



**SİLİS DUMANI DESTEKLİ SIFIR DEĞERLİKLİ
NANO DEMİR KOMPOZİTİN SENTEZLENMESİ
VE BİYOYAĞ ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR
OLARAK ETKİNLİĞİ**

Kübra ERSÖZ

Danışman: Doç. Dr. Bahar BAYRAK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2023

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**SİLİS DUMANI DESTEKLİ SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİR KOMPOZİTİN
SENTEZLENMESİ VE BİYUYAĞ ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR OLARAK
ETKİNLİĞİ**

(The Synthesis of Silica Fume Supported Nano Zero-Valent Iron Composite and
Effectiveness As a Catalyst For a Bio Oil Production)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra ERSÖZ

Erzurum

Temmuz, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Silis Dumanı Destekli Sıfır Değerlikli Nano Demir Kompozitin Sentezlenmesi ve Biyoyağ Üretimi için Katalizör Olarak Etkinliği

Doç.Dr.Bahar Bayrak danışmanlığında, Kübra Ersöz tarafından hazırlanan bu çalışma, 28/08/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından .Kimya Mühendisliği, Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. (.../...) ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof.Dr.Hüseyin Karaca
İnönü Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Danışman: Doç.Dr.Bahar Bayrak
Atatürk Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Jüri Üyesi: Doç.Dr.Hatice Tuba Doğan
Atatürk Üniversitesi

Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim
Kurulunun 27/08/2023 tarih
ve 33-08 sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma BAP (örn. BAP, DPT, Tübitak 1001, v.s.) projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2022-11138

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç. Dr. Bahar BAYRAK danışmanlığında sunulan “Silis Dumanı Destekli Sıfır Değerlikli Nano Demir Kompozitin Sentezlenmesi ve Biyoyağ Üretimi için Katalizör Olarak Etkinliği” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	6	30
Kuramsal Temeller	19	30
Materyal ve Metot	6	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	12	20
Sonuçlar	0	20
Tezin Geneli	13	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Kübra ERSÖZ	Doç. Dr. Bahar Bayrak
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana desteğini esirgemeyen sadece eğitim hayatımı değil, hayatımın her noktasında bana yol gösteren, tez çalışması sırasında yakın ilgi ve manevi desteğini benden esirgemeyen danışmanım kıymetli hocam Doç. Dr. Bahar Bayrak’a, Malatya Üniversitesi laboratuvar teknik ekipmanlarına ulaşmamı ve çalışmalarımı gerçekleştirmemi sağlayan Prof. Dr. Hüseyin Karaca’ya teşekkürlerimi borç bilirim.

Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne FYL-2022-11138 nolu ve "Silis Dumanı Destekli Sıfır Değerlikli Nano Demir Kompozitin Sentezlenmesi ve Biyoyağ Üretimi için Katalizör Olarak Etkinliği" projeme destekleri için teşekkür ederim.

Bu süreçte bana manevi desteğini esirgemeyen başta ailem olmak üzere Atatürk Üniversitesi Öğretim üyelerine ve Malatya Üniversitesi Doktora öğrencisi Figen GÜNDÜZ ve diğer öğretim görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Kübra ERSÖZ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİLİS DUMANI DESTEKLİ SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİR KOMPOZİTİN SENTEZLENMESİ VE BİYOYAĞ ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR OLARAK ETKİNLİĞİ

Kübra ERSÖZ

Danışman: Doç.Dr. Bahar BAYRAK

Amaç: Günümüzde artan enerji ihtiyacını karşılamak için çevreye zararlı fosil yakıtların yerine alternatif enerji kaynakları araştırılmaktadır. Doğada bulunan çevreye zararsız biyokütlelerden elde edilen enerji, güvenilir ve temiz enerji kaynağı olarak kullanımı giderek artmaktadır. Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak doğada atık halde bulunan çevreye zararsız ceviz kabuklarının sıvılaştırılması ile alternatif yakıt üretimi hedeflenmektedir. Bu amaçla baca gazı atıklarından olan silis dumanı desteğinde sıfır değerlikli nano demir katalizör olarak kullanılmıştır. Böylece hem atıkların değerlendirilmesi hem de sıvılaştırma verimini artırmak amaçlanmaktadır. Elde edilen katalizörün doğrudan sıvılaştırma verimi üzerine etkisi; sıcaklık, süre, katı/çözücü oranı ve katalizör miktarı parametreleri birlikte incelenecektir.

Yöntem: Bu çalışma üç temel aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demir katalizörün sıvı faz kimyasal redüksiyon yöntemi ile elde edilmesi ve ikinci aşamada biyokütlenin sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Farklı parametrelerin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırma üzerine etkisi incelenmiştir. Üçüncü aşamada ise elde edilen biyo yağ ve çarların yakıt özelliklerinin belirlenmesi için birçok analiz gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Sentezlenen SD/NZVI katalizörünün karakterizasyonu yapılmıştır. SEM görüntülerinde silis dumanı desteği üzerine nano demirin çubuk yapılar halinde bağlandığı görülmüştür. TEM mikrografından elde edilen veriler ile 80-240nm nano yapılar olduğu bulundu. BET sonuçlarında katalizör yüzey alanı SD için 22,82 m²/g'dan, SD/NZVI için 44,13 m²/g'a yükselmiştir. FTIR sonuçları ile metalik yapıların yüzeyle oluşturduğu bağlar ve silis dumanına ait pikler gözlemlendi. XRD sonuçları ile nano demirin ve demirin oksitlenmiş formlarının varlığı gösterildi.

%(Yağ+gaz) dönüşümü; sıcaklık artırıldığında %35,1'den %46,7'ye, reaksiyon süresinin artırılmasıyla %32,2'den %46,5'e artmıştır. Benzer olarak katı/çözücü oranının artırılması %(yağ+gaz) dönüşümünü %28,0'den %47,5'e artırmıştır. Ayrıca aynı şartlarda katalitik olmayan koşullarda %42,5 olan %(yağ+gaz) dönüşümü %6 katalizör kullanıldığında %65,3'e yükselmiştir. Elde edilen biyoyağların GC/MS analizlerine göre önemli ölçüde aromatik ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu bulunmuştur.

Sıcaklık, reaksiyon süresi, katı/çözücü oranı ve katalizör miktarının artışıyla beraber çar verimi düşmüştür. Çar veriminin düşmesi, toplam dönüşümün ve sıvı ürün miktarında artış olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca çarlara ait üst ısı değerleri, başlangıçtaki ceviz kabuğuna kıyasla %16.57-92.07 arasında artış göstermiştir.

Sonuç: Biyokütlenin silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demir varlığında doğrudan sıvılaştırılması işleminde, katalizörün uygun koşullarda verimi artırdığı tespit edilmiştir. Elde edilen biyoyağın yakıt veya yakıt türevi olarak kullanılabildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silis dumanı, cevizkabuğu, doğrudan sıvılaştırma, nano sıfır değerlikli demir, biyoyağ

Eylül 2023, Sayfa:135

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

FOR THE SYNTHESIS OF SILICA SMOKE SUPPORTED ZERO-VALUE NANO-IRON COMPOSITE AND PRODUCTION OF BIO-OIL EFFECTIVENESS AS A CATALYST

Kübra ERSÖZ

Supervisor: Doç.Dr. Bahar BAYRAK

Purpose: Nowadays, alternative energy sources are being researched instead of environmentally harmful fossil fuels to meet the increasing energy demand. Energy obtained from environmentally harmless biomass in nature is increasing its use as a reliable and clean energy source. In this study, it is aimed to produce alternative fuel by liquefying environmentally friendly walnut shells, which are waste in nature as a biomass source. For this purpose, nano-zero-valent iron was used as a catalyst in the support of silica fume, which is a flue gas waste. Thus, it is aimed to both evaluate the wastes and increase the liquefaction efficiency. The effect of the obtained catalyst on the direct liquefaction yield will be investigated together with the parameters of temperature, time, solid/solvent ratio and catalyst amount.

Method: This study consists of three main stages. In the first stage, silica fume supported nano-zerovalent iron catalyst was obtained by liquid phase chemical reduction method, and in the second stage, the liquefaction of the biomass was carried out. The effects of different parameters on liquefaction with and without catalyst were investigated. In the third stage, many analyzes were carried out to determine the fuel properties of the obtained bio oil and chars.

Findings: Characterization of the synthesized SD/NZVI catalyst was performed. In SEM images, it was seen that nano iron was bonded as rod structures on silica fume support. It was found that 80-240nm nanostructures were formed with the data obtained from the TEM micrograph. In the BET results, the catalyst surface area increased from 22.82 m²/g for SD to 44.13 m²/g for SD/NZVI. The bonds formed by the metallic structures with the surface and the peaks of silica fume were observed with the FTIR results. The presence of nano-iron and oxidized forms of iron was demonstrated by XRD results.

%(Oil+gas) conversion increased from 35.1% to 46.7% with increasing temperature, and from 32.2% to 46.5% with increasing reaction time. Similarly, increasing the solid/solvent ratio increased the %(oil+gas) conversion from 28.0% to 47.5%. In addition, %(oil+gas) conversion, which was 42.5% when no catalyst was used under the same conditions, increased to 65.3% when 6% catalyst was used. According to the GC/MS analysis of the obtained bio-oils, it was found that it consisted of aromatic and polyaromatic compounds to a significant extent. Char yield decreased with increasing temperature, reaction time, solid/solvent ratio, and catalyst amount. The decrease in char yield proves an increase in the total conversion and the amount of liquid product. In addition, the higher heating values of the chars increased between 16.57 and 92.07% compared to the initial walnut shell.

Results: In the process of direct liquefaction of biomass in the presence of silica fume supported nano-zerovalent iron, it was determined that the catalyst increased the efficiency under suitable conditions. It has been determined that the obtained bio-oil can be used as a fuel or a fuel derivative.

Keywords: Silica fume, biomass, walnut, direct liquefaction, nano-zerovalent iron, biooil

September 2023, Page: 135

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Yenilenemeyen (Tükenebilir) Enerji Kaynakları	7
Kömür	7
Petrol	8
Doğalgaz	9
Nükleer Enerji	10
Yenilenebilir Enerji Kaynakları	13
Hidrolik Enerji	14
Jeotermal Enerji	14
Güneş Enerjisi	15
Rüzgâr Enerjisi.....	16
Hidrojen Enerjisi	16
Biyokütle Enerjisi	19
Biyokütle Dönüşüm İşlemleri ve Teknolojileri	21
Fiziksel Prosesler	21
Fizikokimyasal Prosesler	21
Biyolojik Prosesler	21
Termokimyasal Prosesler	22
Sıvılaştırma Deneylerinde Katalizör Kullanımı.....	40
Destek-Güçlendirici Bileşen Silis Dumanı	41

LİTERATÜR ÖZETİ	43
MATERYAL ve METOD	50
Çalışmada Kullanılan Materyaller	50
Çalışmada Kullanılan Cihazlar	51
Deneysel Çalışmalar.....	52
SD/NZVI Katalizörünün Üretimi.....	52
Ceviz Kabuğundan Sıvılaştırma Yöntemi ile Biyoyağ Üretimi.....	54
Katı ve Sıvı Ürünlerin Ayrılması	59
Sıvılaşma İşleminde Elde Edilen Ürün Grupları ve Yapılan İşlemler	61
Ham Örnek ve Ürünlerin Analizleri.....	64
Kısa analizler.....	64
Elementel Analizler.....	66
Isıl Değer Analizleri.....	66
GC-MS Analizleri	66
Elde Edilen Ürünlere Ait Hesaplamalar.....	67
ARAŞTIRMA BULGULARI	68
SD/NZVI katalizörünün karakterizasyonu.....	68
Deneylerde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları	72
Reaksiyon sıcaklığının sıvılaştırma sürecinde sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	73
Reaksiyon süresinin sıvılaştırma sürecinde sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	76
Katı/çözücü oranının sıvılaştırma sürecinde sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	78
Katalizör derişiminin sıvılaştırma sürecinde sıcaklık ve basınç üzerine etkisi.....	80
Sıvılaştırma Deney Sonuçları.....	82
Çarların Elementel Analizleri	89
Çarların Isıl Değer Analizleri.....	90
Sıvılaştırma İşlemi Sonucunda Elde Edilen Yağların Analizleri.....	91
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	108
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	119

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Dünyada Petrol Rezerv Büyüklüğüne göre 2020 Yılı İlk 10 Ülke Sıralaması.....	9
Tablo 2. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının Avantaj ve Dezavantajları	12
Tablo 3. Türkiye’de Jeotermal Enerji Kullanımı	15
Tablo 4. Sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri	24
Tablo 5. Piroliz ve sıvılaştırma özellikleri.....	24
Tablo 6. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak biyokütle dönüşümünden elde edilen ürünler	25
Tablo 7. Dünya’daki Biyokütle Enerji Kaynakları (Mtep (Milyon Ton Petrol Eşdeğeri))	26
Tablo 8. Türkiye’de Yıllara Göre Planlanan Biyokütle Enerjisi (Ktep (1 Ton Petrol Eşdeğeri))	27
Tablo 9. Dünya ceviz verileri (bin ton) Ocak 2021	35
Tablo 10. Türkiye ceviz verileri (bin ton).....	38
Tablo 11. Silis dumanının kimyasal özellikleri	51
Tablo 12. SD/NZVI katalizörün üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri	51
Tablo 13. Ceviz kabuğundan biyoyağ üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri	51
Tablo 14. Sıvılaştırma Deney Koşulları	59
Tablo 15. GC-MS cihazının analiz şartları	67
Tablo 16. Ceviz kabuğunun kısa analizleri.....	72
Tablo 17. Ceviz kabuğunun elementel analizleri.....	72
Tablo 18. Ceviz kabuğunun ısı değeri analizi.....	73
Tablo 19. Sıvılaştırma Deney Koşulları ve Çarların Kül Analiz Sonuçları.....	82
Tablo 20. Sıvılaştırma Sonucu Elde Edilen Katı Ürün (Çar)Verimi	83
Tablo 21. Sıvılaştırma Sonucu Elde Edilen Preasfalten ve Asfalten miktarları	84
Tablo 22. Sıvılaştırma Sonucu Elde Edilen Preasfalten, Asfalten, Yağ ve Gaz Verimleri	85
Tablo 23. Çarların elementel analiz sonuçları	89
Tablo 24. Çarların ısı değeri analiz sonuçları	90
Tablo 25. Benzinin GC-MS analizi	92
Tablo 26. Motorinin GC-MS analizi.....	93
Tablo 27. 300:60:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	95
Tablo 28. 325:60:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	96

Tablo 29. 350:60:1/3(sıcaklık(°C):dk: K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	97
Tablo 30. 375:60:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	98
Tablo 31. 400:60:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	99
Tablo 32. 375:30:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	100
Tablo 33. 375:90:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	101
Tablo 34. 375:60:1/1(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	102
Tablo 35. 375:60:1/2(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları	103
Tablo 36. 375:60:1/3: %1NZVI-SD (sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü):silis dumanı destekli nano demir katalizör) şartlarındaki numune analiz sonuçları	104
Tablo 37. 375:60:1/3: %3NZVI-SD (sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü):silis dumanı destekli nano demir katalizör) şartlarındaki numune analiz sonuçları	105
Tablo 38. 375:60:1/3: %6 NZVI-SD (sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü):silis dumanı destekli nano demir katalizör) şartlarındaki numune analiz sonuçları	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Enerji Kaynaklarının Dağılımı	5
Şekil 2. Enerji- ekonomi- toplum- sosyal kalkınma arasında ilişki	6
Şekil 3. Sürdürülebilir kalkınmada temel etkenler	6
Şekil 4. Ülkelere Göre 2018 Yılı Kömür Üretimleri	8
Şekil 5. Küresel Kanıtlanmış Doğalgaz Rezervleri, trilyon m ³ (2017)	10
Şekil 6. Dünya’da Nükleer Enerji Santralleri.....	11
Şekil 7. 2018 Yılı Birincil Enerji Arzının Sektörlere Göre Dağılımı.....	13
Şekil 8. Hidrojen Üretim Yöntemleri	17
Şekil 9. Hidrojen enerji sisteminin şematik gösterimi	18
Şekil 10. Biyokütle Kaynaklarının Sınıflandırılması	19
Şekil 11. Biyokütlenin Enerjiye Dönüşümü.....	20
Şekil 12. Biyokütle, biyoyakıt ve biyoenerji arasındaki etkileşim (ISO/TC 238)	20
Şekil 13. Türkiye’de Yıllara Göre Kurulu Biyokütle Gücü	28
Şekil 14. Türkiye’de Yıllara Göre Toplam Kurulu Güç İçerisindeki Biyokütle Oranı (%).....	28
Şekil 15. Türkiye’de bitkisel atık oranları.....	29
Şekil 16. Türkiye’de Orman Varlığı Atık Oranları	30
Şekil 17. Ceviz ağacının farklı kısımları ve meyvesi.....	34
Şekil 18. Ceviz alanlarına göre önemli ülkeler 2019 yılı verileri (%)	36
Şekil 19. Ceviz Üretiminde Önemli Ülkeler 2019 yılı verileri (%)	36
Şekil 20. Ülkelere göre 2019 yılı dünya ceviz ihracatı verileri (%).....	37
Şekil 21. Ülkelere göre 2019 yılı dünya ceviz ithalat verileri (%).....	37
Şekil 22. Türkiye’nin kabuklu ve kabuksuz toplam ceviz ihracatı gerçekleştirdiği ülkeler (2019/2020, %).....	38
Şekil 23. Türkiye’nin kabuklu ve kabuksuz toplam ceviz ithalatı gerçekleştirdiği ülkeler (2019/2020, %).....	39
Şekil 24. Silis dumanı üretim şeması Türkiye’de silis dumanı üreten tek fabrika Antalya Etibank Elektrometalurji işletmesidir (Şekil 25).	42
Şekil 25. Etibank Elektrometalurji İşletmesi.....	42
Şekil 26. Ceviz kabuğu.....	50
Şekil 27. Silis dumanı.....	50
Şekil 28. SD/NZVI katalizörü hazırlamada kullanılan deney düzeneği	53

