam gibi inert atıklar), %20 şantiye atıkları, % 17 yiyecek atıkları, % 4 plastik ve % 9 diğerleri olarak belirlenmiştir. Elektrik ve buhar üretiminde bu atıklar kullanılmaktadır. % 80'lere

varan organik içerikleriyle bu atıklar, kömürden daha düşük kükürt ve küle sahiptirler [30].

Endüstriyel atıklar; işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucu oluşan atıklardır. Bunlar; seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton, plastik, tekstil gibi atıklardır. Yıllık üretilen endüstriyel atıkların miktarı 150 Mton olup, organik madde atıkları, petro-kimyasal atıklar gibi organik madde üreten endüstri atıkları, toplam atıkların % 76'sını oluşturmaktadır [40].

Su bitkileri :Su bitkileri; suyun besince zengin olduğu, özellikle ılık güneşli bölgelerde yetişirler. Bunların toplanması ve sularının giderilmesi oldukça zordur [41].

Enerji kaynağı olarak kullanılabilen su bitkileri; tek hücreli yosunlar, çok hücreli yosunlar, su yüzünde yüzen bitkiler ve su üstüne çıkan bitkiler olmak üzere 4 grupta incelenebilir. Çok hücreli yosunlar, kütlece % 90 hidrokarbon içerir. Algler yüksek büyüme hızına sahiptir ve anaerobik parçalanma ile değerli yan ürünlere ve metana dönüştürülebilen önemli miktarlarda karbonhidrat içerirler [29].

## 2.2.2. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

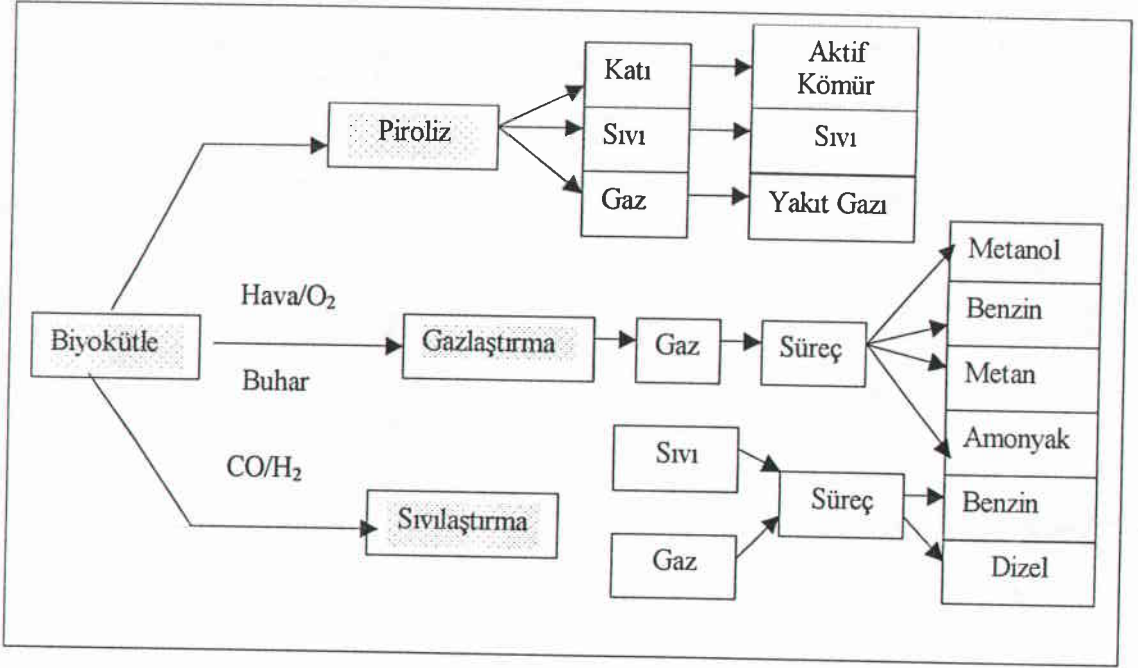
Biyokütleden ve atıklardan katı, sıvı veya gaz yakıt üretmek için çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanmaktadır. Uygulanan dönüşüm süreçleri ve kullanılan biyokütle özelliklerine bağlı olarak çok çeşitli yakıt türü elde edilebilmektedir.

### 2.2.2.1. Isıl işlemler

Isıl işlemler; doğrudan yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Buradaki ısıl işlemlerin hepsinde, farklı reaktörler kullanılmakta, farklı koşullarda işlenmekte ve değişik ürünler elde edilmektedir [42].



Isıl dönüşüm işlemlerinde elde edilen ürünler, birincil ve ikincil ürünler olarak iki grupta toplanabilir. Bu ürünler ve elde edilme yolları; Şekil. 2. 2'de verilmiştir [43].



Şekil. 2.2. Isıl işlemlerden elde edilen birincil ve ikincil ürünler [43]

Biyokütlenin yüksek nem içeriği, yanma sürecine engel teşkil eder ve önemli miktarda enerji kaybına neden olur. Fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha düşük enerji içeriğine sahiptir. Ayrıca düşük yığın yoğunluğuna sahip olduğundan, depolamada ve yakma işlemlerinde daha büyük hacimde malzemelere gereksinim duyulur. Fiziksel halleri homojen değildir, bu sebeple taşınması, depolanması gibi işlemlerde sorunlar ortaya çıkmaktadır. Biyokütle düşük miktarda, kül ve kükürt içeriğine sahiptir. Oluşan külün bileşimi genelde: SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 'den oluşmaktadır [44-46].

**Yanma:** Doğrudan yanma olayında, biyokütlenin kendisi yakıt olarak kullanıldığından, yanma tam bir dönüşüm süreci değildir. Doğrudan yanma, biyokütleden geleneksel enerji elde etme şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlasının enerji kaynağı bu şekilde temin edilmektedir [47]. Yanma biyokütlenin parçacık boyutuna, şekline, yoğunluğuna, nem içeriğine ve ısıl değerine bağlıdır.

Yanma için hammadde kuru olmalıdır. Nemli maddelerde enerjinin bir kısmının biyokütlerdeki nemi buharlaştırmak için kullanılacağından yanma verimi düşer [48].

**Gazlaştırma:** Gazlaştırma; karbonlu maddelerin tümünün bir yakıt gazına tamamen dönüştürülmesi için katı maddenin sınırlı miktarda, oksijen veya hava ile tepkimeye girdiği bir yüksek sıcaklık işlemidir [43].

Gazlaştırmada oksijen, buhar, hidrojen gibi bir ya da daha fazla tepkimeye giren maddeler sisteme dahil edilir. Kömür (char) tüketilirken, gaz ürünün artması için bu kimyasal tepkenler daha yüksek sıcaklıklarda katı karbon ile birleşir ve yanıcı gazlara dönüşür. Gazlaştırma işlemi; düşük verimli enerji gazlarının oluşturulduğu hava gazlaştırma, metanol üretimi için sentez gazlarının kullanıldığı oksijen gazlaştırma ve sentetik doğalgaz için kullanılan hidrojen gazlaştırma olmak üzere üç grupta toplanmaktadır [49].

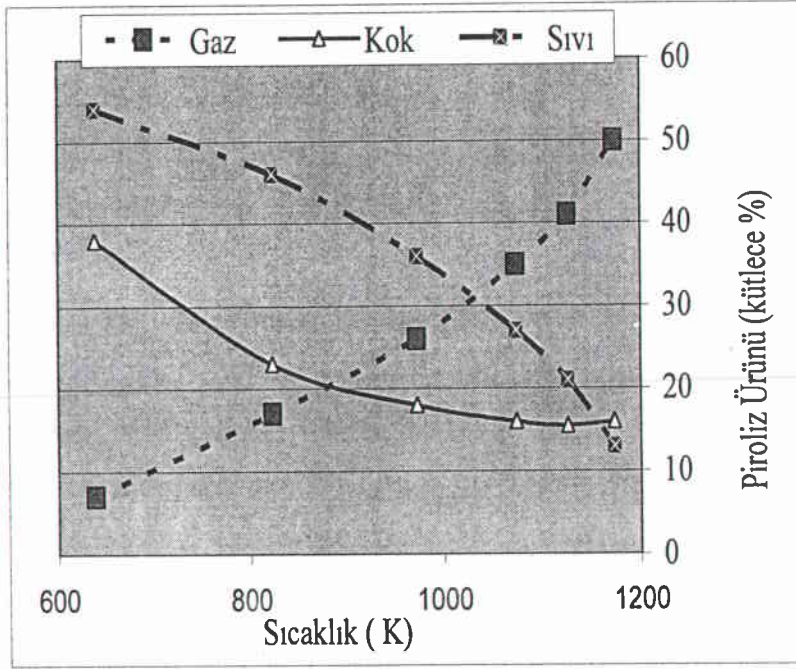
Gazlaştırma için kullanılan hammaddeler; genellikle odun ve selülozik tahıl atıklarıdır. Nemli hammaddelerin varlığında, sentez gazlarının verimi arttığında; oksijen gazlaştırmada, diğer ısıl süreçlerden daha nemli hammaddeler kullanılmaktadır. Kısmi havanın kullanılarak, biyokütlenin gazlaştırılmasında elde edilen düşük enerjili gazlar, genellikle ısı ve elektrik üretimi için kullanılırlar [48, 50, 51].

Gazlaştırma işleminde biyokütle öncelikle ısıtılır, kurutulur ve sonra piroliz edilerek; katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Elde edilen bu ürünler; hammadde ve reaktör tipine bağlı olarak farklı verimlilikte oluşmaktadır. Katı üründen, hava veya oksijen gazlaştırıcısı ile ısı elde edilir. Sıvı ürün ve metan ise; ikincil tepkimelerle, düşük mol kütleli gazlara dönüşür [52].



**Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Piroliz İşlemleri:** Termokimyasal bir dönüşüm olan piroliz işlemiyle, enerji bakımından yoğun ürünler elde edilir. Biyokütle termokimyasal dönüşümü ve özellikle biyokütle pirolizi alanında çok sayıda araştırmalar yapılmıştır [42, 53-59]

Pirolizle yanıcı gaz, yoğunlaşmış sıvı ve kömürleşmiş katı maddeler üretilmektedir. Gaz, sıvı ve katı maddelerin bağıl miktarları; piroliz sıcaklığına ve zamana bağlıdır. Şekil. 2. 3'de piroliz ürünlerinin, sıcaklığa bağlı olarak ele geçen bağıl miktarları verilmiştir [60].



Şekil. 2. 3. Piroliz ürünlerinin, sıcaklığa bağlı değişimi[60].

**Yüksek Sıcaklık Pirolizi:** Lignoselülozik materyallerin yüksek sıcaklık pirolizi 873-1273 K arasındaki sıcaklıklarda uygulanmaktadır [61]. Yüksek sıcaklık pirolizinde başlıca amaç sıvı ürün yerine gaz yakıt elde etmektir. Piroliz sıcaklığı yükseldikçe büyük moleküllü organik gazların yüzdesi azalırken gaz karışımındaki H<sub>2</sub> yüzdesi yaklaşık altı kat artmaktadır. Piroliz gaz ürünleri içinde 673 K'de % 7,3 H<sub>2</sub>, 1123 K'de ise % 40,5 H<sub>2</sub> bulunduğu bildirilmektedir [42]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda gaz ürünündeki CO yüzdesi de artmaktadır.

**Sulu Piroliz:** 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi, lignoselülozik materyallerin sıvı yakıtlara ve kimyasal maddelere, biyokimyasal ve termal çevirimi ile ilgili çalışmaları gündeme getirmiştir. Bu dönemde bu konuyla ilgili olarak, birçok değişik teknik ve materyal çalışılmıştır. Bu tekniklerden biri de sulu pirolizdir. Sulu piroliz katalizörlü ve katalizörsüz olarak uygulanmaktadır. Sulu pirolizde kullanılan katalizörler; karbonmonoksit, sodyum karbonat ve metalik nikel tozunun hidrojenle etkileşmesinden oluşan karışım şeklinde sıralanabilmektedir. Sulu piroliz; biyokütle materyallerinin, toz haline getirilmiş metal katalizörlerle oluşturdukları yağimsı karışımlara, yüksek sıcaklıkta uygulanmaktadır [65].

Yapılan bir çalışmada lignoselülozik materyalin (kavak odunu) katalitik ve katalitik olmayan hızlı sulu pirolizi incelenmiştir [66]. Bu çalışmada kavak odunu hızlı bir şekilde (70-90 saniyede) 623 K 'e kadar ısıtılıp suyla soğutulmuş ve katı kütlenin % 55'i kadar sıvı ürün elde edilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen ürünün % 25'inin oksijen olduğu (odununu kütlece % 45 oksijendir) bulunmuştur. Yapılan deneylerde; reaksiyon süresinin uzaması, azot ve hidrojen atmosferinde elde edilen ürün verimlerini önemli oranda düşürmüştür. Sulu pirolizde iyi sonuç elde edilebilmesi için odun parçacıklarının 430µm (35 mesh'lik elek) den büyük olmaması gerektiği de bu çalışma sonuçlarından elde edilmiştir.

**Geleneksel(konvensiyonel), Hızlı ve Ani(flash) Piroliz:** Piroliz tipini, piroliz reaktörü belirlemektedir. Piroliz hızına başlıca; sıcaklık, parça büyüklüğü ve bileşim parametreleri etki etmektedir. Piroliz genellikle 773-1473 K sıcaklıkları arasında, belirli bir ısıtma hızıyla uygulanmaktadır. Geleneksel piroliz 823-1123 K, hızlı piroliz 1073-1423 K ve ani piroliz 1273-1523 K sıcaklıklarında uygulanmaktadır. Isıtma hızları geleneksel pirolizde 0,1-1 K/s, hızlı piroliz için 10-200 K/s ve ani piroliz için > 1000 K/s olarak, parça büyüklüğü geleneksel piroliz için 5-50 mm, hızlı piroliz için < 1mm ve ani piroliz için toz halinde verilmektedir [67].

Geleneksel piroliz; yavaş ısıtma hızında uygulanan piroliz olarak bilinir ve karbonizasyon olarak da bilinmektedir. Yavaş ısıtma hızı odun (char) kömürü üretiminin 30'lara kadar artmasına neden olduğu rapor edilmiştir [68].

Elde edilen odun kömürünün kullanım alanları; aktif karbon üretimi, metalürjik olarak elektrotlarda, su arıtma cihazlarında ve ticari olarak mangal kömürü üretiminde kullanılmaktadır.

Geleneksel pirolizde sıvı ürün verimi; % 15-20 (kütlece) olarak verilmektedir [69]. Sıvı ürünler başlıca; yapışkan fenolik katranları, pirolitik asitleri, metanol ve aseton gibi kimyasalları içerir. Bunlarda, kül miktarları, klor ve kükürt içerikleri az, yoğunlukları oldukça yüksektir ( $930-1050 \text{ kg/m}^3$ ). Genellikle sıvı fraksiyon; düşük mol kütleli organo-oksijen bileşiklerinin geniş bir türünü içeren sulu faz ve yüksek mol kütleli (genellikle aromatik bileşikler) organik maddeleri içeren sıvı fazdan oluşmuştur. Geleneksel pirolizden elde edilen gaz ürünler; başlıca CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> olup az miktarda CH<sub>4</sub>, düşük mol kütleli hidrokarbonlar ve bazı organik buharlar olduğu belirtilmiştir [70].

Hızlı (fast) veya ani (flash) piroliz; biyokütleden yüksek verimde sıvı ürün elde etmek için kullanılmasına rağmen, bunun yanında gaz üründe oldukça yüksek oluşmaktadır. Odun (Char) kömürü verimi ise oldukça düşüktür (<% 15). Uçucuların meydana geldiği fazdan, gaz faza hızlı geçişlerin olması piroliz ürünlerinin doğrudan üretilmesine neden olur. Bu pirolizde; ısınma hızının yüksek olmasından dolayı, ikincil reaksiyonlar ve ikincil bileşiklerin oluşmadığı belirtilmektedir [67].

Bilindiği gibi, pirolizde ikincil ürünler; birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Bunlar çeşitli saflaştırma işlemleriyle, yakıt ve elektrik üretiminde kullanıma hazır hale getirilmektedir [42].

Hızlı pirolizin; biyokütlenin 773 K'ın altında sıvı yakıtlara ve 1273 K'e kadar çıkan yüksek sıcaklıklarda ise gaz yakıtlara dönüştürülmesi için kullanıldığı bilinmektedir [71].

Hızlı pirolizde, yüksek sıcaklıklarda; parçalanma (cracking) ve yeniden oluşum (reforming) gibi ikincil reaksiyonlar meydana gelir. Diğer taraftan;

1073 K'in üstündeki sıcaklıklarda, kısmi gazlaşma prosesleri gerçekleşerek yanıcı gazlarca zengin gaz ürünler elde edilmektedir

Hızlı pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin yapılan analizlerinde, elliden fazla kimyasal bileşik olduğu saptanmıştır [72].

Hızlı piroliz sonucu elde edilen piroliz yağının elektrik ve ısı üretimi için oldukça uygun olduğu bilinmekte [73] ve bu yağın dizel motorlarda alternatif bir yakıt olarak kullanılabilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [74-76].

Demirbaş tarafından yapılan bir çalışmada, çeşitli deneysel şartlar altında fındık kabuğunun flash (ani) pirolizinde elde edilen ürünleri etkileyen parametreler (sıcaklık, parçacık büyüklüğü, ısıtma hızı, kullanılan kataliz), araştırılmış, uygun piroliz reaktörünün dizayn edilmesi için piroliz kinetiğinin bilinmesi gerektiği vurgulanmış ve parametrelerle piroliz kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada, sıcaklık, kataliz, parçacık büyüklüğü ve ısıtma hızı; piroliz ürünlerini ve kinetik parametreleri önemli derecede etkilediği görülmüştür [76].

Demirbaş tarafından yapılan bir başka çalışmada, farklı sıcaklıklarda pirolizle, fındık kabuğu, odun kömürüne, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmüştür. Odun kömürünün verimi, kimyasal kompozisyonu, karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Üst ısıl değerler yaklaşık ve kesin analizler kullanılarak belirlenmiştir. Tutkal olarak, katran yada pirolitik yağ kullanılarak sıkıştırma (birikitleme) odun kömürü elde edilmiştir. Tutkal malzemenin yüzdesi ve sıkıştırma basıncındaki artış ile biriket özellikleri iyileştirilmiştir. En iyi odun kömürü biriketi, 800 MPa basıncında ve 400 K sıcaklıkta elde edilmiştir [77]

**Vakum Pirolizi:** Vakum pirolizinde, biyokütle; bir çoklu fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir. Fırından çıkan buharların yoğunlaştırılmasına ve birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin verilir. Vakumda pirolize örnek olarak Kanada'da geliştirilen bir süreç verilebilir. Bu süreçte çeşitli atıkların 723 K'de vakumda, 25 kg ilkel madde/h kütle besleme hızı ile pirolizi yapılmaktadır. Pirolitik sıvı ısıtma amacı ile yakıt veya özel tip kimyasallar olarak

değerlendirilmektedir. Süreçte çoklu fırınlı bir reaktör kullanılmaktadır. Sürecin ısı verimi % 82, kuru ilkel madde temeline göre pirolitik yağ veriminin % 50, odun kömürü verimi ise % 25 olduğu belirtilmiştir. Az uçucu bileşikler birinci soğutma ünitesinde, yüksek uçuculuğa sahip bileşikler ise, ikinci soğutma ünitesinde yoğunlaştırılmaktadır. Soğutma ünitelerinde su fazı ve yağ fazı ayrıştırılmaktadır. Sıvı ürünler gaz-sıvı kromatografisi ile tanımlanmaktadır [78]. Vakum pirolizinde, alıkonma süresi; 2-30 s, ısıtma hızı orta, maksimum 673 K, ana ürün sıvı yakıttır [79,80].

Pütün ve ark. parçacık büyüklüğü 0,424 ile 0,850 mm arasında değişen, fındık kabuğunun, 773 K'de ve 7 K/min ısıtma hızında, azot gazı atmosferinde, karışık yataklı tüp reaktörde pirolizi deneyinde; % 23,1 biyo-yakıt elde etmişlerdir. Elde edilen piroliz ürünlerinin elementel analiz ve çeşitli kromatografik spektroskopik yöntemlerle analizleri yapılarak neler olduğuna bakılmıştır. 15,49 MJ/kg ısı değeri değere sahip fındık kabuğundan, 26,37 MJ/kg ısı değere sahip biyo-yakıt elde edilmiştir. Biyo-yakıtın, empirik molekül yapısının  $CH_{1,202}N_{0,009}O_{0,322}$  olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen biyo-yakıtın H/C mol oranı yüksek, oksijen oranı düşük olarak bulunmuştur. Biyo-yakıt, pentanda çözünenler( kütlece % 31) ve diğer pentanda çözünmeyenler(asfaltener) den olmak üzere iki fraksiyona sahip olduğu bulunmuştur. Fındık kabuğundan elde edilen biyo-yakıtın; kütlece % 16 alifatik, % 37 aromatik, yaklaşık % 27 ether(polar) ve yaklaşık % 20 metanol (daha polar) alt fraksiyonlara sahip olduğu bulunmuştur [80].

**Lignoselülozik materyallere uygulanan sıvılaştırma işlemleri:** Düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta katalizör varlığında gerçekleştirilen ve maksimum sıvı ürün elde edilen bir ısı süreçtir. Sıvılaştırmada, hammaddenin kurutulmasına gerek yoktur. Elde edilen ürün fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürününden daha kararlıdır ve daha düşük oksijen içeren ürün verir. ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemine gerek yoktur. Sıvılaştırmada, kullanılan katalizörler; hidrojenasyonu artırıcı rol oynamaktadır. Sıvılaştırma yüksek basınç altında yapıldığından, bu maliyeti artırmaktadır. Yöntemin olumsuz yönlerinden birisi de, kullanılan çözücü ve katı ürünün sıvı üründen ayrılmasının zorluğudur [43, 81].



Yüksek karbonlu polimerik yapıya sahip olan lignoselülozik materyaller, genel anlamda, depolimerizasyonla parçalanarak ya da CO, H<sub>2</sub> gibi indirgenlerle reaksiyona sokularak, yeni kimyasal ürünlere dönüştürülmeye elverişli hammadde kaynaklarıdır.. Kimyasal bileşenlerinden her ikisi de yüksek oranda oksijen içerdiklerinden, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında, lignoselülozik materyalin ısı değeri daha düşüktür. Bu nedenle, petrolün yerini alabilecek, lignoselülozik materyal girdili bir yakıtın üretiminde en önemli konu, C/H oranını arttırmaktır [82]

Lignoselülozik materyallerin sıvılaştırılması ile ilgili araştırmalar, ilk kez 1971 yılında U.S. Bureau of Mines'de Appell ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalara dayandırılmaktadır [83].

**Katalitik Olmayan Sıvılaştırma:** Katalitik olmayan (non-catalytic) sıvılaştırma genellikle yüksek sıcakta, kaynama noktası yüksek çözücülerle ortam basıncında ya da basınç altında otoklavda uygulanmaktadır. Bu amaçla gliserin, piridin, gibi yüksek sıcaklıkta kaynayan aminler kullanılmaktadır [84,85].

**Katalitik Sıvılaştırma:** Katalitik sıvılaştırma, katalitik olmayan sıvılaştırma yöntemine göre çok daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Lignoselülozik materyallerin ticari sıvı yakıtlara dönüştürülmeleri onların en modern değerlendirme yöntemlerinden biri olduğu bildirilmektedir [86].

Önceki çalışmalarda, çay atığı, kayın odunu ve fındık kabuğu alkali katalizler kullanılarak bir otoklavda yüksek sıcaklık ve basınç altında sıvı ürünlere dönüştürülmüşlerdir [87,88].

**H<sub>2</sub>, CO ve Su Eşliğinde Sıvılaştırma:** Yapılan bir çalışmada; Raney nikel mevcudiyetinde sulu ortamda 613 K'da hidrojenle muamele edilen öğütülmüş kavak numunesinden % 12-17 oksijen içeren, % 36-41 sıvı ürün verimi sağlanmıştır. Yeni hazırlanmış Raney nikel, sıvı üründeki büyük moleküllü bileşiklerin hidro-krakingi sonucu CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> oluştuğu bildirilmektedir [63].

Kurutulmuş Kanada Kavağı alkali katalizörler içeren sulu süspansiyonu dönen bir otoklavda CO katalizöründe 1 h ısıtıldığında sıvı yakıt, suda çözünen kimyasal maddeler ve gazlara dönüştürülmüştür [82]. Bu çalışmada odunun %20-50'si kadar su ve % 7,0-12,5 kadar katalizör ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) kullanılmıştır.

#### 2.2.2.2. Lignoselülozik materyallere uygulanan biyokimyasal işlemler

Lignoselülozik materyallerin, mikroorganizmalar tarafından gazlara ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ), atıklara (sulu gübre, gübre) ve suya (su ve  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) dönüştürülmesine biyokimyasal işlem adı verilmektedir. Biyokimyasal yöntemlerle lignoselülozik materyallerden elde edilen gazla biyogaz denilmektedir. Ayrıca etil alkol ve gübre üretimi konusunda laboratuvar ve pilot düzeyinde araştırmalar sürdürülmektedir. Biyokimyasal işlemler, termokimyasal işlemlere göre daha az enerji sarf edilmesi ve çevreyi kirletmeyen temiz enerji kaynağı olması gibi üstünlükleri olduğundan ilerisi için ümit vaat etmektedir. Biyokimyasal işlemlerde cereyan eden kimyasal değişimler, fotosentez olayındaki kimyasal değişimlerin tamamen ters yönünde yürümektedir. Fotosentez yoluyla meydana gelen bileşikler bazı mikroorganizmalar aracılığıyla, biyokimyasal olarak  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  gibi ürünlere dönüştürülmektedir. Biyogaz, lignoselülozik materyallerden anaerobik (oksijensiz ortamda) fermantasyonla 310 K' de 2-8 hafta üretilmektedir [89].

Öte yandan, lignoselülozik materyallerin biyokimyasal değişim işlemleri üç prosesle gerçekleşmektedir.

- 1). Artık,  $\text{CO}_2$  ve suyun meydana geldiği oksijenli fermantasyon,
- 2). Gaz ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) ve gübrenin meydana geldiği oksijensiz fermantasyon,
- 3). Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), karbondioksit ve artığın meydana geldiği alkolik fermantasyon.



### 2.2.2.3. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleriyle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Biyokütlenin azalan fosil yakıtlara alternatif, enerji kaynağı olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar, 1920'li yıllara kadar uzanmaktadır. Bu çalışmalar krolonojik sırada aşağıda özetle verilmiştir.

Fischer ve Schrader yaptığı çalışmalarda; turba ve selülozu, Na-formiyatın bulunduğu ortamda, 673 K da, katının %70'inin sıvı yakıt (yağa) dönüşümünün olduğunu bulmuştur [90].

Waterman ve Kortlandt; linyitten elde edilen semikokun, hidrojen ya da hidrojen/CO gaz kullanıldığında, çok çabuk sıvılaştığını gözlemiştir [91].

Kömürün bitkisel maddelerden jeolojik mekanizmasını inceleyen araştırmacılardan Bergius; biyokütleden sıvı yakıt üretimi üzerinde çalışmalarını sürdürmüştür [92]

Gazete kağıdı ve pamuk gibi selülozik yapıdaki biyokütlenin sulu ortamda parçalanması üzerindeki çalışmalar Berl ve Schmidt, [93, 94] ve Berl, Schmidt ve ark. [95]. tarafından yapılmıştır.

Berl [96, 97]. odun, çiftlik ürünleri ve alg gibi üretilen bitkilerin 0,27 Tton karbon içerdiği, selüloz ve diğer karbonhidratların 3 Gton karbon içerdiğini hesaplamıştır. 1934 lerdeki hesaplamalarda dünya ham petrol rezervinin 4,4 Gton karbon ve dünya petrol üretiminin 0,294 Gton karbona eşdeğer olduğu hesaplanmıştır.

Büyük bir potansiyele sahip karbonhidrat içeren bitkisel atıkların sıvı yakıtla dönüştürülebileceği, Lippmann [98] tarafından belirtilmiştir.

Berl [99], yaptığı çalışmada; mısır koçanı, şeker kamışı, mısır sapı, alg, çim gibi katı maddeleri kontrollü yakma ile % 30 fenol karboksillik asit, % 4.5 fenol, % 63.5 nötr madde içeriğine sahip ham yağa dönüştürülmüştür. Oda sıcaklığında yarı sıvı olan bu maddenin; bitkisel karbonun % 60'ını içerdiği ve bu karbonun suda çözünen karbonhidratların fermentasyonla alkole dönüşen karbona eşdeğer olduğu belirtilmiştir

Düşük sıcaklıklarda, nikel bakır kromit [100] ve paladyum, [101, 102] katalizörleri ile elde edilen sıvılaştırma sonuçları rapor edilmiştir.

Riley [1], güneş enerjisinin küçük bir kesriyle, yeryüzünde yılda 4,43 Zton Karbon verebilecek, bitkisel kaynaklı organik maddenin yetiştiğini hesaplamış ve bu karbonun yanmasıyla açığa çıkan enerjinin 2000 yılındaki; dünya enerji gereksiniminin 100 katından daha fazla olabileceğini rapor etmiştir.

Heinemann [103], şeker kamışından petrol türü hidrokarbon üretilebileceğini belirtmiştir. 100 g kuru maddeye karşılık, NaOH kullanılarak, sulu ortamda; maddenin sıvılaştırılmasına çalışılmış ve en uygun sıvılaştırma sıcaklığı olarak 616 K bulunmuştur. Karbon dioksit ve metan, gaz fazda saptanırken, bitümün ve sulu faz birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen bitümün Mobilden oksit ya da Molibden sülfür katalizörlüğünde 672 K da ve 6.8 MPa hidrojen gazı başlangıç basıncında hidrojenlenmiştir. Bu işlemde gaz yağı, orta yağ, yağlama yağı gibi karbontetraklorür ekstrakt ürünleri ile birlikte katran ve buhar destilasyon ürünleri ve gaz fazda; CO<sub>2</sub> , CH<sub>4</sub> de elde edilmiştir. Hidrojenasyon koşullarının ayarlanması ile petrolün ağır-hafif fraksiyonlarına benzer ürünlerin üretilebileceği vurgulanmıştır.

Heinemann [104] ;laboratuarda yaptığı çalışmada; şeker kamışını NaOH ile 5 h süreyle 396 K-702 K'de parçalamaya tabi tutmuş, CO, CH<sub>4</sub>, Bitümen türü kömür ve sulu faz üretmiştir. Elde edilen Bitümen türü kömür; 6,8 MPa hidrojen gazı basıncında, 672 K'de MoS (Molibden sülfür) katalizörüyle tekrar işleme sokulmasıyla gaz oluşumu meydana gelmiş, sıvı olarak; orto yağlar ve yağlama yağı türünden ama vizkozitesi yüksek yağlar elde edilmiştir. Heinemann yapmış olduğu çalışmaların devamı olarak; odun, şeker kamışı ve pamuk sapını kullanarak 1N

NaOH, 693 K'de 5 h sıvılaştırma yaparak, Bitümen türü kömüre ardından da bunu sıvı yakıta dönüştürmüştür

Pines ve Shamaingar [105] nikel sülfürün, fenoller değil de, doymuş alkollerde C-C bağı yerine C-O bağına etki ettiğini göstermiştir.

1957-1974 yılları arasında, başta Samuelson olmak üzere, çok sayıda araştırmacı selülozun alkali tepkimeleri üzerinde araştırmalarını sürdürmüşlerdir Frazon ve Samuelson, [106]; Cristofferson ve Samuelson [107]; Alfredson, Samuelson ve ark. [108]; Gune Samuelson ve ark. [109].; Samuelson ve Theda [110]; Samuelson ve Stolpe [111], Samuelson ve Stolpe [112], Samuelson ve Sjöberg [113], Samuelson ve Stolpe [114]; Samuelson ve Stolpe [115]; Samuelson ve Stolpe [116] Organik bazların ya da sülfürün bulunduğu ortamda nikel katalizörün fenolik bileşiklerin hidrojenasyonunda etkin olduğu belirtilmiştir. Clingman, [117]; Stork, [118] Ligno-selülozik atıkların sıvılaştırılarak yağa dönüşümü üzerinde Appell ve ark. [119] tarafından çok geniş çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada; yumuşak odun, saf selüloz, gazete, kağıt, mısır sapı, mısır koçanı, çeltik, çam yongası, hayvansal gübre, CO ve H<sub>2</sub> karışımından oluşan gazın bulunduğu ortamda 523 K, 573 K, 623 K, 653 K'de NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCOO, HCOOH, Co, Mo, antresan yağı, difenil eter, o-krezol, asetofenon gibi organik maddeleri kullanarak yağa dönüşüm gerçekleştirmişlerdir. Oluşan ürünlerde ısı değer, element analizi ve yağın verimliliği, sıvılaştırma verimi saptanmıştır. Ayrıca yağ 448-773 K arasındaki sıcaklıklarda fraksiyonlarına ayrılarak her fraksiyonun elementel (C,H,N,S,O) analizi yapılmıştır. Sonucunda bütün verilerle doğrulanan sıvılaştırmadaki mekanizma önerilmiştir. Ayrıca lignoselülozik yapıdaki sıvılaştırmada yeni mühendislik tekniklerinin, maksimum yağ üretme ve minimum enerji ve indirgen gaz kullanımı için geliştirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

---

Biyokütleinin sıvı yakıta dönüştürülmesi ile ilgili pilot işletme Albany, OREGON'da BOM(Bureau of Mines) prosesinin geliştirilmesi amacıyla kurulmuş ve 1977 yılının başlarında çalışmaya başlamıştır [120,121]. İşletmede günde 1-3 ton odun yongaları kullanılarak 27,5 MPa da, 625 K de, 15-25 min da 35 MJ/kg ısı

değerli yağ üretilmiştir. İşletmede sodyum karbonat katalizör olarak kullanılmıştır. Reaktör ve ürünün kullanımındaki güçlükler prosesin geliştirilmesi gereğini ortaya koymuştur. Bechtel National Inc, bu işletmenin ilk kurucu firması olarak, geliştirilmesi ile ilgili detaylı bilgiyi vermişlerdir. Albany de kurulan sistem BOM prosesi adıyla da bilinmektedir. Çünkü bu proses, Pittsburgh, PA yakınlarındaki BOM istasyonunda çalışan araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir [122, 126] Bu proseste kütlece %20-30 odun yongası sulu karışımı, CO gazı ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde, yüksek basınçta (13,8-27,6 MPa ) karıştırmalı bir reaktörde, 20-90 min'da ve 573-643 K gerçekleştirilmiştir. Proseste yağın bir kısmı geri devirle tekrar kullanılmıştır.

Daha sonraları bu proses, biraz değişikliğe uğratarak LBL (Lawrence Berkeley Laboratory) prosesi diye bilinen proses geliştirilmiştir [127, 128]. Bu proseste, sıvı geri devir edilmemektedir. LBL prosesinde odun parçalarına 453 K da, 40 mında pH=1,8 de ön hidroliz işlemi uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalarda odunun sıvılaştırılmasıyla elde edilecek yağın %10 dan fazla oksijen içermesi durumunda hidrojenlenerek dizel yakıtına eşdeğer yakıtın üretilebileceği Wilhelm [129] tarafından belirtilmiştir. Fenolik bileşiklerin hidrojenasyonu sikloheksanol üretimi için kullanılmıştır.

Selülozun pirolizi sonucu elde edilen yağla ilgili veriler Molton ve Demmitt [130] tarafından yeniden gözden geçirilmiştir.

Molton ve ark. [131], alkali ortamda selülozik atıkların sıvı yakıtı dönüşüm mekanizması üzerinde çalışmalarını, saf sellüloz kullanarak sürdürmüşlerdir. Çıkan yağ GC/MS ile analiz ederek çok sayıda uçucu maddenin oluştuğu ve bunlardan 25'inin neler olduğu belirtilmiştir. Bunların alisiklik keton, alkilfuran, fenol, alifatik karbonil bileşik, alifatik alkol ve alifatik doymamış hidrokarbonların olduğu belirtilerek, bu ürünlerin aldol kondenzasyon tepkimeleriyle olma olasılığını vurgulamışlardır.

Kritik gaz ekstraksiyonuyla bazı odun türlerinden uygun yakıt üretimi üzerinde de çalışmalar sürdürülmektedir [132, 133]

Miller ve ark. [134] sıvılaştırmanın kimyasal mekanizmasının aydınlatılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda; biyokütlenin bileşeni olan saf selüloz hammadde olarak kullanılmıştır. Burada, saf selüloz 0,3 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bulunduğu ortamda katının kütlece % 20'lik sulu karışımı, 543-673 K sıcaklıklarında, yüksek basınçlı otoklavda sıvılaştırılarak yağa dönüştürülmüştür. Çalışmada; katının %34'ünün asetonda çözünebilen yağlara dönüşebildiği ortaya çıkarılmıştır. Oluşan yağ; gaz absorpsiyon kütle spektrofotometresinde analiz edildiğinde 78 adet maddenin üretildiği saptanmıştır. Bu çalışma sonunda; aldol kondenzasyon tepkimesinin oluştuğu ve bu oluşum sonucunda hidrokarbon türü yakıtlara dönüşüm gerçekleştiği belirlenmiştir.

Şeker kamışından sıvılaştırma sonucu elde edilen yağın özelliklerinin, diğer biyokütle türlerinden elde edilen yağın özelliklerine benzediği belirtilmiştir [135].

Björnbom ve ark. [136], İsveç'te potansiyel olarak bulunan turbalardan sıvı yakıt üretimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda; %85-90 nem içeren turbanın 5,5-8,3 MPa CO basıncında, 573-623 K'de katının kütlece %8 -16 sı kadar  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kullanarak, 15-120 min'da sıvılaştırma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda; %17-36 verimde bütümen türü kömür elde edilmiştir.

Molton ve ark. [137] , biyokütlenin sulu ortamda ısıl kimyasal işlemlerle yağa dönüşümünde tepkime koşullarının etkisini araştırmışlardır. Araştırmada CO gazı başlangıç basıncının, alkali derişiminin, sıvılaştırma sıcaklığının ve sürenin selülozun sıvılaşması sonucu elde edilen yağ verimine etkisi incelenmiştir. 588 K, 1,72 MPa da optimum yağ elde edilerek ham petrol ile selülozdan elde edilen yağ karşılaştırılmıştır.

Elliot ve ark. [138], yaptıkları çalışmalarda; biyokütlenin doğrudan sıvılaştırılması yada pirolizi sonucu üretilen yağın, %19-30 oksijen içerdiğini saptamışlardır. Bu çalışmada; yağda bulunan oksijenin, lignin ve türevlerinden kaynaklandığı saptanmıştır.



Yapılan çalışmalar, biyokütlenin doğrudan sıvılaştırılması ya da prolizi sonucu üretilen yağın oksijen içeriğinin yüksek olduğunu(%19-30) göstermiştir [139-142]. Bu çalışmalarda oksijenin çoğunun fenolik ve guaiakolik bileşenlerde olduğu belirtilmektedir.

Biyokütlenin sıvı ürünlere dönüşümünde, fenolik bileşiklerin olduğu çoğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. [143-146].

Elliott [139-140] katalitik hidrojenasyonla, sıvılaştırma sonucu elde edilen yakıtın oksijenden arıtılacağı ve küçük mol kütleli maddelerin oluşumuyla uygun hidrokarbon türü yakıtın üretilebileceğini belirtmiştir.

Lignoselülozik yapıdaki atıkların sıvılaştırılarak yağa dönüşümünde, oksijen içeren bileşiklerin lignin ve türevlerinden olduğu belirtilmektedir [139-140].