Şekil 29. Santrifüjlenmiş ürün.....	54
Şekil 30. Oluşan çökeleğin süzülmesi.....	54
Şekil 31. Etüvde kurutulmuş SD/NZVI	54
Şekil 32. Deneylerde kullanılan basınçlı reaktör ve kontrol ünitesi.....	55
Şekil 33. Bıçaklı öğütücü	55
Şekil 34. Otoklav soğutma sistemi	56
Şekil 35. Gazometre	56
Şekil 37. Kesikli reaktör düzeneği	57
Şekil 38. Sıvılaştırma işlemi deney akış şeması.....	58
Şekil 39. Soxhlet Düzeneği	60
Şekil 40. Rotary Evaporatör	60
Şekil 41. Vakum Etüvü	61
Şekil 42. Ekstraksiyon sonrası elde edilen katı ve sıvı ürünler.....	61
Şekil 43. Kuru hava temizleyici	62
Şekil 44. Preasfalten+Asfalten ve yağ.....	62
Şekil 45. Sıvılaşma sonrasında elde edilen ürünlerin akış şeması	63
Şekil 46. Ksilol düzeneği (su tayin cihazı).....	64
Şekil 47. Çar numunesi	64
Şekil 48. Ceviz kabuğu numunesi	64
Şekil 49. Kül fırını.....	65
Şekil 50. Siyah renge dönüşen biyokütle	65
Şekil 51. (a) SD'nin SEM görüntüsü, (b) SD'nin EDX analizi, (c) SD/NZVI'nin SEM görüntüsü ve (d) SD/NZVI'nin EDX analizi.....	69
Şekil 52. SD/NVZI'nin TEM mikrografı.....	70
Şekil 53. SD ve SD/NZVI'nin FTIR spektrumları	70
Şekil 54. NZVI (a) ve SD/NZVI (b)'nin XRD şablonları	71
Şekil 55. 300 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi	74
Şekil 56. 325 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi	74
Şekil 57. 350 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi	75
Şekil 58. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi	75

Şekil 59. 400 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi	76
Şekil 60. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 30 dk ve katı/çözücü: 1/3).....	77
Şekil 61. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk ve katı/çözücü: 1/3).....	77
Şekil 62. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 90 dk ve katı/çözücü: 1/3).....	78
Şekil 63. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk ve katı/çözücü: 1/1).....	79
Şekil 64. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk ve katı/çözücü: 1/2).....	79
Şekil 65. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk ve katı/çözücü: 1/3).....	80
Şekil 66. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk, katı/çözücü: 1/3 ve % katalizör: 1)	81
Şekil 67. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk, katı/çözücü: 1/3 ve % katalizör: 3)	81
Şekil 68. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk, katı/çözücü: 1/3 ve % katalizör: 6)	82
Şekil 69. Reaksiyon sıcaklığının dönüşüme etkisi	86
Şekil 70. Reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi	87
Şekil 71. Katı/çözücü oranının dönüşüme etkisi	88
Şekil 72. Katalizör derişimine bağlı toplam dönüşüm, (PAS+AS) verimi ve (Yağ+Gaz) verimleri	88

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
IPCC	: Intergovernmental Panel on Climate Change (Hükûmetlerarası İklim Değişikliği Paneli)
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
BAE	: Birleşik Arap Emirlikleri
EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
IEA	: International Energy Agency (Uluslararası Enerji Ajansı)
HES	: Hidroelektrik Santralleri
MTA	: Maden Tetkik ve Arama
UNIDO	: United Nations Industrial Development Organization (Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Teşkilatı)
ICHET	: The International Centre for Hydrogen Energy Technologies (Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi)
HTC	: Hydrothermal Carbonization (Hidrotermal Karbonizasyon)
Ktoe	: 1ton Petrol Eşdeğeri
MTEP(Mtoe)	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
BEPA	: Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası
FAO	: Food and Agriculture Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
NZVI	: Nano Zero-Valent Iron (Nano Sıfır Değerli Demir)
SD	: Silis Dumanı
SD/NZVI	: Silis Dumanı Destekli Nano Sıfır Değerli Demir katalizör
PEG	: Polietilen Glikol
THF	: Tetrahydrofuran (Tetralin)
PAS	: Preasfalten

AS	: Asfalten
EDX	: Enerji Dağıtıcı X-ışını
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirgen Elektron Mikroskobu
BET	: Brunauer Emmett ve Teller Yüzey Analiz Cihazı
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınımı
K/Ç	: katı/çözücü oranı



GİRİŞ

Günümüzde hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak enerjiye olan ihtiyaç sürekli artmaktadır. Endüstriyel uygulamalar, ulaşım, elektrik gibi sosyal ve ekonomik durumlar bu ihtiyaçların temel kaynağıdır.

Dünyada enerji ihtiyacını karşılamak için çoğunlukla fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Fosil yakıtların sınırlı olarak bulunması gelecek dönemlerde yetmeyeceği öngörüsünü oluşturmakta ve ülkeler arası rekabetin artmasına neden olmaktadır.

Mevcut petrol, kömür, doğal gaz, nükleer gibi enerji kaynakları ve fosil yakıtların bilinçsiz kullanımı küresel ısınma ve buna bağlı iklim değişiklikleri ve birçok çevre sorununun oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca canlı hayatına olumsuz etkileri göz önüne alındığında özellikle gelişmekte olan ülkeler enerji ihtiyacını karşılayabilmek için farklı enerji kaynaklarına başvurmaktadır. Bu alternatif enerji kaynakları içerisinde yenilenebilir enerji kaynakları, en güvenilir ve temiz enerji kaynağı olarak nitelendirilebilir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitli şekillerde kullanılması, dünyanın enerji ihtiyacının çözümüne büyük katkılar sağlayacaktır. Günümüzde yapılan çalışmalar, yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmış olup, fosil yakıt kullanımını azaltmaya yöneliktir (Çukurçayır vd. 2008).

Yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgâr ve güneş enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi, hidrolik enerji ve hidrojen enerjisi gibi kaynaklardır. Bu kaynakların üretimi kolay, maliyetleri az, rezervlerinin tükenmesi zor, kısa süre içinde sonuç alınması açısından önemli kaynaklardır (Durak 2019). Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevreye ve canlılara olumsuz etkileri yok denecek kadar azdır ve kullanımı devletlerin ekonomik gücü için oldukça önemlidir.

Yenilenebilir enerji kaynakları sınıfında, atmosferin karbondioksit miktarının artmasına neden olmayan, sürekli yenilenebilen biyokütle materyalleri büyük bir öneme sahiptir. Biyokütle, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlayabilmesi elektrik üretilbilmesi, yakıt olarak kullanılabilmesi ve çevreye zararsız olması nedeniyle önemli ve stratejik bir enerji kaynağıdır (Topal vd. 2012).

Biyokütle kaynakları; zirai mahsuller ve onlardan kalan atık ürünler, odun ve atıkları, insan ve hayvan atıkları, yosun ve algler, ağaçlar, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen

bitkiler, otlar, evsel atıklar, organik çöpler, gübre ve sanayi atıkları sayılabilir. Biyokütleden doğrudan yakılarak enerji elde edilebildiği gibi çeşitli işlemler uygulanarak yakıt kalitesi artırılabilir, biyo-yag elde edilebilmektedir. Ayrıca enerji teknolojisinde ve biyo-bazlı kimyasalların üretiminde geleneksel fosil yakıtlar yerine hammadde olarak kullanılmaktadır.

Türkiye, tarımsal ürün çeşitliliğine sahip ülkelerden biridir ve bu ürünlerin işlenmesi sonucunda oldukça fazla atık açığa çıkmaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi; sosyo-ekonomik gelişmeye, tarımsal faaliyetlerden gelir sağlamaya aynı zamanda çevre ve doğanın korunmasına yardımcı olur.

Lignoselülozik yapıya sahip atık biyoküteller, niteliği ve kimyasal bileşimleri ile sürdürülebilir biyo-rafineri yaklaşımıyla yüksek değere sahip ürünlere dönüştürülebilir. Tarımsal faaliyetler sonucu açığa çıkan ceviz kabuğunda atık niteliğindeki lignoselülozik yapıli biyokütle kaynağıdır (Ceylan vd. 2020). Ceviz kabuğu ince olan, kâğıt kabuklu ceviz olarak bilinirken kabuğu kalın ve sert olan çetin ceviz olarak bilinir.

Biyokütle kaynakları piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma yöntemleriyle katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Bu işlemlere termal bozunma işlemleri denilmektedir.

Piroliz, biyokütle içerisindeki ağır hidrokarbon moleküllerini oksijen ve hava yokluğunda ısı ile inert bir ortamda daha küçük hidrokarbon moleküllerine parçalayarak, sıvı, gaz ve katı (çar) elde edilmesi yöntemidir. Katı kısımda sabit karbon, uçucu madde ve kül, sıvı kısımda hidrofilik organikler, su ve katran, gaz kısmında CO₂, CO, H₂O, CH₄, H₂, C₆H₆ ve C₂H_n bulunur. Piroliz; hızlı ve yavaş piroliz olmak üzere iki çeşittir. Yavaş piroliz, oksijensiz ortamda uzun sürede ısı bozunma ile biyokütlenin daha değerli ve daha yüksek enerjiye sahip ürünlere dönüştürülmesidir. Yavaş piroliz, odun kömürünün üretimi için özellikle uygulanmaktadır. Hızlı piroliz, kısa süre içinde yüksek sıcaklıkta gerçekleşen ısı bozundurma sürecidir. Elde edilen sıvı; piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyo-yag, biyo-petrol, biyo-yakıt, piro-odunsu asit, odun sıvısı, odun yağı veya odun distilatı olarak adlandırılır ve genellikle doğrudan yakıt olarak (benzin veya dizel) üretimi ve bazı kimyasalların elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Biyokütlenin kısmen okside edilerek yanabilir bir gaz karışımına dönüştürülmesi işlemine gazlaştırma denilmektedir. Gaz üretiminin gerçekleşmesi için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Elde edilen gaz, gaz türbinlerinde elektrik üretimi için kullanılabilir ya da ısı ve buhar üretmek amacıyla yakılabilir.

Sıvılaştırma yönteminde biyokütle bir çözücü içerisinde yüksek sıcaklık ve basınçta termal bozunmaya tabi tutularak entalpi yoğunluğu yüksek ürünlere dönüştürülür. Çözücü

olarak su, etanol, aseton, metanol, bütanol, toluen, hekzan, tetralin gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Hossain vd. 2013)(Karaca 1998).

Termal bozunma prosesleri katalizör ile desteklenerek reaksiyon verimleri artırılmaya çalışılmaktadır. Bu süreçte katalizörlerin varlığı istenen ürüne kolayca erişmeyi sağlamaktadır. Kullanılan katalizörler homojen ve heterojen katalizörler olarak ikiye ayrılır. Son zamanlarda üretiminde kimyasal bulunmayan yeşil katalizörlere ve nano katalizörlere olan ilgi giderek artmaktadır.

Katalizörler, nano boyutta kullanıldığında, yüzey alanlarının artması ve buna bağlı olarak yüzey üzerinde bulunan aktif merkezlerin artmasından dolayı reaksiyonlar için yüksek katalitik aktivite sağlamaktadır. Fe, Cu, Ni, Pd, Au, Ag en çok kullanılan nano katalizörlerdir. Özellikle demir nano parçacıkları, karbon-karbon bağlarının oluşumu ve parçalanmasında etkin bir rol almaktadır (Yılmaz 2011).

Katalizörler, yüzey alanının fazla olduğu bir destek ile metallerin üzerinde homojen olarak dağıtılması sağlanır ve katalizörün reaksiyon esnasında parçacık topaklaşmasını engellemek içinde katalizör destek maddesi gereklidir. Katalizör üretiminde destek olarak genellikle doğal killer, alümina, çinko oksit, silika, aktif karbon gibi bileşenler kullanılmaktadır (Hoşgün 2018).

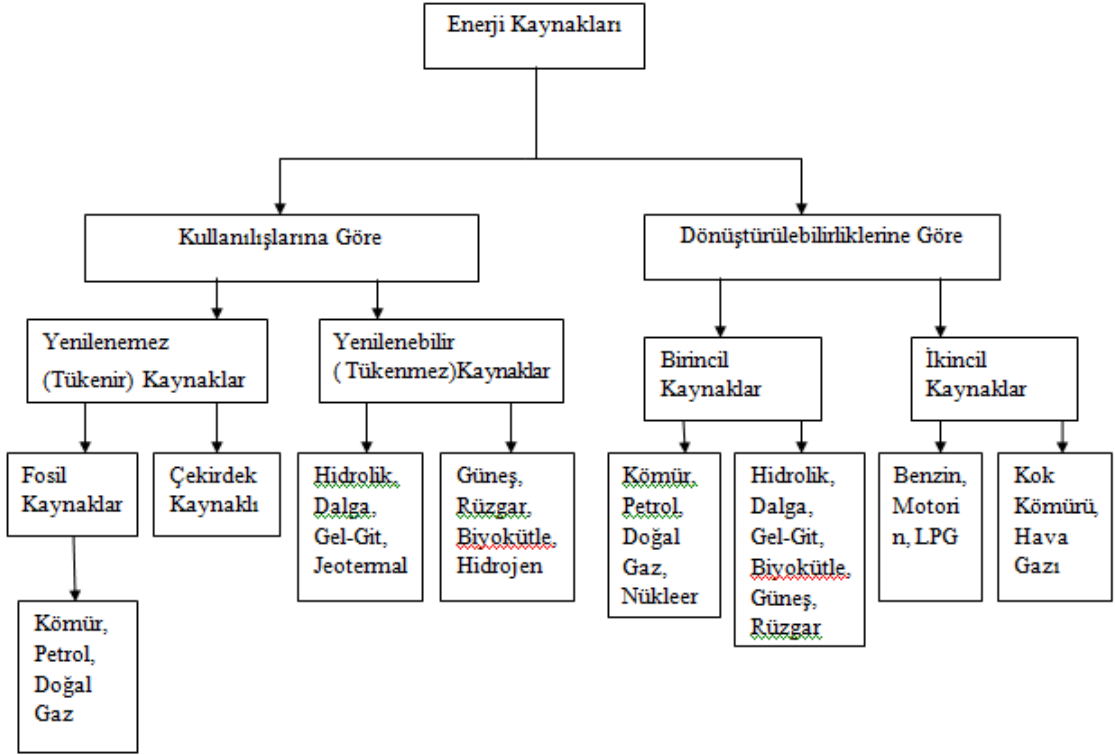
Çalışmamızda biyokütleden sıvılaştırma yöntemi ile silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demirin katalizörlüğünde biyoyağ üretimi incelenecektir. Bu amaçla sentezlenecek olan silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demir katalizörün taramalı elektron mikroskobu, fourier transform infrared spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskobu, yüzey alanı ölçüm cihazı ve X-ışını difraktometresi ile karakterizasyonu yapılacaktır. Elde edilen katalizörün doğrudan sıvılaştırma verimi üzerine etkisi; sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı ve katalizör miktarı parametreleri birlikte incelenecektir.

KURAMSAL TEMELLER

Enerji “iş yapabilme yeteneği” şeklinde tanımlansa da bu ifade enerji için yetersiz bir tanımdır. Enerji; ısı, mekanik, manyetik ve elektrik gibi birçok fiziksel ve kimyasal işlemde farklı formlarda bulunur ve asla kaybolmaz. Enerji dünyanın varoluşundan beri en temel ve gerekli insan ihtiyaçlarından biri olmuştur. Bu gereklilik gelişen dünya, nüfus, ekonomi, teknoloji, ulaşım ve sosyal ihtiyaçlarla beraber giderek daha da artmıştır. Enerji ihtiyacının artışı ile doğru orantılı olarak kaynak yetersizliği oluşmakta ve süreklilik sağlanamamaktadır.

Enerji kaynakları dönüştürülebilirliklerine ve kullanılabilirliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Kullanılabilirliklerine göre yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak ikiye ayrılır. Yenilenemez enerji kaynakları kullandıkça rezervi tükenen ve geri dönüştürülemeyen kaynaklardır. Fosil kaynaklı kömür, petrol, çekirdek kaynaklı uranyum gibi kaynaklar bu sınıfta yer almaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları ise rezervleri kullandıkça tükenmeyen güneş, biyokütle, hidrojen gibi enerji kaynaklarıdır. Enerji kaynakları dönüştürülebilirliklerine göre iki başlık altında toplanır. Bunlar birincil enerji kaynakları ve sekonder yani ikincil enerji kaynaklarıdır. Birincil enerji kaynakları, herhangi bir enerji dönüşümüne uğramamış doğrudan kullanılabilen enerjilerdir. Kömür, petrol, doğalgaz bu kaynaklara örnek olarak verilebilir. Sekonder enerji kaynakları genellikle birincil enerji kaynaklarının dönüşümü ile elde edilir. Elektrik, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), benzin, kok gibi kaynaklar, bu tip enerji kaynaklarındandır (Koç vd. 2015).

Enerji kaynaklarının dağılımı aşağıda verilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Enerji Kaynaklarının Dağılımı (Koç, vd.,2018.s, 87)

Enerji gereksinimini karşılamak için Türkiye’de ve dünyada fosil yakıtlar kullanılmaktadır (Çoban vd. 2016). Fosil yakıtlar; fabrikaların çalıştırılması, elektrik üretilmesi, ısınma, araçların çalıştırılması ve günlük birincil ihtiyaçların giderilmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kömür dünyada en çok bulunan fosil kaynak türüdür. Ancak fosil yakıtların kullanılması sera gazlarının oluşumunu tetikleyerek küresel ısınmaya neden olmaktadır.

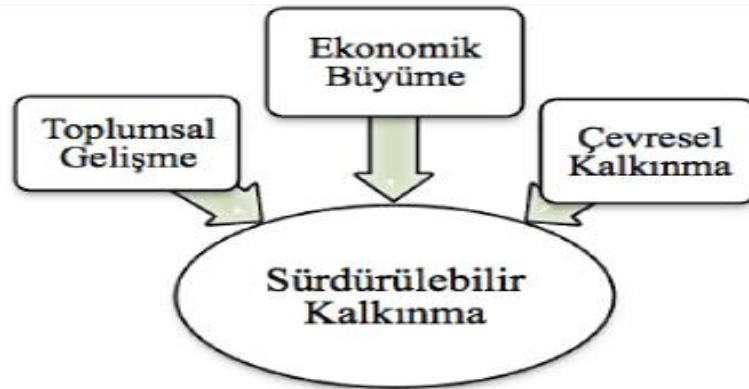
Fosil yakıtlar birincil enerji sınıfı içerisinde yer aldığı için rezervi tükenecek enerji kaynaklarındandır. Rezervlerin sınırlı sayıda olması enerji ihtiyacı olan ülkeler arasında rekabete neden olmaktadır. Bu nedenle alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi her geçen gün daha da artmakta bununla ilgili araştırmalar önem kazanmaktadır (Koç vd. 2015).

Enerji- ekonomi- toplum- sosyal kalkınma arasında ilişki Şekil 2’ de verilmiştir.



Şekil 2. Enerji- ekonomi- toplum- sosyal kalkınma arasında ilişki (African Economic Outlook (OECD/ADB,2004)

Bir ülkede alternatif enerji kaynaklarının bulunması ve geliştirilmesi, sosyo-ekonomik durumlarını doğrudan etkilemekte ve sürdürülebilirlik ilişkisini de beraberinde getirmektedir. Doğal olarak kullanılan kaynakların sürekli olarak bulunabilir olması, çevresel kalkınmayı ve istikrarlı bir ekonomiyi sağlar. İstikrarlı ekonomi ile birlikte iş istihdamı ve insan refahı artar böylelikle ekonomik büyüme ve toplumsal gelişme sağlamaktadır. Ayrıca bu kaynaklar çevre sorunlarının çözümünü de destekler niteliktedir (Şekil 3).



Şekil 3. Sürdürülebilir kalkınmada temel etkenler

Çevre sorunlarını gidermek, küresel ısınma ve iklim değişikliği konusunda mücadeleyi sağlamak için 1997 yılında bir protokol imzalanmış ve 2005'te yürürlüğe girmiştir. Bu protokol 'Kyoto Protokolü' olarak adlandırılmıştır. Bu protokol; atmosfere bırakılan sera

gazını %5'e çekmek, daha az enerji ile ısınma ihtiyacını karşılamak, atmosfere bırakılan metan ve karbon dioksit miktarlarının düşürülmesini hedeflemektedir. Bu amaçla, mevcut geleneksel yakıtların yerine alternatif enerji kaynakları ve biyodizel gibi ürünlerin kullanımını sağlanması önceliklidir. Ayrıca enerji tüketiminin fazla olduğu demir çelik fabrikaları, kireç ve çimento fabrikaları gibi işletmelerde atık kısımlarının yeniden düzenlenmesi, termik santrallerde düzenleme yapılarak daha az karbon salınımı yapacak teknolojiler ile donatılmasının devreye alınması gibi amaçları vardır (Kaya 2020).

Yenilenemeyen (Tükenebilir) Enerji Kaynakları

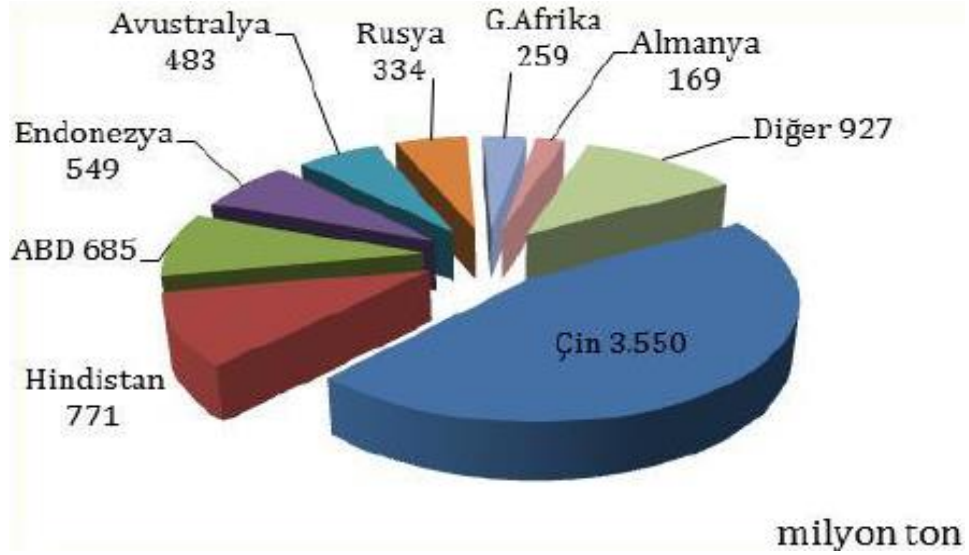
Yenilenemeyen enerji kaynakları denildiğinde aklımıza ilk olarak fosil yakıtlar gelir. Çünkü enerji hayvanlar, insanlar ve bitkiler üzerinde depolanırlar, ölümler gerçekleşse bile bu enerji birikimi yok olmaz ve fosil dediğimiz kalıplaşmış ve sıkışmış ürünlere dönüşerek karşımıza çıkarlar. Fosil yakıtların en bilinen örnekleri kömür, petrol ve doğalgazdır. Bu ürünlerin ortak ve ana bileşenleri sıkışmış halde bulunan biyolojik kökenli hidrokarbonlardır.

Yenilenemeyen enerji kaynaklarının sınırlı olması ve buna bağlı olarak sürdürülebilirliğinin olmaması, rezervlerinin belirli alanlarda bulunması, içeriğinde bulunan hidrokarbon içeriklerinden dolayı çevreye zararlı karbon bileşiklerinin açığa çıkması ve iklim değişikliği problemlerine neden olması en büyük dezavantajlarından (Kopp 2020). Ayrıca rezerv bulunan ülkelerin bunu stratejik olarak kullanmak istemeleri ve kaynağa ulaşmak için uygun olmayan rekabetlerin ortaya çıkması, kaynak yetersizliğinin sonucu olarak dünyada oluşabilecek kaos öngörülebilir sonuçlar arasındadır.

Kömür

IPCC 2010 raporuna göre elektrik üretimi ve ısınma için kullanılan en önemli kaynaklardan biridir. Yakılması sonucunda sera gazı salınımına neden olan en önemli kaynak olduğu kabul edilmektedir (IPCC 2021). Dünyada çok büyük rezervlere sahip olan kömür, birçok alanda yaygın olarak tüketilmektedir. Kömür özellikle üretimi kolay, ucuz ve güvenli bir yakıttır. Dünyada en çok sırasıyla Çin, ABD, Hindistan, Avustralya ve Güney Afrika'da kömür madeni çıkmaktadır. Türkiye'de Afşin Elbistan, Karaisalı (Adana), Merzifon, Kükürtlü, Eynez ve Soma (Manisa), Uluçayır ve Divriği (Sivas), Zonguldak, Tavşanlı ve Tunçbilek (Kütahya)'da kömür madeni çıkarılmaktadır.

Ülkelere göre kömür üretimi Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Ülkelere Göre 2018 Yılı Kömür Üretimleri

Petrol

Petrol ismi köken olarak Petra = kaya, oleum = yağ yani taş yağı anlamına gelir. Ham petrol, rafine edilmemiş halde bulunan enerji kaynağıdır. İşlenmemiş hali siyah renktedir. Sanayi kozmetik, ulaşım, kimya, otomobil, enerji, ilaç gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Bu nedenle dünya ekonomisindeki yeri oldukça fazladır. Hem ekonomik değeri hem de renginden dolayı siyah altın olarak adlandırılmaktadır.

Yeryüzündeki organik yapıllı maddelerin gömülmesi sonucu üzerinden milyonlarca yıl geçmesiyle oluşan sıvı haldeki hidrokarbonlardır (Keskin 2018). Gözenekli kayalar içinde depolanan ham petrolün bulunduğu bölge ve yere göre bileşimi ve görünüşü değişir. Petrol çoğunlukla sondaj yoluyla çıkarılmaktadır. Kaynama noktasından yararlanarak rafinerilerde bileşenlerine ayrılır ve istenilen farklı ara ürünlere dönüştürülür.

İşlenmiş petrolden; benzin, beyaz benzin (sentetik tiner), terebentin (neft yağı), kerosen (gaz yağı), jel yakıtı, fuel oil, dizel yakıt, biyodizel, motor yağı, hidrolik yağ elde edilebilir. Böylece işlenmiş haldeki petrolü günlük yaşantımızda havacılıktan ulaşımına kadar birçok alanda görebiliriz.

Fosil yakıtlar içerisinde yer alan petrol, rafineri işlemleri sırasında atmosfere bıraktığı gazlarla havanın kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca petrolün taşınması esnasında meydana gelen kaza, boru hatlarında meydana gelen sızıntılar gibi faktörler sonucu toprağa ve suya karışabilmektedir ve bunun sonucu olarak içme suyu olarak ya da tarımda sulama amaçlı kullanımı ile tüm canlı hayatını olumsuz etkilemektedir (Doğan 2011).

Dünya'da petrol rezervlerine ait bilgiler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Dünyada Petrol Rezerv Büyüklüğüne göre 2020 Yılı İlk 10 Ülke Sıralaması

Sıra	Ülke	Milyar Varil	Dünya Toplam Rezervine Oranı (%)
1	Venezuela	303.8	17.5
2	Suudi Arabistan	297.6	17.2
3	Kanada	169.7	9.8
4	İran	155.6	9.0
5	Irak	145.0	8.4
6	Rusya	107.2	6.2
7	Kuveyt	101.5	5.9
8	Birleşik Arap Emirlikleri (BAE)	97.8	5.6
9	Amerika Birleşik Devletleri (ABD)	68.9	4.0
10	Libya	48.4	2.8

Dünyada bölge olarak en fazla petrol rezervi Ortadoğu bölgesinde olmasına karşın en büyük petrol rezervi ülke bazında Venezuela'dır. Türkiye'de Güneydoğu Anadolu Bölgesinde başta Adıyaman, Batman, Diyarbakır'da olmak üzere ayrıca Siirt, Şanlıurfa ve Mardin'de petrol yatakları bulunmaktadır. Ancak sınırlı rezerv nedeniyle çıkarılan petrol yeterli gelmemekte ve ithal edilmektedir.

Doğalgaz

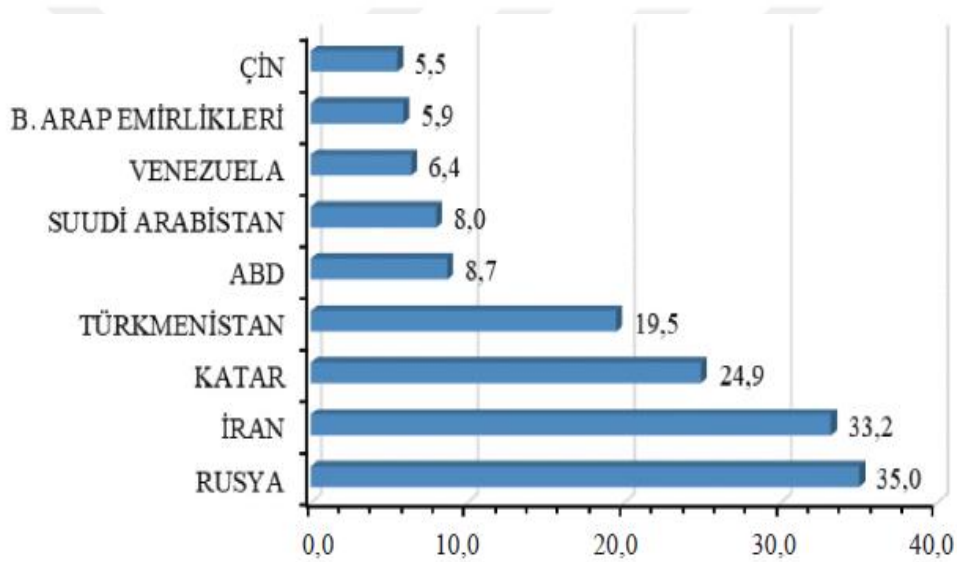
Petrole benzer bir şekilde doğal gaz da mikroorganizmaların kalıntılarından meydana gelir, ancak basınç ve ısıнын etkisiyle değişikliğe uğramıştır. Doğalgaz işlenmesine ihtiyaç duyulmadan direk olarak kullanılabilir. Yapı olarak metan gazından oluşur ve az da olsa etan, bütan, propan içerebilir (Anonim 2019). İçeriği nedeniyle rezervleri yeryüzü altında yüksek oranlarda sıkışmış halde bulunur. Petrol gibi sondaj yöntemiyle çıkarılır.

Renksiz, kokusuz, hafif ve uçucudur. Saklanma koşullarına göre sıvı veya gaz formunda bulunabilir. Yakıcı bir madde ile teması halinde kolay alevlenebilir ve havadaki gaz miktarında artış olduğunda zehirlenmeye neden olur. Yandığında çevreye kül, cüruf gibi

kalıntılar ile kükürt dioksit ve karbondioksit gibi gazlar bırakmaz. Bu nedenle kömür ve petrole kıyasla daha kullanışlı ve çevre dostudur.

Doğalgaz rezervinde birinci sırada Rusya yer almaktadır. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK)'ya göre, Türkiye'de ise 2020 yılı itibariyle T doğal gaz üretimi Adıyaman, Edirne, Çanakkale, Düzce, Tekirdağ, İstanbul ve Kırklareli'de ve yapılmaktadır. Ayrıca Karadeniz Tuna 1 bölgesinde 2020'de 405 milyar metreküp doğalgaz rezervi bulunmuştur. Reuters haber ajansına verilen bilgilere göre bölgede bulunan bu doğalgazın yaklaşık 7 ila 10 yıl içerisinde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Türkiye'de tüketilen doğal gazın %99,09'u Azerbaycan, İran ve Rusya'dan ithal edilmekte ve %0,91'i Türkiye'de üretilmektedir. Küresel kanıtlanmış doğalgaz rezervleri Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Küresel Kanıtlanmış Doğalgaz Rezervleri, trilyon m³ (2017)

Nükleer Enerji

Nükleer sözcüğü Yunanca parçalanmaz anlamına gelmektedir. Nükleer enerji ise atomların parçalanması veya birleştirilmesi sonucu açığa çıkan enerjidir. Atom çekirdeklerinin birleştirilmesine füzyon, parçalanmasına fisyon denilir. Bu nedenle nükleer enerji çekirdek enerjisi olarak da adlandırılmaktadır. Nükleer enerji elde etmek için en çok kullanılan madenler uranyum, toryum ve plütonyumdur.

Fransız Fizikçi Antoine Henri Becquerel (1852-1908), X ışınları ile fosfor ışıınımı arasında bir bağlantı olup olmadığını araştırırken 1896 yılında tesadüfen doğal radyoaktiviteyi keşfetmiştir. Uranyum maddesinin kendiliğinden ışın yayması fotoğraf plakaları ile yan yana durması ve karanlıkta yayılan X-Ray ışınlarının fark edilmesi ile keşfedilmiştir (Çevik 2021).

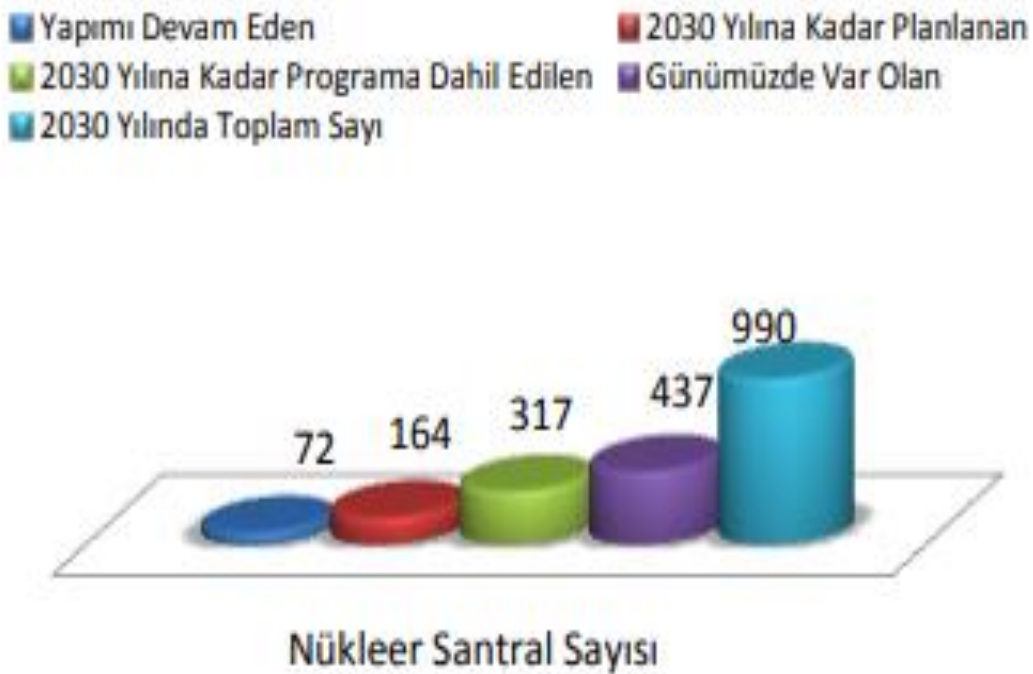
Keşifle birlikte nükleer enerji birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Filyon ve füzyon ile çok fazla ısı ve enerji açığa çıkmaktadır. Çıkan ısı akışkanların buharlaştırılmasında, elektrik üretiminde kullanılmaktadır.