Elliott [141], 1 ton/gün kapasiteli göstermelik pilot işletmede, odun yongalarının ısı kimyasal yolla, geri devir yağı kullanılarak yağa dönüşümündeki teknik özellikleri vererek, çıkan ürünün elementel analizi, ısı değeri ve damıtılma sıcaklık aralıklarını belirterek, çıkan yağın 2 No fuel oil ile karşılaştırmasını yapmıştır. GC/MS analizleriyle yağın bileşenlerinin saptanmasına çalışılmıştır.

Schuchardt ve ark. [147], Brezilya'da yetişen şeker kamışının sulu ortamda formiyat/inert gaz ve baz/CO ile sıvılaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen yağda kütlece %20-30 oksijen olduğu ve ısı değerinin 28 MJ/kg olduğu bulunmuştur.

Biyokütleden sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağdaki oksijenin, katalitik hidrojenasyonla giderilmesi (hidrodeoksijenasyon) üzerindeki çalışmalar Furimsky [148] tarafından rapor edilmiştir.

Yağda olması gereken fenolik grupların hidrodeoksijenasyonu üzerinde Elliott [149] çalışarak, fenol, p-krezol, 3,5-dimetilfenol, p-etilfenol, 2,3,5-trimetilfenol, 1-naftol, o-metoksifenol gibi model bileşiklerin çeşitli katalizör ve

hidrojen gazı kullanılarak 573-673 K da hidroleksijenasyonunu araştırmıştır. Yapılan alışma sonucu fenollerin, benzen sikloheksanol sikloheksan, metan ve sikloheksanona donüştüğü saptanmıştır

Elliot [149] çeşitli model bileşikler kullanarak; H<sub>2</sub>O'nun bulunduğu ortamda O<sub>2</sub>'nin uzaklaştırılıp, uzaklaştırlamadığıyla ilgili denemeler yapmıştır. Bu model bileşikler arasında fenol, parakrezol, 3,5-dimetil fenol, paraetil fenol, 2,2,5 trimetil fenol, 1-naftol gibi maddeler kullanılmıştır. Sıvılaştırma işlemi; H<sub>2</sub>'nin bulunduğu ortamda, çeşitli katalizorler kullanılarak, 573-670 K da gerçekleşmiştir. Oluşan sıvı urunler analiz edildiğinde; benzen, sikloheksan, sikloheksanon olduğu saptanmıştır. Bu olay fenolik grupların hidrojenlendiğini ve alifatik yapılı hidrokarbon hucreslerine donüştüğünü gostermektedir.

Son zamanlarda hidrojenasyonla oksijenin uzaklaştırılarak ham petrolun iyileştirilmesindeki çalışmalar ve komurden, petrol yerine geçecek, sıvıların retim prosesleri, katı lignoselulozik atıklardan sıvı yakıt retimini çalışmalarında da kullanılmaktadır. Yapılan sıvılaştırma çalışmalarında elde edilen yağın oksijen içeriğinin fazla oluşu, yağın daha ileri işlemlerin uygulanması gereğini ortaya koymuştur. Bu konuda Elliott [149] odundan turetilen yağın fenolik bileşenlerinin oksijenden arındırılması için hidroleksijenasyon (hidrojenle indirgeme) zerinde çalışmıştır.

Schirmer ve ark. [150] Douglas am odun tozlarının ısl kimyasal işlem sonucu elde etikleri yağın kapiler kolonlu gaz kromatografisi/kutle spektrofotometrisi ile analiz ederek yağın bileşenlerinin tanımlanmasına çalışmışlardır. Çalışmada duşuk sıcaklık fraksiyonunda ncelikle fenol olmak zere siklik keton ve alkollerin olduğunu bulmuşlardır. Diğer fraksiyonlarda da olmak zere yaklaşık 42 tur maddenin olduğu saptanmıştır.

Elliott ve ark. [151], furan, fenol gibi aromatik sistemlerin hidroleksijenasyonu zerinde çalışmalarını surdurmüşlerdir. Ayrıca katalitik hidrojenasyonla odundan turetilen yağın hidrokarbonlara donüşümü için laboratuvar



boyutlu sürekli çalışan göstermelik bir işletme kurulmuştur. Burada hidrokarbonların doymuşluğu, katalizör türü, işletme sıcaklığı, yağın kütleli üretim hızı ve hidrojen gazının besleme hızına bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Biyokütlenin sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağın hidrojenasyonla hidrokarbon türü sıvı yakıtla dönüştürülmesi üzerinde çalışmalar, PNL (Pasific Northwest Laboratory) da sürdürülmüştür [139,140]. Çalışmada piroliz yağının sürekli beslemeli bir reaktörde nikel katalizörü ile 513K, 553K ve 583 K da hidrojenasyon yapılarak çıkan ürünler analiz edilmiş ve işlem koşullarının etkisi araştırılmıştır.

Ülkemizde de lignoselulozik yapıda katı atıkların ısıl kimyasal işlemlerle sıvılaştırılarak sıvı yakıtla dönüşümleri üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir [152-154]

Yapılan çalışmalarda, lignoselulozik katı atık ve odunun sıvılaştırılması araştırılmıştır. Taner ve ark. [153] SEKA katı atıklarındaki yağa dönüşümdeki verimliliğin, atıkta bulunan sülfür gruplarından kaynaklandığını belirtmiştir.

Taner [155] 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 kütlice %20'lik sulu karışımı, pamuk sapının kütlice %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 yapılmıştır. Bu çalışmada; asetik asidin sıvılaştırmada NaOH'tan daha etkin olduğu, 10 MPa inert azot gazı basıncında %15'lik asetik asitle, 573 K'de, 1 saatlik 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. [156] 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 kirleticilerin doğal ve aktifleştirilmiş kütlece %3 ve %5'lik Kozan kili ile giderimine çalışmışlardır. 10 min'lik karıştırmadan sonra, sulu fazda, BOI<sub>5</sub> ve KOI analizleri yapılarak; kirletici uzaklaştırma yüzdeleri saptanmış ve kısmen giderimin olduğu saptanmıştır. Bu nedenle biyolojik arıtımın yerine, sıvılaştırma proseslerinden çıkan atıksuların arıtımında kullanılabilirdiği tespit edilmiştir.

Taner ve arkadaşları [157] 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 kullanılabilirdiğini rapor etmiştir. Minowa ve ark. [158]; ağaç kabuğunun doğrudan sıvılaştırılmasında lignin içeriğinin etkisini araştırmışlardır. Çalışma, 6 çeşit ağaç kabuğu: buhar püskürtme metodu ile otoklavda 573K, 10 MPa, 10 min katalizör kullanılarak sürdürülmüştür. Lignin içeriğindeki artışın, yağ verimini düşürdüğü, kömürleştirme verimini ise artırdığı saptanmıştır.

Lalvani ve ark. [159], tetralin içindeki gazete kağıdı ve selülozun 623K ve 1,07-2,51 MPa da, 1 h sıvılaştırma sonucu, katının kütlece sırasıyla % 37 ve % 40 organik sıvılara dönüştüğü saptanmıştır. Ayrıca bir miktarda su oluşmuştur. Oluşan gazın, reaktöre yüklenen orijinal katının yaklaşık % 3-5'olduğu rapor edilmiştir. Gazete kağıdı ve selülozun dönüşümü için birinci derece bir kinetik model önerilmiştir. Hız sabitleri ve Arrhenius parametreleri de hesaplanmıştır. Gazete

kağıdı; düşük sıcaklıklar (<573K) ve kısa reaksiyon zamanlarında selüloz daha aktiftir. Ancak yüksek sıcaklıklarda ve uzun reaksiyon zamanlarında bunun tersinin geçerli olduğu belirtilmiştir.

Baydar [160], pamuk sapı ve pamuk sapından izole edilen lignin ve selülozun sulu karışımlarının asetik asit kullanarak bir ergimiş tuz banyosunda sıvılaştırarak; oluşan yağ fazda hidrokarbon türü düz zincirlere ve aromatik yapıda 40 adet değişik madde saptamıştır.

Minowa ve ark. [161], Dunaliella Tertiolecta isimli deniz yosunu hücrelerinden doğrudan termokimyasal sıvılaştırma ile, 573K, 10 MPa'da % 37 yağ verimi sağlamıştır. 613K da ve 1 h'lik alıkonma süresinde elde edilen yağın vizkozitesinin 0,15-0,33 Pa.s ve ısıl değeri 36 MJ/kg olarak bulunmuştur.

Lin ve ark. [162], yaptıkları çalışmada; yüksek sıcaklıkta fenol varlığında, katalizörsüz ortamda ligninin sıvılaştırma mekanizması  $\beta$ -0-4 lignin model bileşiği üzerine I. derece reaksiyon ürünlerinin yapısal karakterizasyonu çalışmalarında, başlangıç maddesi olarak Guasilgliserol- $\beta$ -guasil eter (GG) maddesi kullanılmıştır. Sıvılaştırma sonucu elde edilen ürünler GC ve GC/MS ile analiz edilmiştir. GG'nin sıvılaştırılmasında ilk olarak, düşük mol kütleli maddelerin oluştuğu ve daha sonra da bu reaksiyonların dereceli olarak değişimi sonucunda, polimer ürünlerin elde edildiği bulunmuştur. Yapılan çalışmada 28 tane ara reaksiyon elde edilmiştir. Bunlar; MS ve NMR ile belirlenmiştir. 523Kda 5 ile 120 min aralıklarında sıvılaştırma işlemi uygulanarak, jel geçirgenlik kromatografisiyle, reaksiyon ürünlerinin bileşenleri monitörde gözlemlenmiştir.

Andres ve ark. [163], yapmış oldukları bir çalışmada; düşük kaliteli kömürlerin kimyasal sıvılaştırması için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde; enerji kaynağı olarak mikrodalga fırın, reaksiyon içinse; radyo iyodik asit kullanılmıştır. Bu çalışmada; 503K'da, 20 min da düşük kaliteli kömürde bulunan organik karbonun % 50'sinden fazlası tetrahidroforan ile özütlenmiştir. Çalışma sonucunda; reaksiyon sıcaklığı ve zamanın, desülfrizasyon işlemi etkileyen ana

parametreler olduğu bulunmuştur. Yine bu çalışmada; sulu çözeltilerin hızlı ve etkili ısıtılmalarında, mikrodalganın 5 min'dan çok daha kısa sürede, organik reaksiyonları gerçekleştirdiği görülmüştür.

Yutako ve ark. [164]; aminoasitlerin sıvılaştırılmasında, yağdaki azotun dağılımını araştırmış ve azotun, % 50'sinin yağda olduğunu saptamıştır.

Shah ve ark. [165], yapmış oldukları çalışmalarda; atık plastiklerin sulu işlem ve pirolizle sıvılaştırılarak yağa dönüşümünü araştırmış, çalışma sonucunda da; % 75-80 oranında sıvı ürünleri 873K-923K da elde etmişlerdir.

Demirbaş [166]., biyokütlenin gliserin kullanılarak sıvı yakıtta dönüştürülmesini araştırmış; 675 K sıcaklıkta, 15-20 min'da tamamen suda çözünen ürünlere dönüştüğü saptanmıştır.

Hammaddesi çiçek yağı olan metanol içeren biodizel; Almanya, Avusturya ve Fransa'da kullanılmaya başlanmıştır [167]. Bu yakıt Almanya'da dizelden % 20 daha ucuzdur ve çevreye hiç zarar vermemektedir. Biodizel, Almanya'da 800 benzin istasyonunda satışa sunulmuştur.

Halisdemir [168], yapmış olduğu çalışmada; İçel'de bir yılda potansiyel olarak üretilen ve hiçbir amaçla kullanılmayan 286 Gg biyokütleden sağlanacak enerjinin 261,26 Gg 2 numaralı fuel oil ve 6,4 TWh elektrik enerjisine eşdeğer olduğu ve bunun da İçel'de bir yılda kullanılan elektrik enerjisinin 39,4 katı olduğunu hesaplamıştır.

Mahmood ve ark. [169] öğütülmüş lastiklerin inert gaz atmosferinde piroliz şartlarının optimizasyonunu araştırmışlardır. Sabit yataklı kesikli reaktörde, elektrikli ısıtıcı kullanılarak inert azot gazı atmosferinde piroliz deneyleri gerçekleştirilerek, aktif karbon ve diğer piroliz ürünleri elde edilmiştir. Optimum piroliz şartları olarak; 703K, 0,35 m<sup>3</sup>/h inert azot gazı hacimsel besleme hızı ve 10 mm tanecik boyutu

olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda, karbon siyahı ve pirolitik yağ verimlerinin sırasıyla; % 32.5 ve % 51.0 olduğu rapor edilmiştir.

Daniela ve ark. [170] bitkisel yağların piroliziyle dizel benzer yakıt elde etmeye çalışmışlardır. Elde edilen pirolitik rnler CG/FID, CG/MS ve FTIR cihazlarıyla analiz edilmiş ve ürünlerin; olefinler, parafinle, karboksilik asit ve aldehitler formunda olduğu görülmüştür. Elde edilen ürünler, petrol ürün özelliklerine göre karşılaştırılmışlardır.

Palafox ve ark. [171] yapmış oldukları çalışmada, plastik atıkları alternatif değerlendirme yöntemi olarak, mikrodalga fırında grafitle piroliz deneyleri yaparak yağ ve gaz ürünler elde etmişlerdir. Bu çalışmada, plastik atıklar; mikrodalga radyasyonu absorbe ettiği için, mikrodalga içinde sıcaklığı çok kısa sürede 1 273K 'nin üzerine çıkartan grafit yatak üzerinde pirolizle polimer zincirleri kırılarak gaz faza dönüştürülmüştür. Gaz faza geçen piroliz ürünleri, kuru buzun kullanıldığı yoğunlaştırıcılarla yağ ve katı ürünler elde edilmiştir. Çalışma sonucunda; 773K, 873K da, sırasıyla kütlece % 19,0, %20,9 gaz, % 81,0, % 79.1 yağ ürünler elde edilmiştir.

Demirbaş [172] biyokütle pirolizi yağ ürünlerinin veriminde, başlangıç nem içeriğinin etkisini araştırmıştır. Yapılan bu çalışmada nemi kütlece % 6 ile % 7 arasında değişen ladin ağacı, fındık kabuğu, buğday samanı gibi biyokütellerin piroliz sıcaklığının 575 K'den 700 K' e çıkartılmasıyla yağ ürün veriminin 4-5 kat artış gösterdiği görülmüştür. Öte yandan, azot ortamında sıcaklığın 600 K'den, 689 K'e çıkartılmasıyla tamkuru ladin ağacında üretilen toplam yağ ürün veriminin % 12,6'dan % 26,7'ye arttığı, ve kütlece % 60,5 neme içeren ladin ağacında, aynı sıcaklıklarda yağ üretim veriminin % 17,2'den % 39,7'ye ulaşmıştır. 700 K'a kadar başlangıç neminin arttırılmasıyla, yağ ürün veriminde artış olurken, 700 K'dan daha yüksek sıcaklıklarda yağ veriminin düştüğü belirtilmektedir.

Anton ve ark. [173] kenevir, keten, hindistan cevizi gibi 5 ayrı doğal lifli biyokütle karıştırılarak ve karıştırılmadan tek tek reaktörde pirolizle ısıl işleme tabi



tutmuşlardır. Buradan elde edilen odun kömürü (char), reaktöründe buharla aktive edilmiş ve elde edilen aktif karbonun  $770-879 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  yüzey alanına sahip olduğu ve aktif karbon veriminin de, orijinal biyokütlenin % 20'sinden daha az olduğu bulunmuştur.

Paul ve ark. geri kazanılan polistren atıkların 2 ayrı katalizör kullanılarak, reaktörde katalitik pirolizle yağ ve gaz dönüşümünü incelemişlerdir. Bu çalışma ile, katalizör kullanılmasıyla; gaz veriminde artış, yağ üretim veriminde ise azalma görülmüştür. Sıcaklığın artırılması ve katalizör miktarındaki artışla; yağ veriminde yükselme, gaz veriminde de azalma olduğu rapor edilmiştir [174].

Şimşek ve ark. [175] 6 farklı türk kömürünün mikrodalga enerji ve tetralinle sıvılaştırılmasında, nemin etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda; kömürlerin nem içeriklerinin artırılmasıyla, tetrahidrofuranda (THF) çözünen maddelerle yağların veriminin arttığı görülmüştür. Buna ilaveten, çözücü/kömürün kütleli oranı 4/1'den 2/1'e artırıldığında, yağ verimi de artmaktadır. Bununla birlikte asfalten ve yarı asfalten (preasfalten) verimleri düşmektedir. Reaksiyon süresinin THF'de çözünme verimini artırmadığı gözlenen bu çalışmada, çözücü/kömür kütleli oranı 2/1'de reaksiyon süresinin düşmesiyle yarı asfalten ve asfaltenlerin verimi düşerken, kütleli oranı 4/1 olduğunda reaksiyon süresinin düşmesiyle, yarı asfalten ve asfaltenlerin verimi artmaktadır.

Şimşek ve ark. [176] THF)organik çözücüsünde şişirilmiş 6 farklı Türk kömürünü mikrodalga fırında tetralinle hidrojenasyona uğratarak sıvılaştırmışlardır. Bu çalışmada değişik ve çözücü/kömür oranına sahip kömür örnekleri 2 ile 10 min arasında ikişer minlik artan sürelerde ısıtılmış, elde edilen ürünlerin (THF) çözünebilirliklerine bakılmıştır. Sonuçta .4/1 çözücü/kömür (kütle), THF'de çözünenlerin oranının ısıtma periyodunun artmasıyla düştüğü, 8/1 çözücü/kömür oranında ise ısıtma periyodunun artırılmasıyla arttığı görülmüştür. 10 min mikrodalga ısıtma sonucunda THF'de çözünen bileşenlerin kömür tipine bağlı olarak kütlece % 13'ten % 23'e yükselmiştir.

Çizelge 2.1. ISM frekansları[185].

Merkez Frekansı	Band	Uygulama Alanı
13.56	MHz	% 0,6
27.12	MHz	% 0,6
40.68	MHz	% 0,6
120	MHz	% 1
0350 – 450	MHz	
915	MHz	20
2450	MHz	50
9800	MHz	% 1
55	GHz	
120	GHz	
250	GHz	

### 2.3.2.Yüksek Frekanslı Bir Elektromagnetik Alan Etkisinde Bulunan Bir Maddenin Davranışı

Elektromagnetik teori yönünden bütün maddeler iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere iki sınıfta toplanırlar. Bir iletken (metal), yüksek frekanslı elektromagnetik alan içerisine sokulduğu zaman, yüzeyinde bir akım meydana gelir ve elektromagnetik dalga, pratik olarak iletken içerisine etki edemez. Yüksek frekanslı elektromagnetik alanların iletkenler üzerindeki bu özelliğinden yararlanılarak, iletkenlerin yüzeyleri ısıtılarak endüstride demire su vermede, kaynakçılıkta ve lehimcilikte yararlanılır Materyaller İle Mikrodalgaların Etkileşimi Şekil 2. 4'te verilmiştir [181].



Özetle, mikrodalgalar; [183,184]

Proses hızı klasik metotlardan daha hızlıdır,

- Kimyasal maddeleri doğrudan olarak ısıtır,
- Karışımlarda seçici ısıtma sağlar,
- Mikrodalga ekipmanları otomatik sistemlerle kolaylıkla adapte edilebilir
- Güç seviyesi elektronik olarak görülebilir,
- Klasik ısıtmanın aksine, sıcaklık gradyeni üreten volumetrik bir prosestir
- Kor kısmı yüzeyden daha sıcaktır,
- Kayıp faktörü, sıcaklık, belirli bir sıcaklığa ulaştığı zaman çok hızla yükselir. Bu durum mikrodalga ile ısıtılan maddede sıcaklıkta ani bir yükselme meydana getirir,
- Isıtma doğrudan ve merkezdendir,
- Enerji elektromagnetik dalgalarla taşındığından ortamda enerji kaybı meydana gelmez,
- Maddede sıcaklık gradyanti minimum olur.

Örneğin bir maddede en fazla, su içerenler bölümler ısınır. Suyun elektromagnetik enerjiyi yutma gücü çok fazla olduğundan, malzemenin nemli olan bölgelerinde enerji yutulması dolayısı ile sıcaklık artışı daha fazla olacaktır.

Mikrodalgayı geçiren veya kayıp değerleri düşük maddelerin ısıtılmasında iki ana zorluk söz konusudur. Madde temelde mikrodalgayı geçirdiği için, bu maddelerin proses sıcaklıklarına ısıtılmaları için oldukça fazla güç harcanır [181].

#### 2.3.4. Mikrodalga Enerjisinin Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Etkisi

Elektromagnetik teori üzerine yoğun araştırmaların yapıldığı 1940'lı yıllarda, elektromagnetik dalgalar ile ilgili teknolojik uygulamalar, daha çok haberleşme ve radar üzerine yoğunlaşmış, daha sonra radyo ve televizyon gibi alanlarda da önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Araştırmaların, elektromagnetik dalgaların çeşitli maddelerle olan etkileşimleri üzerine yönelmesiyle, dalgaların sadece haberleşme

alanında değil, aynı zamanda bazı endüstriyel işlemlerde de kullanılabilceği ortaya çıkmış ve bu yöndeki çalışmalara hız verilmiştir [183].

Günümüzde; mikrodalga enerjisi, mikrodalga fırınlar, plastik, lastik, beton, cam seramik, metalürji, gıda, tarım vb. endüstriyel alanlarda kurutma, kızdırma, kalsinasyon, sinterleştirme gibi termal işlemlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [183].

Elektromagnetik enerjinin klasik enerjilere göre önemli avantajları; enerjinin maddenin içine kadar nüfuz ederek endüstriyel daha aktif ve hızlı yapılmasını sağlaması, sistemlerin kolaylıkla otomatize edilebilmesi, optimum sistemlere nazaran enerji ve zaman tasarrufu sağlaması ve bunun sonucunda enerji kaybının minimum olması, uzaktan etki yapması, enerjiyi malzemeye taşıyan doğrudan bir aracın bulunması, kullanılan ortamda kirlenme olmadığından sistemin daha sağlıklı ve temiz olarak kullanılabilmesi ve sistemlerin kesikli ve sürekli olacak şekilde esnek olarak uygulanabilmesi sayılabilir [183].

Kimya endüstrisinin enerji kullanımı oldukça yoğundur. Enerji, genelde kontrolü zor değişkenlerden biridir. Doğru yer, zaman ve miktarda kullanılan enerji, kimyasal reaksiyonların ve diğer birim işlemlerin en yüksek performansta gerçekleşmesini sağlar. Yanlış, yer, zaman ve miktarda enerjinin kullanılması; arzu edilen ürünün veriminin düşük olmasına ve/veya istenmeyen ürünlerin oluşmasına sebep olur. Dolayısıyla proses tasarımında; araştırmalar, bir sistemde kullanılacak enerjinin tipi, miktarı ve zamanlamasının kontrolü üzerinde de yoğunlaşmalıdır.

Kimyanın başka alanlarında da mikrodalga enerjisinden faydalanılmaktadır; fizikokimyacılar maddenin moleküler özelliklerini ortaya koymak için mikrodalga'yı kullanmaktadırlar. Analitik kimyacılar ise, özellikle, numune çözmede ve ayırma işlemlerinde mikrodalga enerjisini tercih etmektedirler[183].

#### 2.3.4.1. Mikrodalga destekli mineral liçingi

Analitik kimyacılar (kimyasal analizde) değişik kimyasal ürünlerin, minerallerin ve metallerin çözünme analizleri ile ilgili olarak mikrodalga ısıtma cihazlarını kullanmaktadırlar. Mikrodalga ısıtma hızı klasik ısıtma hızından büyüktür ve dolayısıyla çözünme hızı da mikrodalga enerjisi ile hızlanır. Analitik örneklerin çözünme prensipleri, maden yada konsantre numune ihtiva eden değişik minerallerin liçing işlemine de uygulanır[184].

Kruesi ve Frahm, Ni, Co ve Fe oksitleri ihtiva eden lateritic minerallerin mikrodalga destekli liçingini ele almışlardır. Bu minerallerin metallerini kendi klorürlerine, 1,20 kW gücünde ve 2450 MHz frekanstaki mikrodalga enerjisiyle, azot atmosferinde 450 ile 595 K aralığında 4–5 min içerisinde dönüştürülmüştür. Nikel ve kobalt ekstraksiyonu, sırasıyla, %70 ve %85 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde oksidli yada sülfürlü mineraller ihtiva eden bakır minerallerinin veya konsantrelerinin çözünürlüğü 623–973 K'de demir(II) yada demir(III) klorür ile gerçekleştirilmiştir. Bakır ekstraksiyonu %96 olmuştur [184].

Joret ve ark., 7 M nitrik asit içerisinde  $CeO_2$  ve  $Co_3O_4$ 'ün çözünme hızları üzerine mikrodalga enerjisinin etkisini incelemişlerdir. Bu metal oksitler, refrakter mineral materyalleri oldukları için seçilmişlerdir. Sırasıyla, 103 ve 111 kJ/mol olarak aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Mikrodalga enerjisinin çözünme denemeleri üzerine termal etkisinin bulunduğunu, mikrodalga enerjisinin kullanımının oldukça ilginç olduğunu ve süper ısıtma olayından dolayı kimyasal reaksiyon hızında artış meydana geldiğini ifade etmişlerdir[185].

### 2.3.5. Mikrodalga Enerjisinin Endüstriyel Kullanımı

Mikrodalga enerjisini günümüzde yaygın olarak kullanan endüstriler şunlardır[183-184].

Metalurji endüstrisi

- Gıda sektörü
- Tekstil endüstrisi
- Plastik ve lastik endüstrisi
- Beton, cam ve seramik endüstrisi

Bu endüstrilerde temel kullanım alanları; ısıtma, kurutma, buharlaştırma, kızdırma, kalsinasyon, sinterleştirme, indirgeme, öğütme öncesi işleme, liçing vs. sayılabilir[184].

#### 2.3.5.1. Mikrodalga enerjisinin metalurji endüstrisinde kullanımı

Minerallerin ve İnorganik Ürünlerin Mikrodalga Enerjisiyle Isıtılması: Ford ve Pei, birçok metal oksit ve sülfürün mikrodalga enerjisiyle ısıtılmasını incelemiştir. 10-200 g aralığındaki miktarlarda alınan numunelere 2,45 GHz'de mikrodalga enerjisi kullanılmıştır. Test sonuçları Çizelge 2. 2'de verilmiştir [184].

#### 2.4.1.2. Ülkemizde ve dünyada fındık üretimi

6 bin yıldır bilinen fındığın çeşitlerini 3 ana grupta toplamak mümkündür[186]

1-Kabuklu Tombul Fındıklar; Tombul, palaz, mincane, gök, kalıncara, kan, cavcava ve delisava(çakıldak)

2-Kabuklu sivri fındıklar;(Sivri,İncekara,Kuş)

3-Diğer Kabuklu fındıklar;(Badem,Foşa,Kargalık,Ordu ikizi)

Ülkemizde ve dünyada ve fındık üretim miktarı yıllar itibarı ile Çizelge 2.5'te aşağıda verilmiştir[187].

Çizelge.2.5. Türkiye'de ve dünyada fındık üretimi [187].

Yıllar	Türkiye'deki Üretim (kton)	Dünya'daki Üretim (kton)
1992	520	656
1993	305	425
1994	490	694
1995	455	633
1996	446	613
1997	410	600
1998	580	767
1999	530	802
2000	470	691
2001	570	875

Türkiye’de 550-600 bin hektarlık alanda fındık üretimi yapılmaktadır. Üretim 2002 yılı itibariyle 625 kton’a ulaşmıştır. Bu üretim rakamıyla Türkiye dünya fındık üretiminin %75’ini karşılamıştır[188]

Dünyada fındık bütün kıtalarda yetiştirilmekle birlikte üretimin en fazla olduğu yer Asya kıtasıdır ( Kuzey Anadolu Bölgesi).

Dünya fındık üretiminde ilk sırada yer alan ülkemizin üretimdeki payı %66-%78 arasında değişmektedir. Ülkemizdeki dikim alanlarındaki artışa paralel olarak üretimde meydana gelen artış ve özellikle İtalya ve İspanya’ nın üretimi artırması; dünya fındık üretimini artırırken, tüketimde çok fazla artış olmaması bazı yıllarda; ülkemizde büyük miktarda fındık stoklarının oluşmasına neden olmuş ve ülke ekonomisi bu durumdan olumsuz etkilenmiştir[187].

Yoğun olarak Karadeniz Bölgesinde yetiştirilen fındık, bugün ülkemizin 33 ilinde üretilmektedir. Ekonomik olarak 395 bin aile yaklaşık 540 bin hektar alanda fındık üretimiyle uğraşmakta olup, bu da tahminen 2 milyon nüfusa tekabül etmektedir. Fındık üretimi yapan işletmelerin %61’inin, başka bir ifade ile 240 bin işletmenin (Trabzon, Giresun ve Ordu illerinde) tek geçim kaynağını fındık oluşturmaktadır. 1991 tarım sayımı sonuçlarına göre ortalama fındık işletme genişliği 14.5 dekar olup, toplam işletmelerin %48’i 20 dekarın altında, %97’si ise 100 dekarın altındadır. Ülkemizdeki ortalama işletme büyüklüğü (59 dekar) dikkate alındığında fındık işletmelerinin (bahçelerinin) 4 kat daha küçük olduğu görülmektedir [187].

Beslenmemizde önemli bir yeri olan fındık günlük yaşantımızda çok geniş şekilde tüketilen bir yiyecek olmamakla birlikte, çerez olarak, çeşitli işlenmiş şekillerde ve birçok yiyeceğe katılarak tüketilmektedir.

Fındık kabuğu ülkemizde çoğunlukla yakacak maddesi olarak kullanılmaktadır. Oysa fındık kabuğu çeşitli sanayi kollarında (Kontralit , Sunta , Yer Muşambaları, Plastik, Boya, Parlatma Yağı v.s.) hammadde olarak çok rahat kullanılabilir.

Fındık dünyada en çok aranan kuru meyve özelliğini yıllardan beri korumaktadır. Kuru meyveler arasında kullanım alanı % 35 civarında olan fındığın yaklaşık % 75 i ülkemizden ihraç edilmektedir [187].

#### 2.4.2. Portakal Kabuğu

##### 2.4.2.1. Portakal kabuğunun kimyasal özellikleri ve kullanım alanları

İşlenmemiş veya ıslak kabuğun sığır yemi olarak kullanılması yaygın olarak rastlanılan bir uygulamadır. Islak kabuğun saklanması ve stok edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle hızlı bir şekilde hedef hayvanlarınca tüketilmelidir. Islak kabuğun asiditesi en çok bunların taşındığı römorkların metallerini korozyona uğratar ve bunlarda sızıntı yaratacak deliklerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle ıslak olmayan kabuklarla kombine bir şekilde kabuğun taşınabileceği bir limit uzaklık vardır. Islak kabuk kullanılan meyve suyu ekstraksiyon prosedürüne göre %78-90 arasında nem içermektedir. Proses sonucu üretilen ıslak kabuk üzerinde yapılan analiz sonucunda bulunan maddeler aşağıdaki gibidir [189].

Protein	%1.1'den az değil	Ham yağ	% 2.3'den az değil
Ham lif	%2.65'den az değil	Kül	%1.3'den az değil

Portakallar arasında WASHINGTON NAVEL portakalı erkenci çeşitlerin en iyisidir. Kalitesi, özellikle Antalya ve Muğla (Fethiye, Köyceğiz, Marmaris) yörelerinde daha iyidir. Bunun bir kardeşi olan THOMSON daha düzgün ve pürüzsüz kabuklu, fakat daha az sulu ve daha açık renklidir. YAJA portakalı ise iklim ve toprak istekleri bakımından seçicidir. Özellikler Mersin yöresinde iyi yetişir. elverişsiz koşullarda meyveler çok iri ve susuz, meyve kabuğu çok pürüzlü kalın ve kaba olur [189].



#### 2.4.2.2. Ülkemizde ve dünyada portakal üretimi

1995-2003 yılları arasında, T. C. Köyişleri Bakanlığı'nın ülkemizde ve dünyada yetiştirilen portakal üretim miktarı ile ilgili verileri, sırasıyla aşağıda Çizelge 2. 6. ve Çizelge 2.7'de verilmiştir [190,191].

Çizelge. 2.6 Ülkemizde 1995-2002 yılları arasında portakal üretimi [190]

PORTAKAL			
YILLAR	Ağaç Sayısı(*10 <sup>3</sup> )(adet)		Üretim (kton)
	Meyve veren	Meyve vermeyen	
1995	1 1065	1 220	842
1996	1 1260	940	890
1997	1 1235	960	740
1998	1 1300	920	970
1999	1 1475	915	1 100
2000	1 1680	835	1 070
2001	1 1800	790	1 250
2002	1 1770	740	1 250

Çizelge.2 7. 1995-2003 yılları arasında dünyada portakal üretimi [191].

YILLAR	PORTAKAL ÜRETİMİ (Mton)
1995	59,05
1996	60,68
1997	65,61
1998	62,53
1999	62,13
2000	66,05
2001	61.09
2002	61.72
2003	60.04

Ülkemizde, meyve suyu üretiminde, yılda 6, 23 Gg narenciye üretilmekte ve meyve suyu üretimi sırasında bunların yaklaşık olarak % 40-65 oranında posa olarak çıktığı belirtilmektedir [189].Sözgelişi, Etap Tarım Gıda San. A. Ş. (Coca Cola)(Mersin), her yıl yaklaşık 15 kton portakal, 600 ton mandalina, meyve suyu eldesi için işlenerek bundan 9 kton portakal, 600 ton da mandalina posası çıkmaktadır. Çıkan posalar hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Adana'da bulunan ve narenciye işleyerek yurt dışına sevkiyat yapan Özler Tarım Ürünleri Tic. Ltd. Şti'den ise, yıllık 400 kton ihraç ürünün % 1'i çürüyerek yıllık 400 ton narenciye atığı oluşmakta ve bunlar çöp depo sahasına gönderilmektedir. Benzer şekilde, Tadım Meyve Sebze İşletmeleri san A. Ş. (Adana), yılda 21,60 kton narenciye atığı oluşmakta ve çöpe atılmaktadır. Meykon Meyve ve Kaynak Su Tic. A. Ş. (Adana)'de ise yılın iki ayı boyunca portakal işlenmekte ve bu iki ay süresince 7,50 kton atık posa çıkmaktadır. Bu atıklar ücret alınmaksızın hayvan yemi üreticilerine verilmektedir. Merko Konfrut Gıda San. Tic. A. Ş. (Denizli)'de; 2003 yılında 11,17 kton ve 2004 yılında 8,93 kton portakal işlenmiş ve proses sonucunda, 2003 yılında 7,82 kton, 2004 yılında 6,25 kton atık posa oluşmuştur. Bunlar hayvan yemi üreticilerine kilogramı 5 YTL'den satılmıştır.

Yapılan ve yukarıda kaynaklarla verilen çalışmalar ve bulguların ışığı altında, geri dönüşümsüz tarımsal üretim atıklarından olan; portakal ve fındık kabuğunun, sıvı yakıtta dönüşüm koşullarının saptanması amaçlanmıştır. Sıvılaştırma işleminin daha az enerjiyle ve daha kısa sürede gerçekleştirilebilmesi için, numunelere kimyasal ve mikrodalga önışlem uygulanmıştır.Mikrodalga fırında biyokütlenin sıvılaştırılması çalışması, yeni bir çalışmadır. Mikrodalgada fırına konulan maddenin türüne bağlı olarak; geleneksel ısıtma sistemlerine göre gerekli olan ısıtma zamanının yalnızca % 20'si ile ısıtma ve pişirme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Isıtma ve pişirme için gereken enerji açısından da, mikrodalga fırınlar, diğer ısıtma sistemlerinden % 80 daha az enerji harcamaktadırlar [192].

Burada, kimyasal önışlem ve mikrodalga etkisiyle sıvılaştırma çalışmalarından elde edilecek sonuçların bu konuda daha sonra yapılacak çalışmalara temel olabileceği düşünülmektedir.

### 3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada; geri dönüşümsüz organik atıklardan, farklı nem içeriklerine sahip; portakal kabuğu ve fındık kabuğu hammadde olarak kullanılmıştır.

#### 3.1. HAMMADDE ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI VE KORUNMASI

##### 3.1.1. Fındık Kabuğu Örneklerinin Hazırlanması ve Korunması

Giresun yöresi “Tombul Fındık(Corylusavellona)” türü fındık piyasadan sağlanarak, kırılmış ve içi çıkarıldıktan sonra kabuklar sıvılaştırma deneylerinde kullanılmıştır. Fındık kabuğu örneği orijinal hali ile, elle çalışan et kıyma makinesinde kabaca öğütülmüş ve bu şekliyle analiz edilerek bazı özellikleri saptanmış ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Öğütülmüş fındık kabuğu örnekleri daha sonra Retsch ASTM E11 eleklerden elenerek değişik tane boylarına ayrılmıştır. Denemelerde kullanılan fındık kabuklarının, elek analizi sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Elek analizinde elde edilen fındık kabuğu numuneleri, cam kavanozlarda ve kilitli plastik buzdolabı poşetleri içinde deneylerde kullanılmak üzere, kuru ve serin bir yerde muhafaza edilmiştir.

##### 3.1.2. Portakal Kabuğu Örneklerinin Hazırlanması ve Korunması

Hammadde olarak “Valensia Sıkma Portakal” posası kullanılmıştır. Örnekler; taze portakal suyu satışı yapan işletmelerden sağlanmıştır. Alınan örnekler yabancı maddelerden temizlenerek, önce açık havada, ardından da etüvde 376 K’de tamamen kurutulmuştur. Portakal kabuğu örnekleri alındığı şekliyle analiz edilerek bazı özellikleri saptanmış ve Çizelge 4.13’de verilmiştir.

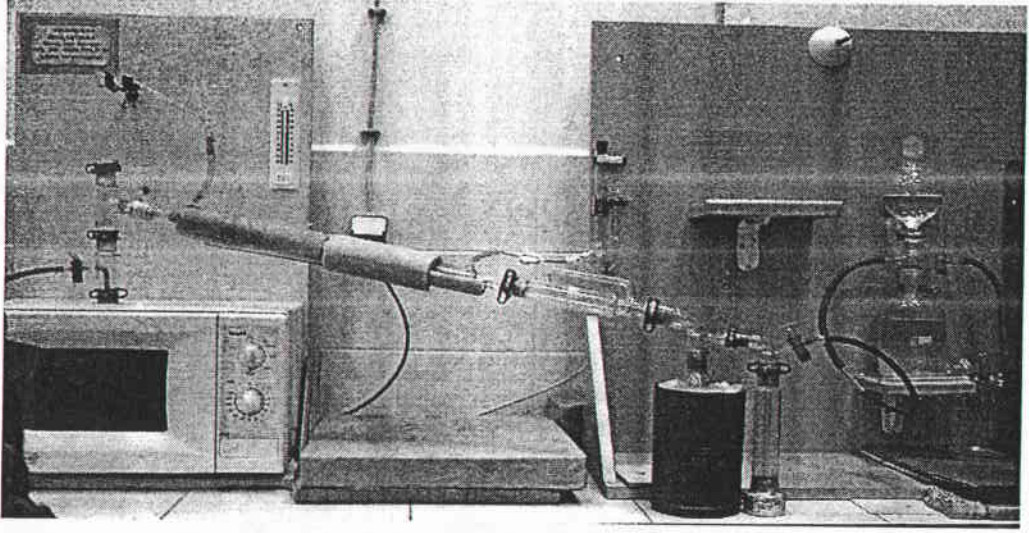
Kuru posa, elle çalışan et kıyma makinesinde kabaca öğütülmüş, ardından Retsch ASTM E11 eleklerden elenerek değişik tane boylarına ayrılmış ve denemelerde kullanılmıştır. Portakal kabuklarının, elek analizi sonuçları, Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Elek analizinde elde edilen değişik tane boylarındaki, portakal kabuğu numuneleri; cam kavanozlarda ve kilitli plastik buzdolabı poşetleri içinde, deneylerde kullanılmak üzere, kuru ve serin bir yerde muhafaza edilmiştir.