Nükleer enerjiden kesintisiz olarak elektik üretimi sağlanması, hammaddesi olan madenlerin rezervlerinin dünyada farklı alanlara yayılmış olarak bulunması, nükleer santrallerin sera gazı salımı yapmaması nedeniyle küresel ısınmaya sebep olmaması avantaj sağlamaktadır.

Nükleer tesislerde yapılan işlemler esnasında, radyoaktif maddelerin nakliyesi ve radyasyon kaynaklarının tıbbi ve endüstriyel kullanımları sırasında nükleer ve radyasyon kazaları ortaya çıkabilir. Bu kazalar çevre, insanlar veya tesis üzerinde ciddi sonuçlara yol açmaktadır.

Özellikle reaktör çekirdeğinde meydana gelecek herhangi bir hasar çevreye çok büyük oranlarda radyoaktivitenin salınmasına sebep olmaktadır. Çernobil felaketi, Amerika Three Mile Adası'nda bulunan ticari nükleer santralde reaktör çekirdeğinin yüksek ısı sebebiyle erimesi, Brezilya'da reaktör taşınırken sezyum ünitesine temas sonucu radyoaktif maddeye maruz kalınması nükleer enerjinin verdiği zararların en büyük örnekleridir (Güenalp 2017).

Dünya'da nükleer enerji santral sayısı Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Dünya'da Nükleer Enerji Santralleri

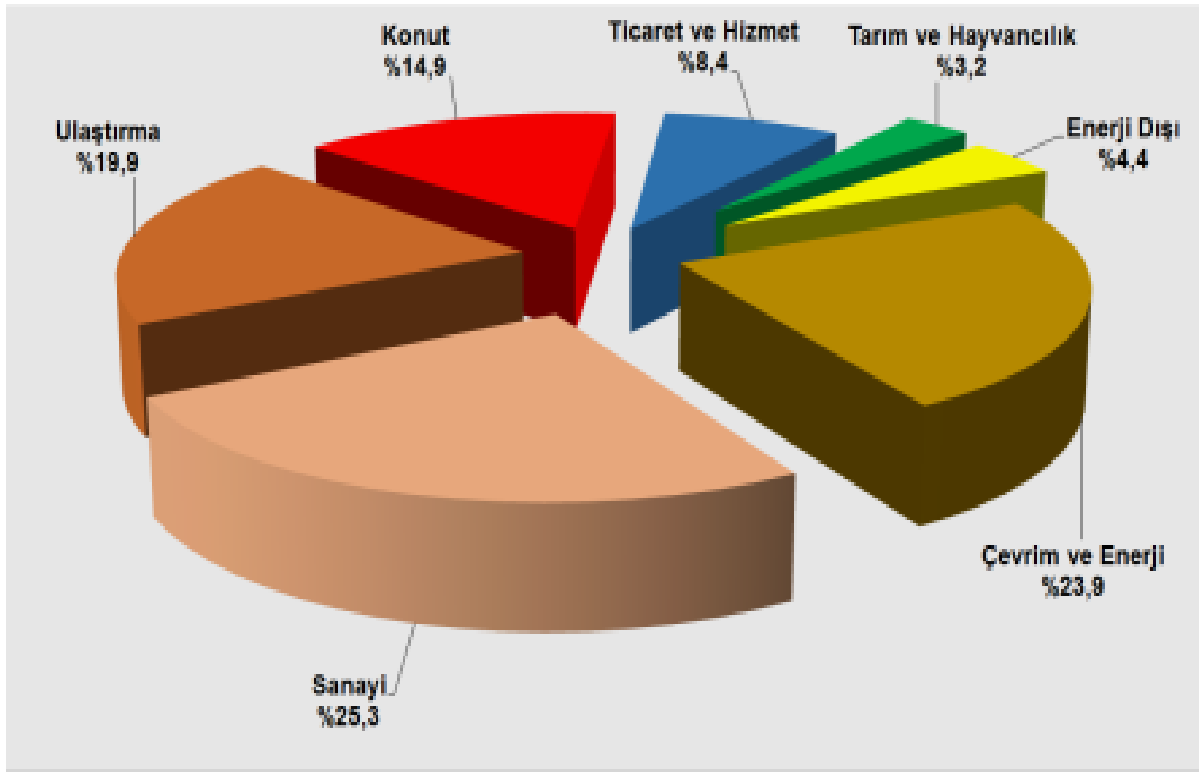
Yenilenemeyen enerji kaynaklarına ait avantaj ve dezavantajlar Tablo 2'de yer almaktadır.

Tablo 2. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının Avantaj ve Dezavantajları (EIA, 2019; Sbsciencematters, 2019; BBC, 2019)

Enerji Kaynağı	Avantajları	Dezavantajları
Kömür	Doğal olarak bulunur. Yeryüzüne çıkarılması, elektrik enerjisine dönüştürülmesi ucuzdur, petrol ve doğalgaza göre rezervi daha fazladır.	Yakılması sonucu çevre kirliliği oluşur. Yüksek miktarda sera gazı, CO ₂ yayılımı yapar. Rezervden çıkarılması hayati risk oluşturur.
Petrol	Doğal olarak bulunur. Yeryüzüne çıkarılması ve enerjiye dönüştürülmesi ucuzdur. Taşınması kolay üretilmesi ekonomiktir. Endüstri ve taşımacılıkta kullanılır.	Yakıldığında çevre kirliliğine sebep olur. Yüksek miktarda sera gazı, CO ₂ yayılımı yapar. Rezervleri sınırlıdır. Sınırlı bölgelerde bulunmaktadır. Rezervi doğalgaz ve kömürden önce tükenebilir.
Doğal Gaz	Doğal olarak bulunur. Kısmen ucuzdur. Kömür ve petrole göre daha temiz bir enerji kaynağıdır.	Çevre kirliliğine sebep olur. Rezervi sınırlıdır. Gaz kaynaklarını kullanmak için yeterli altyapı kullanılmalıdır. Temiz yanar ancak emisyon yayar. Taşımacılık maliyeti yüksektir.
Nükleer	Sera gazı yaymaz. Radyoaktif maddenin az miktarda olması bile çok fazla enerji açığa çıkarır. Rezervi bol ve hammadde kaynakları kısmen ucuzdur. Kömür tesisinden daha verimli bir şekilde elektrik enerjisi elde edilir.	Nükleer reaktörlerin çalışması pahalıdır ve atıklar yüksek oranda zehirlidir. Bu atıklar binlerce yıl radyoaktif kalabilir ve insan sağlığı için tehlikeli kalabilir. Güvenlik önlemleri için maliyeti oldukça yüksektir.

Birincil enerji kaynakları dezavantajlarına rağmen kullanım için ulaşım, elektrik, sanayi gibi birçok alanda tercih edilmektedir.

Şekil 7’de 2018 yılına ait birincil enerji arzının sektörlere göre dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 7. 2018 Yılı Birincil Enerji Arzının Sektörlere Göre Dağılımı

Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yaşamımızın her alanında kullanılan enerji, geçmiş dönemlerde fosil yakıtlardan elde edilirken günümüzde bunun yerine yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmaya başlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları, alternatif enerji kaynakları ya da tükenmez enerji kaynakları olarak da adlandırılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, uzun süreli kullanılsa bile tükenmeyen, doğal yollar ile elde edilen enerji kaynaklarıdır (Koç vd. 2018).

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada kolay ve doğal bulunabilmeleri, tükenmemeleri, fosil yakıtlar gibi kirletici içermemeleri sebebiyle daha avantajlıdır (Bozkurt 2008). Ancak başlangıç maliyetleri, yenilenemez enerji kaynaklarına göre oldukça pahalıdır.

Dünyada başlıca yenilenebilir enerji çeşitleri; hidrolik, jeotermal, güneş, hidrojen, rüzgâr ve biyokütle olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Bu yenilenebilir enerji türlerinden ısıtma, soğutma, elektrik ve taşıt yakıtı elde edilmektedir (Anatürk 2019).

Yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik enerjisi üretiminin yaygınlaştırılması, bu kaynakların çeşitliliğinin artırılması ve güvenilir, ucuz ve kaliteli biçimde ekonomiye kazandırılması, sera gazı salınımlarının azaltılması, çevrenin korunması, atıkların değerlendirilmesi amacıyla 2005 yılında Yenilenebilir Enerji Kaynakları Kanunu yayınlanmıştır.

Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre dünyada yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı son 20 yılda giderek artmıştır. IEA gelecek 5 yıl içinde (2022-2027) yenilenebilir enerji kaynaklarının yaklaşık 2.400 GW büyüyeceğini öngörmektedir.

Hidrolik Enerji

Hidrolik enerji, suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi ile elde edilir. Yerçekimine bağlı olarak potansiyel enerji kazanan sudan elektrik enerjisi elde edilmektedir. Suyun akış gücünden faydalanılarak enerji üreten tesislere hidroelektrik santralleri denilmektedir.

Hidroelektrik santralleri, termik santrallerde olduğu gibi fosil yakıt kullanması yerine su kullanıldığı için hava kirliliğine ve sera etkisine sebep olmazlar. Bu santrallerde suyun kullanılması, reaksiyon sonucu atık ürünler ve partiküllerin oluşmaması nedeniyle çevreye dost bir enerji olduğunu göstermektedir (Bozkurt 2008).

Hidroelektrik santralleri (HES); enerji üretiminde kullanılmasının dışında, zirai sulama, sel taşkınlarını önleme, erozyonun önlenmesi ve suyun kalitesini yükseltme gibi avantajları da bulunmaktadır (Keskin 2018). Bu avantajlar göz önüne alındığında HES projeleri önem kazanmaktadır.

Dünyada ilk HES; 1882 yılında Amerika'da kurulmuştur. Dünyanın en büyük HES'i ise 2016'da Çin'de kurulmuştur. ABD'nin yıllık enerji ihtiyacının % 10'u hidrolik enerji ile karşılanmaktadır (Çukurçayır vd. 2008). Türkiye'de ilk olarak Trabzon'un Akçaabat ilçesinde HES kurulmuş olup 1929 yılında elektriğini üretmeye başlamıştır.

Devlet su işleri HES verilerine göre; 1952-2005 yılları arasında 12788,21 MW kurulu güç, 45930 GWh ortalama üretim, 2005-2011 yılları arasında 3197 MW kurulu güç, 10518 GWh ortalama üretim vardır.

Jeotermal Enerji

Sürekli olarak bölgedeki atmosferik sıcaklığın üzerinde kalabilen, çevresinde bulunan yeraltı ve yerüstü sularından daha fazla ve çeşitli mineral ve tuz bulunduran sıcak su ya da buhara jeotermal kaynak denilmektedir. Jeotermal kaynaklar, mevcut enerji potansiyeli ve içerdikleri mineraller dikkate alınarak ısıtma, elektrik üretimi veya kurutmada kullanılmaktadır (Zaim vd. 2018).

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğüne göre ABD, Endonezya, Filipinler, Türkiye ve Yeni Zelanda jeotermal enerjiden elektrik üretebilen ilk 5 ülkedir. Elektrik dışı kullanımda ise ABD, Belarus, İsveç, Çin ve Norveç ilk 5 ülke arasındadır. Türkiye'de

jeotermal enerji elde etmek için ilk kuyu İzmir Balçova'da 1963 yılında 40 m derinlikte açılmış, 124 °C'de su ve buhar karışımı çıkarılmıştır. İlk jeotermal kaynak uygulaması ise, 1965'te Balıkesir Gönen Park Otelinin ısıtılmasında, kaynak suyun kullanılması ile başlamıştır (Çoban 2009). Jeotermal Enerji ile ilk elektrik üretimi; 1975 yılında MTA tarafından Kızıldere Santralinde gerçekleştirilmiştir.

Türkiye'de jeotermal enerji kaynaklarının yıllara göre, kullanım alanları ve miktarları Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3. Türkiye'de Jeotermal Enerji Kullanımı

KULLANIM YERİ	2002	2013	2017
Elektrik üretimi	15 MWe	311 MWe	861 MWe
Konut ısıtması	275 MWt	813 MWt	1033 MWt
Sera ısıtması	100 MWt	600 MWt	760 MWt
Termal kullanım	300 MWt	600 MWt	1050 MWt

Jeotermal enerji kaynakları; yenilenebilir enerji kaynaklarıdır ancak tamamen çevre dostu bir enerji kaynağı değildir. Fosil yakıtlara oranla çok düşük miktarda da olsa, CO₂ salınımı yapmaktadır. Çıkan CO₂ fosil yakıtta çıkan elementer C gibi değildir ve uygun proses ve teknolojiler kullanıldığında, buz veya sıvı CO₂ üretilir, ticari amaçla kullanılabilir (Zaim vd. 2018).

Güneş Enerjisi

Güneş, 1,39 milyon km. çapa sahip sıcak gazların oluşturduğu bir küttedir. Güneş çekirdeğinde bulunan hidrojen gazının helyuma dönüşme reaksiyonu füzyon olarak adlandırılır. Bu reaksiyon sürekli olarak gerçekleşir ve güneşin yüzeyi yaklaşık 6000 K'dir. Oluşan bu ışıma, güneş enerjisi olarak adlandırılır (Çukurçayır vd. 2008). Oluşan ışımlar yeryüzüne radyasyon olarak yayılırlar (Bozkurt 2008).

Güneş enerjisinin şiddeti, dünya atmosferinin dışında yaklaşık 1370 W/m² iken yeryüzünde 0-1100 W/m² değerleri arasındadır (Keskin 2018). Ancak ulaşan ışıma, çeşitli nedenlerle kayıplara uğrar. Bu ışımanın %30 kadarı atmosferden geri yansır ve %20 kadarı da atmosfer ve bulutlarda tutulur. Kullanılabilir enerjinin %1'inden daha azı bitkiler tarafından fotosentez için kullanılmaktadır. Kullanılmayan kısım ise, ısıya dönüşerek uzaya geri verilmektedir (Bozkurt 2008).

Güneş enerjisinden yararlanmak için farklı teknolojiler geliştirilmiştir. Bu teknolojiler; güneş santralleri, güneş kolektörleri ve güneş (fotovoltaik) pilleridir. Bu şekilde, güneş enerjisi ya ısı enerjisine ya da elektrik enerjisine dönüştürülerek kullanılabilir (Koç vd. 2015).

Güneş enerjisi, dünyanın her yerinde bulunduğu için sürdürülebilir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi tükenmez bir enerji kaynağı olması, çevre kirliliği oluşturmaması, birçok bölgede bol miktarda bulunması açısından avantajlıdır. Güneş ışınlarının yeryüzüne geliş miktarı ve açısının farklı olması, ilk kurulum maliyetlerinin pahalı olması ise dezavantajlarından (Anatürk 2019).

2014 yılında dünya genelinde güneş enerjisine yapılan yatırımlar, 150 milyar dolara ulaşmıştır (Kılıç 2015). Türkiye coğrafi konumu gereği güneş enerjisinden oldukça fazla yararlanabilen ülkeler arasındadır. Türkiye; en az ocak ayında güneş ışını alırken en fazla da temmuz ayında almaktadır. Türkiye, yılda 1311,00 kWh/m², ortalama 3,6 kWh/m²-gün güneş enerjisi almaktadır (Varınca vd. 2006).

Rüzgâr Enerjisi

Daha soğuk ve yüksek basınç alanı olan bir noktadan, daha sıcak ve alçak basınç alanına hareket eden hava kütleleri arasındaki ısı potansiyel farkın kinetik enerjiye dönüşmesine rüzgâr adı verilir (Özgener 2002). Rüzgâr enerjisi; rüzgâr gülleri ve rüzgâr türbinleri kullanılarak elde edilir.

Yenilenebilir enerji kaynağı olan rüzgâr enerjisinin, taşınması zor değildir ve ileri teknoloji gerektirmez. Ayrıca, atmosferde serbest ve boldur ve çevre kirliliğine sebep olmazlar (Şenel vd. 2015). Rüzgâr enerjisi; tükenmeyen, doğal, sera gazı etkisi yaratmayan, CO₂ yayılımı yapmayan, fosil yakıt kullanımını azaltan bir kaynaktır (Güler 2006).