### 3.2. DOĞRUDAN MİKRODALGA FIRINDA SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI

Portakal ve fındık kabukları mikrodalga fırın içerisinde bir geri soğutucu düzeneği kurularak, doğrudan sıvılaştırılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla mikrodalga fırın içinde ısıya dayanıklı kuvars erlen içerisinde, gerekli sıcaklığı temin etmek için grafit kullanılmıştır. Grafit mikrodalga radyasyona maruz kaldığında birkaç dakika içerisinde 1 273 K üzerine ulaşabilen bir maddedir. Böylelikle normalde sadece ısıtma amaçlı kullanılabilen mikrodalga fırından, halihazırda kullanılan ısıtıcılara alternatif olarak, yüksek sıcaklıkların elde edilmesi mümkün hale gelmiştir.

Deneylerde BEKO MD 1500 model 5 ayrı güç konumunda (70 W, Defrost, 350 W, 500 W ve 700 W) ayarlanabilen mikrodalga fırın kullanılmıştır. Mikrodalga fırında deneyler 750 W güç ayarında gerçekleştirilmiştir. Özel olarak camdan yapılmış ve mikrodalga fırın ile bağlantılı deney düzeneği aşağıda Şekil.3.1'de, ayrıntısı ise Şekil.3.2'de gösterilmektedir.

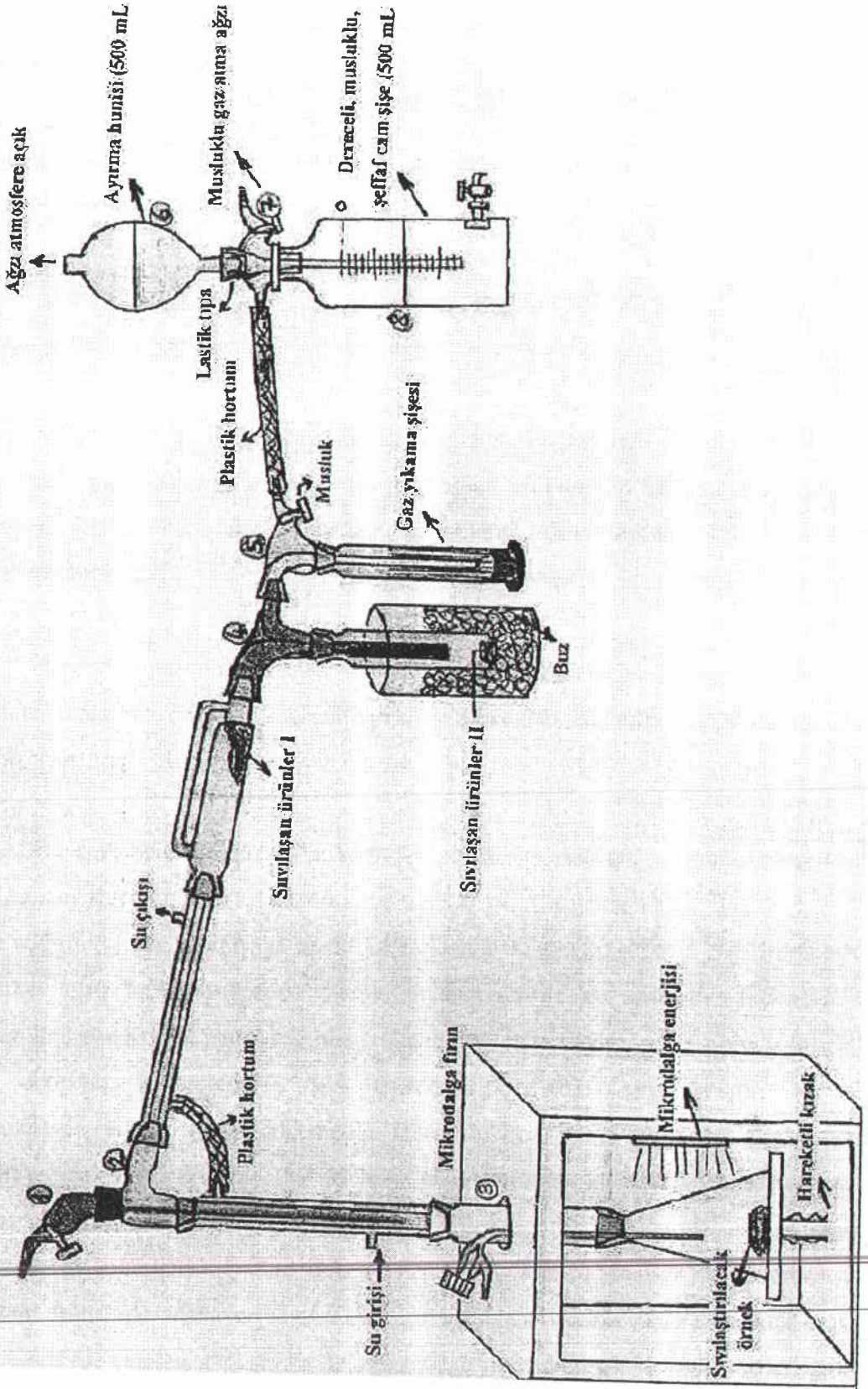


Şekil. 3.1. Mikrodalga fırın sıvılaştırma düzeneği

Isıya dayanıklı kuvars erlen içerisine, numune, grafit ile karışık olarak konulmuştur. Mikrodalga fırın çalıştırılmadan evvel gaz kaçakları önüne geçebilmek için tüm cam parçaların bağlantı kısımları teflon bant ve plastik klipsler kullanılarak ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır. Geri soğutucu içerisinde düzende oluşan madde buharlarının tamamen yoğunlaştırabilmek için, buzdolabı içerisinde sıcaklığı  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında , derin dondurucu içinde de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza eden % 31 lik  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi kullanılmıştır [193].



## MİKRODALGA FIRIN SIVILAŞTIRMA DÜZENİĞİ



Şekil. 3.2. Mikrodalga fırın sıvılaştırma deney düzeneği şematik gösterimi



### 3. 3.SIVILAŞTIRMA İŞLEMİ ÖNCESİ ÖRNEKLERE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER

Doğal nem içerikleri farklı, belli miktarda alınan portakal ve fındık kabukları; yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı mini reaktör içinde sıvılaştırılmadan evvel, sıvılaştırma süre ve maliyetini azaltmak için çeşitli ön işlemlerden geçirilmiştir. Ön işlemler ve ön işlemler olarak yapılan sıvılaştırma çalışma sonuçları birbirleriyle karşılaştırılarak en uygun sıvılaştırma koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

Mini reaktörde sıvılaştırma öncesi, numunelere 3 farklı ön işlem uygulanmıştır. Bunlardan ilki; sıvılaştırılacak numunelerin doğrudan, belli sürelerde mikrodalga fırında mikrodalga radyasyona tabi tutulmalarıdır. İkinci ön işlem uygulama şekli ise; çeşitli kimyasal çözücülerle ön şişirme yapılan numunelerin tetralin ilavesiyle, geri soğutucu altında belirli bir süre ile mikrodalga radyasyona tabi tutulmasıdır. Üçüncü olarak yapılan ön işlemlerde ise: yine kimyasal çözücülerle ön şişirilmiş numunelerin tetralin ilavesiyle, bu kez geri soğutucu altında normal ısıtıcı üzerinde mikrodalga fırında yapılanla aynı sürede pişirilmesidir. Bu üçüncü ön işlem; kimyasal ön şişirmede mikrodalga radyasyonun etkisini normal ısıtıcılarla yapılan pişirme işlemiyle karşılaştırmak amacıyla uygulanmıştır.

Tüm bu ön işlemlerin ardından, ön işlem görmüş numuneler, tuz banyosuyla ısıtılan yüksek basınca dayanıklı 25 mL'lik mini reaktörde sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

#### 3.3.1. Mikrodalga Ön İşlem

14 nolu elek altına geçen portakal ve fındık kabukları ayrı ayrı mini reaktörde sıvılaştırılmadan evvel, BEKO MD 1500 model 5 mikrodalga fırın içerisinde 700 W gücünde doğrudan olmak üzere 10, 20 ve 30 min bekletme sürelerinde mikrodalga radyasyona maruz bırakılmışlardır. Buradan alınan numunelere sıvılaştırma koşullarında belirlenen oranlarda saf su katılarak daha sonra bu örnekler % 20 katı,

katının % 10'u NaOH kullanılarak, 648 K'de mini reaktör içinde sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

### 3.3.2. Kimyasal Ön şişirme ve Mikrodalga Radyasyonla Önişlem

Mikrodalga önişlemli sıvılaştırma deneylerinde, toluen, methanol, n-hexan, toluen, aseton gibi farklı çözücüler kullanılarak, 100 nolu elek altı (150 µm altı) portakal ve fındık kabukları ayrı ayrı olmak suretiyle çözücü/numune kütleli oranı; 3/1 olacak şekilde ilgili çözücülerle beraber şişmeye tabi tutulmuşlardır.

Portakal ve fındık kabuğu örnekleri ağzı kapaklı cam şişeler içerisinde, ilgili kütleli orandaki ön şişme çözücüsü ile 96 h bekletilmiştir. Buradan alınan numuneler çözücüsünden, kaba filtre kağıdı kullanılarak süzülerek ayrılmış ve etüvde 333 K'de 24 h tutularak çözücünün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından, her bir çözücüyle muameleye tabi tutulan örnekler ayrı ayrı 5'er gram tartılarak 250 mL'lik cam balona konulmuş, üzerine 40 mL tetralin ilave edilerek, cam balon içerisinde mikrodalga fırında 700 W'ta 30 min geri soğutucu altında önişleme tabi tutulmuştur. Burada buhar faza geçerek soğutucuda yoğunlaşan ürünlerin, yine mikrodalga fırın içerisinde bulunan numune kabı içerisine geri dönmesi sağlanmıştır. Buradan alınan örnekler sıvısından (tetralinden) süzülerek mini reaktörde sıvılaştırılmak üzere kaldırılmıştır. Kurutulan bu örnekler daha sonra, % 20 katı olacak şekilde, katının % 10'u NaOH kullanılarak mini reaktör deney düzeneğinde 648 K'de sıvılaştırma işlemi uygulanmıştır.

### 3.3.3. Kimyasal Ön şişirme ve Normal Isıtıcıda Pişirme Önişlemi

Toluen, methanol, n-hexan, toluen, aseton gibi farklı çözücüler kullanılarak kimyasal önşişirilmiş numuneler kimyasal önşişirmeli mikrodalga radyasyonla önişlem görmüş numunelerin hazırlandığı şekilde işleme tabi tutulmuş, bu kez mikrodalga fırında değil de, normal elektrikli ısıtıcıda geri soğutucu altında tetralinle yine aynı sürede yani 30 min'da pişirilmek suretiyle önişlem gerçekleştirilmiştir.

Buradan alınan örnekler sıvısından (tetralinden) süzülerek mini reaktörde sıvılaştırılmak üzere kaldırılmıştır. Kurutulan bu örnekler daha sonra, % 20 katı olacak şekilde, katının % 10'u NaOH kullanılarak mini reaktör deney düzeneğinde 648 K'de sıvılaştırma işlemi uygulanmıştır.

Böylelikle kimyasal maddelerle ön şişirmede normal ısıtma ile mikrodalga ısıtma arasında, oluşan yağ ve katı ürün kütleleri ve ısıl değerlerindeki değişim belirlenmeye çalışılmıştır.

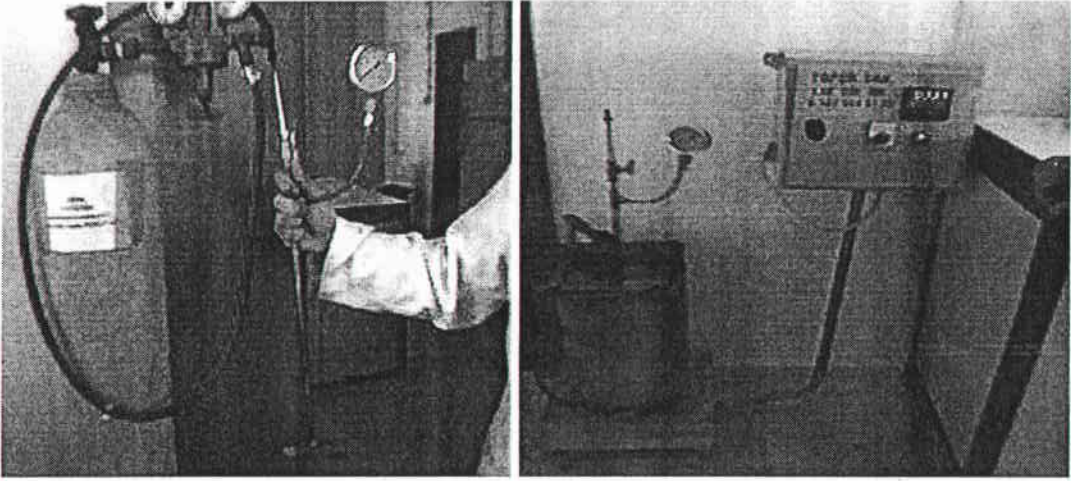
### 3.4.YÜKSEK SICAKLIK VE BASINCA DAYANIKLI MİNİ REAKTÖRDE SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI

Bu deneylerde kullanılan YS/YB, tuz banyolu mini sıvılaştırma reaktör düzeneği Şekil 3. 3.'te verilmiştir. Bu düzenek; silindirik ısıtma banyolu, 273-1073 K ye ayarlanabilen termoçift ve maksimum 773 K'e kadar ayarlanabilen, içerisinde silindirik 25 mL kapasiteli T şeklindeki mini reaktörden ibarettir. Mini reaktör, 1.2 cm çapında dışı altıgen içi silindirik şekilli,10 cm uzunluğunda numune koyma haznesine, 37 cm uzunluğunda 3 mm iç çap, 1 cm dış çapında gaz basma ve gaz tahliye borusuna sahip yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı çelikten imal edilmiş bir reaktördür. Numune haznesi her iki tarafından altıgen somunlarla açılıp kapanmaktadır. Mini reaktörün gaz basma borusu bir açma kapama anahtarıyla irtibatlandırılmıştır. Bu açma kapama anahtarının uç kısmına da istenen basınçta gaz basabilmek ve sıvılaştırma sırasında gaz basınç değişimlerini gözlemleyebilmek için 41 MPa'lık basınç ölçebilen Badotherm marka manometre takılmaktadır. Mini reaktör düzeneğinde; kullanılmıştır. Mini reaktör, ısıtıcı tuz banyosu içerisinde manuel olarak karıştırılabilecek şekilde yapılmıştır.

---

Reaktörü ısıtmada kullanılan tuz banyosu; 20 cm iç çap, 26 cm dış çapında ve 44 cm yüksekliğinde, silindirik krom kazan, çevresi reaktöre ısı sağlayan direnç tellerle çevrili 2.5 kW ısıtıcı ve bir kontrol panosuyla sıcaklık ayarı yapılabilmektedir.Kontrol panosunda; EMKO ESM-7750 proses kontrol ünitesi kullanılmıştır. Mini reaktör tuz banyosu, 273-673 K arasında sıcaklık ayarı

yapılabilmektedir. Termoçift ile 273-1073 K'e kadar sıcaklık kontrolü yapılabilmektedir. Ergimiş tuz banyosunda kütlece %40 sodyum nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ), %7 sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) ve %53 potasyum nitrat ( $\text{KNO}_3$ )'tan oluşan katı karışım tuz kullanılmıştır. Bu karışım; 453 K-823 K sıcaklık aralığına kadar ısıtılabilmekte ve sıvı halde bulunmaktadır [194].



Şekil. 3. 3. YB/YS Tuz banyolu mini sıvılaştırma düzeneği

Önişlemsiz ve önişlem görmüş numuneler ayrı ayrı olmak üzere, istenen koşullarda, mini reaktörde sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Mini reaktöre numune koyma esnasında, mini reaktörün tüm parçaları yerine monte edilerek, sadece numune koyma ağzı açık olacak şekilde mengeneye sıkıştırılmıştır. Bu halde iken kuru olarak numune hazneye konulmuş, üzerine istenen katı içeriğine göre saf su ve katının % 10'u kadar NaOH çözeltisi ilave edildikten sonra altıgen somun kapak sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Bu işlemin ardından, reaktör mengeneden çıkartılarak, gaz alma kısmı mengeneye sıkıştırılarak, azot gazı tüpü ile bağlantı sağlanmıştır. Bu esnada gaz alma musluğu açılarak, reaktör içerisine 1 MPa azot gazı basılmış ve gaz alma musluğu kapatılmıştır. Mini reaktör mengeneden çıkartıldıktan sonra; herhangi bir gaz kaçağı olup olmadığını belirlemek üzere, su dolu bir kap içerisine daldırılarak gaz kaçaklarının olmadığından emin olunmuştur. Benzer şekilde köpük kullanılarak diğer bağlantı elemanlarında da gaz kaçağı olup olmadığı test edilmiştir.

Gaz kaçağı olmadığından emin olduğunda, reaktör önceden ısıtılarak istenen sıcaklığa getirilmiş olan tuz banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Reaktörün tuz banyosuna yerleştirilmesinden itibaren istenen sıvılaştırma süresince her 10 min’de bir manometreden basınç değişimleri kaydedilmiştir. Sık aralıklarla reaktör elle karıştırılmak suretiyle, portakal ve fındık kabuklarınıu homojen bir şekilde sıvılaştırılması sağlanmıştır.

Sıvılaştırma sonrasında, reaktör su dolu kap içerisine başlangıçta ani olarak daldırılmak suretiyle soğutulmuş, ardından çeşme altında su ile soğutulması sağlanmıştır. Soğutulan reaktör mengeneyle sıkıştırılarak, gaz alma musluğu yavaşça açılarak gazı boşaltılmıştır. Gaz boşaltma sırasında, zaman zaman boşaltılan gazdan numuneler alınarak Orsat gaz analizleri yapılmış ve ayrıca çıkan gazların yanıcı olup olmadığı da alevle test edilmiştir.

Gazı boşaltılan reaktör dikkatli bir şekilde numune alma ağzını açacak şekilde mengeneyle sıkıştırılarak, numune alma kapağı açılarak oluşan katı ve sulu ürünler alınmış, analizleri yapılmak üzere korunmuştur.

Mini reaktörde önışlemler ve önışlemsiz yapılan deneylerde, her bir değişken parametrenin belirlenmesinde, diğer parametrelerin sabit tutulduğu deney koşulları kullanılmıştır. Bu deney koşulları, belirlenmek istenen parametrelere göre şöyle sıralanmaktadır:

Mini reaktörde sıvılaştırma işleminde, etkin tane boyunun belirlenmesi ile ilgili yapılan deneylerde; % 20 katı, katının % 10’u kadar NaOH’ın kullanıldığı hammaddeler, 648K’de 60 min sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuşlardır.

---

Mini reaktörde optimum sıvılaştırma süresinin saptanması için; 14 nolu elek üzeri (1.40 mm ve üzeri) tane boyunda olan ve mikrodalga fırında 700 W’ta 20 min önışleme tabi tutulan portakal ve fındık kabukları, 648 K’de , %20 katı ve katının kütlece % 10’u NaOH içerecek şekilde, 15, 30, ve 60 min mini reaktörde sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuşlardır.



Mini reaktörde etkin su yüzdesinin(% katı madde içeriği) saptanması için; 10 min mikrodalga fırında önışleme tabi tutturulan 50 nolu elek üstünde kalan (500-300 µm ) portakal ve fındık kabuklarına % 100, % 10 % 20 ve %30 katı ve katının kütlece % 10'u NaOH içerecek şekilde, 673 K sıcaklıkta, 1 h sıvılaştırma işlemleri uygulanmıştır.

Mikrodalga önışlem süresini belirlemek için; hammadde olarak; 14 nolu elek üstünde kalan portakal ve fındık kabukları kullanılmıştır. Mikrodalga fırında, örnekler 700 W MD gücünde,10 min, 20 min ve 30 min bekletilmek suretiyle önışlem uygulanmıştır. Bu örnekler daha sonra, % 20 katı ve katının % 10'u NaOH katılmak suretiyle, 648 K'de 1 h sıvılaştırma işlemleri uygulanmıştır.

### 3.5. SIVILAŞTIRMA ÜRÜNLERİNİN AYRILMASI VE ÜRÜNLERE YAPILAN İŞLEMLER

Gerek doğrudan mikrodalga fırında sıvılaştırma deney düzeneğinden alınan, gerekse de önışlemlili ve önışlemsiz olarak mini reaktörde sıvılaştırma işlemlerinden elde edilen sıvılaştırma ürünlerine ayırma işlemleri uygulanmıştır.

Mikrodalga fırın sıvılaştırma düzeneğinde oluşan yağ ürünler çözücüsü aseton ile beraber doğrudan soksole aleti üzerine alınmıştır. Mini reaktör içinde oluşan katı, sulu ve sıvı ürünler ise soksole deney düzeneğinde soksole kartuşu üzerine konulmuştur. Reaktör içerisi, yağı çözdüğü ve suyla beraber de iki ayrı faz oluşturduğu bilinen diklorometan ile yıkanmıştır. Reaktör yıkamada kullanılan diklorometan da kartuş içerisine ilave edilmiştir. Kartuş içerisinden süzülen sıvı ve su fazı ayırma hunisine alınarak, suyun sıvı fazdan ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan suyun miktarı gravimetrik olarak saptanmış ve pH'sı da ölçülerek bu veriler kaydedilmiştir. Sıvı ürünler ise, tekrar soksole aletinde üzerine sifonlamaya yetecek kadar diklorometan ilavesiyle (doğrudan mikrodalga sıvılaştırma deney düzeneğinden elde edilen sıvı ürünlere aseton ilave edilmiştir.) özütleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Özütlemeye soksole aletinde, kartuş kısmı renksizleşene kadar devam edilmiştir. Bu gözlemlendiği anda da, soksole düzeneğinde özütleme işlemlerine son



verilmiştir. Katı ürünlerin bulunduğu soksole kartuşu, soksole aletinden çıkartılarak etüvde 376 K'de kurutulduktan sonra, sıvı faz ise; döner buharlaştırıcı kullanılarak çözücüsünden aseton için; 313 K'de 55,6 kPa, diklorometan için; 313 K'de atmosferik basınç altında aseton ve diklorometandan uzaklaştırılmış, böylece elde edilen katı ve yağ ürünler gravimetrik olarak kütleleri belirlendikten sonra viskozite, yoğunluk, kül, üst ısıl değer, vb analizler yapılmak üzere kaldırılmıştır.

Özütleme işlemi sonrasında elde edilen aseton yağ veya diklorometan yağ karışımlarından çözücüleri yani aseton ve diklorometanı ayırmak için Janke & Kunkel IKA Labortechnik RV 05-ST Model döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) [30 in (760 mm) Hg vakum, 1.1 MPa basınç ayarı yapılabilen pompalı] kullanılmıştır.

Mini reaktörde sıvılaştırma süresince oluşan gazlar, Orsat Cihazı'nda; CO, CO<sub>2</sub> ve olefinler analiz edilmiştir. Ayrıca oluşan gazın yanıcı olup olmadığı da, alevle kontrol edilmiştir. Orsat cihazında, absorban çözeltiler olarak, CO için; Cu(I)Cl, CO<sub>2</sub> için; KOH, olefinler; sülfat asidi çözeltisi(dumanlı sülfürik asit) kullanılmıştır.

### 3.6.HAMMADDELERE VE SIVILAŞTIRMA ÜRÜNLERİNE UYGULANAN ANALİZLER

Tüm deneylerde numune tartımları; Scaltec SPB52 Model (maksimum 1.5 kg'a kadar tartım yapan ve 0.01 g hassasiyetinde) ve AND HR-120 MODEL (maksimum 120 g'a kadar tartım yapan ve 0.1 mg hassasiyetinde) hassas teraziler kullanılarak yapılmıştır.

Isıtma işlemlerinde, ısıtıcı olarak 573 K'e kadar ayarlanabilir termostatlı düz tablah Şimşek marka ısıtıcı kullanılmıştır.

Kurutma işlemleri ve nem analizleri ; Elektromag 513 K'e kadar ayarlanabilen M420 Model etüvde yapılmıştır.

kullanılarak, bomba kalorimetre yöntemine göre saptanmıştır. Deneyler üçlü paralel olarak yürütülmüş ve bunların ortalaması alınmıştır. Numunelerin tablet haline getirilebilmesi için, burgulu bir komprime makinesi kullanılmış, bu numune tabletlerinin 2,5 MPa basınçta yanabilmesi için de; sanayi tipi O<sub>2</sub> tüpleri kullanılmıştır. Yanmayı sağlayan ve 1mg'ı, 1,6 cal olan yaklaşık 10cm boyutunda 0,1mm kalınlığındaki platin tel kullanılmıştır. Yanma işleminin gerçekleşebilmesi için V<sub>2</sub>A çeliğinden imal edilmiş, içi aside dayanıklı bir metal ile kaplanmış, bir oksijen giriş sübabı, elektrik akımını iletmeye ve yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı kuartz krozeyi tutmaya yarayan iki sübabı olan kalorimetre bombası kullanılmıştır.

Numunelerin yanması sonucu açığa çıkan enerji, kalorimetredeki suyun sıcaklığındaki değişimden hesaplanmıştır. Bu sıcaklık değişimini saptamak için; 0,1°C hassasiyeti olan ve 7-8°C' lik sıcaklık farkını ölçen Beckmann Termometresi kullanılmıştır. Üst ısıl değerin hesaplanmasında; Fortran IV. programlama dilinde Mersin Üniv. Müh.Fakültesi'nde yazılan bir bilgisayar programı kullanılmıştır[195]. 25 mL'lik mini reaktörde sıvılaştırma deneylerinde çok az numune kullanıldığı için, elde edilen ürünler de o nispette az olmaktadır. Katı ve yağ ürünlerin üst ısıl değerlerinin yapılmasına yeterli numunenin olmaması durumunda; aynı deney şartlarında yinelenen sıvılaştırma ürünlerinin biriktirilmesi suretiyle, ürün miktarları artırılmıştır. Yinede sıvılaştırma ürünlerinin az olması, analizlerde kontrollü olarak kullanılmasını gerekli kılmıştır. Bu sebeple önceden üst ısıl değeri belirlenmiş olan pamuk kullanılmıştır. Katı ürünün üst ısıl değerine bakılacaksa, katı ürün, belli miktarda alınan pamuk içerisine sarılarak pamuk içerisinden platin tel geçirilmiş ve üst ısıl değerleri kalorimetre cihazında bu şekilde belirlenmiş ve hesap edilmiştir. Yağ numunelerinde de hem daha az numune kullanmak, hem de yanmayı kolaylaştırmak için; aynı pamuk kullanılarak, pamuğa yağ damlatılmış ve içinden platin tel geçirilmek suretiyle pamuk ve yağ birlikte kalorimetre cihazında yakılmıştır. Hem katı hem de sıvı ürünlerin elde edilen ısıl değerlerinden harcanan pamuğun üst ısıl değerleri çıkarılmak suretiyle, ilgili ürünün üst ısıl değerleri bulunmuştur:

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. FINDIK KABUKLARININ MİNİ REAKTÖRDE SIVILAŞTIRILMASI ÇALIŞMA BULGULARI

#### 4.1.1. Deneyleerde Kullanılan Fındık Kabuklarının, Yaklaşık(Kısa) Analiz Bulguları

Sıvılaştırma deneylerinde kullanılacak olan fındık kabuğu örneklerinin, nem ve kül uçucu madde ve üst ısı değerlerine ait yaklaşık(kısa) analizler bulguları, Çizelge. 4. 1'de verilmiştir.

Çizelge. 4. 1. Fındık kabuğu hammadde örneklerinin, nem, kül ve üst ısı değer sonuçları

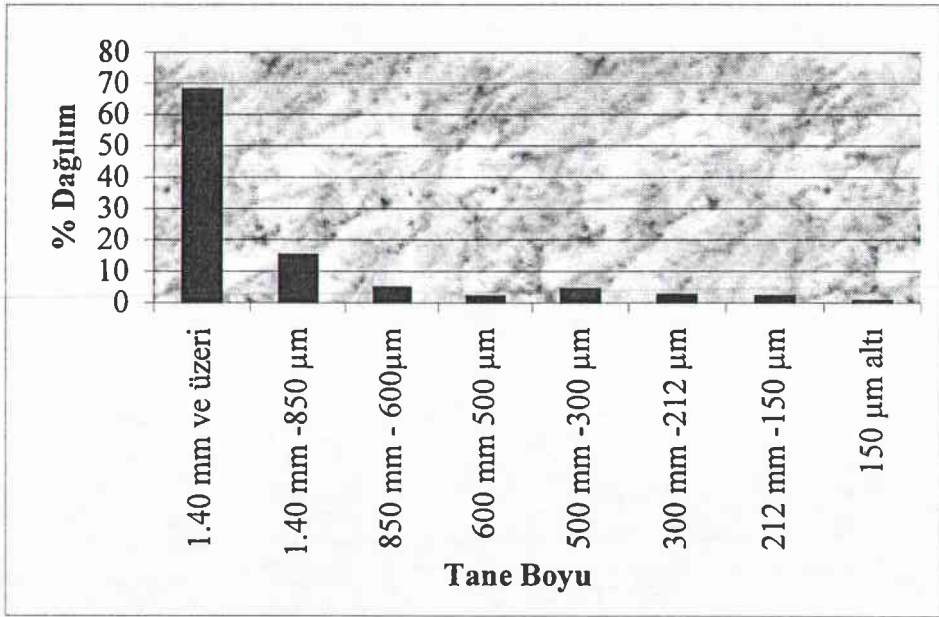
Özellikler	Bulgular
Nem (kütlece %)	8,96
Kül (kütlece %)	3,88
Uçucu madde (kütlece %)	79,41
Üst ısı değer (MJ/kg) havada kurutulmuş numune	21,13

#### 4.1.2. Fındık Kabuğunun Tane Boyu Dağılımı İle İlgili Bulgular

Deneyleerde kullanılmak üzere, kurutulup, öğütülen fındık kabuklarına ait elek analizi sonuçları Çizelge. 4. 1'de sunulmuştur. Elek analizi deneyinde; fındık kabuğu tane boylarına göre, her bir tane boyundaki kütlece yüzde dağılım Şekil 4. 1'de görülmektedir.

Çizelge.4.2. Fındık kabuğunun elek analizi sonuçları

Elek (mesh) no	Tane boyu (Gözenek açıklığı)	Dağılım (Kütlece %)
14	1,40mm ve üzeri	68,14
20	1,40-850 $\mu$ m	15,19
30	850-600 $\mu$ m	4,85
35	600-500 $\mu$ m	2,03
50	500-300 $\mu$ m	4,35
70	300-212 $\mu$ m	2,55
100	212-150 $\mu$ m	2,16
Tava	<150 $\mu$ m	0,70



Şekil.4 1. Fındık kabuğu tane boyu dağılımı

#### 4.1.3 Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Etkin Tane Boyunun Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında, etkin tane boyunun belirlenmesi için yapılan deneylere ait bulgular, Çizelge. 4. 3.'te, sıvılaştırma ürünlerinin, tane boylarına göre kütlece % dağılımları Şekil 4.2'de, ürün üst ısıl değerlerindeki



değişim Şekil.4.3'te ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.4'te görülmektedir.

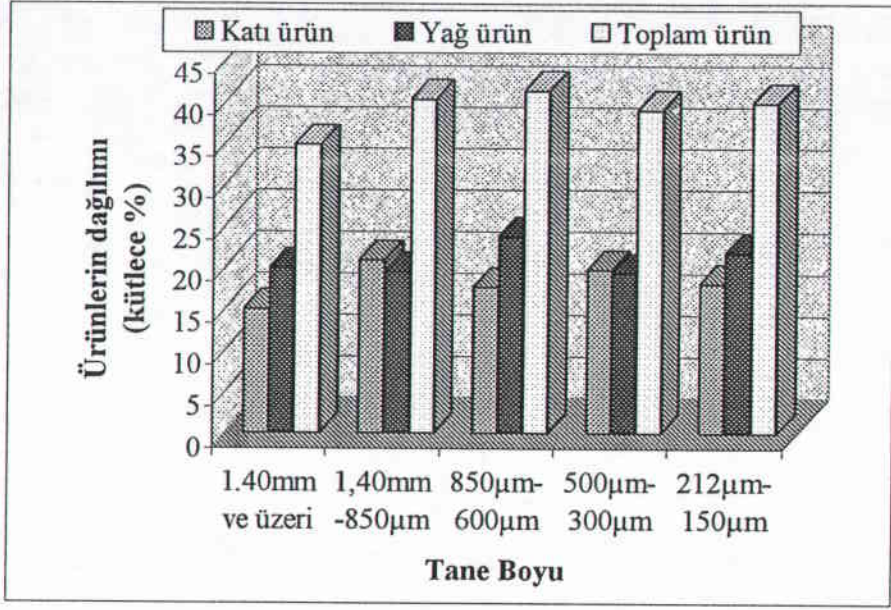
Çizelge.4.3. Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında, etkin tane boyunun belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

Sıvılaştırma koşulları :14 nolu elek üstünde kalan fındık kabukları, % 20 katı, katının % 10'u kadar NaOH, 648K'de 60 min sıvılaştırma					
	Tane Boyu				
	1,40mm ve üzeri	1,40 - 850µm	850- 600µm	500- 300µm	212- 150µm
Kullanılan numune kütlesi (g)	8g	8g	8g	8g	8g
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	169,04	169,04	<b>169,04</b>	169,04	169,04
Yağ ürün (kütlece %)	19,81	19,40	<b>23,62</b>	19,25	21,68
Katı ürün (kül+sıvılaşmayan kömürleşen ürün) (kütlece %)	14,88	<b>20,77</b>	17,56	19,63	18,02
Toplam ürün (kütlece %)(katı+yağ)	34,69	40,17	<b>41,18</b>	38,88	39,70
Saptanamayan ürün* (kütlece %)	<b>65,31</b>	59,83	58,82	61,12	60,30
Katı ürün ısı değeri (MJ/kg)	<b>29,95</b>	25,54	28,30	25,66	24,09
Sıvı ürün ısı değeri (MJ/kg)	<b>35,09</b>	32,58	32,82	31,38	29,76
Hammadde enerjisinin katı üründeki yüzdesi**	21,09	25,10	23,51	<b>23,83</b>	20,54
Hammadde enerjisinin yağ üründeki yüzdesi	32,89	29,91	<b>36,68</b>	28,58	30,53
Hammadde enerjisinin katı ve yağ üründeki yüzdesi	53,98	55,01	<b>60,19</b>	52,42	51,07

\*Gaz faza geçen ürünler ve kayıpların tümü

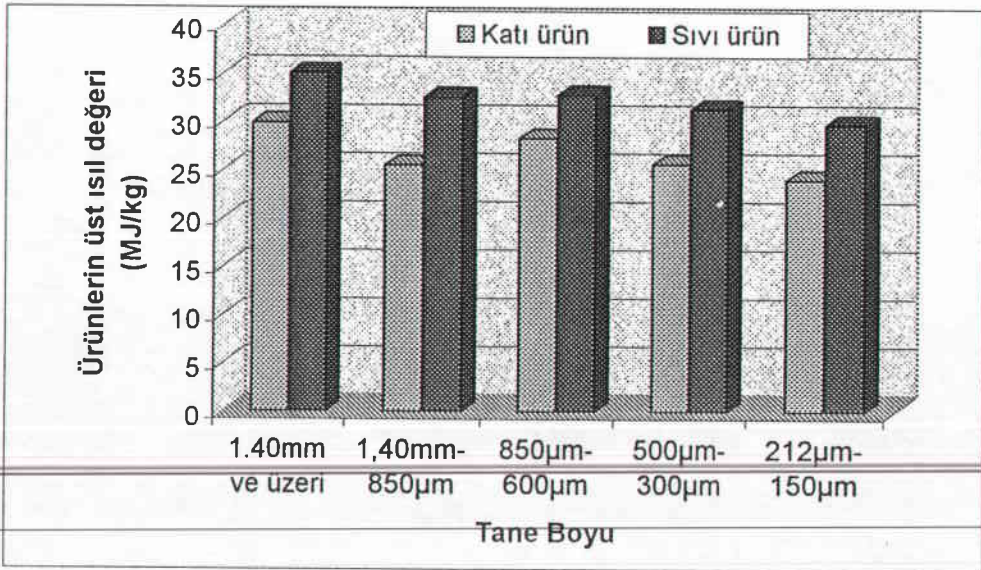
\*\*Hammadde enerjisinin katı üründeki yüzdesi; oluşan katı ürün kütlelerinin katı ürün ısı değeriyle çarpılması ve elde edilen rakamın, toplam hammadde enerjisine bölünerek 100 ile çarpılması neticesi elde edilmiştir.

Not : En yüksek değere sahip veriler koyu renkle gösterilmiştir.



Şekil.4.2.Değişik tane boylarındaki fıncık kabuklarının, sıvılaştırılmasında; kıta ve yağ ürünlerin kütlece yüzdelerindeki değişimi

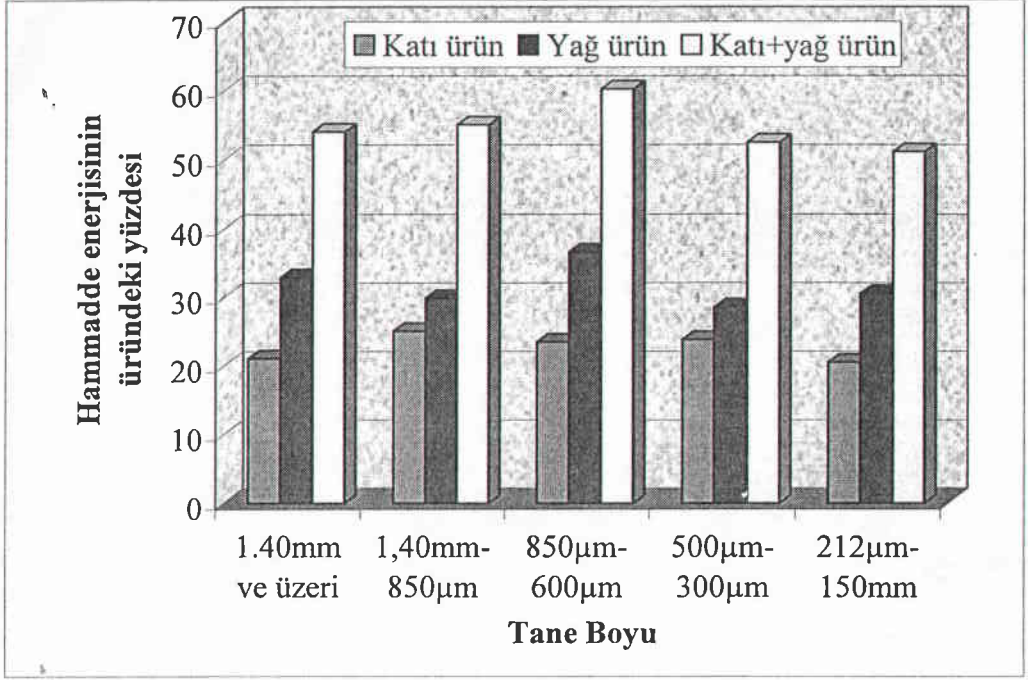
Şekil.4.2 incelendiğinde;en fazla yağ ürün ve toplam ürün 30 nolu elek üstünde kalan fıncık kabuğu numunelerinin sıvılaştırılmasına aittir. Kıta ürün açısından ise en fazla ürün 20 nolu elek altı fıncık kabuğu sıvılaştırılmasından elde edilmiştir.



Şekil.4.3.Değişik tane boylarındaki fıncık kabuğu sıvılaştırma ürünlerinin üst ısı değeriindeki değişim



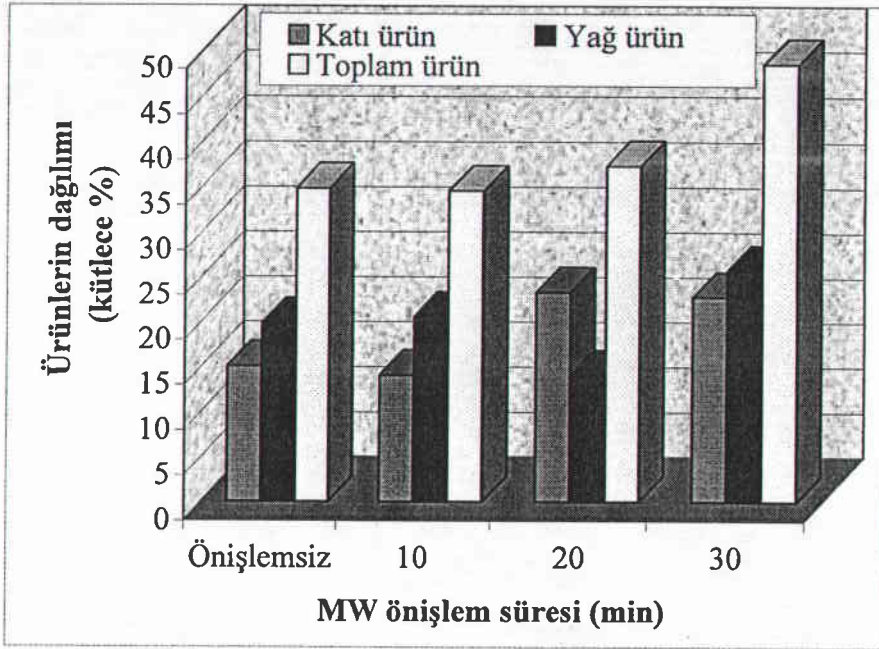
Şekil.4.3'e göre; gerek katı ürün gerekse de sıvı ürün açısından en fazla üst ısıl değer 14 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğu sıvılaştırılmasına aittir.



Şekil.4.4.Değişik tane boylarındaki fındık kabuğu sıvılaştırmasında; hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi

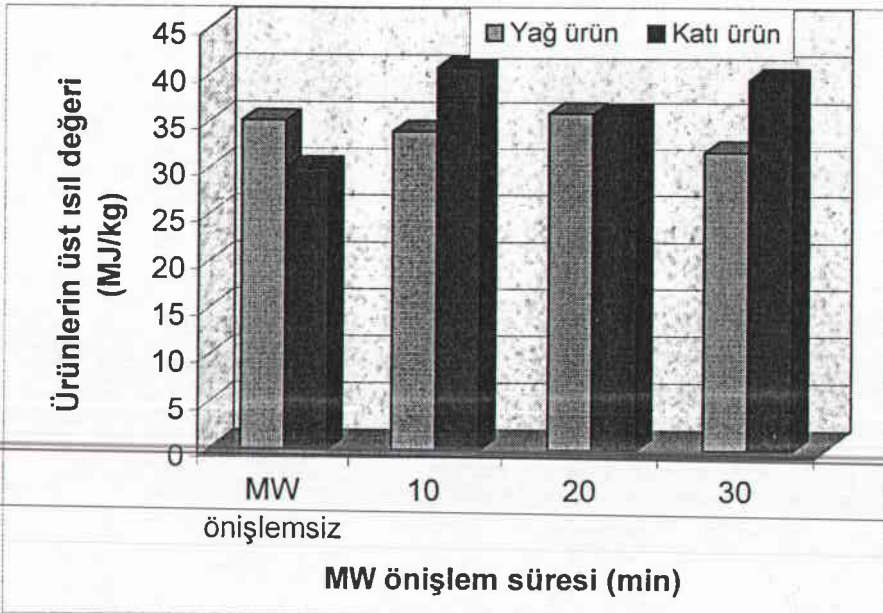
Şekil.4.4'e bakıldığında ise; gerek yağ üründeki gerekse de katı+yağ üründeki, hammadde enerjilerinin ilgili ürünlerdeki yüzdeleri en fazla olan sıvılaştırma koşulu, 30 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğu numunelerine aittir. Hammadde enerjisinin katı üründeki yüzdesi açısından da % 23,51 değeri, en yüksek değer olan ve 50 nolu elek üstünde kalan fındık sıvılaştırılmasına ait değere çok yakındır.

Hammadde enerjisinin katı+yağ üründeki yüzdesinde 14 nolu elekten itibaren, 30 nolu elek üstündeki fındık kabuğu sıvılaştırılmasına kadar artış gösterirken, tane boyutu düştükçe enerji verimi azalmaktadır. Sıvılaştırmada, en uygun tane boyu belirlemede; elek analizinde tam ortada olan 30 nolu elek üstü fındık kabuklarının, en fazla sıvılaştırma verimine sahip olduğu görülmüştür. Buna etken, tane boyutunun küçüldükçe, kimyasal çözücü ve su kullanımıyla, hammaddenin yağ dönüşüm verimi artmaktadır. Tane boyu küçüldükçe; birim kütle



Şekil.4.6.Fındık kabuğu sıvılaştırmasında, MD önişlem süresine göre, katı ve yağ ürüne dönüşüm yüzdelerindeki değişim

Şekil.4.6 incelendiğinde;en fazla katı ürün 20 min, en fazla yağ ürün ise 30 min MD önişlemli fındık kabuğu sıvılaştırmasında elde edilmiştir. Katı+yağ ürün kütlece yüzdesi açısından ise yine 30 min MD önişlemli fındık kabuğu sıvılaştırmasında elde edilmiştir.



Şekil.4.7. Fındık kabuğu sıvılaştırmasında, MD önişlem süresine göre;

başına düşen, tanecik sayısı, dolayısıyla da yüzey alanı artmaktadır. Böylelikle de çözücü ile katı tanecik arasında sıvı yüzeyi artacağından tepkime yaygınlaşacak ve kısa sürede tamamlanacaktır. 30 nolu elekten sonra hammadde parçacık boyutu daha da düşünce tanecikler bir araya gelerek topaklaşmakta ve ısı iletimi güçleştiğinden dolayı da, sıvılaşma verimi de düşmektedir.

Fındık kabuğu sıvılaştırmasında, seçilen her bir tane boyu için, mini reaktörde oluşan basıncın zamana bağlı olarak değişimi Çizelge 4.4'te verilmiştir.

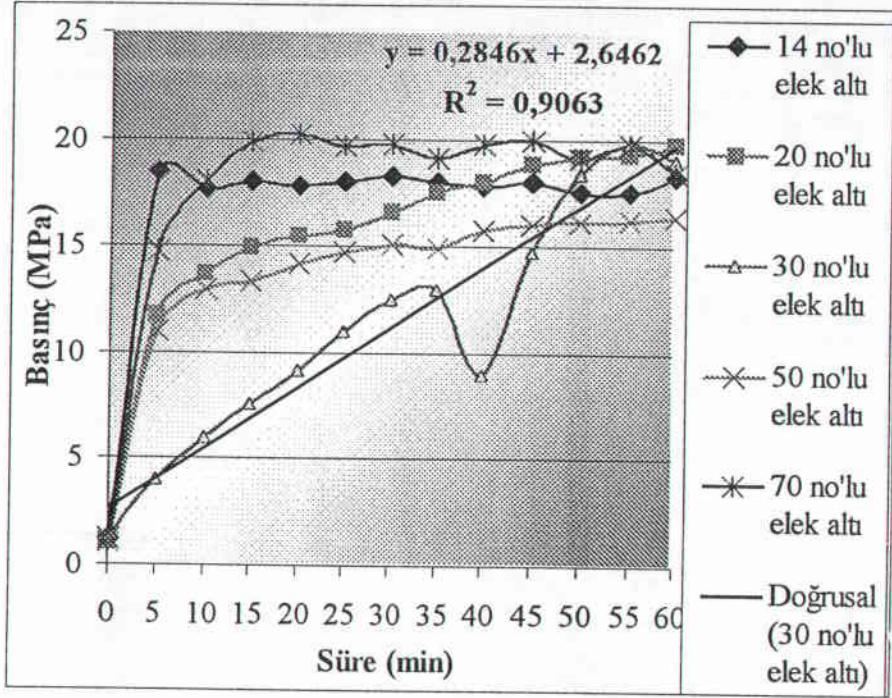
Çizelge.4.4.Fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırmasında seçilen tane boylarına göre, mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi

Süre (min)	Mini reaktörde seçilen tane boylarına göre, hammadde sıvılaştırmasında; mini reaktörde okunan basınçlar (MPa)				
	14. Nolu elek	20. Nolu elek	30. Nolu elek	50. Nolu elek	70. Nolu elek
0	1,2	1,0	1,2	1,2	1,0
5	18,5	11,8	4,0	11,0	14,7
10	17,6	13,7	6,0	13,0	18,0
15	18,0	14,9	7,6	13,3	19,9
20	17,8	15,5	9,1	14,2	20,2
25	18,0	15,8	11,0	14,7	19,7
30	18,3	16,6	12,5	15,1	19,8
35	18,0	17,5	13,0	14,9	19,1
40	17,8	18,0	90,	15,8	19,8
45	18,0	18,8	14,7	16,0	20,0
50	17,5	19,2	18,4	16,1	19,1
55	17,5	19,3	19,9	16,2	19,8
60	18,3	19,8	19,0	16,4	18,5

Çizelge.4.4'e göre; farklı tane boylarındaki, fındık kabuğu örneklerinin, mini reaktör içindeki, zamana karşı basınç değişimleri Şekil.4.5'te sunulmuştur.



Şekil.4.5.Fındık kabuğu sıvılaştırması etkin tane boyu belirlenmesinde, tane boyuna göre mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi



Şekil.4.5'e göre, 30 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğu sıvılaştırılması verileri dışındaki sıvılaştırma koşullarında, basınç; ilk 5-10 min içinde hızla artmış, ardından hız yavaşlamış ve sabit kalmıştır. Oysa 30. nolu elek üstünde kalan fındık kabuğunun sıvılaştırılmasında; 40 min'de okunan basınç değeri dışında, basınç değişimi doğrusal bir artış göstermektedir. Bu doğrusal artışın bozulduğu 40.min'deki basınç okuması sırasında, manuel olarak karıştırma sırasında reaktörün bir miktar tuz banyosu dışına çıkmış olabileceğinden dolayı basınç azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fındık kabuğu sıvılaştırma çalışması ürün analiz bulgularına göre; 30 nolu elek üstünde kalan hammadde etkin tane boyu olarak belirlenmiştir. Aynı tane boyuna ait sıcaklık basınç değişiminin de diğer eğrilere göre doğrusal olması; zamana karşı basınç değişimlerinin doğrusal olduğu sıvılaştırma koşullarında, hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzdesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tüm bu verilerden anlaşılacağı üzere; fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun tane boyu 30 nolu elek üstünde kalan 850-600µm arasındaki fındık kabuklarına aittir.

#### 4.1.4.Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında; En Uygun MD Önişlem Süresinin Belirlenmesi İle İlgili Bulguları

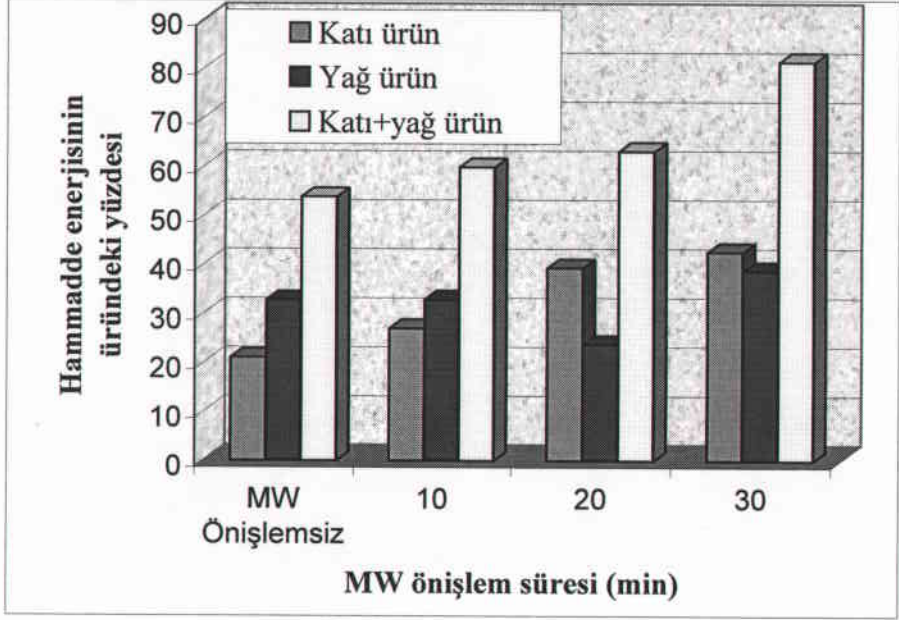
Fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun MD önişlem süresinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları Çizelge. 4.5'te verilmiştir.

Çizelge.4.5.Fındık kabuğu sıvılaştırılmasında; en uygun MD önişlem süresinin belirlenmesiyle ilgili çalışma bulguları

Sıvılaştırma koşulları :Önişlemsiz ve 10-20-30 min 700 W MD önişlemli 14 nolu elek üstünde kalan fındık kabukları, % 20 katı, katının % 10'u kadar NaOH, 648K'de 60 min sıvılaştırma	MW ÖNİŞLEM SÜRESİ (min)			
	MD	10	20	30
	Önişlemsiz			
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	8,00	4,00	4,00	4,00
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	169,04	84,52	84,52	84,52
Katı ürün (kütlece %)	15,00	14,00	23,25	22,75
Yağ ürün (kütlece %)	19,75	20,50	14,00	25,75
Katı+yağ ürün (kütlece %)	34,75	34,50	37,25	48,50
Katı ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	30,00	40,76	35,74	39,56
Yağ ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	35,09	33,92	35,90	31,77
Hammadde enerjisinin katı üründeki yüzdesi	21,11	27,00	39,32	42,59
Hammadde enerjisinin yağ üründeki yüzdesi	32,79	32,90	23,78	38,71
Hammadde enerjisinin katı ve yağ üründeki yüzdesi	53,90	59,91	63,13	81,30

Fındık kabuğu örneklerinin sıvılaştırma ürünlerinin, tane boylarına göre kütlece % dağılımları Şekil 4.6'da, ürün üst ısıl değerlerindeki değişim Şekil.4.7'de ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.8'de görülmektedir.

Şekil.4.7'ye göre; katı ürün üst ısıl değeri en fazla, 40,76 MJ/kg ile 10 min MD, yağ ürün açısından da en fazla üst ısıl değer 35,90 MJ/kg ile 20 min MD önişlem süresinde yapılan sıvılaştırmada sağlanmıştır.



Şekil.4.8.MD önişlem süresine göre; fındık kabuğu sıvılaştırılmasında; hammadede enerjisinin ürünlerdeki yüzde değışimi

Şekil.4.8'e bakıldığında ise, 30 min MD önişlemli fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında; tüm katı ve yağ ürünlerde, hammadedeki enerjinin ilgili ürünlerdeki yüzdesi en fazladır.

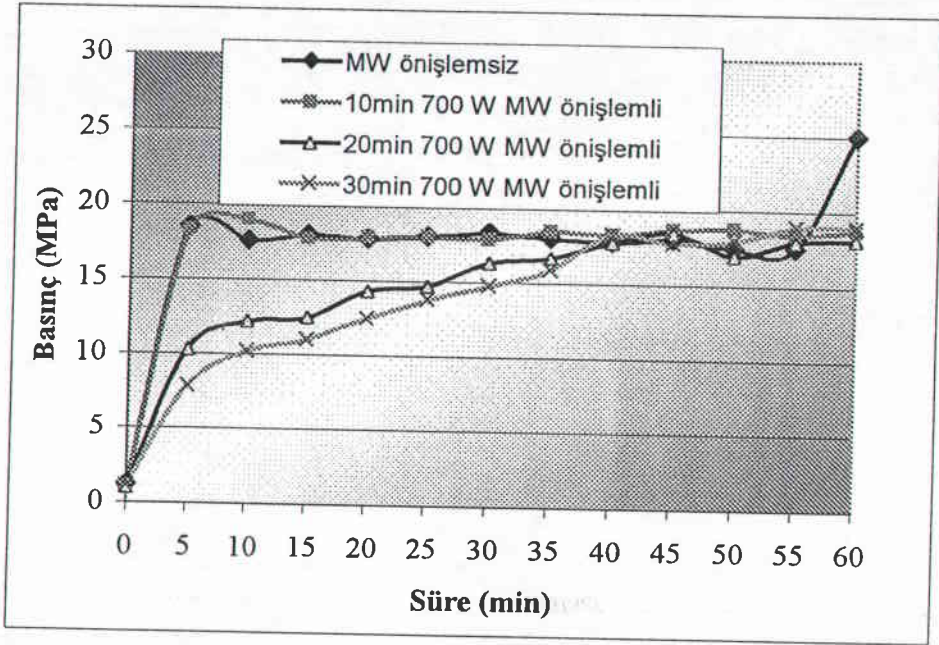
MD önişlemsiz ve önişlemli fındık kabuğu numunelerin, MD önişlem sürelerine bağılı olarak, mini reaktörde oluşan basınçlarının zamana bağılı olarak değışim bulguları Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Çizelge.4.6.MD önişlemlı fındık kabuklarının sıvılaştırmasında; MD önişlem süresine bağlı olarak mini reaktörde basıncın zamana karşı değişim bulguları

Süre (min)	MD önişlem süresine göre, mini reaktörde okunan basınçlar (MPa)			
	MD önişlemsiz	10 min 700 W MD	20 min 700 W MD	30 min 700 W MD
0	1,2	1,1	1,0	1,1
5	18,5	18,3	10,3	7,8
10	17,6	19,0	12,2	10,2
15	18,0	17,8	12,5	11,0
20	17,8	17,9	14,3	12,5
25	18,0	18,0	14,7	13,8
30	18,3	17,9	16,3	14,8
35	18,0	18,5	16,7	15,9
40	17,8	18,3	17,8	18,3
45	18,0	18,7	18,5	17,8
50	17,5	18,8	17,0	18,0
55	17,5	18,5	18,0	19,0
60	25,0	18,8	18,2	19,0

MD önişlem süresine göre, fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında, zamana karşı basınç değişimi Şekil.4.9'da görölmektedir.



Şekil. 4. 9. Fındık kabuğunun MD önişlemlili mini reaktörde sıvılaştırmasında; mikrodalga önişlem süresine göre mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi

Şekil.4.9'a göre; fındık kabuğu sıvılaştırmasında zamana karşı basınç değişim eğrileri incelendiğinde MD önişlemsiz ve 10 min MD önişlemlili fındık kabuğu numunelerine ait zamana karşı basınç eğrileri, birbirine yakın değişim göstermiştir. MD önişlemsiz ve 10 min MD önişlemlili numunenin sıvılaştırılmasında, ürün analizlerinde; bu iki sıvılaştırma koşulundaki, katı ürün ve yağ ürün miktarları birbirine çok yakındır. Hammadde enerjisinin yağ üründeki yüzdesi de bu iki sıvılaştırma koşulunda birbirine çok yakın değerler almıştır. Basıncın zamana karşı değişimindeki benzerlikle, sıvılaştırma ürünlerinin özelliklerinin benzerliği dikkat çekicidir. Burada da , daha önce fındık kabuğu sıvılaştırmasında en etkin tanecik boyutunun belirlenmesi deneylerinden elde edilen sonuçlara benzer olarak, sıvılaştırma ürünlerinin analizinden belirlenen en uygun sıvılaştırma koşullarında, elde edilen basınç-zaman eğrilerinin hem doğrusal, hem de diğerlerinden daha fazla basınç artışı göstermektedir. Bu belirlenen özellikten hareketle zamana karşı doğrusal ve hızlı basınç artışı gözlenen sıvılaştırma şartlarında çok iyi sıvılaştırma verimi elde edildiği söylenebilir. Sıvılaştırma süresi bitiminde, o ana kadar ölçülen basınçlardan basınç-zaman eğrileri, sıvılaştırma ürünleri analiz edilmeden, sıvılaştırma verimi hakkında

ön fikir vermektedir. Böylelikle de; hem deneylere harcanacak zamandan, hem de deneylerin maliyetinden tasarruf sağlanabilecektir.

20 ve 30 min MD önişlemlı fındık kabuğu numunelerine ait zamana karşı basınç değişim eğrileri de, birbirine yakın değişim göstermiştir. Bu iki eğri, önişlemsiz ve 10 min MD önişlemlı fındık kabuğu sıvılaştırılmasından elde edilen basınç eğrilerinden farklı olarak doğrusal bir değişime sahiptir. Sıvılaştırma ürün bulgularına bakıldığında da, bu iki sıvılaştırma koşulunda da, hammadde enerjisinin ilgili ürünlerdeki yüzdeleri MD önişlemsiz ve 10 min MD önişlemlı numunelerin sıvılaştırılmasından elde edilenlerden daha fazladır. 30 min MD önişlemlı fındık kabuğu numunelerine ait basınç değişimi, 35.min'e kadar 20 min MD önişlemlı numunenin sıvılaştırılmasına ait basınç değerlerinden yüksektir. 35. min'den sonra sıvılaştırma sonuna kadar 30 min önişlemlı fındık kabuğu sıvılaştırılmasından daha fazla basınç artışı gözlenmiştir. 30 min MD önişlemlı fındık sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin analizinden de, bu sıvılaştırma koşulunda; hammadde enerjisinin ürünlerdeki dönüşüm yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Tüm bu verilerden anlaşılacağı üzere; 30 min, önişlemlı fındık kabuğu sıvılaştırılmasında en uygun önişlem süresidir. Çünkü bu deney koşulunda; hammaddenin sahip olduğu enerjinin hem katı, hem yağ, hem de katı+ yağ ürünlerdeki yüzdesi en fazladır. Toplam katı+yağ ürün açısından, hammadde enerjisinin % 81.30'u katı+yağ ürüne geçmiştir. Hammadde enerjisinin katı ürünlerdeki ve katı+yağ ürünlerdeki yüzdeleri MD önişlem süresinin artmasına paralel olarak artmaktadır.

#### 4.1.5.Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında; En Uygun Katı Madde Derişimin Belirlenmesi İle İlgili Bulguları

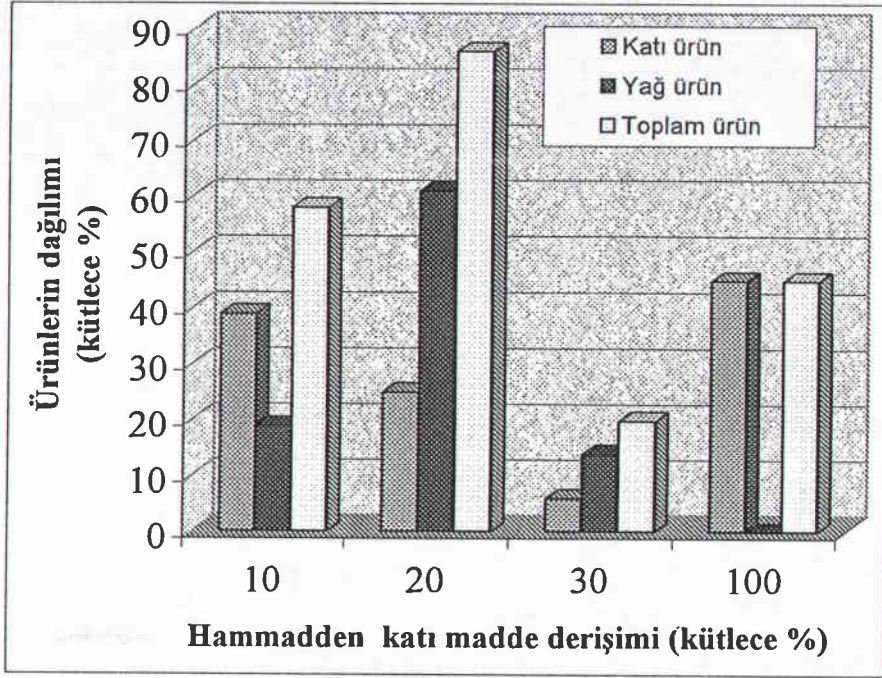
Fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun katı madde derişimin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları Çizelge.4.7'de verilmiştir.



Çizelge.4.7.Fındık kabuğu sıvılaştırılmasında; en uygun hammadde katı madde derişiminin belirlenmesiyle ilgili çalışma bulguları

Sıvılaştırma koşulları :10 min MD önişlemli 50 nolu elek üstünde kalan fındık kabukları, % 10-20-30-100 katı, katının % 10'u kadar NaOH, 673K'de 60 min sıvılaştırma				
	HAMMADDE KATI MADDE DERİŞİMİ (%)			
	10	20	30	100
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	2,00	3,00	2,50	3,96
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	42,26	63,39	52,82	83,67
Katı ürün (kütlece %)	39,00	25,33	6,00	45,21
Yağ ürün (kütlece %)	19,00	61,33	14,40	0
Katı+yağ ürün (kütlece %)	58,00	86,66	20,40	45,21
Katı ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	29,79	9,04	46,13	24,42
Yağ ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	30,02	29,71	15,07	0
Hammadde enerjisinin katı ürünlerdeki yüzdesi	54,98	10,84	13,10	52,24
Hammadde enerjisinin yağ ürünlerdeki yüzdesi	26,99	86,24	10,27	0
Hammadde enerjisinin katı ve yağ ürünlerdeki yüzdesi	81,98	97,07	23,37	52,24

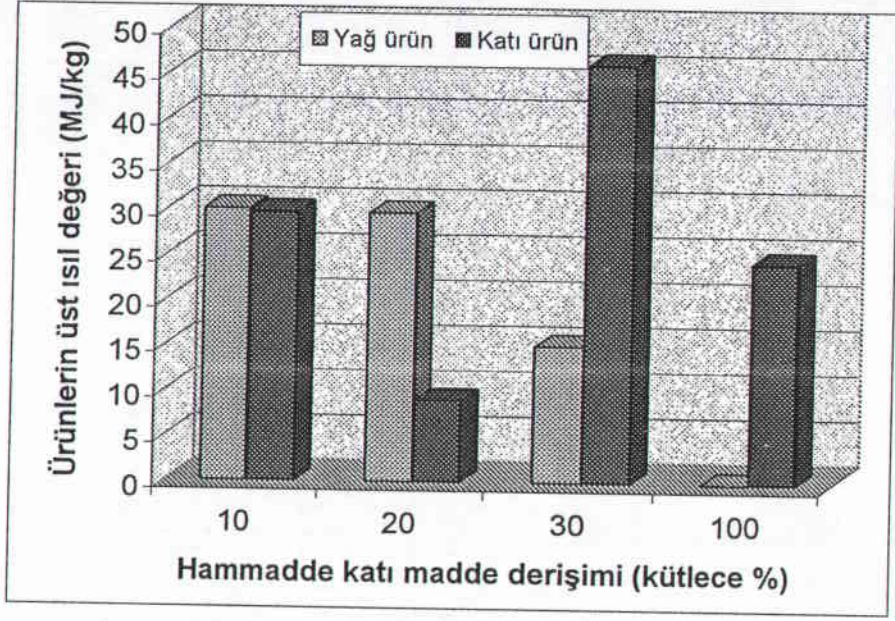
Mini reaktörde sıvılaştırmada, hammadde katı madde derişimine göre; katı ve yağ ürün kütlece yüzdelerindeki değışim Şekil.4.10'da, ürün üst ısıl değerlerindeki değışim Şekil.4.11'de, ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.12'de verilmiştir.



Şekil.4. 10.Fındık kabuğunun sıvılaştırmasında, hammadde katı madde derişimine göre ürünlerin kütlece yüzde dağılımları

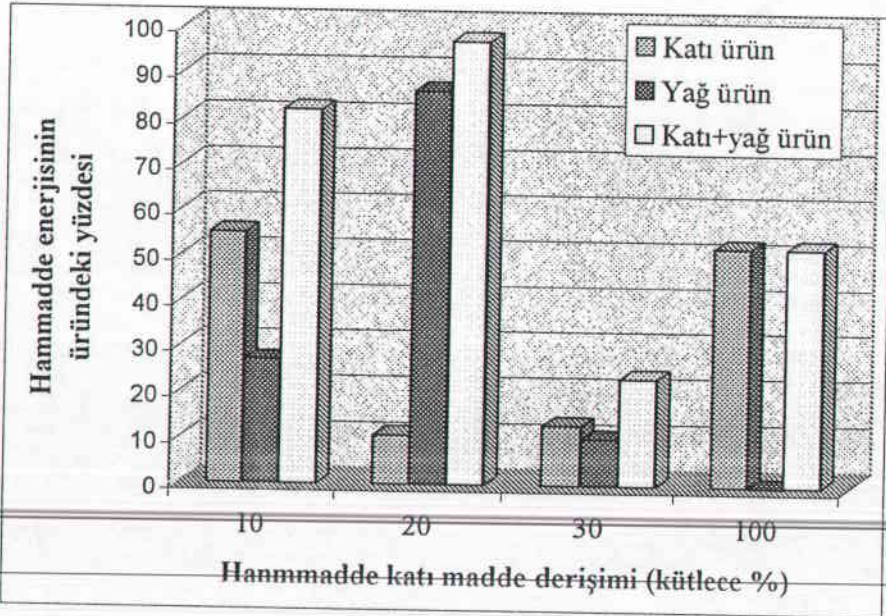
Şekil.4.10'a göre; fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; % 100 katı madde derişiminde yani pirolizde ortamda su bulunmadığından dolayı basınç artışı az olduğundan dolayı, sıvı ürün oluşmamış, % 45,21 kütle oranında katı ürün oluşmuştur. Yağ ürünün kütle oranının en fazla olduğu katı madde derişimi ise; % 61,23 yağa dönüşüm oranıyla, % 20'dir. % 20 katı madde derişiminde, aynı zamanda toplam katı ve yağ ürün kütle oranları da en fazladır.





Şekil.4. 11.Fındık kabuğunun sıvılaştırmasında; hammadde kati madde derişimine göre, ürünlerin üst ısıl değerlerindeki değişim

Şekil.4.11'e göre; kati ürün üst ısıl değeri en fazla, 46,13 MJ/kg ile % 30 kati madde derişiminde, yağ ürün açısından ise; 30,02 MJ/kg ile % 10 kati madde içeriğinde yapılan sıvılaştırmadan elde edilmiştir.



Şekil.4.12.Hammadde kati madde derişimine göre; fındık kabuğu sıvılaştırılmasında, hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi

Şekil.4.12'ye bakıldığında ise; hammadde enerjisinin katı üründeki yüzdesinin en fazla olduğu katı madde içeriği; % 10'dur. Bu koşullarda hammadde enerjisinin % 54.98'i katı ürüne geçmiştir. Yağ ürün açısından da en yüksek değer , hammadde enerjisinin yağ üründeki yüzdesinin 86,24 olduğu, % 20 katı madde içeriğindeki sıvılaştırma koşulunda bulunmuştur.% 20 katı madde içeriğinde, aynı zamanda; % 86,24 oranıyla, hammadde enerjisinin katı+yağ üründeki yüzdesi en fazladır.

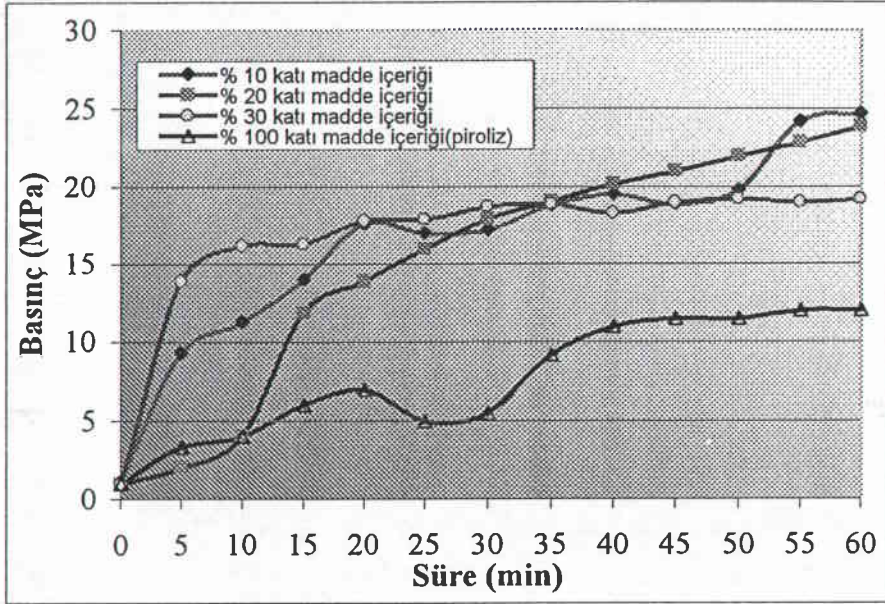
Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında; katı madde derişimine bağı olarak, mini reaktörde oluşan basıncın zamana bağı olarak değişim bulguları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge.4.8.Fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırmasında, hammadde katı madde derişimine göre; mini reaktörde; basıncın zamana karşı değişimi deney bulguları

Süre (min)	Hammadde katı madde derişimine bağı olarak, mini reaktörde okunan basıçlar (MPa)			
	% 10 katı	% 20 katı	% 30 katı	% 100 katı
0	1,1	1,0	1,0	1,0
5	9,3	2,0	13,9	3,3
10	11,3	4,0	16,2	4,0
15	14,0	11,9	16,3	6,0
20	17,6	13,9	17,8	7,0
25	17,0	16,0	17,9	5,0
30	17,2	17,9	18,7	5,5
35	18,8	19,1	18,9	9,2
40	19,5	20,2	18,3	11,0
45	18,9	21,0	19,0	11,5
50	19,8	22,0	19,2	11,5
55	24,2	22,9	19,0	12,0
60	24,7	23,9	19,2	12,0



Portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında; hammadde katı madde derişimine göre, mini reaktörde oluşan basıncın zamana bağı gösterdiği değişim Şekil 4.13'te sunulmuştur.



Şekil 4.13. Mini reaktörde sıvılaştırmada fındık kabuğu hammadde katı madde derişimine göre; mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi

Şekil 4.13'e göre; mini reaktördeki basınç artışının zamana bağı değişimi, diğer katı madde derişimlerinde yapılan sıvılaştırmalara nazaran hem daha doğrusaldır, hemde daha fazla basınç artışına sahiptir. Bu sıvılaştırma koşulundaki, ürünlerin analizinden de, % 20 katı madde derişiminde yapılan sıvılaştırmanın, en uygun sıvılaştırma koşulu olduğu ortaya çıkmıştır. Zamana karşı basınç değişiminden, en az basınç artışı ise, % 100 katı madde derişiminde (piroliz deney koşulları) yapılan sıvılaştırmada elde edilmiştir. % 10, % 20 ve % 30 katı madde derişimlerinde, % 100 katı madde derişimindeki sıvılaştırmada, mini reaktörde elde edilen basınç artışından daha büyük değerler elde edilmiştir. Bunun sebebi, mini reaktör içerisine ilave edilen suyun sıcaklığın etkisiyle oluşan su buharının basıncıdır.

#### 4.1.6.Fındık Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Mini Reaktörde En Uygun İşlem Süresinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

Fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; mini reaktörde en uygun işlem süresinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları Çizelge.4.9'da verilmiştir.

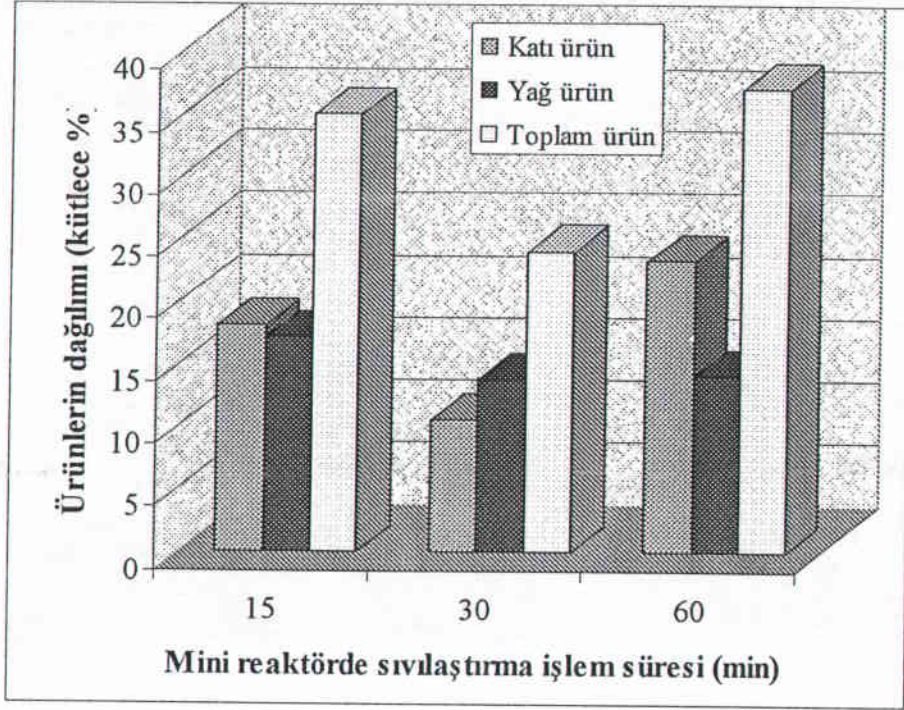
Çizelge.4.9. Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında mini reaktörde en uygun işlem süresinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

Sıvılaştırma koşulları :20 min MD önişlemlı 14 nolu elek üstünde kalan fındık kabukları, % 20 katı, katının % 10'u kadar NaOH, 648K'de 15-30-60min'de sıvılaştırma	MİNİ REAKTÖR İŞLEM SÜRESİ (MİN)		
	15	30	60
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	4,00	4,00	4,00
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	84,52	84,52	84,52
Katı ürün (kütlece %)	18,00	10,50	23,25
Yağ ürün (kütlece %)	17,00	13,75	14,00
Katı+yağ ürün (kütlece %)	35,00	24,25	37,25
Katı ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	34,76	29,69	35,74
Yağ ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	17,00	13,75	14,00
Hammadde enerjisinin katı ürünündeki yüzdesi	29,61	14,75	39,32
Hammadde enerjisinin yağ ürünündeki yüzdesi	29,27	22,03	23,78
Hammadde enerjisinin katı ve yağ ürünündeki yüzdesi	58,89	36,79	63,11

Mini reaktörde sıvılaştırmada, mini reaktör işlem süresine göre; katı ve yağ ürün kütlece yüzdelerindeki değişim Şekil.4.14'de, ürün üst ısıl değerlerindeki



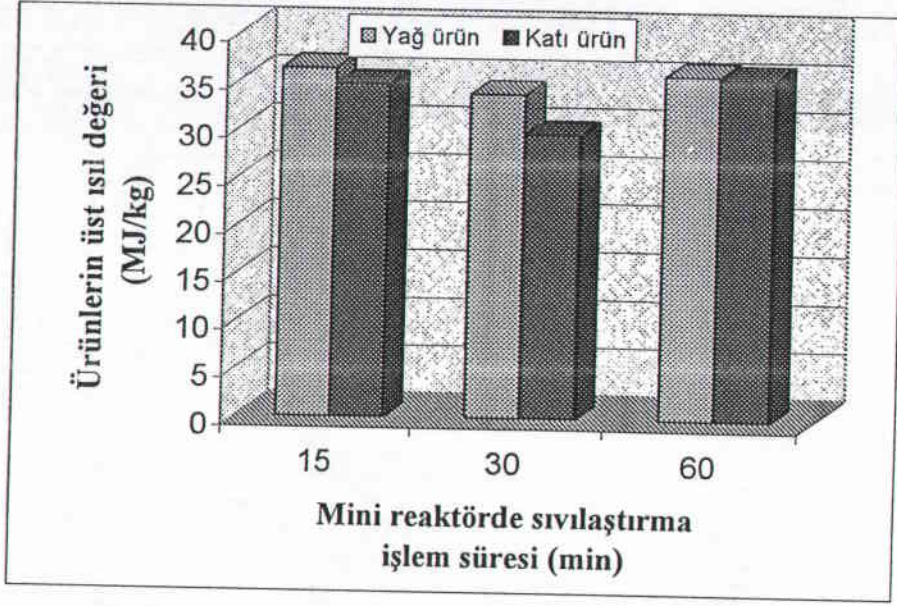
değişim Şekil.4.15’de, ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.16’da verilmiştir.