Rüzgâr hızının değişiklik göstermesi rüzgâr türbinlerinin her yere kurulmasının önünde bir engeldir. Araç, teçhizat malzemelerinin yurt dışından getirilmesi türbin kurulum maliyetlerini artırmaktadır. Göçmen kuşların göç yolu üzerine inşa edilen rüzgâr türbinleri ekolojik dengeyi olumsuz etkileyebilmektedir. Rüzgâr türbinleri yüksek desibele sahip sesle çalışmakta olup gürültü kirliliği oluşturmaktadır. Ancak avantajları düşünüldüğünde bu dezavantajlar göz ardı edilmektedir (Bayraç 2011).

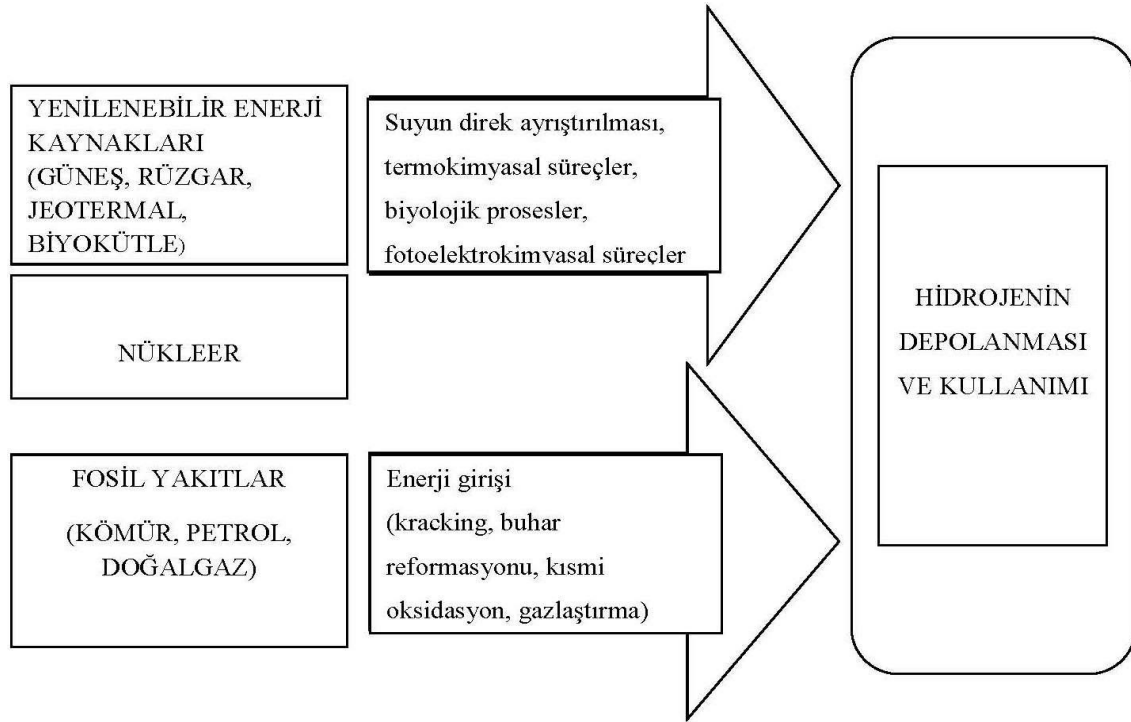
Hidrojen Enerjisi

Periyodik tablodaki ilk element olan Hidrojen, Yunanca su anlamına gelen “hydro” ve oluşturan anlamına gelen “genes” sözcüklerinden meydana gelmiştir. Atom numarası 1 olup

standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı ve H_2 olarak bulunan bir diatomik gazdır. Atomik kütlesinin 1,00794 g/mol olması sebebiyle tüm elementler arasında en hafif olanıdır.

Hidrojenin, sıcaklık ve katalizör varlığında reaksiyon hızı artar ve elementlerle kolayca reaksiyon verir. Yüksek kimyasal reaktivitesi nedeniyle, yeryüzünde nadir olarak serbest bulunmaktadır. Doğada genellikle H_2 olarak gaz halinde bulunur (Kademli 2011). Yeryüzünde hidrojen, okyanuslarda, göllerde ve nehirlerde su şeklinde ayrıca doğal gaz, metil alkol, kömür gibi birçok maddede bulunur (Ağfindık 2020).

Hidrojenin yanma ısısı yaklaşık 2000 °C'dir ve yanma reaksiyonu sonucu zehirli olmayan su buharı oluşur. Bu durum hidrojenin enerji olarak kullanımını güvenilir ve çevre dostu yapmaktadır (Batmaz 2005). Hidrojen üretim yöntemleri Şekil 8'de verilmiştir.

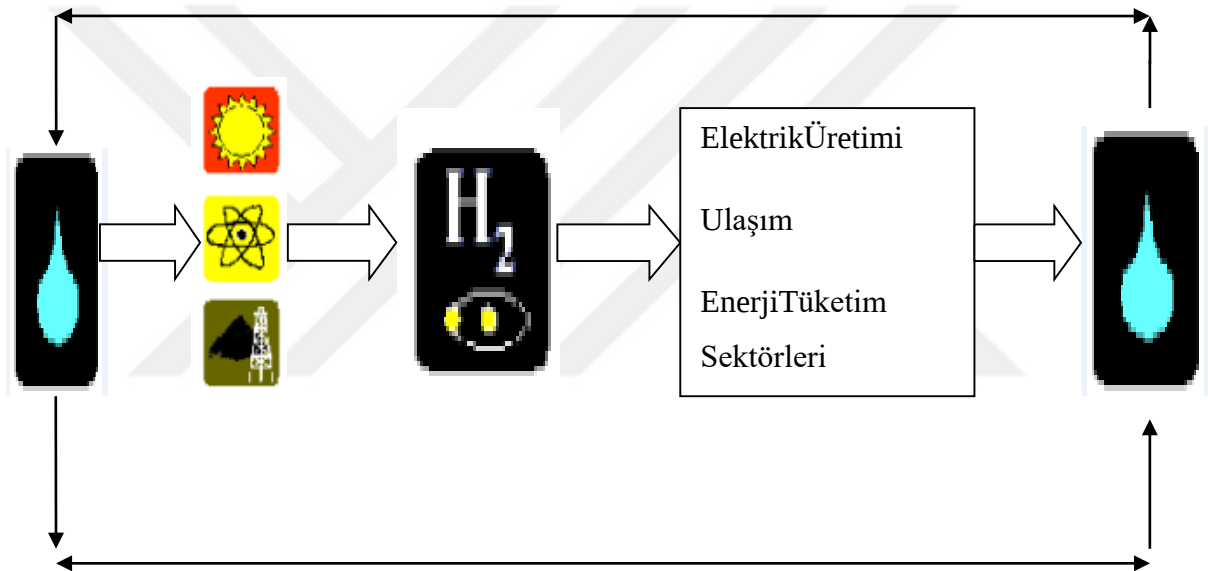


Şekil 8. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen enerjisi; biyokütle, güneş, fosil yakıtlar gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilir. Biyokütleden; termokimyasal yöntem olarak piroliz, biyokütle gazlaştırması, süperkritik su gazlaştırması ile hidrojen elde edilir. Biyokütleden biyolojik süreç olarak, direkt biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz, karanlık fermentasyon, foto fermentatif süreçler, biyolojik yollardan suyun gaza dönüşüm süreci ile hidrojen elde edilmektedir. Güneş enerjisinden düşük sıcaklıkta elektroliz, fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik, fotobiyolojisel yöntemler ile hidrojen elde edilir. Güneş enerjisinden yüksek sıcaklıkta güneş termoliz, güneş termokimyasal çevrimler, karbonsuzlaştırma, güneş termal esaslı elektrolizör yöntemleri ile

hidrojen elde edilir. Fosil yakıtlardan, doğalgazın buhar reformasyonu, termal yollar ile doğalgazın parçalanması, kısmi oksidasyon, ototermal reformasyon, sıcaklık özdenetimli dönüşüm (SD), kömürün gazlaştırılması, kvaerner yöntemleri ile hidrojen elde edilir (Özdemir vd. 2019).

Hidrojeni tek başına elde etmek yeterli değildir. Elde ettikten sonra hidrojenin depolanması ve taşınması gerekmektedir. Hidrojen depolama, sıkıştırma, soğutma veya ikisinin kombinasyonu ile en yaygın olarak gerçekleştirilir. Hidrojenin taşınması ise genellikle basınçlı gaz tankları ya da kriyojenik sıvı tankları ile gerçekleştirilir. (Önder vd. 2021). Ayrıca bazı ülkelerde hidrojen doğalgazın tükendiği yer altı mağaralarında depolanıp, doğalgaz borularıyla taşınmaktadır (Tutar vd. 2003). Aşağıda hidrojen enerji sisteminin şematik gösterimi verilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Hidrojen enerji sisteminin şematik gösterimi

Hidrojen enerjisi üretilirken, depolanırken ve taşınırken kirlетici değildir. Yanması sonucu ortaya çıkan ürün sudur ve doğa dostudur (Ağaçbiber 2010). Hidrojen herhangi bir enerji kaynağı ve elektrik kullanılarak üretilebilir veya aynı şekilde elektrik üretilebilir. Hidrojen üretimi; birden fazla prosesle gerçekleştirilebilir. Bunların içinde en verimli dönüşüm fosil yakıtlardan elde edilir. Güneş ile uyumlu bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir, solar hidrojen enerji sistemleri buna örnektir ve maliyeti diğer sistemlerden daha düşüktür, doğada oldukça fazla bulunmaktadır (Şenaktaş 2005).

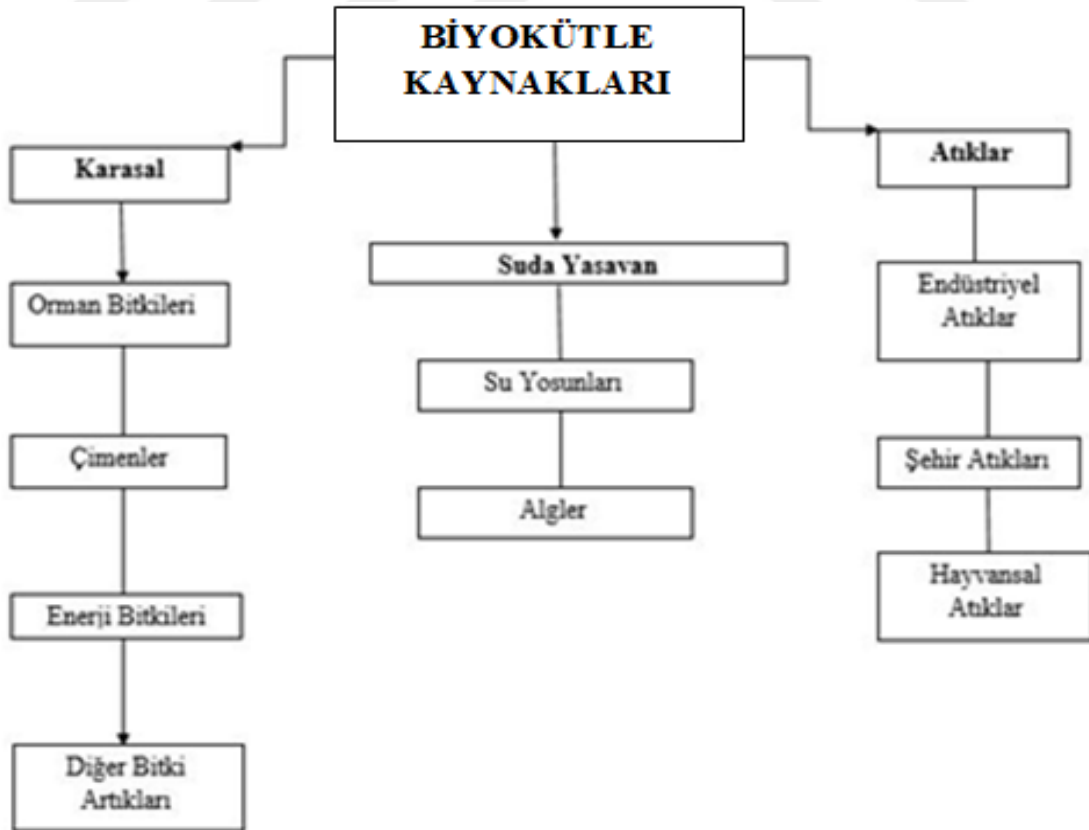
Hidrojen enerjisinin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Hidrojen zor koşullarda sıvılaştığından sıvılaştırma işlemleri zor ve maliyetlidir. Hava ile karışan hidrojen kolayca yanabilir (Ağaçbiber 2010). Doğada oldukça fazla bulunmasına rağmen elde edilen hidrojenin saflaştırılması gerekmektedir. Saflaştırma işlemleri de oldukça maliyetlidir.

Hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesi için gerekli donanım, gaz ve petrolle çalışan araçların ekipmanlarından pahalıdır. Bu nedenle yakıt hücreleriyle beraber çalışacak ekipmanların geliştirilmesi gerekmektedir. Sıvılaştırılmış hidrojen daha az yer kaplar gaz halindeki hacmi oldukça büyük hacim kaplamaktadır (Şenaktaş 2010).

Dünyada UNIDO (Birleşmiş Milletler Endüstriyel Gelişme Örgütü) ve ICHET (Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi) hidrojen enerji sistemlerinin tanıtılması ve kullanımının yaygınlaşması için çalışmalar yürütmektedir. Türkiye’de bu kuruluşlar 2004 yılı itibariyle çalışmalara başlamışlardır. ICHET Türkiye’de “İstanbul için Hidrojen Otobüs Pilot Projesi”; “Karadeniz ve Endüstriyel Sularda Hidrojen Sülfürden Hidrojen Üretimi için Pazar Potansiyeli”; “Şehir Atıkları Kullanılarak Hidrojen Üretimi”; ve "Borakstan Tek Aşamalı NaBH₄ Üretimi Süreci" gibi önemli projeleri çalışmıştır.

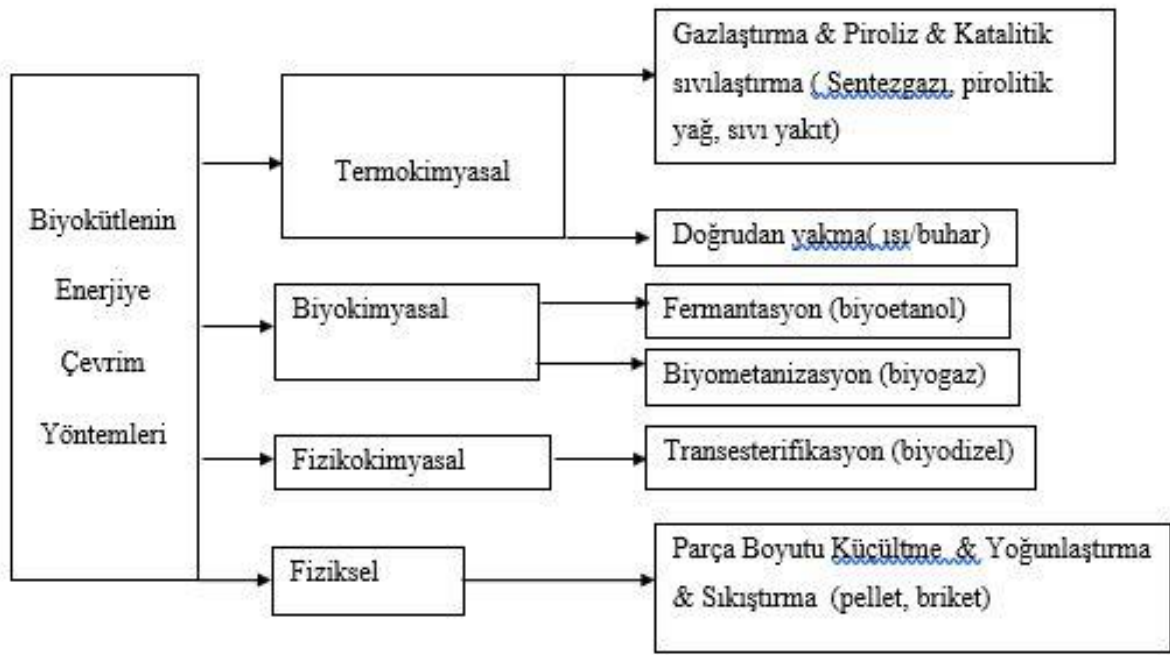
Biyokütle Enerjisi

Yeşil bitkiler güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürürler. Dönüştürülen bu kimyasal enerjiyi depolaması sırasında, biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları meydana gelir. Bu biyolojik kütle ve organik madde kaynaklarına biyokütle denilmektedir. Bitki yetiştirilmesi güneşe bağlı olduğu için biyokütlerde yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Kurt vd. 2010). Biyokütle kaynaklarının sınıflandırılması Şekil 10’da verilmiştir.



Şekil 10. Biyokütle Kaynaklarının Sınıflandırılması

Çürümeye bırakılmış atık biyokütleler farklı proseslerle kullanılabilir hale dönüştürülmektedir. Fiziksel, termokimyasal, biyolojik ve kimyasal prosesler, gazlaştırma ve hidrotermal prosesler ile enerji elde edilmektedir. Fiziksel proseslerde kurutma, öğütme, peletleme ve birikitleme yapılırken biyolojik ve kimyasal proseslerle biyogaz, biyoetanol, biyodizel gibi ürünler elde edilmektedir. Termokimyasal proseslerde yakma, piroliz ile enerji elde edilmektedir (Üçgül vd. 2020). Biyokütlenin enerjiye dönüşümü aşağıda verilmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Biyokütlenin Enerjiye Dönüşümü

ISO / TC 238'e göre biyokütle, biyoyakıt ve biyoenerji arasındaki etkileşimi aşağıdaki gibi açıklamaktadır (Şekil 12).