Şekil.4.14. Mini reaktörde sıvılaştırma işlem süresine göre, fındık kabuğu sıvılaştırma ürünlerinin kütlece yüzdelerindeki değişim

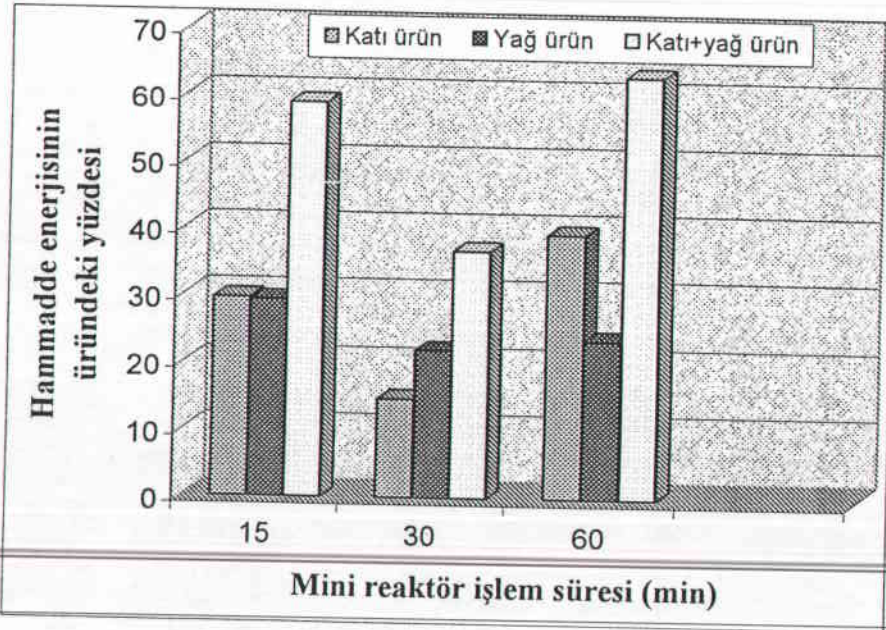
Şekil.4.14’e göre; fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında kütlece en yüksek kıta ürün yüzdesi, 60 min mini reaktör sıvılaştırılmasında elde edilmiştir. Yağ ürün açısından ise en yüksek değer, 15 min mini reaktörde sıvılaştırma süresinde alınmıştır. Toplam kıta+yağ ürün kütlese yüzdesi açısından da en yüksek değer 60 min mini reaktör sıvılaştırma süresinde elde edilmiştir.





Şekil.4.15. Mini reaktörde sıvılaştırma işlem süresine göre, fındık kabuğu sıvılaştırma ürünlerinin üst ısıl değerlerindeki değişim

Şekil.4.15'ye göre; katı ürün üst ısıl değeri en fazla, 35,74 MJ/kg ile 60 min mini reaktörde sıvılaştırma deneyine aittir. Yağ ürün üst ısıl değerinin en yüksek olduğu değer (17 MJ/kg), 15 min mini reaktör sıvılaştırma süresinde elde edilmiştir.



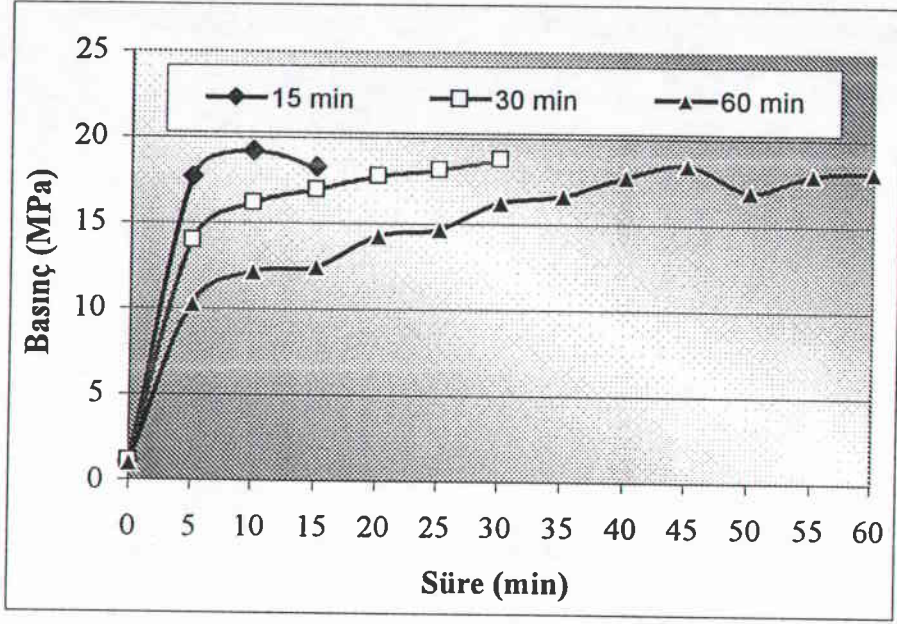
Şekil.4.16. Mini reaktörde sıvılaştırma işlem süresine göre, fındık kabuğu hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi

Şekil.4.16'ya bakıldığında ise; hammadde enerjisinin katı ürünlerdeki ve katı+yağ ürünlerdeki yüzdesinin en fazla olduğu mini reaktör işlem süresi 60 min'dir. Yağ ürün açısından ise 15 min mini reaktör işlem süresinde, hammadde enerjisinin % 29.27'si yağa dönüşerek en yüksek değeri almıştır.

Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında, mini reaktör işlem süresine göre; reaktör içinde oluşan basınçlar zamana bağlı olarak bulguları Çizelge 4.10'da, zamana bağlı basınç değişim eğrileri de Şekil 4.17'de verilmiştir.

Çizelge.4.10. Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında, mini reaktör işlem süresine göre, mini reaktörde basıncın zamanla değişimi çalışma bulguları

Süre (min)	Mini reaktörde işlem süresine bağlı olarak, mini reaktörde okunan basınçlar (MPa)		
	15 min	30 min	60 min
0	1,0	1,1	1,0
5	17,7	14,0	10,3
10	19,2	16,2	12,2
15	18,3	17,0	12,5
20		17,8	14,3
25		18,2	14,7
30		18,8	16,3
35			16,7
40			17,8
45			18,5
50			17,0
55			18,0
60			18,2



Şekil.4.17.Fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında, mini reaktör basıncının, sıvılaştırma süresine bağlı olarak, zamanla değişimi

Şekil 4.17 incelendiğinde; 30 min ve 60 min mini reaktör sıvılaştırma sürelerinde, basınç artışının doğrusal artış gösterdiği görülmektedir. Ancak 60 min sıvılaştırma süresindeki zamana bağlı basınç artış oranı, daha yüksektir. Sıvılaştırma ürünlerinin analiz bulgularından anlaşılacağı üzere, , hammadde enerjisinin katı ürün ve katı+yağ üründeki yüzdesinin en fazla değere sahip olduğu sıvılaştırma koşulu 60 min sıvılaştırma süresinde sağlanmıştır.

Yapılan çalışma bulgularından, en uygun mini reaktör bekletme süresi 15 min olarak bulunmuştur. Mini reaktörde bekletme süresinin artmasıyla yağa dönüşüm oranı 15 min'deki sıvılaştırma sonuçlarına oranla azalmaktadır. Bu da sürenin artmasıyla, sıvı maddelerin parçalanarak, katı ve gaz ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.

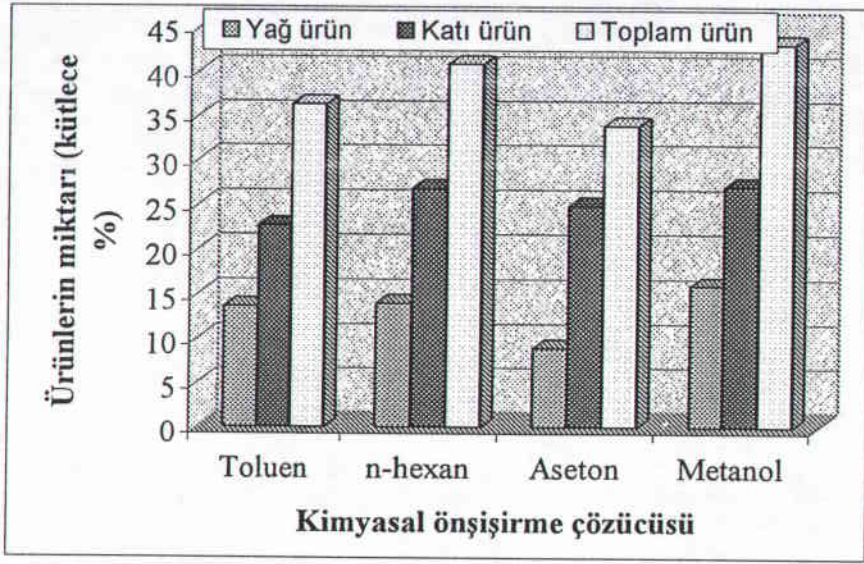


#### 4.1.7.Fındık Kabuklarının Mikrodalga Önışlemlı Sıvılaştırmasında; Kimyasal Önışşirmenin Etkisinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

Çeşitli kimyasal çözücülerle önışşirilmiş fındık kabuklarının, mikrodalga fırında geri soğutucu altında pişirilmesi ile elde edilen numunelerin, mini reaktörde sıvılaştırılmasında; hammaddenin kimyasal çözücülerle önışşirilmesinin etkisinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları Çizelge.4.11’de, çeşitli kimyasal çözücülere göre; sıvılaşma ürünlerinin kütlece yüzdelerindeki değişim Şekil.4.18’de, ürün üst ısıl değerlerindeki değişim Şekil.4.19’da, ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.20’de verilmiştir.

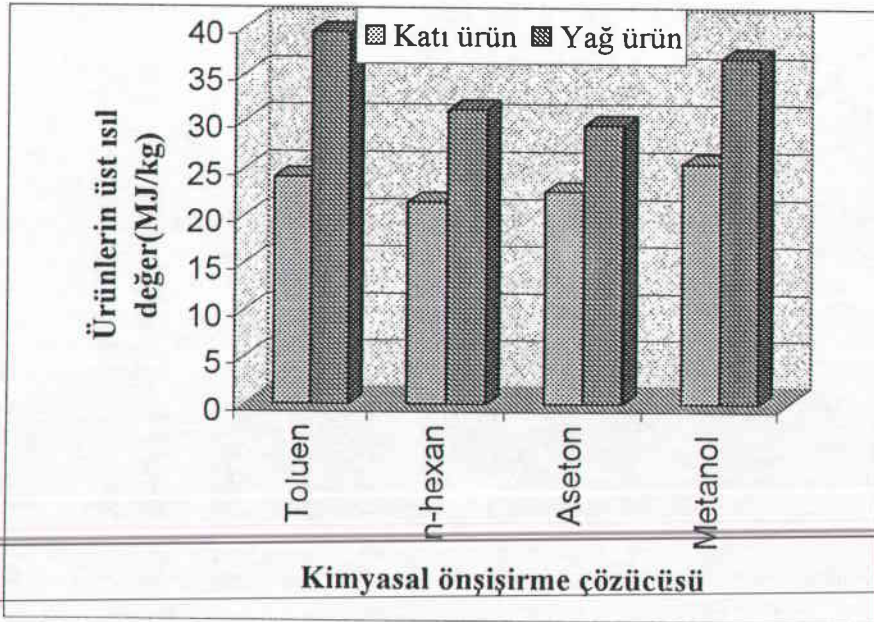
Çizelge.4.11.MD önışlemlı sıvılaştırmada, fındık kabuklarının kimyasal önışşirilmesinin sıvılaştırmaya etkisinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

Sıvılaştırma koşulları :Kimyasal çözücülerle önışşirilmiş ve tetralinle geri soğutucu altında 30 min MD’da pişirilmiş 100 nolu elek altında kalan fındık kabuklarının, % 20 katı,ve katının % 10’u kadar NaOH ile 648K’de 160 min sıvılaştırılması	KİMYASAL ÖNİŐİŐİRME ÇÖZÜCÜŐÜ			
	Toluen	n-hexan	Aseton	Metanol
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	3	3	2	2,5
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	63,39	63,39	42,26	52,82
Katı ürün (kütlece %)	22,73	26,86	24,93	<b>27,12</b>
Yağ ürün (kütlece %)	13,66	14,00	9,00	<b>16,00</b>
Katı+yağ ürün (kütlece %)	36,39	40,86	33,93	<b>43,12</b>
Katı ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	24,123	21,495	22,614	<b>25,564</b>
Yağ ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	<b>39,531</b>	31,271	29,645	36,768
Hammadde enerjisinin katı ürünlerdeki yüzdesi	25,95	27,32	26,67	<b>32,81</b>
Hammadde enerjisinin yağ ürünlerdeki yüzdesi	25,55	20,71	12,61	<b>27,83</b>
Hammadde enerjisinin katı ve yağ ürünlerdeki yüzdesi	51,50	48,10	39,28	<b>60,64</b>



Şekil.4.18. Kimyasal önişirme çözücüsüne göre, fındık kabuğu sıvılaştırmasında; ürünlerin kütlece yüzdelerindeki değişim

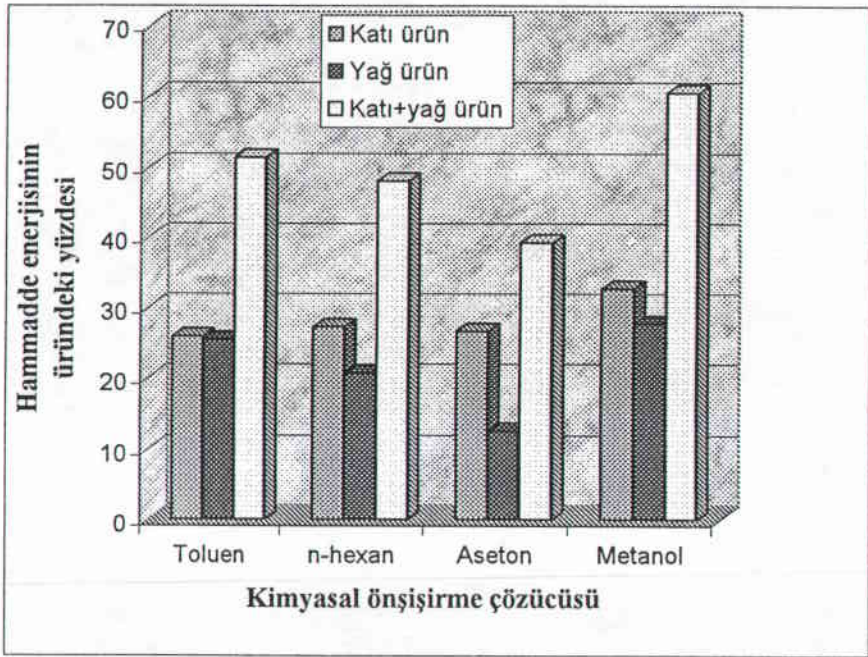
Şekil.4.18'e göre; kimyasal önişirme çözücüsüne göre, fındık kabuğu sıvılaştırmasında; yağ üründe; kütlece % 16,00, katı üründe de kütlece % 27,12 değeriyle en fazla ürün metanolla önişirilmiş fındık kabuklarının sıvılaştırılması deney koşullarında elde edilmiştir.



Şekil.4.19. Kimyasal önişirme çözücüsüne göre, fındık kabuğu sıvılaştırmasında; ürünlerin üst ısıl değerlerindeki değişim



Şekil.4.19'a göre; kimyasal önşişirme çözücüsüne göre; fındık kabuğu sıvılaştırmasında; elde edilen ürünlerden katı ürün üst ısıl değeri açısından en yüksek değere sahip deney koşulu, metanolla önşişirilmiş numuneye aittir. Yağ ürün üst ısıl değeri açısından ise en yüksek değer, toluen ile önşişirilmiş fındık kabuğunun sıvılaştırılmasına aittir. Metanolla önşişirilmiş fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında elde edilen yağ numunelerinin üst ısıl değerleri ikinci yüksek değere sahiptir ve toluenle önşişirilmiş numunelerden elde edilen değere çok yakındır.



Şekil.4.20. Kimyasal önşişirme çözücüsüne göre, fındık kabuğu sıvılaştırmasında; hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi

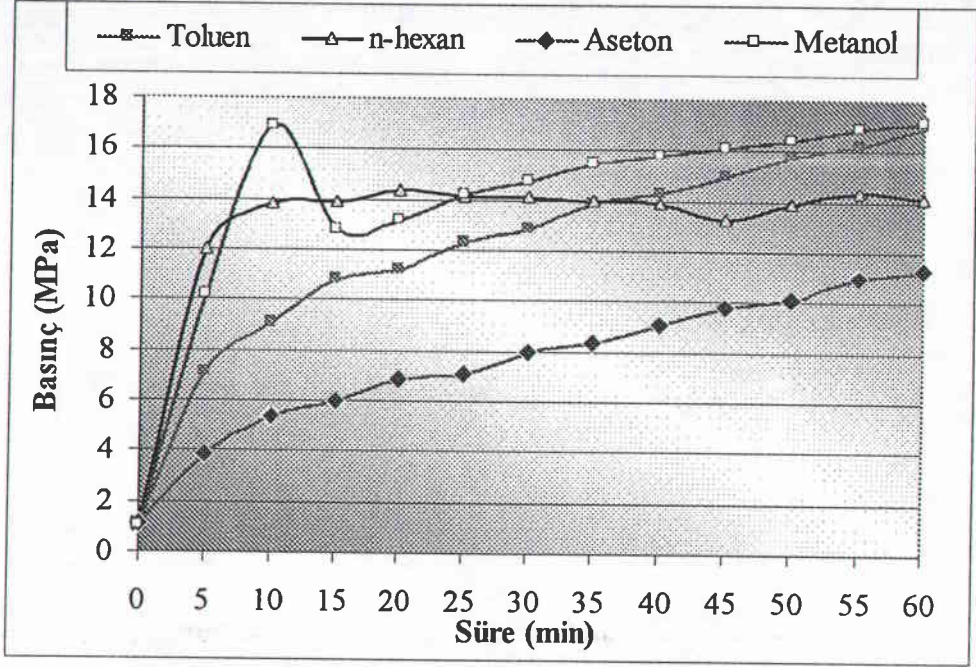
Şekil.4.20'ye bakıldığında ise; hammadde enerjisinin hem katı üründeki, hem yağ üründeki hem de ve katı+yağ üründeki yüzdesinin en fazla olduğu deney koşulu metanolla önşişirilmiş numunelerin sıvılaştırılmasına aittir. Toplam ürün açısından, hammadde enerjisinin % 60,64'ü yağ+katı ürüne geçmiştir.

Kimyasal önşişirme yapılmış fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında, kullanılan kimyasal çözücülere bağlı olarak, mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi bulguları Çizelge 4.12'de verilmiştir. Çizelge 4.12

kullanılarak, oluşturulan zamana bağı olarak basınç değişim eğrileri de Şekil 4.21’de görülmektedir.

Çizelge.4.12.Fındık kabuğu sıvılaştırmasında; seçilen kimyasal önşişirme çözücülerine bağı olarak, mini reaktörde oluşan basınçın zamanla değişiminin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

Süre (min)	Kimyasal çözücüye bağı olarak, ölçülen basınç (MPa)			
	Toluen	n-hexan	Aseton	Metanol
0	1,1	1,0	1,1	1,0
5	7,1	12,0	3,9	10,2
10	9,1	13,8	5,4	16,9
15	10,8	13,9	6,0	12,8
20	11,2	14,4	6,9	13,2
25	12,3	14,1	7,1	14,2
30	12,9	14,1	8,0	14,8
35	13,9	14,0	8,4	15,5
40	14,3	13,9	9,1	15,8
45	15,0	13,3	9,8	16,1
50	15,8	13,9	10,1	16,4
55	16,2	14,4	11,0	16,9
60	17,0	14,1	11,3	17,1



Şekil.4.21.Kimyasal önşişirilmiş fındık kabuğu sıvılaştırmasında, kullanılan kimyasal önşişirme çözücülerine bağlı olarak, mini reaktörde basıncın zamana bağlı değişimi

Şekil 4.21'e göre; toluen, metanol ve aseton kimyasal çözücülerini kullanarak önşişirilmiş fındık kabuğu numunelerinin sıvılaştırılma eğrileri doğrusal artış göstermektedir. Sıvılaştırma sonuna kadar her 5 min'de bir ölçülen basınçlar, en fazla değerden en az değere doğru sıralandığında, metanol, toluen ve aseton ile önşişirilmiş fındık kabuğu sıvılaştırmasına aittir. Bu çözücülerle önşişirilmiş fındık kabuğu numunelerinin sıvılaştırma ürünlerine bakıldığında da; kullanılan hammaddenin sahip olduğu enerjinin yağ ürün ve yağ+katı ürünlerdeki yüzdelerinin de büyük değerden küçük değere doğru aynı sıralamaya sahip olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışma bulgularından, metanolla önşişirilmiş fındık kabuklarının her açıdan diğer kimyasallarla önşişirilmiş numunelerin sıvılaştırılması sonuçlarına göre daha iyi sıvılaştırma verimi sağladığı görülmektedir.

## 4.2.PORTAKAL KABUKLARININ MİNİ REAKTÖRDE SIVILAŞTIRILMASI ÇALIŞMA BULGULARI

### 4.2.1.Portakal Kabuklarının, Nem, Kül ve Üst Isıl Değerlerinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

Sıvılaştırma deneylerinde kullanılacak olan portakal kabuğu örneklerinin, nem ve kül uçucu madde ve üst ısıl değerlerine ait yaklaşık(kısa) analizler bulguları, Çizelge.4.14'te verilmiştir.

Çizelge.4.13.Portakal kabuğu hammadde örneklerinin, nem, kül ve üst ısıl değer sonuçları

Yapılan analiz	Analiz sonucu
Nem (kütlece %)	79,24*
	12,07**
Kül (kütlece %)	3,86
Uçucu madde (kütlece %)	76,69
Üst ısıl değer (MJ/kg) havada kurutulmuş numune	17,01

\* Atık portakal kabukları ilk alındığı anda yapılan nem analizi sonucu

\*\* Açık havada kurutulmuş portakal kabuklarının nem analiz sonucu

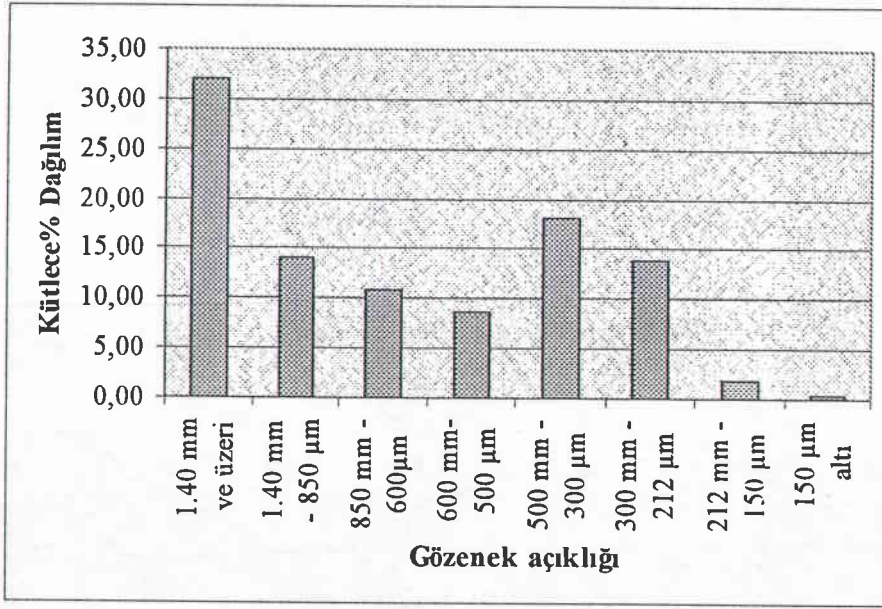
### 4.2.2.Portakal Kabuğunun Tane Boyu Dağılımı İle İlgili Bulgular

Deneylerde kullanılmak üzere, kurutulup, öğütülen portakal kabuklarına ait elek analizi sonuçları Çizelge. 4. 13'de sunulmuştur. Elek analizi deneyinde; portakal kabuğu tane boylarına göre, her bir tane boyundaki kütlece yüzde dağılım Şekil. 4. 22'de görülmektedir.



Çizelge.4.14.. Portakal kabuğunun elek analizi sonuçları

Elek (Mesh) no	Tane boyu (Gözenek açıklığı)	Dağılım (Kütlice %)
14	1,40mm ve üzeri	32,00
20	1,40-850 $\mu$ m	14,17
30	850-600 $\mu$ m	10,86
35	600-500 $\mu$ m	8,60
50	500-300 $\mu$ m	18,14
70	300-212 $\mu$ m	13,91
100	212-150 $\mu$ m	1,87
Tava	<150 $\mu$ m	0,42



Şekil.4 22. Portakal kabuğu tane boyu dağılımı

#### 4.2.3. Portakal Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Etkin Tane Boyunun Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

Portakal kabuğu örneklerinin nem içeriğinin yüksek olması, öğütülmesinin güçlüğü (tane boyu belirlenmesi açısından) sebepleriyle, portakal kabukları için bir etkin tane boyu belirleme çalışması yapılmamıştır. Böylelikle, pratikte de yapılacak



sıvılaştırma çalışmalarında; portakalın bünyesindeki bu doğal nem içeriğinin kullanılması, sıvılaştırma maliyetini de daha aza indirecektir.

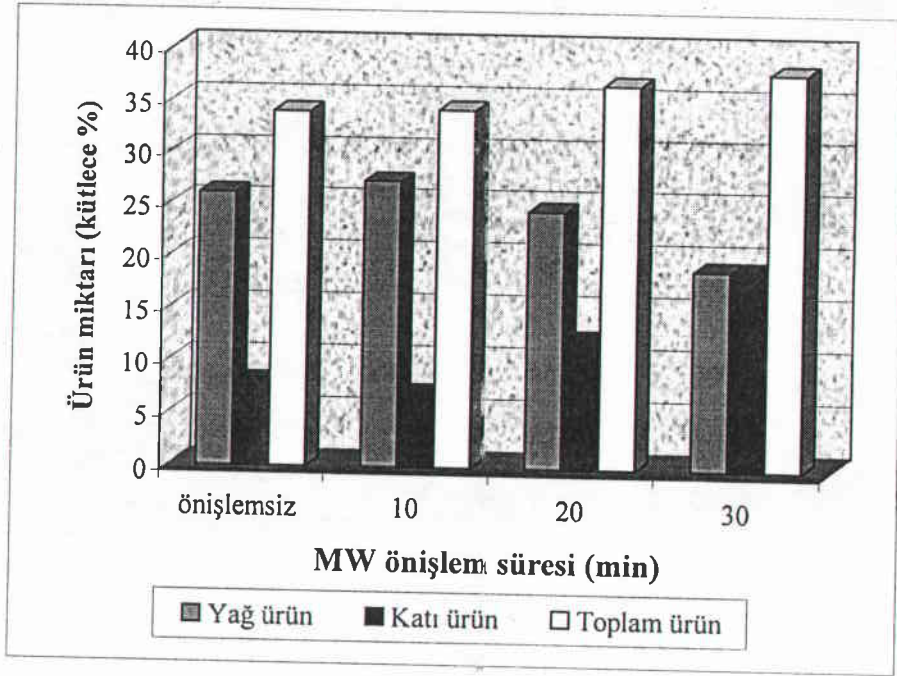
#### 4.2.4.Portakal Kabuklarının Sıvılaştırılmasında; En Uygun MD Önişlem Süresinin Belirlenmesi İle İlgili Bulguları

Portakal kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun MD önişlem süresinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları Çizelge.4.15'te verilmiştir.

Çizelge.4.15.Portakal kabuğu sıvılaştırılmasında; en uygun MD önişlem süresinin belirlenmesiyle ilgili çalışma bulguları

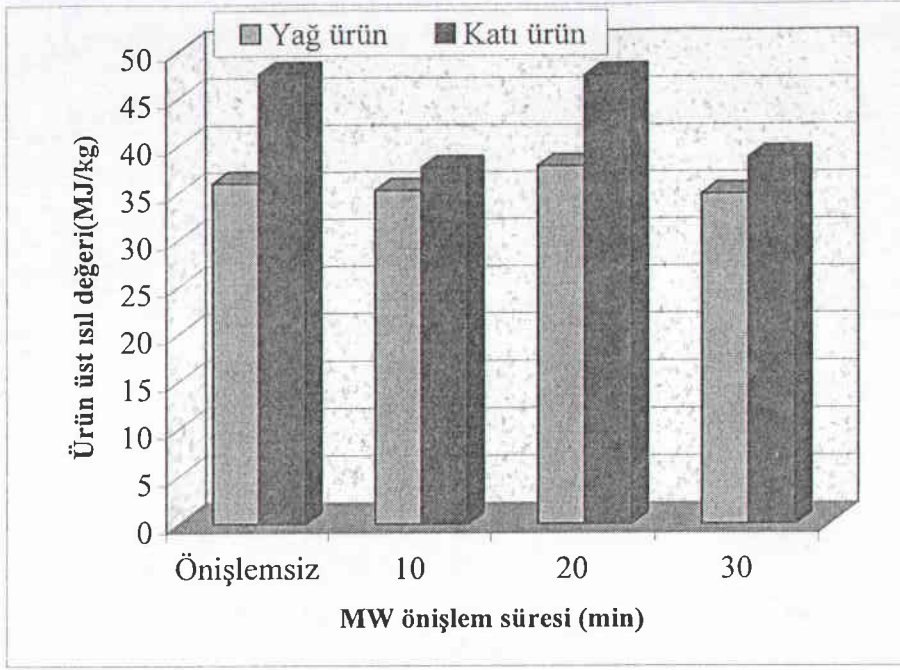
Sıvılaştırma koşulları :Önişlemsiz ve 10-20-30 min 700 W MD önişlemli 14 nolu elek üstünde kalan portakal kabukları, % 20 katı, katının % 10'u kadar NaOH, 648K'de 60 min sıvılaştırma				
	MD ÖNİŞLEM SÜRESİ (min)			
	MD önişlemsiz	10	20	30
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	4,00	4,00	4,00	4,00
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	68,04	68,04	68,04	68,04
Katı ürün (kütlece %)	8,00	7,00	12,25	19,00
Yağ ürün (kütlece %)	26,00	27,25	24,50	19,00
Katı+yağ ürün (kütlece %)	34,00	34,25	36,75	38,00
Katı ürün üst ısı değeri (MJ/kg)	47,62	37,66	47,48	38,73
Yağ ürün üst ısı değeri (MJ/kg)	36,06	35,26	37,82	34,84
Hammadde enerjisinin katı üründeki yüzdesi	22,39	15,50	34,19	43,26
Hammadde enerjisinin yağ üründeki yüzdesi	55,12	56,48	54,47	38,91
Hammadde enerjisinin katı ve yağ üründeki yüzdesi	77,51	71,98	88,66	82,18

Portakal kabuğu örneklerinin sıvılaştırmasında, MD önışlem süresine göre; ürünlerinin, tane kütlege % dağılımları Şekil 4.23'te, ürün üst ısı değerlerindeki değişim Şekil.4.24'te ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.25'te görölmektedir.



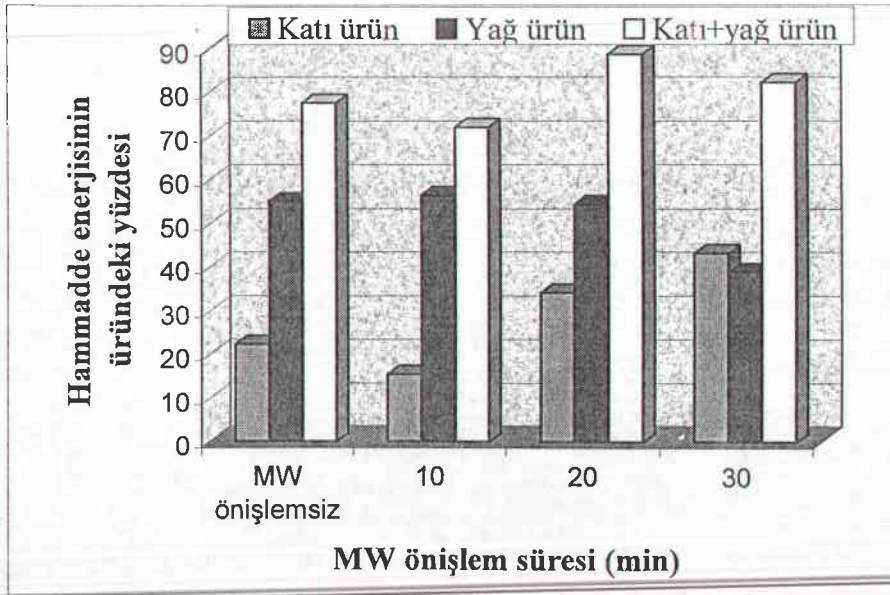
Şekil.4.23.Portakal kabuğu sıvılaştırmasında, MD önışlem süresine göre, katı ve yağ ürüne dönüşüm yüzdelerindeki değişim

Şekil.4.23 incelendiğinde;en fazla katı ürün 30 min, en fazla yağ ürün ise 10 min MD önışlemli portakal kabuğu sıvılaştırmasında elde edilmiştir. Katı+yağ ürün kütlege yüzdesi açısından ise yine 30 min MD önışlemli portakal kabuğu sıvılaştırmasında elde edilmiştir.



Şekil.4.24.Portakal kabuğu sıvılaştırmasında, MD önışlem süresine göre; kati ve yağ ürünlerin üst ısı değerlerindeki değişim

Şekil.4.24'e göre; yağ ürün üst ısı değeri en fazla, 37,82 MJ/kg ile 20 min MD önışlem süresinde yapılan sıvılaştırmada sağlanmıştır. Kati ürün üst ısı değeri açısından MD önışlemsiz portakal kabuğunun kati ürününün üst ısı değeri daha yüksektir.



Şekil.4.25.MD önışlem süresine göre; portakal kabuğu sıvılaştırılmasında; hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi



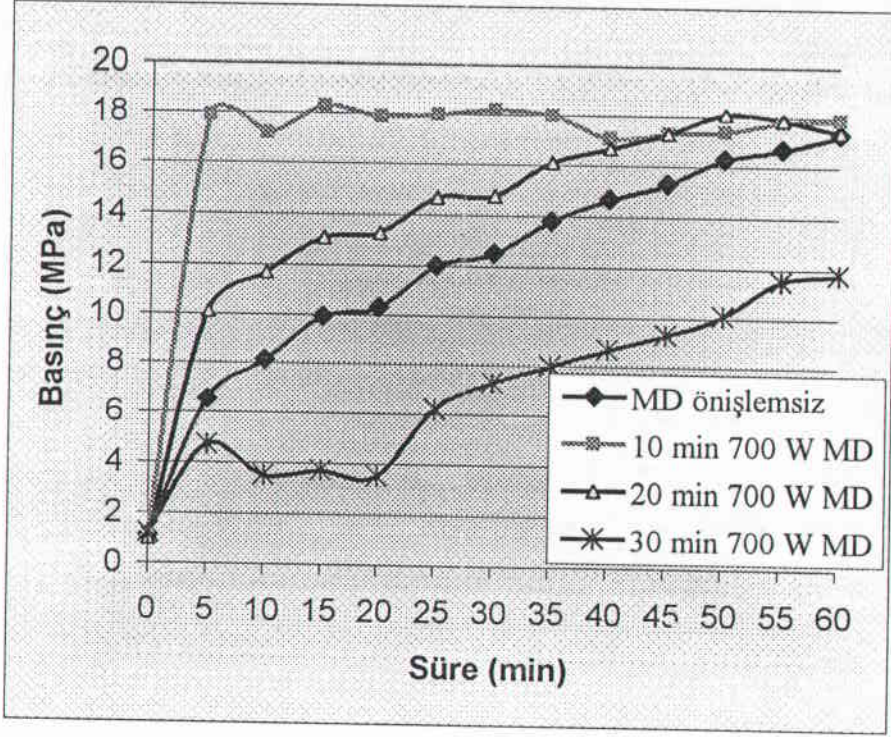
Şekil.4.25'e bakıldığında ise,, hammadde enerjilerinin katı üründeki yüzdesi MD önışlem süresinin artmasına paralel olarak artış göstermiş, en yüksek değer ise, 30 min MD önışlemlı portakal kabuğu sıvılaştırılmasından alınmıştır. Bu önışlem süresinde elde edilen değer (43,26 MJ/kg), MD önışlemsiz numuneninkinden de yüksektir. Yağ ürünlerin hammadde enerjisindeki yüzdesinin en yüksek olduğu MD önışlem koşulu ise; 10 min MD önışlemlı portakal kabuğu sıvılaştırılmasına aittir. Hammadde enerjisinin katı+yağ üründeki yüzdesi, 20 min MD önışlem süresinde sıvılaştırılmasında elde edilmiştir.

Portakal kabuğu sıvılaştırılmasında, seçilen her bir tane boyu için, mini reaktörde oluşan basıncın zamana bağlı olarak değişimi Çizelge 4.16'te verilmiştir.

Çizelge.4.16.Portakal kabuğunun MD önışlemlı mini reaktörde sıvılaştırılmasında; MD önışlem süresine göre mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi

Süre (min)	MD önışlem süresine göre, mini reaktörde okunan basınçlar (MPa)			
	MD önışlemsiz	10 min 700 W MD	20 min 700 W MD	30 min 700 W MD
	0	1,1	1,1	1,0
5	6,5	17,9	10,1	4,7
10	8,1	17,2	11,7	3,5
15	9,9	18,3	13,1	3,7
20	10,3	17,9	13,3	3,5
25	12,0	18,0	14,7	6,2
30	12,5	18,2	14,8	7,3
35	13,8	18,0	16,1	8,0
40	14,7	17,1	16,7	8,7
45	15,3	17,3	17,3	9,3
50	16,3	17,4	18,1	10,1
55	16,7	17,8	17,9	11,5
60	17,3	17,9	17,4	11,8

Portakal kabuğunun mini reaktörde sıvılaştırılmasında mikrodalga önışlem süresine göre, zamana karşı basınçtaki değişim, Şekil.4. 26.'da verilmiştir.



Şekil.4.26.Portakal kabuğunun MD önışlemlili mini reaktörde sıvılaştırılmasında; mikrodalga önışlem süresine göre mini reaktörde basınçın zamana karşı değişimi

Şekil 4.26'ya göre; 20 min MD önışlemlili ve MD önışlemsiz numunelere ait basınç-zaman eğrileri doğrusal artış göstermektedir. Ancak 20 min MD önışlemlili portakal kabuklarının sıvılaştırılmasına ait basınç-zaman eğrisindeki basınç artışı daha fazladır. Bu deney koşuluna ait olan sıvılaştırma ürün anlizlerinden de, Hammadde enerjisinin yağ üründeki kütlece yüzdesi %56,48 ile diğer sıvılaştırma koşullarına göre en yüksek değeri almıştır.

Tüm bu verilerden anlaşılacağı üzere; sıvı ürün açısından en uygun MD önışlem sıvılaştırma koşulu; 10 min, olarak görülmektedir. MD önışlem süresi arttıkça sıvılaştırılan ürünler azalarak katı ürünlerin artmasına yol açmaktadır.



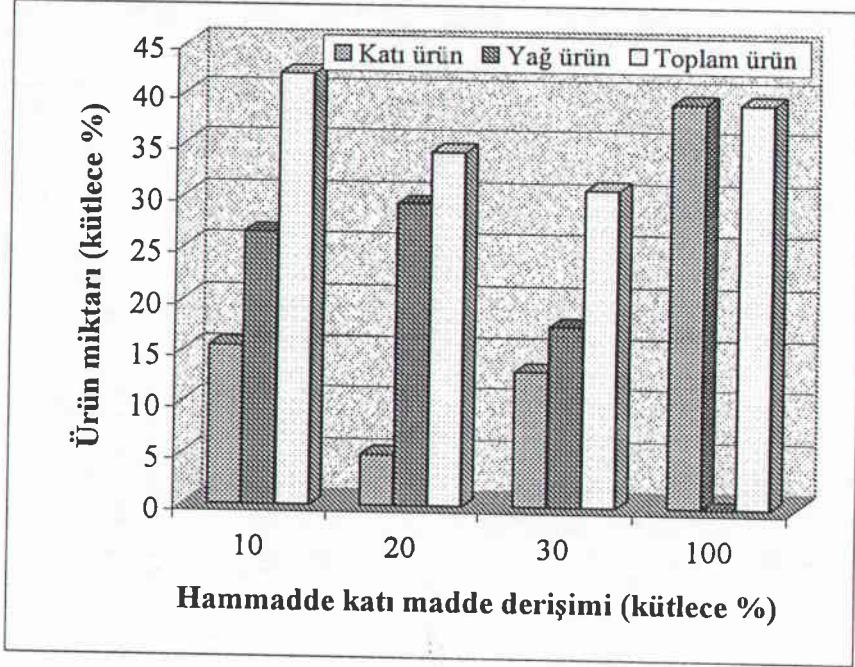
#### 4.2.5.Portakal Kabuklarının Sıvılaştırılmasında; En Uygun Katı Madde Derişiminin Belirlenmesi İle İlgili Bulguları

Portakal kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun katı madde derişimin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları Çizelge.4.17’de verilmiştir.

Çizelge.4.17.Portakal kabuğu sıvılaştırılmasında; en uygun hammadde katı madde derişiminin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

	HAMMADDE KATI MADDE DERİŞİMİ (%)			
	10	20	30	100
Sıvılaştırma koşulları :10 min MD önışlemlı 50 nolu elek üstünde kalan portakal kabukları, % 10-20-30-100 katı, katının % 10’u kadar NaOH, 673K’de 60 min sıvılaştırma				
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	2,00	3,00	2,5	2,7
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	34,02	51,03	42,52	45,92
Katı ürün (kütlece %)	15,50	5,00	13,20	39,26
Yağ ürün (kütlece %)	26,50	29,33	17,60	0
Katı+yağ ürün (kütlece %)	42,00	34,33	30,80	39,26
Katı ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	30,40	14,29	31,74	27,05
Yağ ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	33,25	26,86	35,13	0
Hammadde enerjisinin katı ürünündeki kütlece yüzdesi	27,70	4,20	24,63	62,43
Hammadde enerjisinin yağ ürünündeki kütlece yüzdesi	51,80	46,32	36,35	0
Hammadde enerjisinin katı ve yağ ürünündeki kütlece yüzdesi	79,50	50,52	60,98	62,43

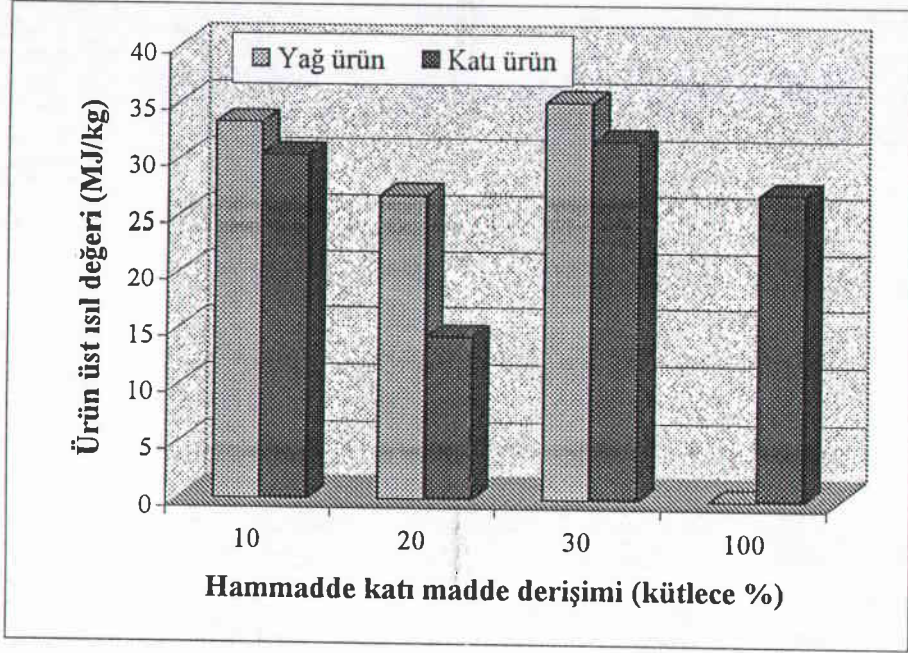
Mini reaktörde sıvılaştırmada, hammadde katı madde derişimine göre; katı ve yağ ürün kütlelerindeki değişim Şekil.4.27’de, ürün üst ısı değerlerindeki değişim Şekil.4.28’de, ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.29’da verilmiştir.



Şekil.4.27.Portakal kabuğunun sıvılaştırmasında, hammadde katı madde derişimine göre, ürünlerin kütlece yüzde dağılımları

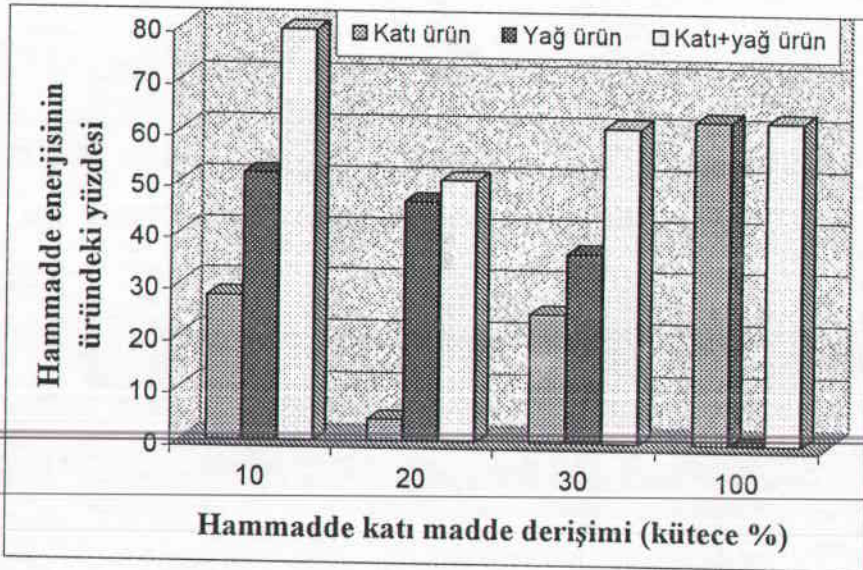
Şekil.4.27’ye göre; fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; kütle olarak katı ürünün en fazla olduğu katı madde derişimi, % 100’dür. Yağ ürünün kütle olarak yüzdesinin en fazla olduğu katı madde derişimi ise; % 29,33 yağ dönüşüm oranıyla, % 20’dir. Toplam katı ve yağ ürüne dönüşüm kütle olarak yüzdesinin en fazla olduğu, katı madde derişimi; % 10’dur.





Şekil.4.28. Portakal kabuğunun sıvılaştırılmasında; hammadde katı madde derişimine göre ürünlerin üst ısıl değerlerindeki değişim

Şekil.4.28'e göre; katı ürün üst ısıl değeri en fazla, 31,74 MJ/kg ile % 30 katı madde derişiminde, yağ ürün açısından ise; 35,13 MJ/kg ile yine % 30 katı madde derişiminde elde edilmiştir.



Şekil.4.29. Hammadde katı madde derişimine göre; portakal kabuğu sıvılaştırılmasında, hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi

Şekil.4.29'a bakıldığında ise; Hammadde enerjisinin katı üründeki kütlece yüzdesinin en fazla olduğu katı madde derişimi; % 100'dur. Bu koşullarda hammadde enerjisinin % 62,43'ü katı ürüne geçmiştir. Yağ ürün açısından da en yüksek değer, hammadde enerjisinin yağ üründeki kütlece yüzdesinin 51,80 olduğu, % 10 katı madde derişimindeki sıvılaştırma koşulunda bulunmuştur.% 10 katı madde derişiminde, aynı zamanda; % 79,50 oranıyla, hammadde enerjisinin katı+yağ üründeki yüzdesi en fazladır.

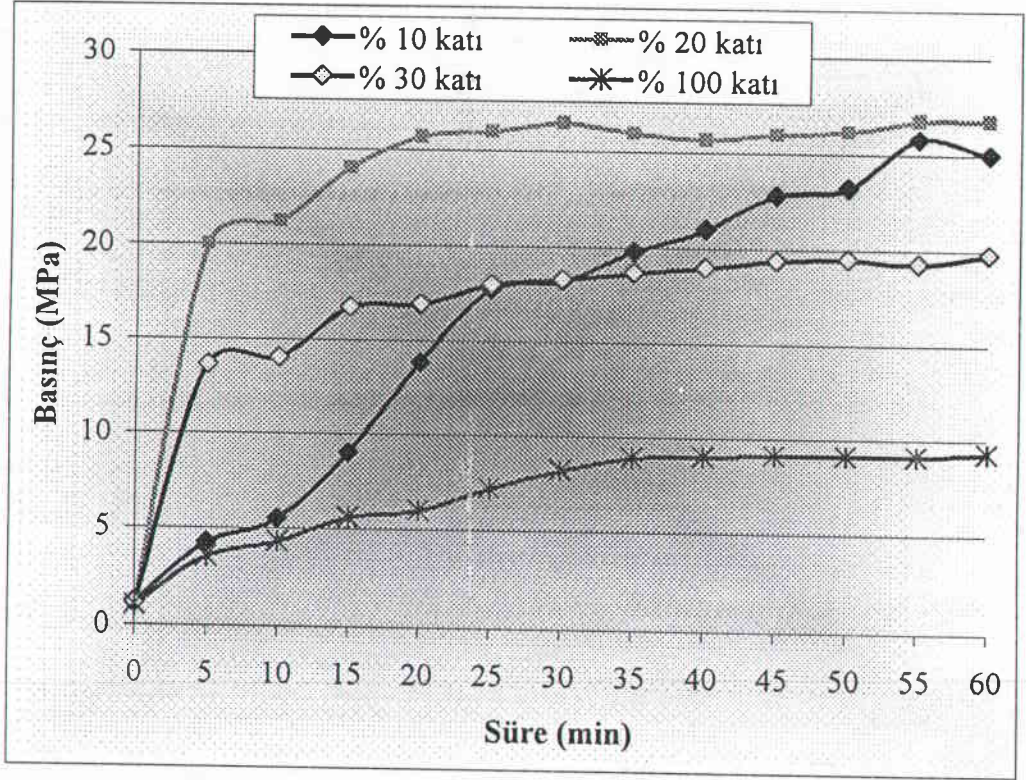
Portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında; katı madde derişimine bağlı olarak, mini reaktörde oluşan basıncın zamana bağlı olarak değişim bulguları Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge. 4. 18. Mini reaktörde sıvılaştırmada portakal kabuğu katı madde derişimine bağlı olarak; mini reaktörde; basıncın zamana karşı değişimi deney bulguları

Süre (min)	Hammadde katı madde derişimine bağlı olarak, mini reaktörde okunan basıncılar (MPa)			
	% 10	% 20	% 30	% 40
0	1,2	1,0	1,1	1,0
5	4,2	20,0	13,6	3,5
10	5,5	21,2	14,0	4,3
15	9,0	24,0	16,7	5,6
20	13,8	25,7	16,9	6,0
25	17,7	26,0	18,0	7,2
30	18,2	26,5	18,3	8,2
35	19,8	26,0	18,7	8,9
40	21,0	25,7	19,0	9,0
45	22,8	26,0	19,4	9,1
50	23,2	26,2	19,5	9,1
55	25,8	26,8	19,3	9,1
60	25,0	26,8	19,8	9,3



Portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında; hammadde katı madde derişimine göre, mini reaktörde oluşan basıncın zamana bağlı gösterdiği değişim, Şekil 4.13'te sunulmuştur.



Şekil 4.30. Mini reaktörde sıvılaştırmada portakal kabuğu katı madde derişimine göre; mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi

Şekil 4.30'a göre; diğer basınç zaman eğrilerine göre daha fazla basınç artışının gözleendiği ve doğrusala yakın değişime sahip eğri, hammaddenin % 10 katı madde derişiminde; portakal kabuğu sıvılaştırmasından elde edilmiştir. Bu deney koşulunda ürünlerin analizinden de, % 10 katı madde derişiminde, hammadde enerjisinin yağ ürüne dönüşüm yüzdesi 51,80 oranıyla, diğerlerinden daha yüksek olarak bulunmuştur.

Buradaki çalışma bulgularından hareketle, fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; en uygun katı madde derişimi % 10 olarak bulunmuştur.

#### 4.2.6.Portakal Kabuklarının Sıvılaştırılmasında, Mini Reaktörde En Uygun İşlem Süresinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

Fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında; mini reaktörde en uygun işlem süresinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları Çizelge.4.19'da verilmiştir.

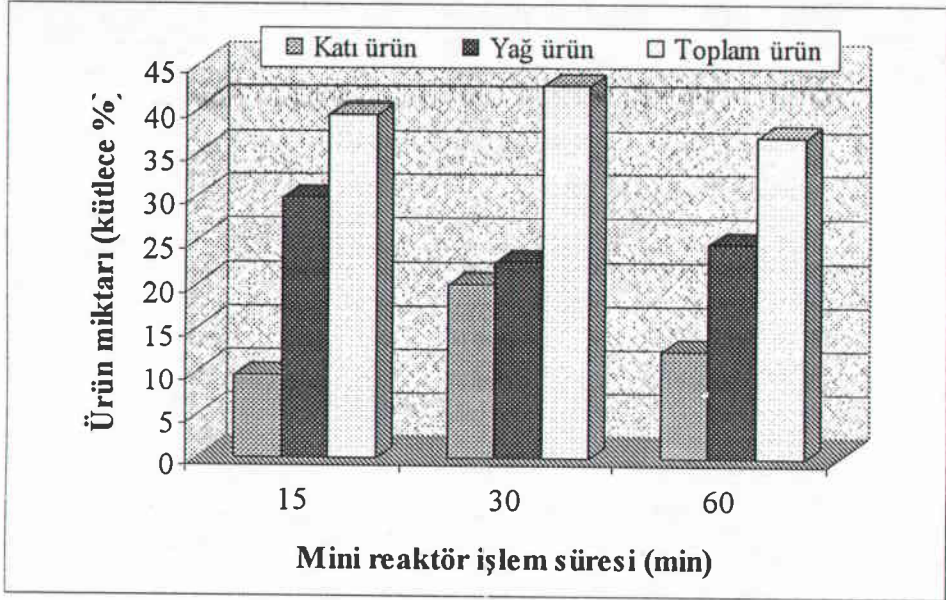
Çizelge.4.19.Portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında mini reaktörde en uygun işlem süresinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

	MINİ REAKTÖR İŞLEM SÜRESİ (MİN)		
	15	30	60
Sıvılaştırma koşulları :20 min MD önişlemlı 14 nolu elek üstünde kalan portakal kabukları, % 20 katı, katının % 10'u kadar NaOH, 648K'de 15-30-60min'de sıvılaştırma			
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	4,00	4,00	4,00
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	68,04	68,04	68,04
Katı ürün (kütlece %)	9,50	20,00	12,25
Yağ ürün (kütlece %)	29,75	22,50	24,50
Katı+yağ ürün(kütlece %)	39,25	42,50	36,75
Katı ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	0	37,52	47,48
Yağ ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	39,55	33,76	37,82
Hammadde enerjisinin katı ürünündeki kütlece yüzdesi	0	44,11	34,19
Hammadde enerjisinin yağ ürünündeki kütlece yüzdesi	69,17	44,65	54,47
Hammadde enerjisinin katı ve yağ ürünündeki kütlece yüzdesi	69,17	88,77	88,66

Mini reaktörde sıvılaştırmada, mini reaktör işlem süresine göre; katı ve yağ ürün kütlece yüzdelerindeki değişim Şekil.4.31'de, ürün üst ısıl değerlerindeki

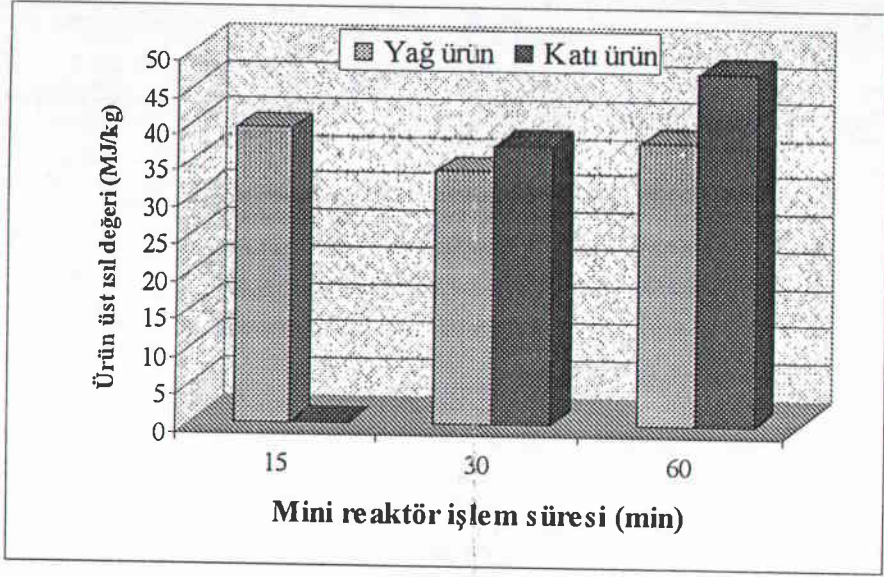


değişim Şekil.4.32’de, ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.33’de verilmiştir.



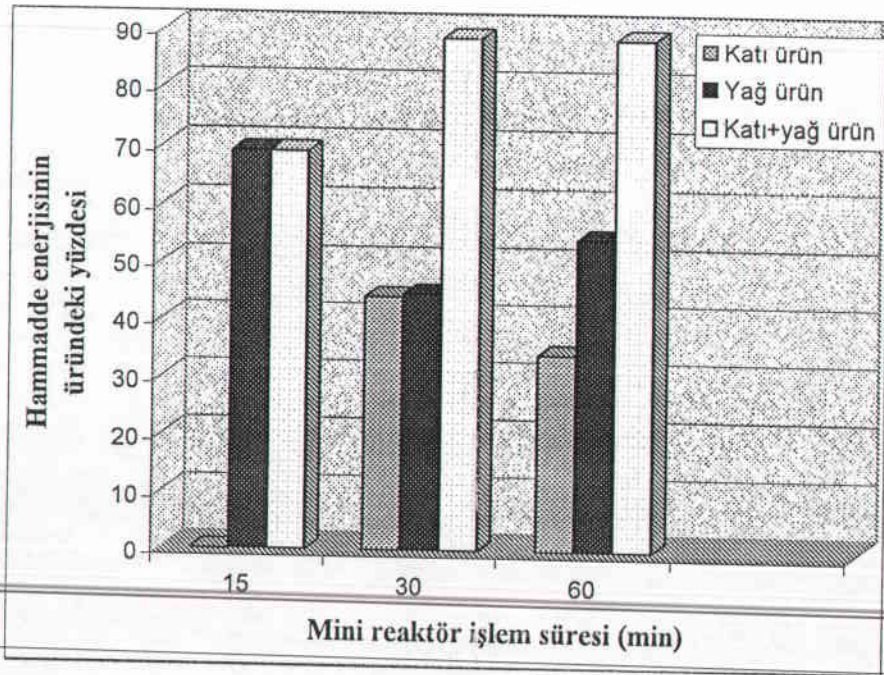
Şekil.4.31. Mini reaktörde sıvılaştırma işlem süresine göre, portakal kabuğu sıvılaştırma ürünlerinin kütlece yüzdelerindeki değişim

Şekil.4.31’e göre; portakal kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında kütlece en yüksek katı ürün yüzdesi, 30 min mini reaktör sıvılaştırılmasında elde edilmiştir. Yağ ürün açısından ise en yüksek değer, 15 min mini reaktörde sıvılaştırma süresinde alınmıştır. Toplam katı+yağ ürün kütleli yüzdesi açısından da en yüksek değer 30 min mini reaktör sıvılaştırma süresinde elde edilmiştir.



Şekil.4.32. Mini reaktörde sıvılaştırma işlem süresine göre, portakal kabuğu sıvılaştırma ürünlerinin üst ısı değerlerindeki değişim

Şekil.4.32'ye göre; katı ürün üst ısı değeri en fazla, 47,484 MJ/kg ile 60 min mini reaktörde sıvılaştırma deneyine aittir. 39,55MJ/kg değeriyle, yağ ürün için en yüksek üst ısı değeri, 15 min mini reaktör sıvılaştırma süresinde elde edilmiştir.



Şekil.4.33. Mini reaktörde sıvılaştırma işlem süresine göre, portakal kabuğu hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi

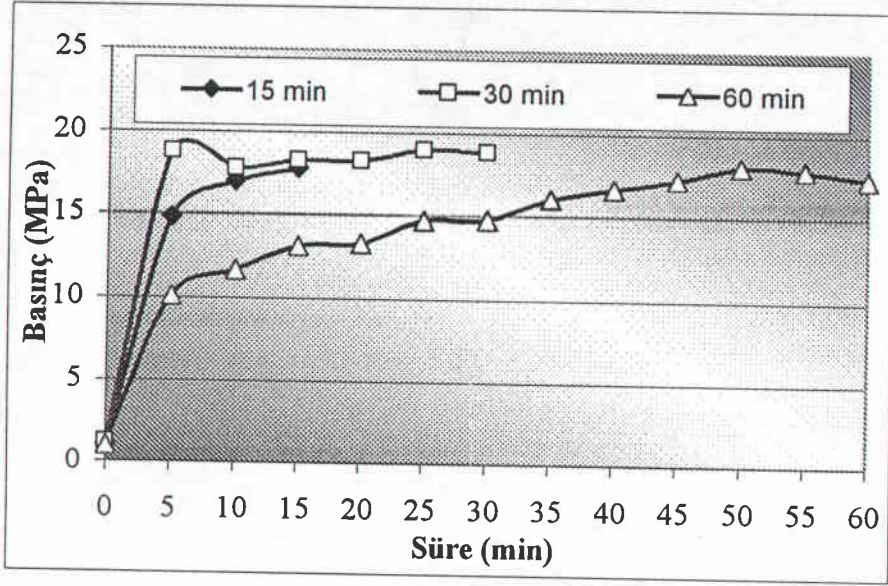


Şekil.4.33'e bakıldığında ise; Hammadde enerjisinin katı üründeki kütlece yüzdesinin en fazla olduğu mini reaktör işlem süresi 30 min'dir. Yağ ürün açısından ise 15 min mini reaktör işlem süresinde, hammadde enerjisinin % 69,17'si yağa dönüşerek en yüksek değeri almıştır.Hammadde enerjisinin katı ve yağ üründeki kütlece yüzdesinin en yüksek olduğu mini reaktör işlem süresi ise; % 88,77 değeri ile 30min olarak belirlenmiştir.

Portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında, mini reaktör işlem süresine göre; reaktör içinde oluşan basınçlar zamana bağlı olarak bulguları Çizelge 4.20'de, zamana bağlı basınç değişim eğrileri de Şekil 4.34'te verilmiştir.

Çizelge.4.20. Portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında, mini reaktör işlem süresine göre, mini reaktörde basıncın zamanla değişimi çalışma bulguları

Süre (min)	Mini reaktörde işlem süresine bağlı olarak, mini reaktörde okunan basınçlar (MPa)		
	15 min	30 min	60 min
0	1,0	1,2	1,0
5	14,8	18,8	10,1
10	17,0	17,8	11,7
15	17,8	18,3	13,1
20		18,3	13,3
25		19,0	14,7
30		18,9	14,8
35			16,1
40			16,7
45			17,3
50			18,1
55			17,9
60			17,4



Şekil.4.34.Portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında, mini reaktör basıncının, sıvılaştırma süresine bağlı olarak, zamanla değişimi

Şekil 4.34'e bakıldığında; portakal kabuklarının 15 min ve 60 min sıvılaştırma sürelerindeki basınç-zaman eğrileri doğrusal bir artış göstermektedir. Ancak, 15 min sıvılaştırma süresindeki basınç artışı, 60 min'de olandan daha fazladır. 15 min sıvılaştırma sonunda elde edilen ürün analizlerinden de, 15 min sıvılaştırmada, hammadde enerjisinin %69,17'i yağ ürüne geçmiştir. Bu mini reaktör işlem süresinde hammaddeden gelen enerji gaz ve yağ ürüne geçmiştir. Katı ürün, herhangi bir enerji değere sahip değildir. 60 min sıvılaştırma koşulunda; Hammadde enerjisinin katı ve yağ üründeki kütlece yüzdesi; 15 min sıvılaştırma şartında sağlanan değerden yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi; deneyler sırasında üst ısı değeri belirlenemeyen ama yanıcı olduğu saptanan gazın enerjisinin ve bir miktarda oluşan yağın enerjisinin katı ürüne geçmiş olabileceğiyle açıklanabilir.

Yapılan çalışma bulgularından, en uygun mini reaktör bekletme süresi 15 min olarak bulunmuştur.

4.2.7.Portakal Kabuklarının Mikrodalga Önişlemlı Sıvılaştırmasında;  
Kimyasal Önişirimenin Etkisinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

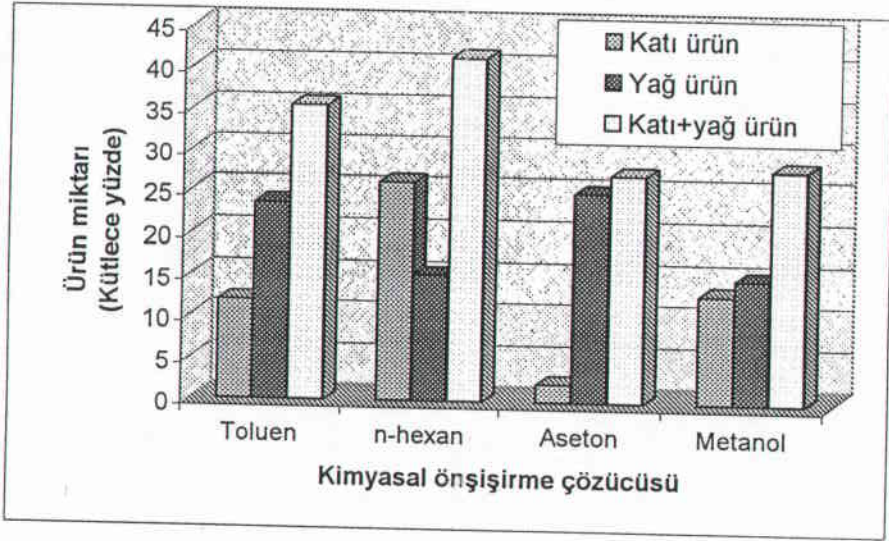
Portakal kabuklarının mikrodalga önişlemlı olarak mini reaktörde sıvılaştırılmasında; hammaddenin kimyasal çözücülerle önişirilmesinin etkisinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları Çizelge.4.21’de verilmiştir.

Çizelge.4.21.MD önişlemlı sıvılaştırmada, portakal kabuklarının kimyasal önişirilmesinin, sıvılaştırmaya etkisinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

	KİMYASAL ÖNİŐİŐİRME ÇÖZÜCÜŐÜ			
	Toluen	n-hexan	Aseton	Metanol
Sıvılaştırma koşulları :Kimyasal çözücülerle önişirilmiş ve tetralinle geri soğutucu altında 30 min MD’da pişirilmiş 100 nolu elek altında kalan portakal kabuklarının, % 20 katı,ve katının % 10’u kadar NaOH ile 648K’de 160 min sıvılaştırılması				
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	2,5	2,5	2	2
Toplam hammadde enerjisi(kJ)	42,52	42,52	42,52	42,52
Katı ürün (kütlece %)	11,92	<b>26,16</b>	2,25	13,05
Yağ ürün (kütlece %)	23,60	15,20	<b>25,00</b>	15,00
Katı+yağ ürün (kütlece %)	35,52	<b>41,36</b>	27,25	28,05
Katı ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	<b>23,38</b>	21,96	19,43	21,20
Yağ ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	35,19	<b>35,20</b>	26,74	27,71
Hammadde enerjisinin katı ürünlerdeki kütlece yüzdesi	16,37	<b>33,77</b>	2,56	16,25
Hammadde enerjisinin yağ ürünlerdeki kütlece yüzdesi	<b>48,82</b>	31,44	39,30	24,42
Hammadde enerjisinin katı ve yağ ürünlerdeki kütlece yüzdesi	65,19	<b>65,21</b>	41,86	40,67



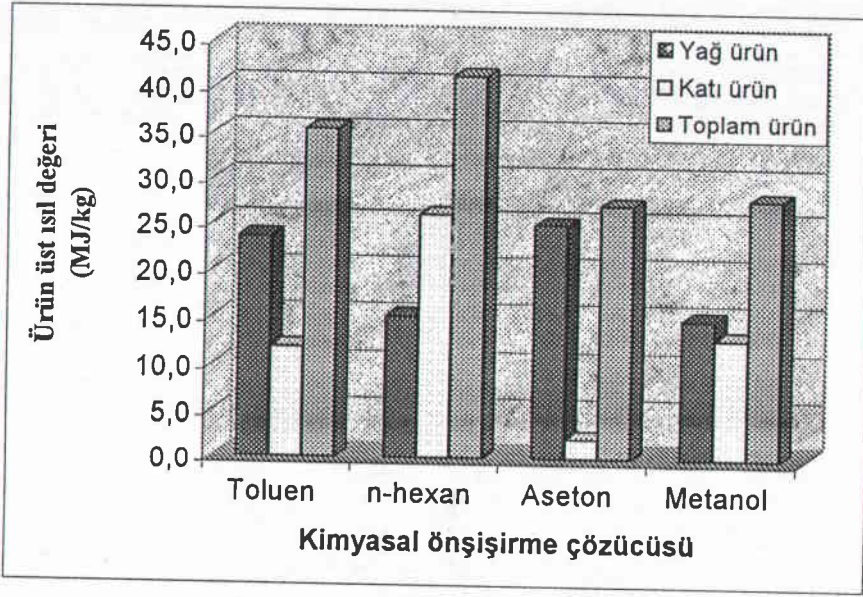
Portakal kabuklarının mikrodalga önişlemli olarak sıvılaştırılmasında; seçilen kimyasal çözücülere göre; sıvılaşma ürünlerinin kütlece yüzdelerindeki değişim Şekil.4.35'te, ürün üst ısıl değerlerindeki değişim Şekil.4.36'da, ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.37'de verilmiştir.



Şekil.4.35. Kimyasal önişirme çözücüsüne göre, portakal kabuğu sıvılaştırılmasında; ürünlerin kütlece yüzdelerindeki değişim

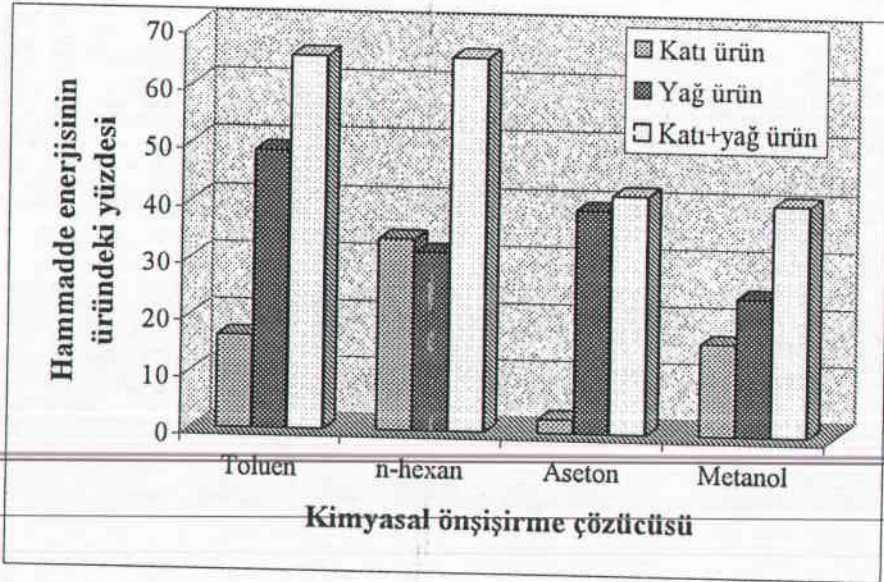
Şekil.4.35'e göre; kimyasal önişirme çözücüsüne göre, portakal kabuğu sıvılaştırılmasında; en fazla kıta ürün n-hexane, en fazla yağ ürün ise aseton ile önişirme yapılmış portakal kabuklarının sıvılaştırılmasından elde edilmiştir. Toplam kıta+yağ ürün kütlece yüzdesi açısından da, n-hexane ile önişirilmiş örneklerin sıvılaştırılması sonucunda en yüksek sıvılaşma verimi alınmıştır.





Şekil.4.36.Kimyasal öñşirme çözücüsüne göre portakal kabuğu sıvılaştırmasında; ürünlerin üst ısı değerlerindeki değişim

Şekil.4.36'ya göre; kimyasal öñşirme çözücüsüne göre; portakal kabuğu sıvılaştırmasında; elde edilen ürünlerden kati ürün üst ısı değeri açısından en yüksek değere sahip deney koşulu, toluenle öñşirilmiş numune sıvılaştırmasına aittir. Yağ ürün üst ısı değeri açısından ise; en yüksek üst ısı değeri n-hexan ile öñşirilmiş numune sıvılaştırılmasında elde edilmiştir.



Şekil.4.37.Kimyasal öñşirme çözücüsüne göre, portakal kabuğu sıvılaştırmasında; hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde değişimi

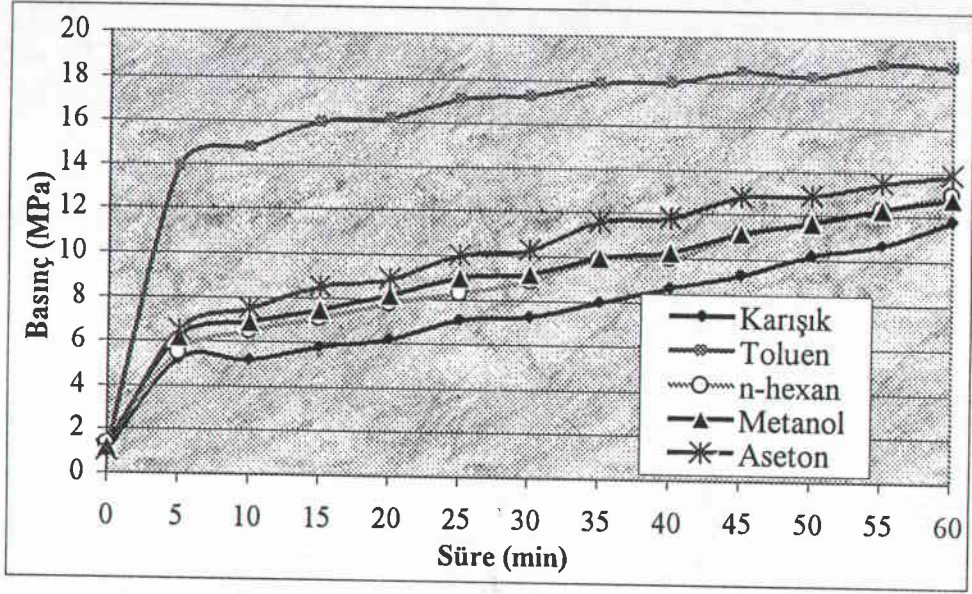
Şekil.4.37'ye bakıldığında ise; Hammadde enerjisinin katı üründeki kütlece yüzdesinin en fazla olduğu sıvılaştırma koşulları; % 33,77 ile n-hexan, yağ üründe ise % 48,82 ile toluen ile önşişirilmiş portakal sıvılaştırılmasından elde edilmiştir. Hammadde enerjisinin katı ve yağ üründeki kütlece yüzdesinin en fazla olduğu deney koşulu ise; n-hexan ile önşişirilmiş portakal kabuğu sıvılaştırılmasına aittir.

Kimyasal önşişirme yapılmış fındık kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında, kullanılan kimyasal çözücülere bağlı olarak, mini reaktörde basıncın zamana karşı değişimi bulguları Çizelge 4.22'de verilmiştir. Çizelge 4.22 kullanılarak, oluşturulan zamana bağlı olarak basınç değişim eğrileri de Şekil 4.38'de görülmektedir.

Çizelge.4.22.Portakal kabuğu sıvılaştırılmasında; seçilen kimyasal önşişirme çözücülerine bağlı olarak, mini reaktörde oluşan basıncın zamanla değişiminin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

Süre (min)	Kullanılan kimyasal önşişirme çözücüsüne bağlı olarak, mini reaktörde ölçülen basınçlar (MPa)				
	Karışık	Toluen	n-hexan	Metanol	Aseton
0	1,0	1,1	1,3	1,2	1,0
5	5,2	13,9	5,5	6,2	6,5
10	5,2	14,8	6,5	6,9	7,5
15	5,8	16,0	7,1	7,5	8,5
20	6,2	16,2	7,8	8,2	8,9
25	7,1	17,1	8,3	9,0	10,0
30	7,3	17,3	8,9	9,2	10,3
35	8,0	17,9	9,9	10,0	11,6
40	8,7	18,0	10,0	10,3	11,8
45	9,3	18,5	11,1	11,2	12,8
50	10,2	18,3	11,7	11,7	12,9
55	10,7	18,9	12,3	12,3	13,5
60	11,8	18,8	13,0	12,8	13,9





Şekil.4.38. Kimyasal önşişirilmiş portakal kabuğu sıvılaştırmasında, kullanılan kimyasal önşişirme çözücülerine bağlı olarak, mini reaktörde basıncın zamana bağlı değişimi

Şekil 4.38'e bakıldığında; tüm önşişirme çözücülerine ait basınç-zaman eğrileri doğrusal artış göstermektedir. Ancak en fazla basınç artışı toluen ile önşişirilmiş portakal kabuğu numunelerinin sıvılaştırılmasına aittir. Yapılan çalışma bulgularından, toluen ile önşişirilmiş portakal kabuğu numuneleri; nin sıvılaşmasında, hammadde enerjisinin yağ ürüne dönüşme yüzdesi 48.82 ile en fazla enerji dönüşüm oranına sahip olduğu görülmüştür. Bu deney koşullarında, hammadde enerjisinin katı ve yağ üründeki enerji dönüşüm oranı da, n-hexan ile elde edilen en yüksek enerji dönüşüm oranına yakındır.