Şekil 12. Biyokütle, biyoyakıt ve biyoenerji arasındaki etkileşim (ISO/TC 238)

Biyokütle Dönüşüm İşlemleri ve Teknolojileri

Fiziksel Prosesler

- 1) Kurutma: Biyoenerji kaynağının çürümeden veya enerjisini kaybetmeden saklamak ve depolamak için kullanılan yöntemdir. Kurutma işlemi; sıcak hava, güneş ışınları veya vakum ile gerçekleştirilir. Temel kurutma proseslerinin dışında endüstriyel fırın, mikrodalga, rotari kurutma gibi modern teknolojiler kullanılarak da biyokütlenin nemi uzaklaştırılmaktadır.
- 2) Öğütme: Kurutulmuş biyoenerji kaynağının üretim yapılacak prosese uygun tanecik boyutuna veya şekline getirmek için miller, bıçaklar, bilyeler vb. yöntemler kullanılarak kırılması işlemidir.
- 3) Pelletleme ve Biriktleme: Odun artıklarının içindeki nem miktarının talaş haline gelinceye kadar klasik veya modern biyokütle enerjisi yöntemleri ile kırılıp piston yardımı ile yüksek basınç altında preslenmesi işlemidir. Proses sonucunda oluşan ürünler 6-10 mm çapında ise pellet, 5-20 cm aralığındaysa briket olarak adlandırılmaktadır. Sıkıştırılmış bu biyokütle kaynakları hem daha az yer kaplamakta hem de etkin ve verimli kullanımı sağlanmış olur (Üçgül vd. 2020).

Fizikokimyasal Prosesler

Transesterifikasyon yöntemi: trigliserit molekülü, alkol ve baz ile reaksiyon gerçekleştirerek gliserin ve yağ esterleri oluşumudur. (Özdemir vd. 2016). Transesterifikasyon yağların (trigliseridlerin) viskozitesini azaltmak amacıyla uygulanan bir reaksiyondur (Uyar 2013). Günümüzde endüstriyel ölçekte kullanım için konvansiyonel ve doğrudan gerçekleştirilen reaksiyonda ise in situ olmak üzere iki farklı transesterifikasyon yöntemi uygulanmaktadır (Yüksel vd. 2016).

Biyolojik Prosesler

Biyogaz, hidrojen ve etanol biyokimyasal dönüşüm proseslerinin ana ürünleridir (Bay 2006).

- 1) Anaerobik Bozundurma ile Hidrojen Üretimi: Hidrojen üretim yöntemlerinden biri de fotosentetik olan ve olmayan bazı bakteriler yardımıyla anaerobik koşullarda biyokütlenin parçalanmasıdır. Biyokütlenin parçalanmasıyla açığa çıkan yan ürünlerden biri hidrojendir.
- 2) Anaerobik Bozundurma ile Etanol Üretimi: Anaerobik fermantasyon yöntemi ile şekerli, nişastalı ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarından etanol üretilmektedir.

Etanol üretim teknolojisinde yakıt alkolü üretimi için orman ile tarım atık ve artıklarının lignoselülozik fermantasyonu çalışmaları yapılmaktadır.

- 3) Anaerobik Bozundurma ile Biyogaz Üretimi: Yanıcı bir gaz olan biyogaz organik atıkların anaerobik koşullardaki fermantasyonu oluşmaktadır. İçeriğinde %60-70 metan, %30-40 karbondioksit (hidrojen ve hidrojen sülfür ile beraber) bulunmaktadır (Orak 2005).

Termokimyasal Prosesler

- 1) Yanma: Biyokütlelerin doğrudan yakılarak enerji elde edilmesi prosesidir. Selülozik yapılı biyokütleler geleneksel yakıtlara oranla daha düşük NO_x, SO_x ve poliaromatik hidrokarbon emisyonlarına, düşük kül ve kükürt içeriğine sahiptir. Bu nedenle daha çevreci bir yakıttır, ancak enerji değeri kömür ve petrole göre düşüktür. Isı ve elektrik üretiminde orman biyokütlesinin yakılmasıyla elde edilen enerji kullanılabilir (Üçgül vd. 2020).
- 2) Gazlaştırma: Yanabilir gazların, karbon içeren biyokütle gibi katı yakıtların yüksek sıcaklıkta bozunması ile elde edilmesidir (Mutlu vd. 2019). Termokimyasal bir teknoloji olan biyokütle gazlaştırılması hem yaş hem de kuru biyokütle için uygulanan bir yöntemdir (Üçgül vd. 2020). Kömürün ve biyokütlenin gazlaştırılması, su buharı-karbon kimyası açısından birbirine benzemektedir. Ancak, biyokütlenin reaktifliği ve uçucu madde muhteviyatı kömürden daha fazladır. Bu nedenle kömürden elde edilen prolitik çar, biyokütleden elde edilen pirolitik çardan daha aktiftir. Temelde piroliz, kısmi oksitleme ve reformlama olmak üzere üç tip biyokütle gazlaştırma süreci vardır (Orak 2005). Piroliz: “Pyro” ve “lyse” kelimelerinden oluşmuştur. Yunanca’da “Pyro” ısı “lyse”parçalanmak anlamına gelmektedir. Bu termokimyasal süreç organik maddelerin termal kırılmaya uğradığı yüksek sıcaklık ve oksijensiz ortamda gerçekleşir. Proses sonucunda bir sıvı (bio-oil), bir katı (bio-char) ve bir sentez gazı (hidrokarbonlar, hidrojen, CO, CO₂ ve H₂O vb.) oluşur. Piroliz; yavaş, hızlı ve ani piroliz olarak üç şekilde uygulanabilir (Budak 2017).
- 3) Sıvılaştırma: Bu yöntem kullanımı zor, düşük enerji içeren ve çok yer kaplayan biyokütlelerden enerji eldesi için kullanılır. Proses sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur. Oluşan en önemli ürün sıvı olduğu için yöntem sıvılaştırma olarak adlandırılır. Böylece biyokütleler daha rahat depolanabilir, akışkan formda olduğu için pompalanabilir ve doğrudan yanma fırınlarında kullanılabilir ve bazı yakıt ve kimyasalların eldesi için kullanılabilir (Özay 2014).

Organik yapıdaki maddelere reaksiyon ortamına hidrojen ilave edilmesiyle sıvı ürünler elde edilir. Bu şartlara ilave olarak düşük sıcaklık ve yüksek basınç değerlerinde katalizörlü veya katalizörsüz koşullarda sıvılaştırma işlemi gerçekleştirildiğinde ekonomik değeri yüksek ürünler elde edilir. Bu sıvılaştırma işlemleri doğrudan, dolaylı veya her ikisini de içeren hibrit yöntemle yapılabilir (Coşkun 2020).

Dolaylı Sıvılaştırma: Üründen öncelikle sentez gazının oluşturulduğu yöntemdir. Oluşan sentez gazı uygun şartlar altında işleme tabi tutulup istenilen ürün elde edilir.

Doğrudan Sıvılaştırma: Katalitik ve katalitik olmayan ortamlarda gerçekleştirilebilir. Ürünün moleküler yapısını bozmadan hidrojenle zengin daha küçük moleküller elde edilmesi prensibine dayanır. Katalitik ortamda elde edilen dönüşüm ve sıvılaştırma verimi daha yüksek olduğu için son zamanlarda katalitik sıvılaştırma yöntemi üzerinde durulmaktadır (Karaca 1998).

Bu yöntemde 300-500 °C ve 10-30 MPa basınçta hidrojen veya inert gaz ile çalışılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta moleküler yapıda bulunan bağlar kırılır ve serbest radikaller oluşur. Sonrasında bu radikaller, hidrojen ya da hidrojen verici bir çözücü ile stabilize edilmelidir. Bu amaçla kullanılan çözücülerden biri tetralindir. Serbest radikal oluşumunu etkileyen parametrelerin en önemlisi sıcaklıktır. Doğrudan sıvılaştırma işleminde 300-500°C’de sıvılaştırma işlemleri yapılsa da en iyi verim 400-450 °C arasında elde edilmektedir (Tek 2019).

Karışık Hibrit Sıvılaştırma: Yeni bir sıvılaştırma yöntemi olan bu sıvılaştırma işleminde doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma yöntemi beraber kullanılmaktadır. Dolaylı sıvılaştırma yönteminde elde edilen hidrojen, bu sıvılaştırma yöntemindeki doğrudan sıvılaştırma yönteminde ihtiyaç duyulan hidrojeni karşılamaktadır. Her iki yöntem ile üretilen ürünler bu yöntemle üretilmektedir (Karaca 1998).

Sıvılaştırma sonucu preasfaltenler (PAS), asfaltenler (AS) ve yağlardan oluşan sıvı ürünler elde edilmektedir (Kavuştu 2012) (Karaca 1998). Eterler, tiyoeterler, polinükleer bileşikler ve bazik olmayan azot bileşiklerinden oluşan yağların genellikle molekül ağırlığı 300-700 g/mol aralığında değişmektedir. Fenoller, bazik azot bileşikleri ve eterler gibi mono-fonksiyonel bileşiklerden oluşan asfaltenlerin ise molekül ağırlığı 300-700 g/mol aralığında değişmektedir. Çok fonksiyonlu bileşiklerden oluşan preasfaltenlerin ise molekül ağırlığı 400-2000 g/mol arasında değişmektedir (Karaca 1998).

Sıvılaştırma ürünlerine ait bazı özellikler Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. Sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri (Karaca 1998)

Sıvılaştırma Ürünleri	THF	Benzen veya Toluen	Pentan veya Hekzan	Distillenebilirlik
Yağlar	+	+	+	%60-80
Asfaltenler	+	+	-	%10-20
Preasfaltenler	+	-	-	distillenemez

(+) çözünebilir, (-) çözünemez

Sıvılaştırma ile piroliz benzer prosesler olduğu için karıştırılmaktadır. Piroliz ve sıvılaştırma farkına ait tablo aşağıda verilmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Piroliz ve sıvılaştırma özellikleri (Özay 2014)

Süreç	Sıcaklık(K)	Basınç (MPa)	Kurutma
Sıvılaştırma	798-873	5-20	Gerekmez
Piroliz	923-1073	0.1-0.5	Gerekir

- 4) Karbonlaştırma: Hava içermeyen ortamında organik maddelerin kimyasal parçalanmasına karbonlaştırma denir. Karbonlaşma işlemi sonucu gaz oluşur ve yaklaşık olarak %50 CO₂, %35 CO, %10 CH₄ ve %5 diğer hidrokarbonlar ve H₂'den oluşmaktadır (Kurt vd. 2010).

Genel olarak biyokütleler 220-350°C sıcaklıkta oksijensiz inert bir ortamda kömürleşir. Böylece biyokütleden biyokömür elde edilir. Bu nedenle proses karbonlaştırma veya torefikasyon adını almıştır. Fosil yakıtlardan elde edilen kömür, bu yöntemle elde edilen biyokömürden daha zararlıdır ve elde edilen biyokömür daha temiz bir alternatif enerji kaynağıdır (Demirel vd. 2019).

Oluşan ürün işlem sırasında kullanılan sıcaklığa göre kurutulmuş biyokütle ya da torefike edilmiş yakıt olarak adlandırılmaktadır. Biyokütlenin yanıcı fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştiren torefikasyon işlemi ile elde edilen ürünlerin özellikleri, biyokütle özelliklerine, işlemin gerçekleştiği sıcaklığa ve reaktörde kalış süresine bağlı olarak değişmektedir.

Torefikasyon doğrama, kurutma ve torefikasyon (karbonlaştırma) olarak 3 ana adımdan meydana gelir. Torefikasyon işlemine tabi tutulmadan önce biyokütleler daha küçük ve daha düzgün boyutlara dönüştüren bir doğrayıcı içine atılmaktadır. Biyokütlenin torefikasyon işlemi öncesinde neminin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle biyokütleye kurutma prosesi uygulanır. Kurutulmuş biyokütleye, ısı uygulama yapılır.

Torefikasyon sırasında farklı ürünler oluşmaktadır. Bu ürünler yoğunlaştırılabilir madde ve yoğunlaşmaz maddeler, karbon monoksit, karbon dioksit, su buharı, hidrojen ve organik uçucu maddeler, düşük enerjili çıkış gazı (baca gazı)'dır. Torefikasyonda, çeşitli uçucular serbest kalırken biyokütlenin bozulmasına ya da depolimerizasyonuna neden olmaktadır (Batur 2017).

Biyokütle dönüşümünden ürün eldesi Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak biyokütle dönüşümünden elde edilen ürünler

Sıcaklık(°C)	Basınç (Bar)	İşlem	Ürün
<200	1-5	Kurutma	Temel olarak biyokütle yapısında bulunan H ₂ O buhar olarak ayrılır -OH yapılarının ayrılması, asetik asit gibi küçük organik moleküllerin ve CO ₂ 'nin ayrılması gerçekleşir. Selüloz parçalanmaya başlar.
180-250	1-5	Buharlaştırma	
	5-20	HTC (Hidrotermal Karbonizasyon)	Temel ürün olarak sıvı ürün ve biyokömür elde edilir. Deoksijenasyon gerçekleşir, hemiselüloz parçalanır.
250-300	1-5	Torrefikasyon	Temel ürün olarak biyokömür elde edilir.
300-500	1-5	Piroliz	Aromatikler, H ₂ O, sentez gazı ve yüksek mol kütleli hidrokarbonlar
>500	1-5	Gazlaştırma-Yakma	

Dünya'daki biyokütle enerji kaynaklarının MTEP cinsinden verileri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Dünya'daki Biyokütle Enerji Kaynakları (Mtep (Milyon Ton Petrol Eşdeğeri))

BÖLGE	1995				2020			
	Biyokütle	Konvans Enerji	Toplam	Biyokütle Payı (%)	Biyokütle	Konvans Enerji	Toplam	Biyokütle Payı (%)
Çin	206	649	855	24	224	1524	1748	13
Doğu Asya	106	316	422	25	118	813	931	13
Güney Asya	235	188	423	56	276	523	799	35
Latin Amerika	73	342	416	18	81	706	787	10
Afrika	205	136	341	60	371	260	631	59
Top. Gelişmekte Olan Ülkeler	825	1632	2456	34	1071	3825	4896	22
Top.OECD Olmayan Ülkeler	849	2669	3518	24	1097	5494	6591	17
OECD Ülkeleri	81	3044	3125	3	96	3872	3968	2
Dünya	930	5713	6643	14	1193	9365	10558	11

Enerji elde edilmesinde kullanılan fosil yakıt kaynakları Türkiye’de çok fazla değildir. Bu durum dışarıdan enerji kaynakları temin edilmesine neden olmaktadır ve enerji maliyeti yükselmektedir. Ancak yerli bir enerji kaynağı kullanılırsa maliyet düşürülebilir. Türkiye coğrafi olarak biyokütleyle ulaşım için zengin bir ülkedir. Yenilenebilir enerji ihtiyaçları biyokütlelerden karşılanabilir. Böylece çevre dostu, ucuz ve sürekli bulunabilir enerji elde edilebilir.

Biyokütlenin doğrudan yakılması ile enerji elde edilmesi ülkemizde çoğunlukla tercih edilen bir yöntem olsada bu yöntem ekonomik değildir. Ancak, son yıllarda, biyokütlenin biyoyakıt eldesinde kullanımı için çalışmalar yapılmaktadır (İllez 2020).

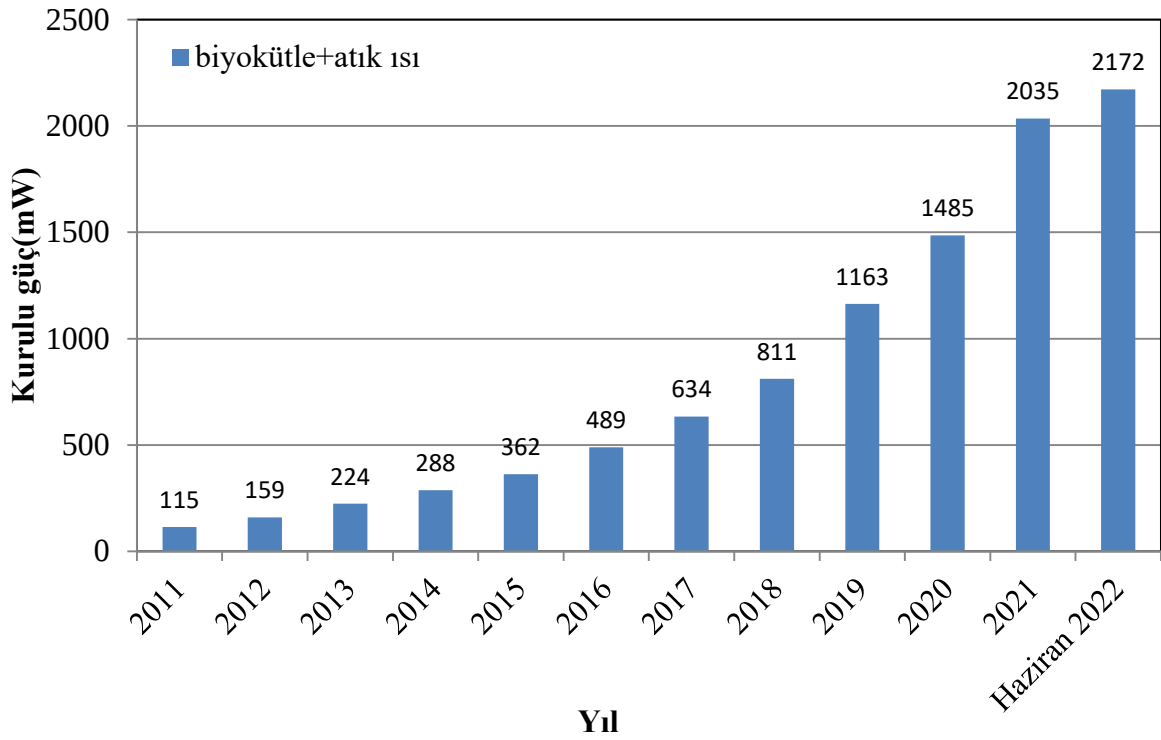
Enerji ve tabii kaynaklar bakanlığına göre geçmişten günümüze hatta ileriye dönük biyokütle enerji planlamaları aşağıdaki gibidir (Tablo 8).