#### 4,3.DEĞİŞEN SIVILAŞTIRMA KOŞULLARINDA; SICAKLIK ARTIŞINA BAĞLI OLARAK, MİNİ REAKTÖRDE BASINCIN ZAMANLA DEĞİŞİMİ ÇALIŞMA BULGULARI

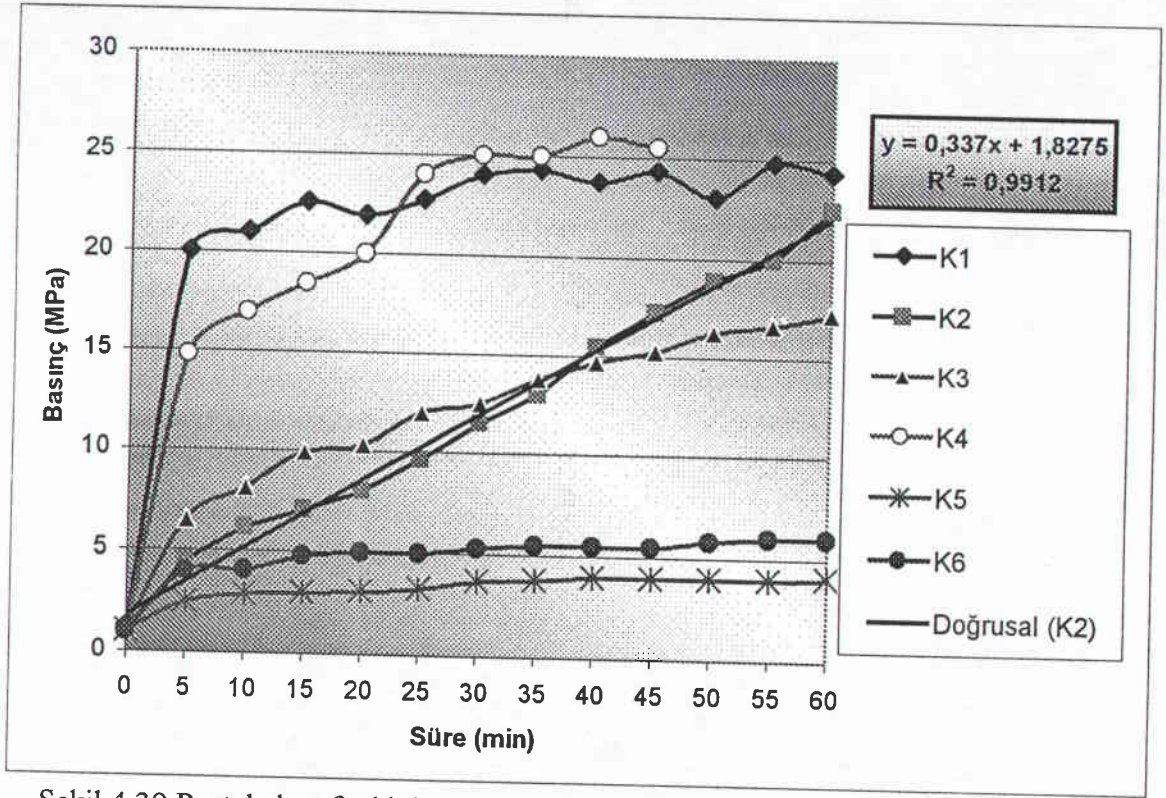
Portakal ve fındık kabuklarının, değişen deney koşullarında mini reaktör içerisinde, sıvılaştırmasında; sıcaklık artışına bağlı olarak mini reaktör içinde oluşan basınçların, zamana bağlı olarak değişimi ile çalışma bulguları Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge.4.23. Portakal ve fındık kabuklarının değişik sıvılaştırma koşullarında, mini reaktörde; sıcaklığın zamanla değişimi ile ilgili bulgular

Süre (min)	Değişik sıvılaştırma koşullarında, mini reaktörde okunan basınçlar (MPa)					
	K1	K2	K3	K4	K5	K6
0	1,2	1	1,1	1	1	1
5	20	4,5	6,5	14,8	2,5	4
10	21	6,2	8,1	17	2,9	4,1
15	22,5	7,1	9,9	18,5	3	4,8
20	21,9	8	10,3	20	3,1	5
25	22,7	9,6	12	24	3,3	5
30	24	11,5	12,5	25	3,7	5,3
35	24,3	13	13,8	25	3,8	5,5
40	23,7	15,5	14,7	26	4	5,5
45	24,3	17,3	15,3	25,5	4	5,5
50	23	19	16,3		4	5,8
55	24,8	20	16,7		4	6
60	24,3	22,5	17,3		4,1	6

Değişik sıvılaştırma şartlarında, mini reaktörde; sıcaklık artışına bağlı olarak, basıncın zamanla değişimi Şekil 4.39'da görülmektedir.





Şekil.4.39.Portakal ve fındık kabuklarının değişik sıvılaştırma koşullarında, mini reaktörde sıcaklık artışına bağlı olarak,basıncın zamanla değişimi

Şekil. 4. 39.'dan görüleceği gibi; K5 ile K6 ile tanımlanan ve hammaddenin % 100 katı madde içeriğinde 673 K ve 744 K'de yapılan sıvılaştırma koşullarında, zamana karşı basınç değişim hızları çok yavaştır. K1, K2, K3 ve K4. ile tanımlanan ve % 20 katı madde derişiminde yapılan sıvılaştırma koşullarındaki zamana karşı basınç değişimleri, % 100 katı madde derişiminde elde edilenlerden çok daha yüksektir. Bunda etken, reaktör içine konulan suyun reaktör içerisindeki sıcaklığa bağlı olarak oluşan buharın basıncından dolayıdır.

K6 ve K5 ile tanımlanan % 100 katı madde içeriğindeki sıvılaştırma çalışmalarında, sıvılaştırma sıcaklığının artmasına paralel olarak mini reaktör içerisinde basınç da artmıştır. Bu basınç artışı, genel gaz denkleminde ifade edildiği gibi, hacim sabit tutulduğunda, sıcaklık artışıyla basınçta artıştan kaynaklanmaktadır. Bu deneyde de, 25 mL'lik mini reaktörde sabit bir hacim altında, sıcaklık artışıyla

basınç da artmıştır. Mini reaktör içinde basıncın artması, içeride gazlaşmanın olduğunu göstermektedir.

K3 ve K2 ile tanımlanan sıvılaştırma koşullarında yapılan deneylerde; basınç-zaman değişim eğrisi, diğer eğrilere göre daha doğrusaldır ve basınç artışı daha fazladır.. EK.1'de verilen çeşitli deney koşullarındaki sıvılaştırma ürünlerine ait çalışma bulgularına bakıldığında; Basınç 2 ile gösterilen basınç-zaman değişiminin gerçekleştiği deney koşulunda; hammadde enerjisinin toplam yağ +katı ürünlerdeki yüzdesinin en yüksek (%98.86), hammadde enerjisinin yağ ürünlerdeki yüzdesinin de en yüksek ikinci değere (% 69.77) sahip olduğu görülmektedir.[EK 1].

#### 4.4.KİMYASAL ÖNŞİŞİRLİMLİŞ NUMUNELERİN, MİNİ REAKTÖRDE SIVILAŞTIRMA ÖNCESİ, NORMAL ISITICI VEYA MD FIRINDA PIŞİRLMELERİNİN SIVILAŞTIRMAYA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI, ÇALIŞMA BULGULARI

Eşit oranlarda alınan kimyasal çözücülerle ön şişirilmiş portakal ve fındık kabukları karışımı, tetralinle geri soğutucu altında mikrodalgada ve normal ısıtıcı üzerinde 30 min'lik önışlem sonucunda, % 20 katı madde içeriğinde sıvılaştırılmış, her iki ayrı deney koşullarında da elde edilen sıvı ürünlerin özelliklerine bakılmıştır. Böylece kimyasal önşişirilmiş numunelerin sıvılaştırma öncesi, pişirilmelerinde, MD radyasyonun ve normal ısıtıcının ürün verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışma bulguları, Çizelge 4.24'te verilmiştir. Bu çizelgede ayrıca; aynı sıcaklıkta ve hammadde katı madde içeriğinde, MD önışlemlili bir fikir vermesi açısından, daha evvel 30 min MD önışleme tabii tutulmuş ve önışlemsiz portakal ve fındık kabuklarının sıvılaştırma ürünlerinin analiz sonuçları da verilerek karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge.4.24.Karışık portakal ve fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında; kimyasal önşişirilmiş numunenin MD ve normal ısıtıcı altında pişirilmelerinin sıvılaştırma ürünlerine olan etkilerinin belirlenmesi ile ilgili çalışma bulguları

	Mini reaktörde sıvılaştırma koşulları					
	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Kullanılan hammadde kütlesi (g)	2	3,0	4	8,00	4	4,00
Katı ürün (kütlece %)	21,77	21,20	8,00	15,00	19,00	22,75
Yağ ürün (kütlece %)	8,5	13,94	26,00	19,75	19,00	25,75
Katı+yağ ürün (kütlece %)	30,27	35,14	34,00	34,75	38,00	48,50
Katı ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	40,33	22,46	47,62	30,00	38,73	39,56
Yağ ürün üst ısıl değeri (MJ/kg)	20,46	31,26	36,06	35,09	34,84	31,77
Hammadde enerjisinin katı ürünlerdeki kütlece yüzdesi	15,22	22,62	22,39	21,11	43,26	42,59
Hammadde enerjisinin yağ ürünlerdeki kütlece yüzdesi	11,72	28,84	55,11	32,79	38,91	38,71
Hammadde enerjisinin katı ve yağ ürünlerdeki kütlece yüzdesi	26,94	51,46	77,51	53,90	82,17	81,30

*K1: Düz tablalı ısıtıcıda pişirilmiş, kimyasal önşişirilmiş numunenin sıvılaştırılması*

*K2: MD ile pişirilmiş, kimyasal önşişirmeli numunenin sıvılaştırılması*

*K3: % 20 katı içeriğinde, 648 K'de, önşişlemsiz 14 nolu elek üstünde kalan portakal kabuğunun sıvılaştırılması*

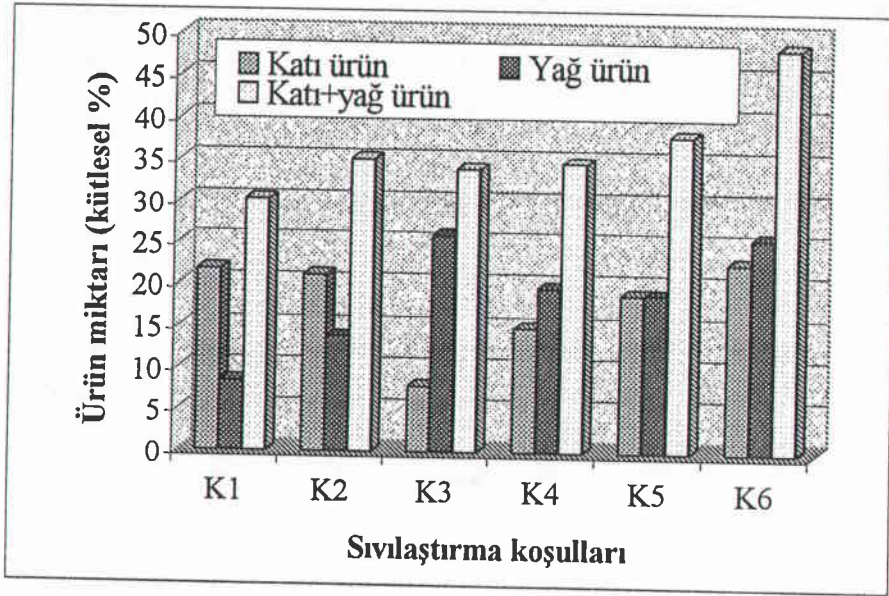
*K4: % 20 katı içeriğinde, 648 K'de önşişlemsiz 14 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğunun sıvılaştırılması*

*K5: % 20 katı içeriğinde, 648 K'de, 30 min MD önşişlemli 14 nolu elek üstünde kalan portakal kabuğunun sıvılaştırılması*

*K6: % 20 katı 648 K, 30 min MD önşişlemli, 14 nolu elek üstünde kalan fındık kabuğunun sıvılaştırılması*



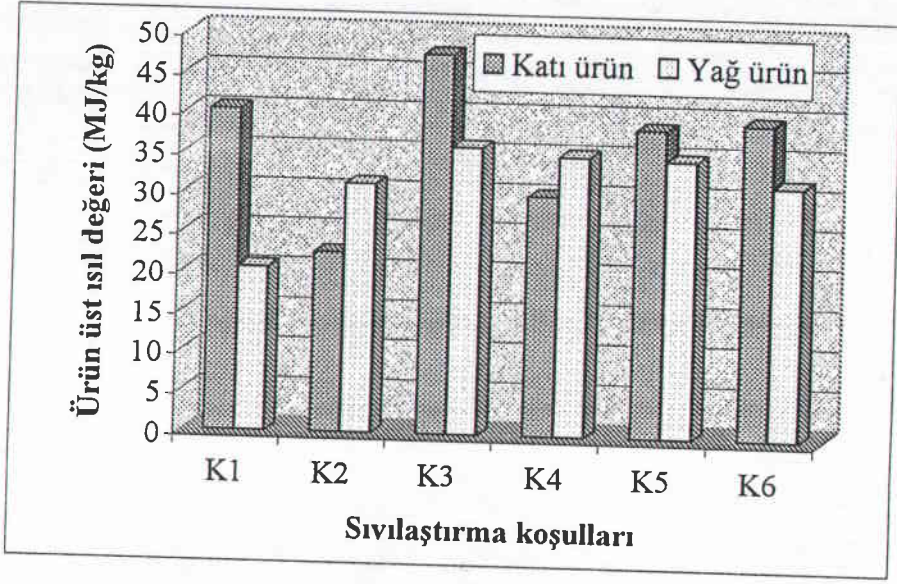
Kimyasal önşişirilmiş fındık ve portakal kabukları karışımının MD ve normal ısıtıcı altında pişirilerek sıvılaştırılması çalışmasında; sıvılaştırma ürünlerinin kütlece yüzdelerindeki değişim Şekil.4.40'ta, ürün üst ısıl değerlerindeki değişim Şekil.4.41'de, ve hammadde enerjisinin ürünlerdeki yüzde dağılımları Şekil.4.42'de verilmiştir.



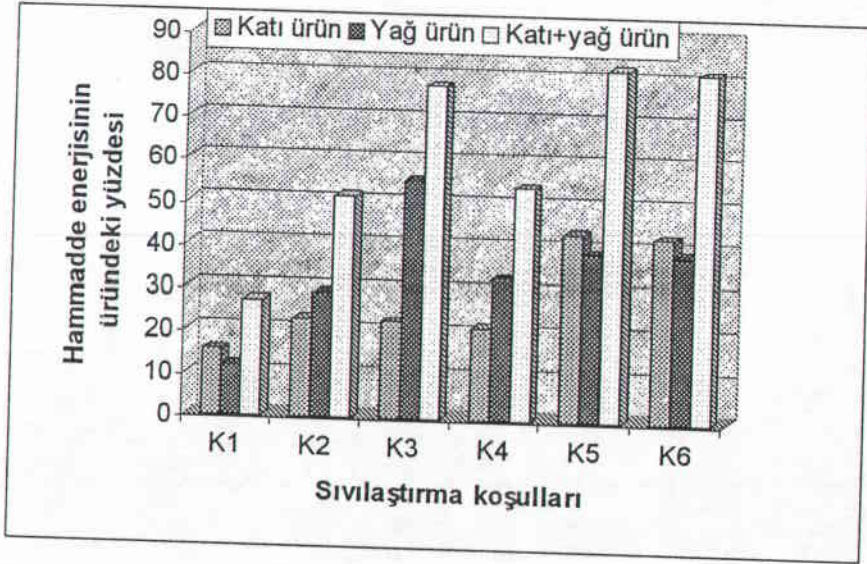
Şekil.4.40. Kimyasal önşişirilmiş fındık ve portakal kabuklarının MD ve normal ısıtıcı altında pişirilerek sıvılaştırılmasında, oluşan ürünlerin kütlese yüzdelerindeki değişim

Şekil 4.40'te görüleceği gibi, MD ısıtmalı kimyasal önşişirmeli numunelerin sıvılaştırma ürünlerine ait yağ üründe ve yağ+kıta üründeki kütlese yüzdeler; düz tablalı ısıtıcıda kimyasal önşişirmeli numunelerin sıvılaştırma ürünlerine ait değerlerden daha yüksektir. Her iki deney koşulunda da elde edilen kıta ürün yüzdeleri de birbirine yakındır.





Şekil.4.41. Kimyasal önşişirilmiş fındık ve portakal kabuklarının MD ve normal ısıtıcı altında pişirilerek sıvılaştırılmasında, oluşan ürünlerin üst ısıl değerlerindeki değişim



Şekil.4.42. Kimyasal önşişirilmiş fındık ve portakal kabuklarının MD ve normal ısıtıcı altında pişirilerek sıvılaştırılmasında, hammadde enerjisinin, katı ve/veya sıvı ürünlerdeki yüzde değişimi

Şekil 4.42'den görüldüğü üzere; MD ısıtıcıda pişirilmiş kimyasal önşişirilmiş numunelerin sıvılaştırılmasında, hammadde enerjisinin hem katı hem de yağ üründeki yüzdeleri, düz tablalı ısıtıcıda pişirilmiş numunelerin sıvılaştırma ürünlerinin sahip olduğu değerlerden yüksektir.

Önişlemsiz fındık ve portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında elde edilen sıvılaştırma ürünlerinin analizlerine göre; hammadde enerjisinin ilgili ürünlere dönüşüm yüzdeleri, 30 min MD önişlemlili numunelere göre daha düşük bulunmuştur. MD önişleminin hammaddeden ürünlere enerji dönüşümünde etkili olduğu görülmektedir. Ancak burada MD ısıtmayla pişirilmiş kimyasal önişirilmiş numunelerin sıvılaştırma ürünlerine ait hammaddeden ürünlere enerji dönüşüm yüzdelerinin, 3,4,5,6 ile gösterilen deney şartlarında elde edilenlerden yüksek olması beklenirken bu olmamıştır. Bunun sebebi de, önişirme sırasında; önişirilmiş numunelerin süzülerek çözücülerden uzaklaştırılmaları esnasında, süzüntüye geçen fındık ve portakaldan geçen çözünmüş maddelerin, geri kazanılmasındaki güçlük sebebiyle, bu maddeler alınamamış ve enerji denkliği hesabında da kullanılamamıştır.

#### 4.5.HAMMADDE SIVILAŞTIRMASINDA, MİNİ REAKTÖRDE OLUŞAN GAZLARIN ORSAT GAZ ANALİZ BULGULARI

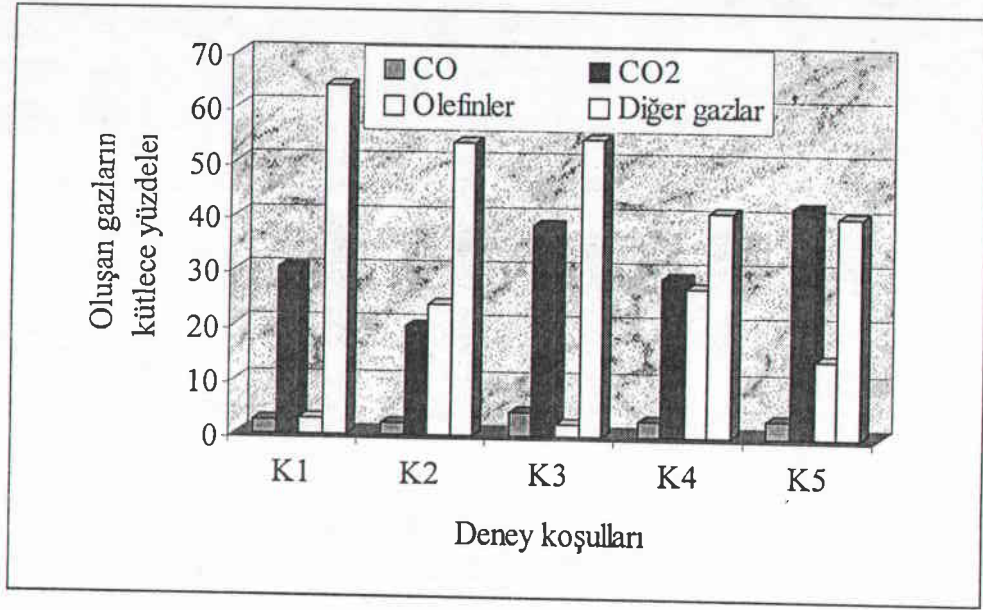
Yapılan deneylerde mini reaktör içinde oluşan gazlar zaman zaman Orsat Gaz analiz cihazında analiz edilmiş ve bu gazlar içindeki CO, CO<sub>2</sub> ve Olefinlere bakılmış kalan gazların da yanıp yanmadığı, yakılmak suretiyle kontrol edilmiştir. Gerek mini reaktörde oluşan gazlar, gerekse de MD sıvılaştırma deney düzeneğinde oluşan gazlar oldukça yanıcı özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Orsat gaz analizine ait deney bulguları Çizelge. 4. 43'te verilmiştir.

Önişlemlili ve önişlemsiz fındık ve portakal kabuklarının farklı koşullarda sıvılaştırılmasında; oluşan gazların, orsat analiziyle belirlenen gaz bileşenleri ve bunların hacimsel yüzdelerindeki değişim Şekil 4.43'te verilmiştir.

Çizelge.4.25.Fındık ve portakal kabuğu sıvılaştırmasında oluşan gazların orsat gaz analiz bulguları

Deney Şartları	OLUŞAN GAZLARIN HACİMSEL YÜZDELERİ			
	CO	CO <sub>2</sub>	Olefinler	Diğer gazlar
10 min MD önişlemlı 5 nolu elek üstü portakal kabuğu, % 100 katı içeriğinde, 673 K'de 60 min sıvılaştırma	2,5	30,5	3	64
10 min MD önişlemlı 5 nolu elek üstü fındık kabuğu, % 100 katı içeriğinde, 673 K'de 60 min sıvılaştırma	2,2	19,8	24	54
70 nolu elek üstü fındık kabuğunun % 100 katı madde derişiminde 700 W MD fırında 20 min sıvılaştırılması	4,6	38,4	2,4	54,6
5 nolu elek üstü portakal+fındık kabuğu, % 100 katı içeriğinde, 673 K'de 60 min piroliz	3	29	27	41
5 nolu elek üstü portakal+fındık kabuğu,% 20 katı içeriğinde, 673 K'de, 60 min sıvılaştırma	3,2	42	14,4	40,4





Şekil.4.43 Fındık ve portakal kabuğu sıvılaştırmasında, orsat gaz analizi ürünlerinin % hacimsel değişimleri

*K1:10 min MD önışlemlı 50 nolu elek üstü portakal kabuğu, % 100 katı içeriğinde, 673 K'de 60 min sıvılaştırma*

*K2:10 min MD önışlemlı 50 nolu elek üstü fındık kabuğu, % 100 katı içeriğinde, 673 K'de 60 min sıvılaştırma*

*K3:700 W'ta MD fırında 70 nolu elek üstü fındık kabuğunun % 100 katı içeriğinde, 20 min sıvılaştırma*

*K4:50 nolu elek üstü portakal+fındık kabuğu, % 100 katı içeriğinde, 673 K'de 60 min piroliz*

*K5:50 nolu elek üstü portakal+fındık kabuğu,% 20 katı içeriğinde, 673 K'de, 60 min sıvılaştırma*

Portakal ve fındık kabuklarını sıvılaştırıldıktan sonra, reaktör açılıp oluşan gaz boşaltıldığında zaman zaman bu gazların Orsa Gaz analizleri yapılmış ve tespit edilebilen (CO, CO<sub>2</sub> ve Olefinler) gazların hacimsel yüzdeleri bulunmuştur. Bu 3 ayrı gazın dışında kalan gazlar farktan diğer gazlar adı altında tanımlanmıştır. Genel olarak bu diğer gazlar sınıfına giren gaz ürünlerin yanıcılığının çok yüksek olduğu gazı alevle yakmak suretiyle belirlenmiştir. Orsat gaz analizinden, oluşan CO<sub>2</sub>'nin artmasıyla, ana hammaddenin organik yapısındaki oksijenin giderildiği söylenebilir. CO<sub>2</sub> oluşumu, hammadedeki oksijenin giderildiğini ve enerjinin ürün içerisinde yoğunlaştığını göstermektedir. Ayrıca organik maddedeki indirgenme olaylarının olduğunu ve hidrokarbon türü ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. CO varlığı,



CO<sub>2</sub> oluşumunun etkisini ve sonuçlarını kanıtlamaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçta, büyük mol kütleli bileşikler parçalanarak küçük mol kütleli bileşiklere dönüştüğü ve dönüşüm sonucu oluşan gaz içerisinde yanıcı hidrokarbon gazların oluşumu, parçalanmanın olduğunu göstermektedir. Parçalanmada, hammaddedeki oksijen CO<sub>2</sub> ve CO oluşumunu sağlamakta, CO ise indirgen etki yaparak yağ verimini artırdığı görülmektedir. Bulgular kaynak [196] bilgilerle desteklenmektedir.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Portakal ve fındık kabuklarından; MD ve/veya kimyasal çözücüler kullanılarak önişlemlili veya önişlemsiz hazırlanan örnekler, 25 mL lik YS/YB reaktörde, sıvılaştırılmış ve sıvılaştırmada oluşan yağ ve katı ürünlerin verimlerine etki eden değişkenler fındık ve portakal için ayrı ayrı saptanmıştır. Fındık ve portakal kabuklarının sıvılaştırılmasında, belirlenen sıvılaştırma parametreleri her iki hammadde için özetle aşağıda verilmiştir.

##### *Fındık kabuklarının minireaktörde sıvılaştırılmasında;*

- En uygun tane boyu 30 nolu elek üstünde kalan 850-600µm dir.
- En uygun MD önişlem süresi 30 min'dir. 30 min önişlem görmüş numunelerin sıvılaştırılmasında; portakal kabuğunun sahip olduğu enerjinin, hem katı, hem yağ, hem de katı+ yağ üründeki yüzdesi diğer önişlem sürelerinde sağlanan verimlerden daha fazladır. Toplam katı+yağ ürün açısından, hammadde enerjisinin % 81.30'u katı+yağ ürüne geçmiştir. Hammadde enerjisinin katı üründeki ve katı+yağ üründeki yüzdelерinin, MD önişlem süresinin artmasına paralel olarak arttığı görülmüştür.
- En uygun katı madde derişiminin % 20 katı olduğu sonucuna varılmıştır.
- YS/YB reaktörde en uygun sıvılaştırma süresi 15 min'dir. Mini reaktörde bekletme süresi arttığında, sıvılaşan ürünler gaz faza geçmekte ve/veya koklaşarak katı ürünlerin artmasına yol açmaktadır.
- Kimyasal önişşirmede; en uygun çözücünün metanol olduğu saptanmıştır.

##### *Portakal kabuklarının mini reaktörde sıvılaştırılmasında;*

- En uygun MD önişlem süresi 10 min'dir. MD önişlem süresi arttıkça sıvılaşan ürünler azalarak katı ürünlerin artmasına yol açmaktadır.
- En uygun katı madde derişiminin; % 10 katı olduğu saptanmıştır.
- HP/HT min reaktörde en uygun sıvılaştırma süresi 15 min'dir.
- Kimyasal önişşirmede; en uygun çözücü toluendir.

Laboratuvar ölçeğinde, biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılacağı teknolojilerin araştırılıp geliştirilmesinin ardından mevcut biyokütle potansiyelinin

belirlenmesi, ortaya çıkacak potansiyele görede pilot tesislerin kurularak biyokütleyi enerji kaynağına dönüştürme teknolojilerinin yaygınlaştırılması gerekmektedir.

Portakal ve fındık kabuklarının sıvılaştırılmasında, elde edilen yağın üst ısıl değerlerine bakıldığında, en düşük, 15,07 MJ/kg, en fazla 39,55 MJ/kg'dır. Literatürde, bazı sıvı yakıtların alt ısıl değerleri; fuel-oil-6 için; 41,27 MJ/kg, benzin için; 42,69 MJ/kg ve kalorifer yakıt (KALYAK)'ı için ise; 40,60 olarak verilmektedir [196]. Bu açıdan elde edilen sıvı ürünler fuel oil-6'ya yakın ısıl değere sahiptir.

Sıvılaştırmada yağ ürünlerin fazla olması; C ve H içeren hidrokarbon türü bileşiklerin fazla olduğunu göstermektedir. Sıvı ürünün katı üründen daha fazla oluşması da, katı ürünlerin organik çözücülerle veya su buharı etkisiyle veya da MD etkisiyle daha küçük moleküllü maddelere dönüştüğünü göstermektedir.

Elde edilen katı ürünler ise; 9,04 MJ/kg-47.62 MJ/kg arasında üst ısıl değere sahiptir. Burada ölçülen 47,62 MJ/kg'lık üst ısıl değer , ısıl değeri bilinen fuel oil-6'dan daha yüksektir. Öyle ki, saf karbonun alt ısıl değeri de literatürden .[197], kok kömürünün alt ısıl değeri; 30,14 MJ/kg, linyit kömürününki ise; 4,60 MJ/kg'dır. Katı ürünlerde ısıl değer bu kadar fazla olmasında etken; burada sadece saf karbon türü bileşikler oluşmamış, aynı zamanda hidrojenasyonla hidrojenle birleşmiş, zift türü maddeler de oluşmuş demektir. Bu maddelerin de parçalanarak sıvı ürünlere dahil edilmesi için, oluşan katı maddelerin ileri hidrojenasyonla hidrojenlenmesi ve sıvıya dönüşmesi için prosesler geliştirilmesi ve ileri araştırmalar yapılması, teknolojinin geliştirilmesi ve atıkların değerlendirilmesi için gerekmektedir.

Özellikle ülkemiz açısından büyük potansiyel oluşturan, portakal kabuğu ve fındık kabuğunun sıvı ürünlere dönüştürülmesiyle; şu faydalar sağlanabilecektir

- Net CO<sub>2</sub> üretiminin sıfır olmasını,
- İklim değişikliklerinin önlenmesi ve iklimin korunması
- Kaynakların korunması,
- Enerjinin korunması,
- Elde edilecek yağın kullanımıyla petrole olan gereksiniminin azaltılmasıdır.
- Ürün bileşenleri, petrol yerine; kimyasal madde kaynağı olarak kullanılabilir.

Sıvılaştırılma teknolojisi gelişme aşamasında olup, planlanan bilimsel araştırma verilerinin üretilmesi gerekmektedir. Bu bilgiler ülkemizde potansiyel olarak üretilen tarımsal atıkların petrole benzer yağ üretim koşullarının belirlenmesi, kendi teknolojimizi üretilmesi açısından önem taşımaktadır. Bir gün petrol kaynakları bittiğinde, var olan sistemlerin sürdürülebilir çalışmasını sağlamak için petrol yerini tutabilecek sıvı yakıtın üretilebileceği teknolojinin şimdiden geliştirilmesi için temel veri üretme niteliği taşıyan planlanan bu çalışmanın desteklenmesi gerekmektedir. Ayrıca konuda uzun yıllar araştırma yapılmış, bilgi birikimine ulaşılmış, insan gücünün yerinde kullanılması, araştırmaların desteklenmesi, teknolojilerin geliştirilmesi için temel bilgilerin üretilmesi gerekmektedir. Ayrıca petrole dayalı kimyasal maddelerin de aynı yoldan daha ileri proseslere üretilebileceği bulgulardan çıkarılmaktadır.



## KAYNAKLAR

- [1] Riley, G. A, "The Carbon Metabolism and Photosynthetic Efficiency of The Earth As A Whole", Am. Sci. **32 (2)**, p: 129-134, (1944)
- [2] Melikzade, A., "Dünya'da Enerji Kaynakları",  
Erişim: <http://www.angelfire.com/dragon/asif/worldenergy.htm>, (2004)
- [3] Melikzade, A., "Enerji Tanımı ve Kaynakları",  
Erişim: <http://www.angelfire.com/dragon/asif/worldenergy.htm>, (2004)
- [4] Markowsky, J. J., "Challenges Facing U.S. Coal", The Proceedings of The Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Coal and Slurry Technology Association, (1999)
- [5] Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, "Enerji ve Kömür", Erişim: <http://www.tki.gov.tr/turkiye1.htm>, (2004)
- [6] Vogel, C., "Coals Role in Electrical Power Generation: Will It Remain Competitive", The Proceedings of The Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Coal and Slurry Technology Association, s. 13-24, (1999)
- [7] US Department of Energy, "Annual Energy Review", Erişim: <http://tonto.eia.doe.gov/FTP/ROOT/multifuel/038497.pdf>, (1997)
- [8] Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, "Vizyon 2023 Teknoloji Öngörüsü Projesi", Enerji ve Doğal Kaynaklar Paneli Raporu  
Erişim: [http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/teknolojiongorusu/paneller/enerjive\\_dogalkaynaklar/raporlar/ekler](http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/teknolojiongorusu/paneller/enerjive_dogalkaynaklar/raporlar/ekler), Ankara, (2003)
- [9] Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı, "Dünya Doğal Gaz Rezervleri, Tüketimi ve Muhtemel Gelişmeler",  
Erişim : <http://www.dtm.gov.tr/ead/ekonomi/sayi4/dogalgaz.htm>, (2000)
- [10] Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, Erişim: [www.eie.gov.tr](http://www.eie.gov.tr)(2004)
- [11] Başaran, M., "Kömürle Çalışan Termik Santraller", Çevre ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB Makina Mühendisleri Odası Yayını, s: 104-113, Ankara, (1997)
- [12] Karadeli, S., "Rüzgar Enerjisi", Temiz Enerji Vakfı, **Yayın No : 5**, s46, (2001)

- [13] Avrupa Rüzgar Enerjisi Birliği-EWEA / Enerji ve Geliştirme Forumu - FED Uluslararası Greenpeace Vakfı, “Rüzgar Enerjisi-% 10”, Erişim: <http://www.geocities.com/bulaytekin/ruzgar10/ruzgar10.htm#Rapor%20Özeti>, (1999)
- [14] Özerdem, B., “Türkiye’de Rüzgar Enerjisi Uygulamalarının Gelişimi ve Geleceği”, Mühendis ve Makine Dergisi, Sayı: 526, Erişim:[http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2003/kasim/makale\\_enerji.htm](http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2003/kasim/makale_enerji.htm), (2003)
- [15] Türkiye’nin Enerji Politikaları, Erişim : <http://www.turan.tc/orkun/enerji.htm>, (2004)
- [16] TMMOB Makina Mühendisleri Odası, “Enerji Politikaları İle Yerli, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları”, Erişim: [Http://www.mmo.org.tr/mmo/oda\\_gorusleri/enerji\\_politika.htm](Http://www.mmo.org.tr/mmo/oda_gorusleri/enerji_politika.htm), (2004)
- [17] Geothermal Education Office, “Geothermal Energy Facts”, Erişim : <http://www.geothermal.marin.org/geoenergy.html>, (2004)
- [18] Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, “21. Yüzyılın Enerji Teknolojileri”, Erişim: [www.tubitak.gov.tr/btpd/btsp/platform/enerji/bolum6-2.html](http://www.tubitak.gov.tr/btpd/btsp/platform/enerji/bolum6-2.html), (1999)
- [19] Elektrik Mühendisleri Odası, “Enerji Raporu”, [http://www.emo.org.tr/eski/merkez/raporlar/enerji\\_raporu\\_2002.htm](http://www.emo.org.tr/eski/merkez/raporlar/enerji_raporu_2002.htm), Ankara, (2002)
- [20] İnan, D., “Geçmişten Bugüne Enerji Kullanımı”, Temiz Enerji Vakfı Yayını, No : 1, s19, Ankara, (2001)
- [21] Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, “Türkiye Bilimsel Çevre Dostu Yenilenebilir Enerji Kaynakları ile İlgili Teknolojiler-Alt Grup Raporu”. Biyokütle Enerjisi, 6. Bölüm, ( 2001)
- [22] Özbudun, N. “Organik Atıklardan Elde Edilen Enerji –Biyogaz”, Türkiye 3.Genel Enerji Kongresi, M T A Enstitüsü, Ankara, (1978)
- [23] Kışlalıoğlu-Berkes, M., “Çevre ve Ekoloji”, 4. Basım, İstanbul, Remzi Kitabevi, (1993)

- [24] Makine Mühendisleri Odası, “Enerji Politikaları İle Yerli, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları”,  
Erişim: [http://www.mmo.org.tr/mmo/oda\\_gorusleri/enerji\\_politika.htm](http://www.mmo.org.tr/mmo/oda_gorusleri/enerji_politika.htm),  
(2004)
- [25] Tacer, Ö., “Alternatif Enerji Kaynaklarının Gerekliliği ve Kullanımı”,  
Erişim : [www.arkabahce.ada.net.tr/proje/nukleer/alter.html](http://www.arkabahce.ada.net.tr/proje/nukleer/alter.html), (2004)
- [26] TERA-Türkiye'nin Temiz Enerji Kaynağı, Yenilenebilir Enerjiler,  
Erişim: [www.teraenerji.com/enerjiler\\_diger.html](http://www.teraenerji.com/enerjiler_diger.html), (2004)
- [27] Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F., " Hidrojen ve Yakıt Pilleri Başlıklı Söyleşi, MMO İstanbul Şube, (2003)
- [28] Probst, R. F., and Hicks, R. E., “Synthetic Fuels”, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 490p., (1982)
- [29] Klass, D., L., “Fuels From Waste”, K.Othmer (Eds.), Vol. 11, p: 334-392, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1980)
- [30] Meyers, A. R., “Handbook of Energy Technology and Economics”, John Wiley and Sons, Inc., Canada, (1983)
- [31] Hall, D. O., and Groot, P. J. D., “Introduction: The Biomass Framework, Biomass-Regenerable Energy”, D. O. Hall and R. P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 3-24, (1987)
- [32] Zerbe, J., ,”Forest Residuals”, The Universal Energy Source, Proceedings of The Southern Biomass Conference, USA, (1988).
- [33] Barnard, G. W., “Wood Fuel in Developing Countries”, Biomass-renewable Energy, p : 367-399, D:O:Hall and R. P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons, Inc., London, (1987)
- [34] Nair, P. K., “Agroforestry and Firewood Production, Biomass-Renewable Energy”, pp: 367-399, John Wiley and Sons, Inc., London 1987.
- [35] Calvin, M., “Petroleum Plantations for Fuel and Materials”, Bio. Sci., 29, pp : 533-538, Calvin, M., 1985, Fuel Oils from Higher Plants, Ame. Proc. Phyto. Chem. Soc. Eur., 26, pp :147-160, (1979)
- [36] Monk, R. L. and Kresovich, S., “New Crops-Exploring The Options, Biomass-Regenerable Energy”, D. O. Hall and R. P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, p: 103-117, (1987)