Tablo 8. Türkiye’de Yıllara Göre Planlanan Biyokütle Enerjisi (Ktep (1 Ton Petrol Eşdeğeri))

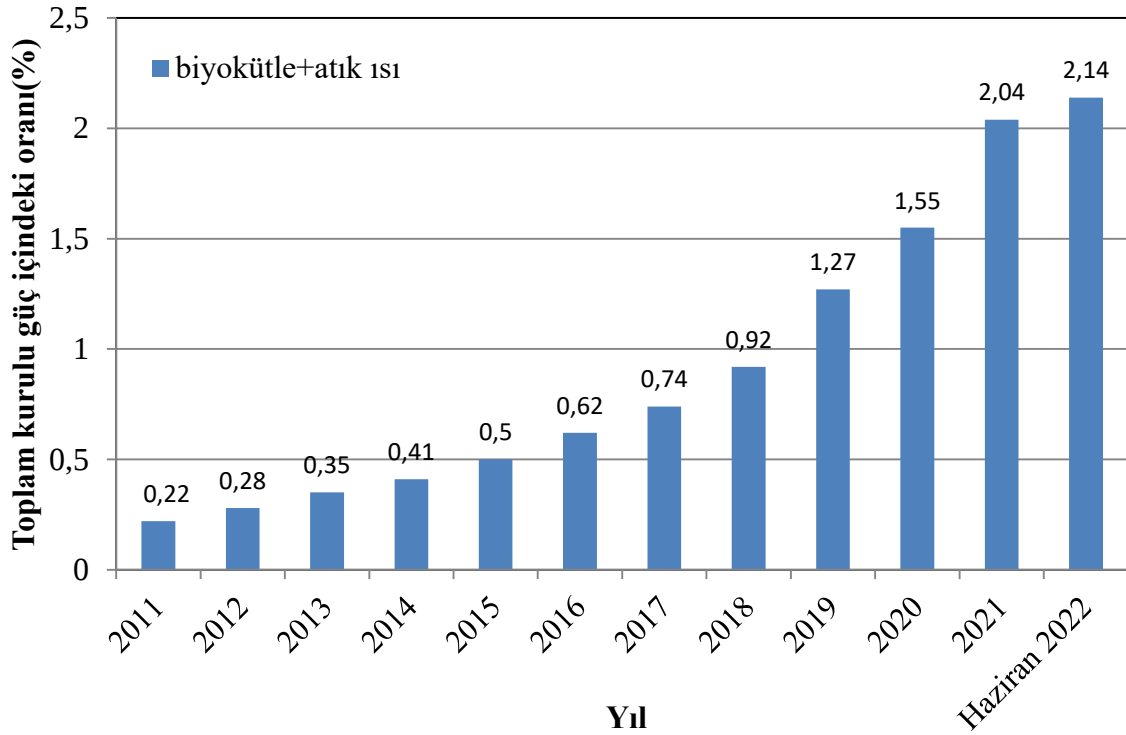
Yıllar	Klasik Biyokütle	Modern Biyokütle	Toplam
1999	7012	5	7017
2000	6965	17	6882
2005	6494	766	7260
2010	5754	1660	7414
2015	4790	2530	7320
2020	4000	3520	7520
2025	3345	4465	7810
2030	3310	4895	8205
Toplam	34658	17853	52511

T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası’nı (BEPA) biyokütle enerji potansiyelin belirlenmesi amacıyla hazırlanan verilere göre toplanabileceği değerlendirilen atıklarımızın toplam ekonomik enerji eşdeğeri yaklaşık 3,9 Mtoe (MTEP)/yıl’dır.

Toplam kurulu güç içerisinde %2.14 olan biyokütle ve atık ısı enerjisine dayalı kurulu güç Haziran 2022 sonu itibariyle 2.172 MW'dır. Kurulu güç değişimi ve toplam kurulu güç içerisindeki oranının yıllara göre verileri aşağıdaki grafiklerde yer almaktadır (Şekil 13, 14).



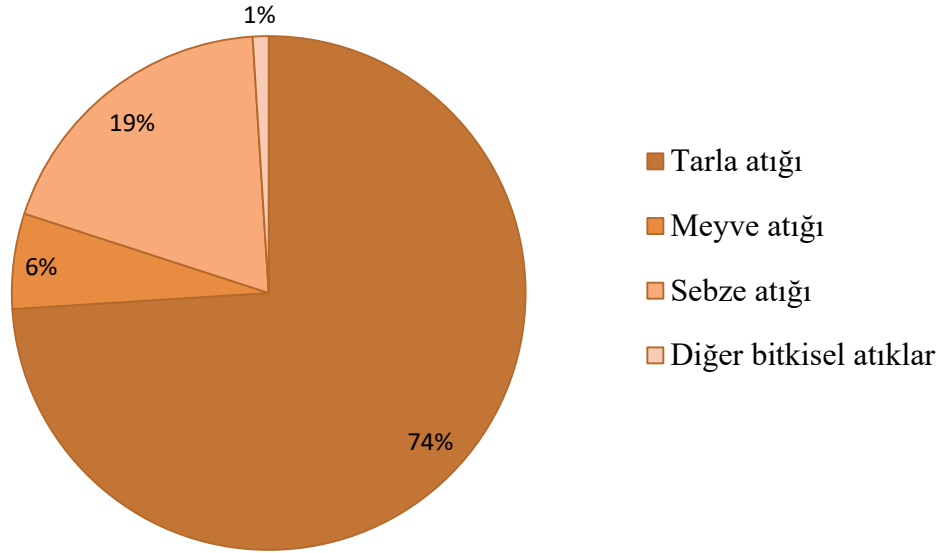
Şekil 13. Türkiye’de Yıllara Göre Kurulu Biyokütle Gücü



Şekil 14. Türkiye’de Yıllara Göre Toplam Kurulu Güç İçerisindeki Biyokütle Oranı (%)

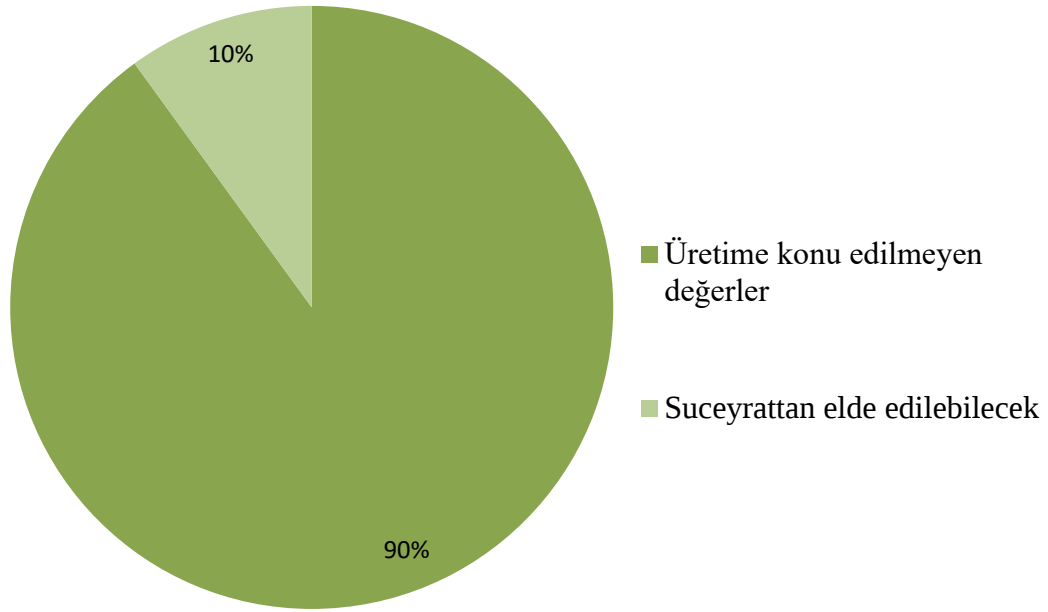
T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji İşleri Genel Müdürlüğü'nün Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlas'ında 2023 yılı biyokütle kaynaklı lisanssız elektrik üretim santralleri arasında; 200-1200 kWe üretim sağlayan 7 il, 1200-1600 kWe üretim sağlayan 2 il, 1600-2500 kWe üretim sağlayan 4 il, 2500-2900 kWe üretim sağlayan 4 il, 2900-17800 kWe üretim sağlayan 5 ili bulunmaktadır. Lisanslı elektrik üretim santralleri arasında; 0,64-2,04 MWe üretim sağlayan 12 il, 2,02-6,0 MWe üretim sağlayan 12 il, 6,0-12,0 MWe üretim sağlayan 12 il, 12,0-28,8 MWe üretim sağlayan 11 il, 28,8-106,69 MWe üretim sağlayan 11 ili bulunmaktadır.

T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji İşleri Genel Müdürlüğü'nün Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası'na enerji üretmek için kullanılan bitkisel atıklar; tarla, meyve ve sebze atıklarıdır (Şekil 15).



Şekil 15. Türkiye'de bitkisel atık oranları

T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji İşleri Genel Müdürlüğü'nün Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası'na enerji üretmek için kullanılan orman varlığı atıkları ise %10' dur (Şekil 16).



Şekil 16.Türkiye’de Orman Varlığı Atık Oranları

Biyokütleden ürün verimini artırmak için katalizörlerden faydalanılır. Bu süreçte katalizörler önemli rol oynar. Katalizör kullanımı üretim sürecini iyileştirir. Katalizör olarak homojen, heterojen ya da yeşil katalizör kullanılabilir. Homojen katalizörlerin geri kazanılması neredeyse imkansızdır ve çok işlem basamağı gerektirmektedir. Yeşil katalizörler ve heterojen katalizörler geri kazanımı daha kolay katalizörlerdir. Ayrıca yeşil katalizörler biyokütleden yapılan yeniden kullanılabilen katalizörlerdir. Bu nedenle çevre dostudur.

Biyo yakıtlardan biyodizel üretiminde genellikle KOH, H₂SO₄ ve NaOH gibi homojen katalizörler kullanılmaktadır. Son zamanlarda nano ve biyokömür bazlı katalizörlerin kullanımı araştırılmaktadır. Nano ve biyokömür bazlı katalizörlerin sentezi basit, bertarafı kolay ve yeniden kullanılabilir. Nano yapıdaki katalizörün yüzey alanı geniş ve temas alanı fazla olduğu için yapılan çalışmalarda biyoyakıt verimini arttırdığı gözlemlenmiştir (Öztürk 2019).

Elbistan linyiti ve biyokütle olarak kullanılan su mercimeğinin katalitik ve katalitik olmayan şartlarda sıvılaştırılmasında katalizör kullanımının ve katalizör türünün ürün verimi açısından incelenmesinde katalizör kullanımının elde edilen PAS+AS verimi, yağ+gaz ve gaz miktarında önemli ölçüde değişime neden olduğu gözlemlenmiştir (Coşkun 2020).

Xu vd. yaptıkları çalışmada 180 °C sitrik asit katalizörlüğünde HTC işlemini biyokütle olarak kullandıkları alg üzerinde gerçekleştirmişler ve elde edilen biyokömürün yakıt

özelliklerinin karbon içeriğinin %50'ye yükseldiğini, alglerden katı yakıt olarak kullanılabilecek biyokömür elde edilebileceğini gözlemlemişlerdir (Xu vd. 2013).

Titirici vd. yaptıkları çalışmada, sitrik asit katalizörlüğünde biyokütle olarak ananas ve meşe bitkisine ait kalıntılar, portakal kabuğunu kullanarak HTC işlemi gerçekleştirmişler ve elde edilen biyokömürlerin turbaya benzediği belirtmişlerdir (Aydıncak 2012- Yumak 2016).

Salinas ve ark. Kanola yağının transesterifikasyonu sırasında potasyum eklenmiş titanyum dioksit katalizörü kullanmışlar ve reaksiyon sonunda kanola yağının yağı metil ester formuna tam dönüştürdüklerini rapor etmişlerdir. Mg_3Al kullanımı da reaksiyonu hızlandıran diğer katalizör olarak belirlemişlerdir (Salinas ve ark. 2010).

Lee ve ark. Kanola yağından en iyi biyodizel sentezini sağlayacak koşulları araştırırken Potasyum hidroksit katalizörlüğünde biyodizel veriminin arttığını tespit etmişlerdir (Lee ve ark 2010).

Georgogianni ve ark. biyodizel üretiminde kullandıkları ayçiçek ve pamuk yağlarına katalizör olarak ekledikleri NaOH ile verimi arttığını gözlemlemişlerdir (Georgogianni ve ark. 2008).

Yemeklik kullanım için uygun olmayan yeşil kanola tohumlarına metanol, etanol ve bunların çeşitli karışımları ile KOH katalizörü kullanarak biyodizel üretimi çalışması yapan Kulkarni ve ark. elde edilen biyodizel veriminin arttığını gözlemlemişlerdir (Kulkarni ve ark. 2006).

Katalitik olmayan biyokütle çalışmaları da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda biyokütle kullanımının enerji verimini arttırdığı gözlemlenmiştir.

Sevilla vd. yaptıkları çalışmada, HTC işlemi yapacakları biyokütlenin seçiminde talaşı seçmiş ve HTC işlemi sonucunda %50-60 verimle biyokömür elde etmişlerdir (Sevilla vd. 2011).

Aydıncak tarafından Hidrotermal karbonizasyon işlemi için biyokütle olarak glikoz ve laktoz, gerçek biyokütle olarak fındık kabuğu ve pirina kullanılmışlardır. Elde edilen biyokömür verilerine bakıldığında H/C ve O/C oranlarının linyite oldukça benzer olduğu, ısı değerlerinin hammaddeye kıyasla daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Aydıncak 2012).

Hoekman vd. ormansal atıkları biyokütle olarak kullanılmış ve yapılan HTC işlemi sonunda elde edilen katı, sıvı ve gaz fazlarını analiz etmişlerdir. Analiz sonuçlarına bakıldığında elde edilen biyokömürün hammaddeye göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğunu gözlemlemişlerdir (Hoekman vd. 2011).

Escala vd. biyokütle olarak kullandıkları algi HTC işlemine tabi tutmuşlardır. Elde edilen biyokömürün yakıt özellikleri incelendiği, selüloza daha yakın, H/C ve O/C oranlarının doğal kömürden daha yüksek olduğunu ve biyokömür verimlerinin % 60-73 arası olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca doğal kömürden daha yüksek H/C ve O/C oranlarının olması nedeniyle ileri karbonizasyon işlemine ihtiyaç duyulabileceğini bildirmişlerdir (Escala vd. 2013).

Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (YEKARUM) laboratuvar ölçekli biyogaz ünitesi ile farklı tür biyokütlelerden metan gazı üretimi sağlanmıştır (Üçgül vd. 2020).

Harun Elcik vd. farklı türdeki mikroalg biyokütlelerden biyoyakıt eldesi çalışmalarında biyodizel, biyohidrojen, biyoetanol üretimi gerçekleştirilebildiğini gözlemlemiştir (Elcik vd. 2017).

Ali Sınağ vd. biyokütle olarak seçtikleri mısırdan hidrotermal yöntemlerle mısırın yapısında bulunan bileşenleri açığa çıkarıp petrol türevi değerli kimyasalların elde edilebileceğini gözlemlemiştir (Sınağ vd. 2009).

Katalizör, sönmüş kireç ve atık yağ kullanarak toz formda bulunan etüvde kurutulmuş odun talaşından yavaş ve hızlı piroliz teknikleri kullanılarak biyoyakıt elde edilmiş olup katalitik depolimerizasyon sonucunda sıvı ürün veriminde artış olduğu gözlemlenmiştir (BUDAK 2017).

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan fındık kabuklarından hızlı piroliz ile sentetik yakıt eldesi çalışmasında oluşan ürünün dizel yakıt ile büyük benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir (Onay vd. 1998).

Bir torefikasyon reaktöründe, kızıl meşenin torefikasyonu ile elde edilen biyokömürün nem, kül, ısı değeri ve uçucu madde miktarları açısından geleneksel üretimle üretilen biyokömürden daha kaliteli, hızlı ve kontrollü koşullarda biyokömür elde edildiğini gözlemlemiştir (Batur vd. 2019).