- [37] Calvin, M., "Energy and Materials Via Photosynthesis, Living Systems as Energy Converters", Elsevier Applied Science,: pp : 299-327, New York, Vol. 1, (1977)
- [38] Pütün, E., Beşler, S. ve Bingöl, N., "İki Euphorbia Türündeki Biyolojik Ham Petrol Elde Edilmesine, Çözücü Etkisinin Araştırılması", Anadolu Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak. Dergisi, Eskişehir, C. IV, s:73-91., (1988)
- [39] Tutkun, O. ve Pehlivan, D., "Katı Atıklardan Sıvı Yakıt Elde Edilmesi", Türkiye 4. Enerji Kongresi, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, s: 81-92, (1986)
- [40] Wereko, B., Hagan, E. B., "Biomass Conversion Tech.", John Wiley and Sons, Inc., Sussex, p: 203 (1996)
- [41] Ranney, J. W. and Cushman, J. H., "Energy from Biomass, The Energy Sourcebook", R. Howes and A. Fainberg (Eds.), American Institute of Physics, New York, pp: 299-311, (1991)
- [42] Bridgwater, A. V. and Bridge, S. A., A Review of Pyrolysis and Pyrolysis Technologies, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, A. V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, pp: 11-92, (1991)
- [43] Bridgwater, A. V., "Review of Thermochemical Biomass Conversion", Crown Company, UK, 76p, (1991)
- [44] Schiefelbein, G. F., "Proceedings of The Biomass Thermochemical Conversion Contractors", Review Meeting, Thermochemical Conversion Program Annual Meeting : Proceedings, Golden, CO, USA, p : 1-4, (1988)
- [45] Ghislain, G., "Environmental Issues and Biomass, Biomass for Energy", Environment, Agriculture and Industry, 8<sup>th</sup> E.C. Conference, Ph. Chartier, A. A. C. M. Beenackers and G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, p : 54-61, (1995)
- [46] Chartier, P. H. and Beenackers, A. A. C. M., "Executive Summary Key Issues for Developing a Strategy, Biomass for Energy", Environment, Agriculture and Industry, 8<sup>th</sup> E. C. Conference, Ph. Chartier, A. A. C. M. Beenackers and G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 1, p : 200-212, (1995)



- [47] Hall, D. O., Barnard, G. W. and Mass, P. A., "Biomass for Energy in Developing Countries", Pergamon Pres, Oxford, (1982)
- [48] Mattew, R. J., "Biomass for Energy, Biomass Handbook", O., Kinati, C.W., Hall, K.Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki and S. Sudo (Eds.), Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, pp : 97-100, (1989)
- [49] Bridgwater, A. V., "The Thermochemical Processing System", Thermochemical Processing of Biomass, A. V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, pp : 35-52, (1984)
- [50] Peel, R. B., "Fluidised Bed Combustion and Gasification of Biomass", Biomass for Energy and Industry, 5<sup>th</sup> E. C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London, Vol. 2, pp : 541-545, 1990
- [51] Klass, D. L., "The US. Biofuels Industry, Chemtech, 20, p: 720-731, (1990)
- [52] Blackadder, W. H. and Rensfelt, E., "Synthesis Gas from Wood and Peat-The Mino Process", Thermochemical Processing of Biomass, 1<sup>st</sup> E. C. Conference, A. V. Bridgwater (Edi.), Butterworths and CO, UK, pp: 137-149, (1984)
- [53] Knight, J. A., "Progress in Biomass Conversion", Cilt I, Academic Press, New York, (1979)
- [54] Sofer. S. S. and Zaborsky; O. R., "Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels", Plenum Publishing Co. New York, (1981)
- [55] Bridgewater. A. V. and Beenackers. A. A. C. M, "Energy from Biomass", In Proc. 3. E C Conference, Volume 3. , Ed. W. Palz. J., Coombs and D. O. Halts. Elsevier Applied Sci., London. U K.. p. 62-247, (1985)
- [56] Bridgewater, A. V. and Van Swaaij, W.P.M., "Energy from Biomass". , In Proc. 4. E C Conference , Volume 4, Ed. G. Grassi, B., Belmont, J. F., Molle and H. Zibetti, Elsevier Applied Science, London, U K, p: 51-235, (1987)
- [57] Bridgewater, A. V., "In Research in Termochemical Biomass Conversion", Ed. A. V. Bridgewater and J. L. Kuester, Elsevier Applied Science, London. U K, (1988)

- [58] Beenackers, A. A. C. M., Bridgewater, A. V. and Van Swaaij, W.P.M., "Status and Opportunities for Thermochemical Biomass Conversion in The European Community", In The Energy from Biomass, Proc. 3. Contractors Meeting Ed., G. Grassi, D. Pirrwitzve H. Zibetta., Elsevier Applied Science, London, p : 18-24, (1989)
- [59] Diebold, J., "Development of Pyrolysis Reactor Concepts in The USA in Biomass Pyrolysis Liquid Upgrading and Utilization", Ed. A. V. Bridgewater and G. Grassi., Elsevier Applied Science, London, p : ,50-341, (1991)
- [60] U K. Buekens., A., G., Schoeters, J., G., "Pyrolysis and Gasification, Department of Chemical Engineering and Industrial Chemistry", Free University of Brussels, Belgium, (1988)
- [61] Akdeniz. F., "Doğu Karadeniz Fındık Kabuğunun Pirolizi, Piroliz Kinetiği ve Piroliz Ürünlerinin Fraksiyonlanması", Karadeniz Teknik Ün., Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, (1994)
- [62] Akdeniz. F., "Doğu Karadeniz Fındık Kabuğunun Pirolizi, Piroliz Kinetiği ve Piroliz Ürünlerinin Fraksiyonlanması", Karadeniz Teknik Ün., Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, (1994)
- [63] Boocock, D. G. B.. Mackay, D. and Lee, P., "Wood Liquefaction Extended Batch Reactions Using Raney Nikel Catalyst", Can. J. Chem. Eng., 60, p : 802-808, (1982)
- [64] Pütün, A. E., Yorgun, S., Koçkar, Ö. M., Gerçel, H. F., Andresen, J., Snape, C. E, Pütün, E., "Fixed-Bed Pyrolysis and Hhydrolysis of Sunflower Bagasse: Product Yields and Composition" Fuel Processing Technology, 46, p : 49-62, (1996)
- [65] Boocock, D.,G., Sherman, K. M., "Further Aspects of Powdered Poplar Wood Liquefaction by Aqueous Pyrolysis", Can. J. Chem. Eng., 63, p : 627-633, (1985)
- [66] Beckman, D., Boocock, D. G., "Liquefaction of Wood by Rapid Hydrolysis", Can. J. Chem. Eng., 61, p : 351-360, (1983)
- [67] Mashchio, G., Koufopoulos, C. and Lucchesi, A., "Pyrolysis, A Promising Route for Biomass Utilizaion", Biosource Technology, 42 p : 219-231, (1992)

- [68] Lede, J., "Solar Thermochemical Conversion of Biomass", Solar Energy, 65, 1, (1999)
- [69] Maggi, P., Delmon, B., 1994, "Comparison Between 'Slow' and 'Flash' Pyrolysis Oils from Biomass", Fuel, 73, 5, p : 671-677, (1999).
- [70] Karaosmanoğlu, F., Tetik, E., Güllü, E., "Biofuel Production Using Slow Pyrolysis of The Straw and Stalk of The Rape Seed Plant", Fuel Processing Technology, 59, p : 1-12, (1999)
- [71] Caubet, S., Corte, P., Fahim, C., Traverse., J. P., "Thermochemical Conversion of Biomass : Gasification, by Flash Pyrolysis Study", Solar Energy, 29,6, p : 565-572, (1982)
- [72] Beaumont, O., "Flash Pyrolysis Products From Beech Wood", Wood and Fiber Science, 17, 2, p : 228-335, (1985).
- [73] Meier, D., Faix, O., "State of the Art of Applied Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Materials-A Review", Bioresource Technology, 68, p : 71-77, (1999)
- [74] Solantausta, Y., Yylund, N. O., Westerholm, M., Koljonen, T., Oasmaa, A., "Wood Pyrolysis Oil As Fuel in A Diesel-Power Plant", Bioresource Technology, 46, p : 177-188, (1993)
- [75] Schwab, A. W., Bagby, M, O., Freedman, B., "Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils", Fuel, 66, p : 1372-1378. 1987
- [76] Demirbaş, A., "Kinetics for Non-İsothermal Flash Pyrolysis Of Hazelnut Shell", Bioresource Technology, 66, p : 247-252, (1998)
- [77] Demirbaş, A, Properties of Charcoal derived from Hazelnut Shell and The Production of Briquettes Using Pyrolytic Oil, Energy, 24, p : 141-150, (1999)
- [78] Lemieux, R., Roy, C., Caumiq, B. D.and Blanchette, D., "Preliminary Engineering Data for Scale-up of a Biomass Vacuum Pyrolysis Reactor, Production Analysis Upgrading of Oil Biomass", K. S. Vorres (Ed.), American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 32, Washington, p : 12-20, (1987)
- [79] Bridgwater, A. V. and Grassi, G., "Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation", Elsevier Applied Science, London-England, (1991)

- [80] Pütün, A. E., Özcan, A. and Pütün, E., "Pyrolysis of Hazelnut Shell in A Fixed-Bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-Oil", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 52, p : 33-49, (1999)
- [81] Meier, D. and Rupp, M., "Direct Liquefaction Technogy of Biomass : Status and Review, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation", A. V., Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, p : 155-176, (1991)
- [82] Eager, R. L., Mathews, J. F. and Pepper, J. M., "Liquefaction of Aspen Poplar Wood", Can. J. Chem. Eng., 60 p : 289-294, (1982)
- [83] Appel, H. R., Fu, Y. C., Friedman, S., "Converting Organic Wasters to Oil", US..Bureau of Mines Technical Report of Investigation, No: 7560, (1971)
- [84] Demirbaş, A., "Lignoselülozik Ürünlerin Katalitik Yöntemle Parçalanması", Türk Kimya Dergisi. Cilt 10, Sayı :1, ss : 25-31, (1986)
- [85] Demirbaş, A., 2004, A New Method on Wood Liquefaction, Chim. Acta. Truc., To Be Published.
- [86] Grassi, G. R., "Biomass Programme of The C.E.C". In Renewable Energy and The Enviroment Cetided By A.A.M. Volume 3. Pergamon Press, New York, p. 1255, (1992).
- [87] Demirbaş, A., "Catalytic Conversion of Residual Lignoselulosic Materials to An Asetone -Soluble Oil", Fuel Science and Technology Int, 9,2 p : 425-433, (1991)
- [88] Demirbaş A., "Conversion of Wood to Liquid Product, Using Alkaline Glycerol", Fuel Science and Technology ,9,2 , p : 173-184,.(1992)
- [89] Küçük, M. M. and Demirbaş, A., "Biomass Conversion Processes", Energy Convers, 38, p : 151-165, (1997)
- [90] Fischer, F. Schrader, H, Brennst Chem , 161-257, (1921)
- [91] Waterman H.and Kortlandt, F.,Rec. Trav. Chim : 43, p691, (1924)
- [92] Bergius, F.,Naturwiss 16,1, (1928)
- [93] Berl, E.; Schmidt, A.,Justus Liebig's Ann. Chem. 461, 192, (1928)
- [94] Berl, E.; Schmidt, A.,Justus Liebig's Ann. Chem. 493, 97, (1932)
- [95] Berl, E.; Schmidt, A.; and Koch, H., Angew. Chem. 43, 1018, (1930).



- [96] Berl, E., Science, September and January, (1934)
- [97] Berl, E., Science, January, (1935)
- [98] Lipmann, J. G., Ind. Eng. Chem. 27, 105 (1935)
- [99] Berl, E., "Production of Oil From Plant", Material Science, Vol. 99, No:2573, (1944)
- [100] Martin, R. H. and Robinson, R., J, Chem. Soc., 491, (1943)
- [101] Musser, D. M. and Adkins, H.; J., Amer. Chem. Soc., 60, p : 664-669, (1938)
- [102] National Acedemy of Sciences, "Methane Generation from Human, Animal and Agricultural Wastes" , (1977)
- [103] Heinemann, H, Petroleum Refiner, 29 (2), 111, (1950)
- [104] Heinemann, H, Pet. Refirer, 33,161, (1954)
- [105] Pines, H., Shamaingar, M. and Postl, W. S., J. Amer. Chem. Soc.,77, 5.99-51.2, (1955)
- [106] Franzon, O.; Samuelson, O.;Svensk Paperstidn, 60, 872, (1954)
- [107] Christofferson, D.; Samuelson, O.,; Svensk Papperstidn, 63, 729, (1960).
- [108] Alfredson, U.; Samuelson, O.; Svensk Pappierstidn , 65,1001, (1962)
- [109] Gunne, I.; Samuelson, O.; Thede, L.; Svensk Pappierstidn 71, 161, (1968)
- [110] Samuelson, O.; Thede, L.,; Acta Chem. Scand. 22,1913, (1968)
- [111] Samuelson, O.; Stolpe, L.,; Svensk Papperstidn. 72,623, (1969)
- [112] Samuelson, O.; Stolpe, L.,; Svensk Papperstidn. 74,545, (1971)
- [113] Samuelson, O.; Sjoberg, L.,; Svensk Papperstidn. 75,583, (1972)
- [114] Samuelson, O.; Stolpe, L.,; Acta. Chem. Scand. 27,3061, (1973)
- [115] Samuelson, O.; Stolpe, L.,; Svensk Papperstidn. 77,16., (1974)
- [116] Samuelson, O.; Stolpe, L.,; Svensk Papperstidn. 77,513, (1974)
- [117] Clingman, W. H. and Wadsworth, F. T., J. Org. Chem., 23, p : 276-280, (1958)
- [118] Stork, G.; J. Amer. Chem. Soc., 69, p : 576-579, 1(947)
- [119] Appell,H.R.; Fu,Y.C.; Illig, E.G.; Steffgen, F.W; Miller, R.D., US Bureau of Mines Report of Investigation RI 8013 , Washington,. (1975)

- [120] Del Bel, E.; Friedman, S.; Yavorsky, P.M.; Ginsberg, H.H.; "Design of a Wood Waste to Oil Pilot Plant", American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints 20 (2): p : 17-21, (1975)
- [121] Houle, E. H.; Ciriella, S. F.; Ergun, S. and Basunio, D. J.; "Thechnical Evaluation of the Waste-to-Oil Pilot Plant at Albany", Oregon by Bechtal Corp. for U.S. ERDA Contract E(04-3)-1194, (1976)
- [122] Appell, H. R.; Fu, Y. C.; Illig, E. G.; Steffgen, F. W.; Miller, R.D., "Conversion of Urban Refuse to Oil", U.S. BOM, TP25., (1970)
- [123] Appell, H. R.; Fu, Y. C.; Friedman, S.; Yavorsky, P. M.; Wender, I., "Conversion Organic Wastes to Oil, A Replenishable Energy", US Bureau of Mines, RI 7560, (1971)
- [124] Friedman, S., Ginsberg, H.H., Wender, I. and Yavarsky, P. M., 1972, 3rd Mineral Waste Utilization Symp., Chicago, IL, March 14-16,(1972)
- [125] Appell,H.R.; Fu,Y.C.; Illig, E.G.; Steffgen, F.W.; Miller, R.D., US Bureau of Mines Report of Investigation RI 8013 , Washington. (1975)
- [126] Fu, Y. C., Metler, S. J., Illing, E. G., Envir. Sci. Tech, 1974
- [127] Ergun, S., 1980, Biomass Liquefaction Efforts in The United States' U.S. DOE Report LBL-10456, (1980)
- [128] Schaleger, L. L., Yaghoubzadeh, N., Ergun, S., "Pretreatment of Biomass Prior to Liquefaction, Third Annual Biomass Energy Systems Conf. , Proceedind, SEFI/TP. 33-285 (Golden, CO, Solar Energy Research Institute), p. 119-122, (1979).
- [129] Wilhelm D. J., "Transportation Fuel from Biomass By Direct Liquefaction and Hydrotreating", In Proceeding of Energy from Biomass and Wastes, V, Lake, Buena Vista, Florida, p : 26-30, (1981)
- [130] Molton, P. M. and Demmitt, T. F.; "The Mechanism of Cellulose Pyrolysis", A reviev of the Literature, Battelle-Northwest Report BNWL-2297 August Odc-813.4, 23p, (1977)
- [131] Molton, P. M.; Demmitt, T. F.; Donovan, J. M.; and Miller, R. K.; "Mechanisms of Conversion of Cellulosic Wastes to Liquid Fuels in Alkaline Solution." Symp. Papers. "Energy from Biomass and Wastes", Inst. of Gas Tech., Chicago Illinois, p : .293-316, (1978)

- [132] Çalımlı, A., Olcay, A., "Supercritical Gas Extraction of Spruce Wood", *Holzforchung*, 32, p :7-10, (1978)
- [133] Olcay, A., Çalımlı, A., "Supercritical Dioxan Extraction of Spruce Wood and of Dioxan Lignin and Composition of The Extracts With Pyrolysis Products", *Separation Science and Techonology*, The Special Topics Issue. Vol.17, No.1, (1982)
- [134] Miller, R. K.; Molton, P. M. and Russel, J. A.; "Thermal Degradatio of Cellulose in Alkali", *3rd Miami Int. Conf. On Alternative Energy Sources*, December, Pacific Northwest Lab.Battelle, (1980)
- [135] Teixeira da Silva F. and Schuchardt, U., "Ciencia e Cultura" Sum. 32, 385, *Biotech. and Bioeng. Sym.* 10, (1980)
- [136] Björnbom, E.; "Liquefaction of Swedish Peats", *Fuel*, Vol. 6, Jan. p:7-13, (1981)
- [137] Molton, P. M.; Miller, R. K.; Russell, J. A.; and Donovan, J. M.; "Biomass As A Nonfossil Fuel Source", *ACS Symposium series No:144* Donald L. Klass, Editor p.138-162, (1981)
- [138] Elliott, D. C.; "Process Devolepment for Direct Liquefaction of Biomass' Fuels from Biomass and Wastes", D.L. Klass and G.H. Emert, Eds., *Ann Arbor Science Publishers, Inc, Ann Arbor, MI*, p. 435- 450, (1981)
- [139] Elliott, D. C., *Biotechnology and Bioengineering Symp.*,No. 11, p: 187, (1981)
- [140] Elliott, D. C.; Baker, E. G., "Hydrotreating Biomass Liquids to Produce Hydrocarbon Fuels", *Symp. Energy From Biomass and Wastes X*, Washington, D.C., April 7-10, (1986)
- [141] Papper, K. W. and Baver, H. F.;, "The Nature of Pyrolytic Oil from Municipal Solid Waste in Fuels from Waste",L.L.Anderson and D.A.Tillman Eds., *Academic Press, Inc.,New York*,p 73-86, (1977)
- [142] Boocock,D. G. B. and ark.; *Can. Jour. of Chem. Eng.*, 57, p : 98-101, (1979)
- [143] Eager, R. L.; Mathews, J. F.; Pepper, J. M.; Zohdi, H., *Can. J. Chem.* 59, 2191, (1981)

- [144] Elliott, D. C. "Analysis and Comparison of Products from Wood Liquefaction' Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion", R. Overend et al. Eds. Elsevier Applied Science Publishers, (1985)
- [145] Beckman, D.; Elliott, D. C., The Canadian J. of Chem. Eng. Vol.63, Feb., p : 99-104, (1985),
- [146] Boocock, D. G. B.; Kallury, R. K. M. R.; Tidwell, T. T. Chem 55, 168, (1983)
- [147] Schuchard, U. and Matos, F. A. P.; Fuel Vol.61 p 106-110, (1982)
- [148] Furimsky, E., Catal. Rev. Sci. Eng. 25, 3, 421, (1983)
- [149] Elliot, D. C.; "Hydrodeoxygenation of Phenolik Components of Wood-Derived Oil", Symp. on Processing Heavy Oils and Residue, Seattle Meeting, p : .667-674, (1983)
- [150] Schirmer, R. E.; Pahl, T. R.; and Elliot, D. C., Fuel Vol.3, p: .367-37, (1984)
- [151] Elliott, D. C.; Baker, E. G.; 1985; 'Hydrodeoxygenation of Wood-Derived Liquid to Produce Hydrocarbon Fuels' 20th IECEC Miami Beach, Florida August 18-20.
- [152] Taner, F., "Thermochemical Treatment of Solid Waste Obtained from Waste Water Treatment Plant of Pulp and Paper Factory with Acetic Acid" , MER3 Materials and Energy from Refuse, Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. Antwerp. Belgium (Edited by A. Buckens), p : 7.67-7.72, (1986)
- [153] Taner, F.; Boztepe, H.; Kimyonsen, U.; "Thermochemical Treatment of The Solid Waste Obtained from NaOH Pulp and Paper Factory with 15% Acetic Acid and for Conversion to Crudes", 2nd European Conf. on Env.Tech., Amsterdam, (1987)
- [154] Demirbaş, A.; "A New Method on Wood Liquefaction", Chim. Acta Turc., Vol.13, No.2, (1985)
- [155] Taner, F, "Ligno-Selülozik Katı Atıkların Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı, Yağ ve Biyogaza Dönüştürme Koşullarının Araştırılması", ÇAĞ79, TÜBİTAK Projesi, Adana, (1988).



- [156] Taner, F, and Ersöz, G, “Thermochemical Treatment of Cotton Stalk with 15% Acetic Acid and NaOH at 10 MPa İnitial Pressure”, Proceeding of Env’89 Symposium, p: 341, Adana, Turkey (1989)
- [157] Taner, F., Eratik, A. ve Ardic, İ., “Identification of the Compounds İn The Aqueous Phases From Liquefaction of Lignocellulosics”, Fuel Processing Technology, 86, p: 407-418 (2005)
- [158] Minova, T, Ogi, T, Dote, Y. and Yokoyama, S, “Effect of Lignin Content on The Direct Liquefaction of Bark”, International Chemical Engineering, Vol. 34, No:3, p:428-430, (1992)
- [159] Lalvani, S. B, Rajagopal, P, Akash, B, Korapchak, J. A and Muchmore, C.B, “Liquefaction of Newsprint and Cellulose in Tetralin Under Moderate Reaction Conditions”, Fuel Processing Technology, 35, p:219-232, Amsterdam, (1993)
- [161] Baydar, G, “Pamuk Sapı ve Pamuk Sapından İzole Edilen Lignin ve Selülozun, Asetik Asitle Sıvılaştırılmasından Elde edilen Sıvı (Yağ) Fazın Bileşenlerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, (1994)
- [161] Minova, T, Yokoyama, S, Kishimoto, M, and Okakurat, T, “Oil Production From Algal Cells of *Dunaliella Tertiolecta* by Direct Thermochemical Liquefaction”, Fuel, 74, p:1735-1738, (1995)
- [162] Lin, I. Z, Yao, Y. G, Yoshioka, M. and Shiraishi, N, “Liquefaction Mechanism of Lignin in The Presence of Phenol at Elevated Temperature Without Catalysts-Studies on Beta-0-4 Model-Compound”, 1<sup>st</sup> Structural Characterization of The Reaction- Product, Holzforschung, Vol. 51, Iss4, p: 316-324, (1997)
- [163] Andres, J. M, Ferrando, A. C, and Ferrer, P, “Liquefaction of Low Rank Coals with Hydriodic Acid and Microwaves”, Energy Fuels, 12 (3), p: 563-569, (1998)
- 
- [164] Yutaka Dote, Seiichi Inoue, Tomoko Ogi and Shin-Ya Yokoyama, “Distribution Of Nitrogen To Oil Products From Liouef Action of Amino Acids”, Bioresource Technology, 64, p: 57-160, (1998)

- [165] Shah, N, Rockwell, J. and Huffman, G. P, "Conversion of Plastic to Oil : Direct Liquefaction Versus Pyrolysis and Hydroprocessing", Energy and Fuels, **13**, p. 832-838, (1999)
- [166] Demirbaş, A, "Conversion of Biomass Using Glycerin to Liquid Fuel for Blending Gasoline Alternative Engine Fuel", Energy Conversion and Management, p. 1741-1748, (2000)
- [167] Oto Haber Dergisi, 2000, Dizeler Rakip Yakıt : Biyodizel, Sayı : 18, s :68-69, İstanbul].
- [168] Halisdemir, H, "Belediye Çöp Bileşenlerindeki Organik Maddelerin Isıl Değerlerinin Saptanması", Yüksek Lisans Tezi, ME. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, (2001)
- [169] Mahmood M. Barbooti B,, Thamer J. Mohameda, Alaa A. Hussain A,1, Falak O. Abasa, "Optimization Of Pyrolysis Conditions of Scrap Tires Under İnert Gas Atmosphere", J. Anal. Appl. Pyrolysis , **72**, p: 165–170, (2004)
- [170] Daniela G. Limaa, Valerio C.D. Soares A, Eric B. Ribeiro A, Daniel A. Carvalho B, Erika C.V. Cardoso A, Flavia C. Rassi A, Kleber C. Mundima, Joel C. Rubima, Paulo A.Z. Suarez A, "Diesel-Like Fuel Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils", J. Anal. A l. Pyrolysis **71**, p: 917–934, (2004)
- [171] Palafox, C. L. and Chase, H. A., "Microwave Induced Pyrolysis of Plastic Wastes", Ind- Eng. Chem. Res. , **40**, p : 4749-4756, (2001)
- [172] Demirbaş, A., "Effect of İnitial Moisture Content On The Yields of Oily Products From Pyrolysis of Biomass", J. Anal. Appl. Pyrolysis, **Volume 71, Issue 2**, June 2004, p : 803-815, ( 2004)
- [173] Anton R. Reed and Paul T. Williams, "Thermal Processing Of Biomass Natural Fibre Wastes By Pyrolysis", International Journal Of Energy Research Lnt. J. Enerkv Res. , **28**:131-145 (Dol: 10.1002{Er.956), (2004)
- [174] Paul T. Williams and Ranbir Bagri, "Hydrocarbon Gases and Oils From The Recycling of Polystyrene Waste By Catalytic Pyrolysis", International Journal of Energy Research Lnt. J. Energy Res. , **28** , p: 31-44, (2004)

- [175] Şimşek, E. H. , Karaduman, A., Toğrul, T., “The Effect of Moisture on the Liquefaction of Some Turkish Coals In Tetralin with Microwave Energy”, Energy Sources, 24, (7) p: 675-684, (2002)
- [176] Şimşek, E. H., Karaduman, A. and Olcay, A., “Liquefaction of Turkish Coals in Tetralin with Microwaves”, Fuel Processing Technology, Volume 73, Issue 2, 25 , p : 111-125, (2001)
- [177] Rincon, J.M. and Cruz, S., “Influence of Preswelling on Liquefaction Coal”, Fuel, 67, p1162, (1988)
- [178] Agun, N. E., “Mikrodalga Enerji İle Kömür Sıvılaştırılmasına Ön Şişirmenin Etkisi”, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (Yüksek Lisans Tezi), Ankara, (2001)
- [179] MEB Kitapları , Mikrodalga, 1. Baskı , İstanbul, (1983)
- [180] Çolakoğlu, K., “Fen ve Mühendislik İçin Fizik, Modern Fizik İlaveli”, Serway’dan Çeviri, Palme Yayıncılık, Cilt 1, s : 884-893, (1996)
- [181] Oktay, A., Bazı Besin Maddelerinin Hazırlanmasında Elektromagnetik Enerjinin Kullanılması”, İTÜ Dergisi, Cilt: 36, Sayı: 3. (1978)
- [182] Jacob, J., Chia, L.H.L., and Boey, F. C., “Review Thermal and Nonthermal Interaction of Microwave Radiation with Materials”, Journal of Material Science, 30, p: 5321-5327, (1995)
- [183] Kinston, H. and Hazwell, J., “Microwave – Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications”, American Chemical Society, Washington, DC, p 774, (1997)
- [184] Hague, K.E., “Microwave Energy For Mineral Treatment Process- A Brief Review”, Int.J. Minner. Process , 57, p :1-24. (1999)
- [185] Joret, L, Cote, G., Bouer, D., “Effect Of Microwave On The Rate Of Dissolution Of Metal Oxides (CeO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ) in Nitric Acid”, Hydrometallurgy, 45, p : 1-2, (1997)
- [186] Ordu Ticaret Borsası, “Her Yönüyle Fındık”, Erişim: [http://ordutb.tobb.org.tr/tr/duyuru\\_oku.asp?id=27](http://ordutb.tobb.org.tr/tr/duyuru_oku.asp?id=27), (2004)

- [187] Kutkan, F., "Fındık Raporu", T. C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Araştırma Planlama ve Koordinasyon Kurulu Başkanlığı, Erişim : [http://www.tarim.gov.tr/arayuz/5/icerik.asp?efl=urun\\_raporlari/urun\\_index\\_2002.htm&curdir=\uretim\istatistikler\urun\\_raporlari&fl=findik/findik.htm](http://www.tarim.gov.tr/arayuz/5/icerik.asp?efl=urun_raporlari/urun_index_2002.htm&curdir=\uretim\istatistikler\urun_raporlari&fl=findik/findik.htm)
- [188] Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi, "Türkiye'de Üretim", Erişim : <http://www.igeme.org.tr>, (2004)
- [189] Doğan, E. Ü, "Narenciye Atıklarının THP Üretiminde Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, s : 87, (2002)
- [190] T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Türkiye Meyve Üretim, Erişim [http://www.tarim.gov.tr/arayuz/5/icerik.asp?efl=.. / /uretim /istatistikler/istatistikler.htm&curdir=\uretim\istatistikler &fl= uretim\\_ istatistikleri /Bitkisel\\_uretim/turkiye/meyve\\_turkiye.htm](http://www.tarim.gov.tr/arayuz/5/icerik.asp?efl=.. / /uretim /istatistikler/istatistikler.htm&curdir=\uretim\istatistikler &fl= uretim_ istatistikleri /Bitkisel_uretim/turkiye/meyve_turkiye.htm), (2003)
- [191] T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, "Dünya Meyve Üretim İstatistikleri", Erişim: [http://www.tarim.gov.tr/arayuz/5/icerik.asp?efl=uretim /istatistikler/istatistikler.htm&curdir=\uretim\istatistikler&fl=uretim\\_istatistikleri/Bitkisel\\_uretim/dunya/meyve\\_dunya.htm](http://www.tarim.gov.tr/arayuz/5/icerik.asp?efl=uretim /istatistikler/istatistikler.htm&curdir=\uretim\istatistikler&fl=uretim_istatistikleri/Bitkisel_uretim/dunya/meyve_dunya.htm), (2003)
- [192] Hill, A, "Microwave Ovens", International Life Science Institute (ILSI) Europe Concise Monograph Series, Belgium, (1998)
- [193] Thomsen, K., "Binary Phase Diagram: The Calcium Chloride - water system, Erişim : [http://www.phasediagram.subnet.dk/binary/calcium\\_chloride.htm](http://www.phasediagram.subnet.dk/binary/calcium_chloride.htm), (2004)
- [194] Hart Scientific, A Fluke Company, "Bath Fluids", Erişim: <http://www.hartscientific.com/products/bathfluid.htm>, (2004)
- [195] Seçilmiş, M. H., "Higher Heating Value By Joule", Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, (1998)
- [196] Donovan, J. M., Molton, P. M., Demmitt, T. F., "Effect of Pressure Temperature, pH and Carbonmonoxide On Oil Yişelds From Cellulose Liquefaction", Fuel, Vol.60, p : 898-902(1981)
- [197] TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Baca Gazı Emisyon Ölçümü, Mühendis El Kitabı, Yayın No : 233, s.88, Ankara,(1999)



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Ergün PEHLİVAN  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Sivas, 01/06/1966  
**Adresi** : Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü  
33343 Çiftlikköy-MERSİN  
**Tel** : 0-324-3610001 dahili 7097  
**Faks** : 0-324-3610032  
**E-posta** : epehlivan@mersin.edu.tr

## EĞİTİMİ

**Lise** : Sivas Lisesi  
**Lisans** : Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Bölümü-SİVAS  
1989-1993  
**Yüksek Lisans** : Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü-İSTANBUL  
1993-1995  
**Doktora** : Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü-MERSİN  
1995-2005

## ÇEVRE KONUSUNDA KATILDIĞI EĞİTİM, KURS PROGRAMLARI

PROGRAMIN ADI	KONUSU	KURULUŞ
Bilim Adamı Değiş tokuşu 28.Haziran- 27.Eylül 1998	Katı Atık Sızıntı Suyu Analizleri, Gaz Kromatografisi ve Ekotoksikolojik Analizler Konusunda Laboratuvar Stajı	Braunschweig Teknik Üniversitesi, Ekolojik Kimya ve Atık Analizi Enstitüsü
Eğitim Semineri 11-12.Nisan 1996	Geoteknik Açından Düzenli Katı Atık (Çöp) Depolanması	Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Sürekli Eğitim Merkezi

## ÇEVRE KONULARINDA YÜRÜTTÜĞÜ YA DA ÇALIŞTIĞI PROJELER

**1. PROJENİN ADI :** Konya Metropolü Evsel Katı Atıklarından Geri Kazanılabilir Madde Potansiyelinin Araştırılması

**KONUSU :** Konya Metropolitanında Katı Atık Bertaraf Sistemlerinden Geri Kazanım Sisteminin Konya'ya Uygulanabilirliğinin Araştırılması

**DESTEKLEYEN KURULUŞ :** Selçuk Üniv. Ve Konya Büyükşehir Belediyesi Ortak Projesi, 1994-1996

**2. PROJENİN ADI :** Türkiye'de Eski Çöp Sahaları için Analitik Araştırmalar ve Method Geliştirme Konya Çöp Depo Sahası'nın Rehabilitasyonu Türk Alman Ortaklığı Projesi , 1998-

**DESTEKLEYEN KURULUŞ .** Volkswagen Stiftung/Hannover-Almanya, Braunschweig Teknik Üniv. ve Konya Selçuk Üniv. Ortak Projesi

## ÜYELİKLER

ÜYELİK DÖNEMİ	ÜYELİK TÜRÜ	KURULUŞ
1994-	Üye	TMMOB Çevre Mühendisleri Odası
1997-	Üye	Türkiye Kamu Çalışanları Kalkınma ve Dayanışma Vakfı Konya Şubesi (TÜRKAV)
1997-	Gönüllü Üye	Türkiye Erozyonla Mücadele, Ağaçlandırma ve Doğal Varlıkları Koruma Vakfı (TEMA)
1997-	Genel Sekreter	Türkiye Trafik Kazaları Önleme Derneği, Konya Şubesi
1999-	Üye	Türkiye Üniversite Öğretim Elemanları Sendikası (TÜRK ÜNİVERSİTE SEN)
2003-	Üye	Temiz Enerji Vakfı-Ankara
2004-	Üye	Çevre Dostları Derneği-MERSİN

## KAZANDIĞI ÖDÜLLER

1994 Yılında Milli Prodüktivite Merkezi tarafından düzenlenen “Çevre ve Verimlilik” konulu makale yarışmasında başarı belgesi (Verimlilik Gönüllüleri Belgesi)

1991 yılında kısa adı YASED olan, Yabancı Sermaye Koordinasyon Derneği tarafından lisans, lisansüstü ve doktora öğrencileri arasında “Ekonomik Büyüme ve Çevre Korunması” konulu İnceleme Yarışması IV

1991 yılında Milli Prodüktivite Merkezi’nce üniversite öğrencileri arasında düzenlenen, öğrencilerin devam ettikleri eğitim dalı ile verimlilik arasındaki ilişkiyi ortaya koyan, inceleme yarışmasında; “Çevre Mühendisliği Uygulamalarında Verimlilik Analizi ve Önemi” konulu inceleme yazısıyla jüri özel ödülü

1990 yılında Ytong Sanayi A. Ş. tarafından üniversite öğrencileri arasında düzenlenen “Hava Kirliliğinin Azaltılması ve Enerji Tasarrufunda Yapılarda Isı Yalıtımının Önemi” konulu makale yarışmasında üçüncülük ödülü

Ek.1. Fındık ve Portakal Kabuklarının Değişen Koşullarındaki, Sıvılaştırma Toplu Sonuçları

Kullanılan numune kütleli (g)	Yağ Ürün (%)	Kati ürün (%)	Ürün üst ısı değeri MJ/kg		%E <sub>y</sub>	%E <sub>k</sub>	%E <sub>v+k</sub>	DENEY KOŞULLARI
			Yağ	Kati -				
2	19,00	39,00	30,02	29,79	27,00	54,98	81,98	fındık % 10 kati, 673 K, 10 min MD önişlemli, 50 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
3	6,33	25,33	29,71	9,04	86,24	10,84	97,07	fındık % 20 kati, 673 K, 10 min MD önişlemli, 50 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
2,5	14,40	6,00	15,07	46,13	10,27	13,10	23,37	fındık % 30 kati, 673 K, 10 min MD önişlemli, 50 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	0	45,21	0	24,42	0	52,24	52,24	fındık (% 100 kati) piroliz, 10 min MD önişlemli, 50 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
8	19,75	15,00	35,09	30	32,80	21,12	53,92	önişlemsiz fındık, 648 K, %20 kati, 14 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	20,50	14,00	33,92	40,76	32,91	27,00	59,91	fındık 10 min MD önişlemli sıvılaştırma, 648 K, %20 kati, 14 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	14,00	23,25	35,9	35,74	23,78	39,32	63,11	fındık 20 min MD önişlemli sıvılaştırma, 648 K, %20 kati, 14 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	25,75	22,75	31,77	39,56	38,71	42,59	81,31	fındık 30 min MD önişlemli sıvılaştırma, 648 K, %20 kati, 14 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	17,00	18,00	36,39	34,76	29,28	29,61	58,89	fındık, 648 K, 20 min MD, % 20 kati, 14 nolu elek, 15 min sıvılaştırma
4	13,75	10,50	33,86	29,69	22,03	14,75	36,78	fındık, 648 K, 20 min MD, % 20 kati, 14 nolu elek, 30 min sıvılaştırma
4	14,00	23,25	35,9	35,74	23,78	39,32	63,11	fındık, 648 K, 20 min MD, % 20 kati, 14 nolu elek, 60 min sıvılaştırma
3	53,33	34,33	27,65	17,92	69,77	29,07	98,86	fındık, 673 K, önişlemsiz % 20 kati, 70 nolu elek, 60 min sıvılaştırma
2	26,50	15,50	33,25	30,4	51,80	27,70	79,50	portakal % 10 kati, 673 K, 10 min MD önişlemli, 50 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
3	29,33	5,00	26,86	14,29	46,32	4,200	50,52	portakal % 20 kati, 673 K, 10 min MD önişlemli, 50 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
2,5	17,60	13,20	35,13	31,74	36,35	24,63	60,98	portakal % 30 kati, 673 K, 10 min MD önişlemli, 50 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
2,7	0	39,26	0	27,05	0	62,43	62,43	portakal (% 100 kati) piroliz, 10 min MD önişlemli, 50 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	26,00	8,00	36,06	47,62	55,12	22,39	77,51	önişlemsiz portakal, 648 K, %20 kati, 14 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	27,25	7,00	35,26	37,66	56,48	15,50	71,98	portakal 10 min MD önişlemli sıvılaştırma, 648 K, %20 kati, 14 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	24,50	12,25	37,82	47,48	54,47	34,19	88,66	portakal 20 min MD önişlemli sıvılaştırma, 648 K, %20 kati, 14 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	19,00	19,00	34,84	38,73	38,91	43,26	82,17	portakal 30 min MD önişlemli sıvılaştırma, 648 K, %20 kati, 14 nolu elek, 1 h sıvılaştırma
4	29,75	9,50	39,55	0	69,17	0	69,17	portakal, 648 K, 20 min MD, % 20 kati, 14 nolu elek, 15 min sıvılaştırma
4	22,50	20,00	33,76	37,52	44,65	44,11	88,77	portakal, 648 K, 20 min MD, % 20 kati, 14 nolu elek, 30 min sıvılaştırma
4	24,50	12,25	37,82	47,48	54,47	34,19	88,66	portakal, 648 K, 20 min MD, % 20 kati, 14 nolu elek, 60 min sıvılaştırma

%E<sub>y</sub> : Hammadde enerjisinin yağ üründeki kütlece yüzdesi--%E<sub>k</sub> : Hammadde enerjisinin kati üründeki kütlece yüzdesi