Hopa vd. (2019) farklı katalizör miktarlarında haşhaş pirolizi çalışmasında haşhaş küspesinden elde edilen biyoyağın veriminde %20 oranında katalizör kullanıldığında %9,8 ile en yüksek biyoyağ verimini elde etmişlerdir. Katalizörsüz koşullarda gerçekleştirilen deneylerde %5,23 olan biyoyağ veriminin, katalizör miktarının %20'ye çıkarılması ile arttığı katalizör kullanımının piroliz işlemi sırasında ayrışmayı kolaylaştırdığını ve biyoyağ ürün verimi artırdığını gözlemlemiştir. Biyoyağdaki bileşenlerin belirlenmesi için yapılan GC-MS analiz sonuçlarına göre, katalizörsüz çalışma şartlarında elde edilen ürüne göre ürün içeriğinde artışlar gözlemlemiştir. Alifatik bileşiklerde %8,71 olan değer %10,86'ya, fenol

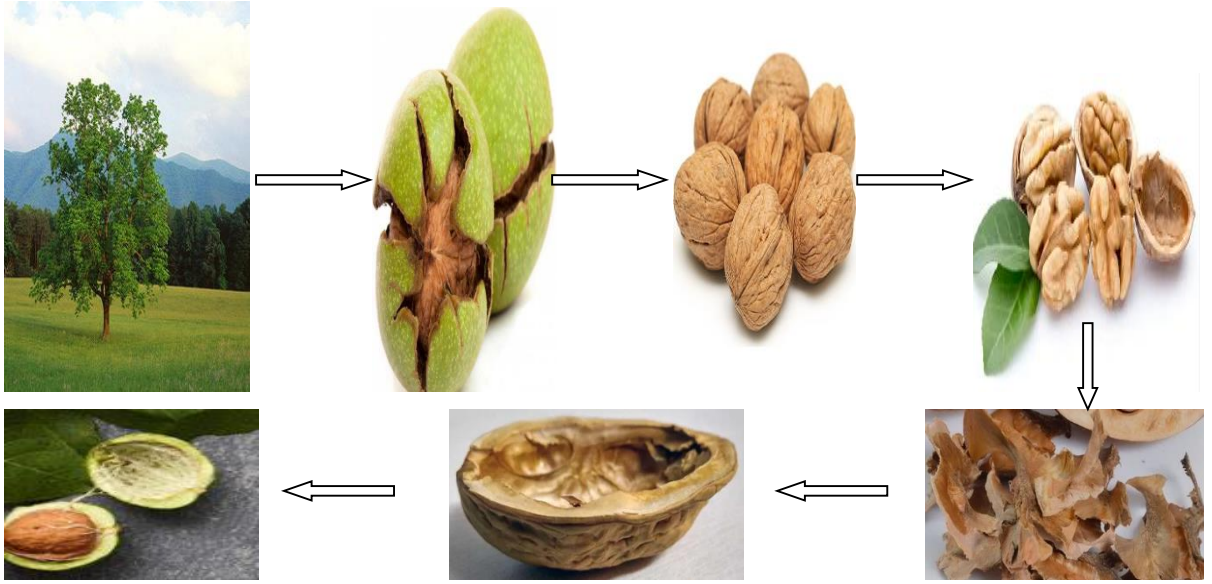
bileşiklerde %15,87 olan değer %28,57'ye ve keton da ise %19,15'ten 25,01'e yükseldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca biyoyağın ısı değeri belirlenmesi için yapılan ısı değeri analiz sonucuna baktıklarında, katalizör kullanıldığında biyoyağın ısı değeri, katalizörsüz koşullarda 26,94 MJ/kg olan değerinin 30,57 MJ/kg'a arttığını görmüşlerdir. Katalizör kullanımının sadece biyoyağ verimini değil aynı zamanda biyoyağın kalorifik değerini de artırdığını ispatlamışlardır (Hopa vd. 2019).

Kabak çekirdeğinden optimum piroliz koşullarda biyoyakıt ve char eldesi çalışmasında ise optimum koşullar sağlandığında biyoyağın kalorifik değerinin fuel oil'e yakın olduğu görülmüştür. Pirolizi yapılmış Kabak çekirdeğinin SEM görüntülerine bakıldığında ham ürüne göre, daha gözenekli yapıların gözlemlenmiş olup çarın adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Kabak çekirdeğinden elde edilen biyoyağın fuel oil ile benzerliği karşılaştırıldığında yakıtta ek katkı maddesi olarak ve kullanılabileceği farklı kimyasalların üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir (Büyük 2018).

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan ceviz önemli bir ağaç yemiştir ve çok eski çağlardan beri yaygın olarak besin maddesi olarak kullanılan en önemli odun dışı orman ürünlerindendir (Jahanban vd. 2018). Ceviz (*Juglans regia* L) *Juglans* ailesindendir ve dünyanın en önemli ilk on bitkisi arasında yer almaktadır. Bu bitkinin her organı insanlar tarafından değerlendirilmektedir (Yazar 2019).

Ceviz, ağaç üzerinde bulunan yeşil kabuk (kal), sert kabuk ve ceviz içinden (meyve) oluşmaktadır. Kılıf ve çiçek örtüsü yeşil kabuğu oluştururken, sert kabuk ise yumurtalık duvarından oluşur. Yediğimiz meyve yani iç ceviz, cevizin embriyosudur. Kabuk kalınlığı yönünden cevizler iki çeşittir. Çok ince kabuklu cevizler kâğıt kabuklu cevizler olarak adlandırılırken, kalın ve sert kabuklu cevizler çetin ceviz olarak isimlendirilir (Koçtürk 2005). Dünyada 18 farklı ceviz türü yetiştirilmekte olup her biri farklı kabuk kalınlığına sahiptir (Balcıoğlu vd. 2012).

Ceviz ağacına ait kısımlar ve meyvesi Şekil 17'de gösterilmektedir.



Şekil 17. Ceviz ağacının farklı kısımları ve meyvesi

Ceviz meyvesinin toplam kütlesinin %65'ten fazlasını ceviz kabuğu oluşturmaktadır (Hussein 2022). Ceviz kabuğu kimyasal olarak inert, toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen sert bir üründür. %15'ten fazla selüloz, %35'den fazla hemiselüloz ve %36'nın üzerinde lignin içeren lignoselülozik bir tarımsal atıktır. Maliyeti düşük, dayanıklı ve esnektir (Darama vd. 2020). Ceviz işleme endüstrisinden açığa çıkan ve bol miktarda bulunabilen, yenilenebilir formda bir atıktır (Doğan vd. 2014). Karbon içeriği oldukça yüksektir (Koçtürk 2005).

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) istatistiklerine bakıldığında Çin dünyanın en büyük ceviz üreticisi olmuştur ve ardından ABD gelmektedir. Sert kabuklu meyveler içerisinde bulunan ceviz FAO 2019 yılı verilerine göre dünyada alan olarak %9,3'lük paya sahip olup ilk üç içerisinde yer almaktadır. %25,8'lik üretim payı ile birinci sırada yer almaktadır. %5,0'lık paya sahip Türkiye ise ceviz üretiminde dördüncü sırada yer almıştır. %9,5'ini Türkiye'nin oluşturduğu ceviz üretim alanlarının %48,4'ü Çin, %11,3'ü ABD, oluşturmaktadır.

Dünya ceviz ticareti kabuklu ve kabuksuz olarak yapılmaktadır. 2019 yılında dünyada kabuklu ceviz ihracatı yaklaşık 495 bin ton olarak gerçekleşmiştir. ABD 158 bin tonluk ihracatla ilk sırada yerini almıştır. 2019 yılında kabuklu ceviz ithalatında ise 60 bin tonla Türkiye ilk sırada yer alırken dünyada toplam 401 bin ton ithalat gerçekleşmiştir. Kabuksuz ceviz ihracatında 122 bin ton ile ABD birinci olurken dünyada 347 bin ton kabuksuz ceviz ihracatı gerçekleşmiştir. 2019 yılında ise kabuksuz ceviz ithalatının 264 bin tonunun 42 bin tonunu ithal ederek Almanya birinci sırada yer almıştır.

Ceviz dış ticaret verileri ne bakıldığında 2019/2020 piyasa yılı itibarıyla Türkiye'nin kabuklu ceviz ihracat değeri yaklaşık 39 bin \$, kabuksuz ceviz ihracat değeri 28,2 milyon \$'dır. Aynı piyasa yılı itibarıyla kabuklu ceviz ithalat değeri yaklaşık 58 milyon \$, kabuksuz ceviz ithalat değeri yaklaşık 19 milyon \$'dır. %68'lik payla ABD, Şili ve Çin Türkiye kabuklu ceviz ithalatında, %75'lik payla Ukrayna ve Özbekistan kabuksuz ceviz ithalatında önemli bir yere sahiptir. Kabuklu ceviz ihracatında ilk sırada KKTC yer alırken, kabuksuz ceviz ihracatında ise Hindistan ve Suudi Arabistan yer almaktadır.

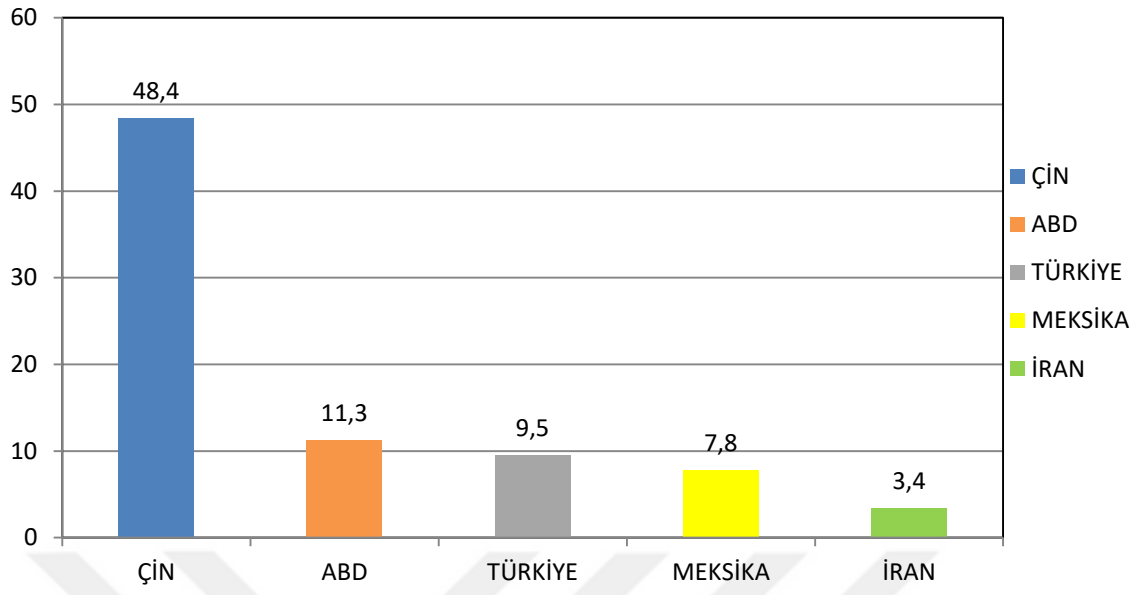
2019 yılında 225 bin ton ceviz üretimi gerçekleşmiş olup en fazla Hakkâri ilinde yaklaşık 12 bin ton üretilmiştir. İkinci olarak 11,4 bin ton ile Kahramanmaraş'da, üçüncü olarak 11 bin ton ile Mersin'de üretilmiştir. Türkiye'de ceviz üretiminde bir önceki sezondan %4,7 daha fazla üretim gerçekleşmiştir. Ceviz kg/ağaç veriminin 2019 yılında, bir önceki yıldan %9,1 daha az olduğu görülmektedir. 2019 yılında Türkiye'de ceviz üretim alanları ise bir önceki yıldan %11,4 oranında artış göstererek 125 bin ha alanda üretim gerçekleşmiştir ve 2014 yılından yaklaşık %80 oranında üretim artmıştır. Denizli 81 bin da ile en fazla üretim alanına sahip ilimizdir. Daha sonra 77 bin dekarla Manisa, 73 bin dekarla Bursa, Denizli ilini en fazla üretim alanına sahip il olarak takip etmektedir. 605 bin adet meyve veren ağaca sahip Çorum ise en fazla meyve veren ağaca sahip ilimizdir. Çorum'dan sonra 563 bin adetle Denizli, 502 bin adetle Hakkâri sırasıyla en fazla meyve veren ağaca sahip illerimizdir. Ocak 2021 dünya ceviz verileri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Dünya ceviz verileri (bin ton) Ocak 2021

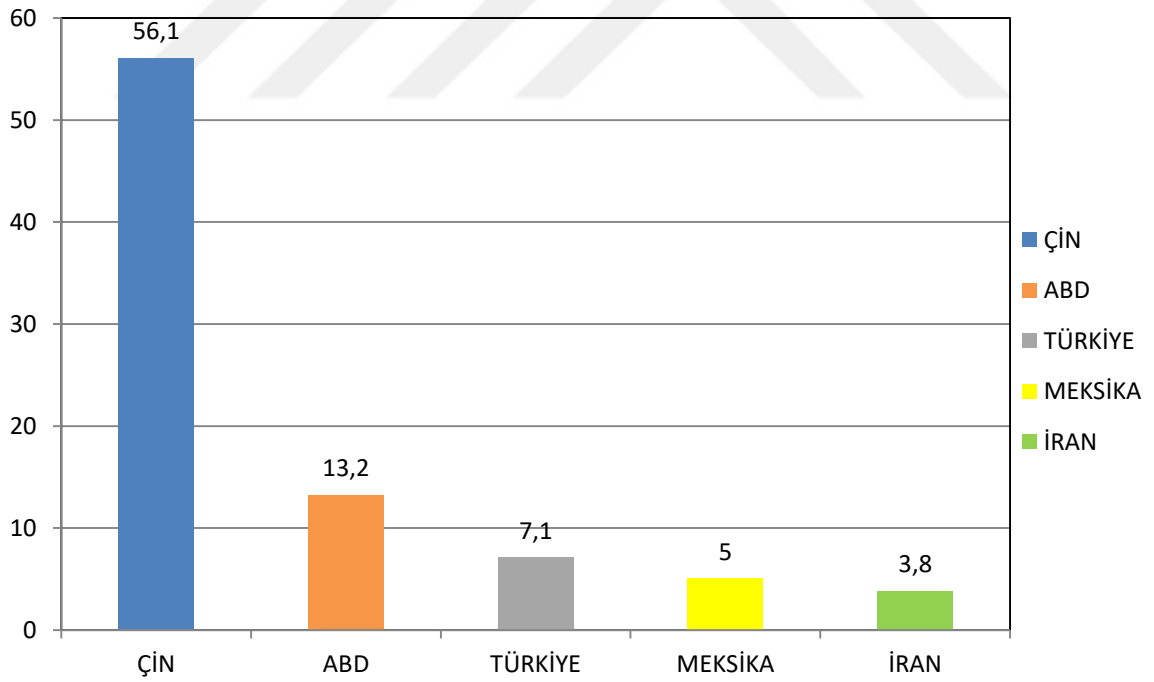
	2015	2016	2017	2018	2019	Değişim (%) ³
Alan (bin ha) ¹	1.183	1.190	1.184	1.253	1.305	4,2
Verim (ton/ha) ¹	3,3	3,4	3,5	3,5	3,4	-0,7
Üretim ¹	3.878	4.063	4.201	4.347	4.498	3,5
Kabuklu Ceviz İthalat ²	186	232	248	262	401	53,0
Kabuklu Ceviz İhracat ²	282	544	315	339	495	46,3
Kabuksuz Ceviz İthalat ²	192	217	236	239	264	10,2
Kabuksuz Ceviz İhracat ²	270	273	298	297	347	17,1

(1/FAO, 2/TRADEMAP (Erişim: 08.01.2021), 3/ Verisi bulunan son iki pazarlama yılının değişimini göstermektedir)

2019 yılı ceviz alanlarına ve üretimine göre önemli ülkeler Şekil 18-19' da verilmiştir.

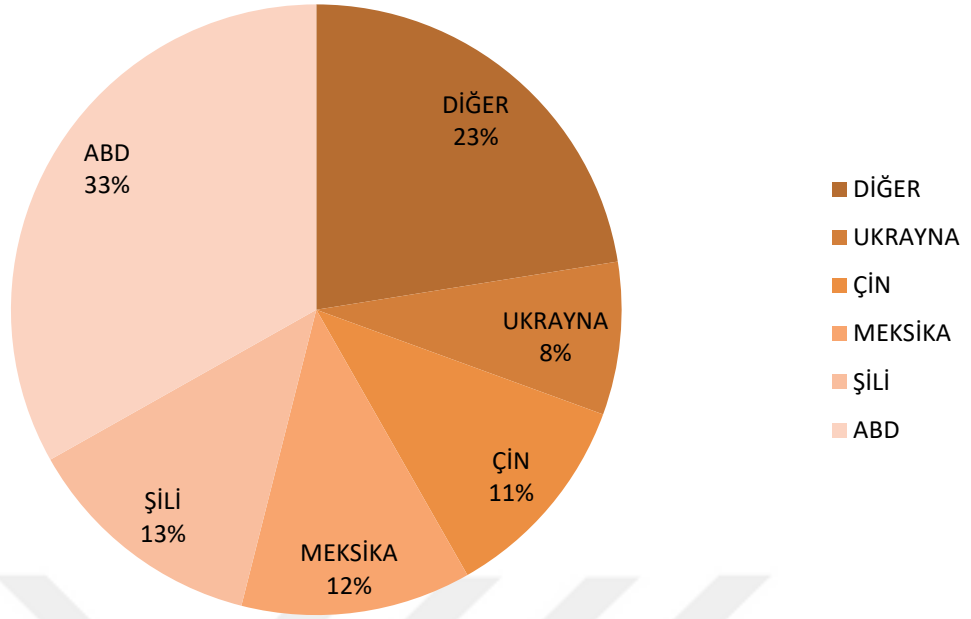


Şekil 18. Ceviz alanlarına göre önemli ülkeler 2019 yılı verileri (%)

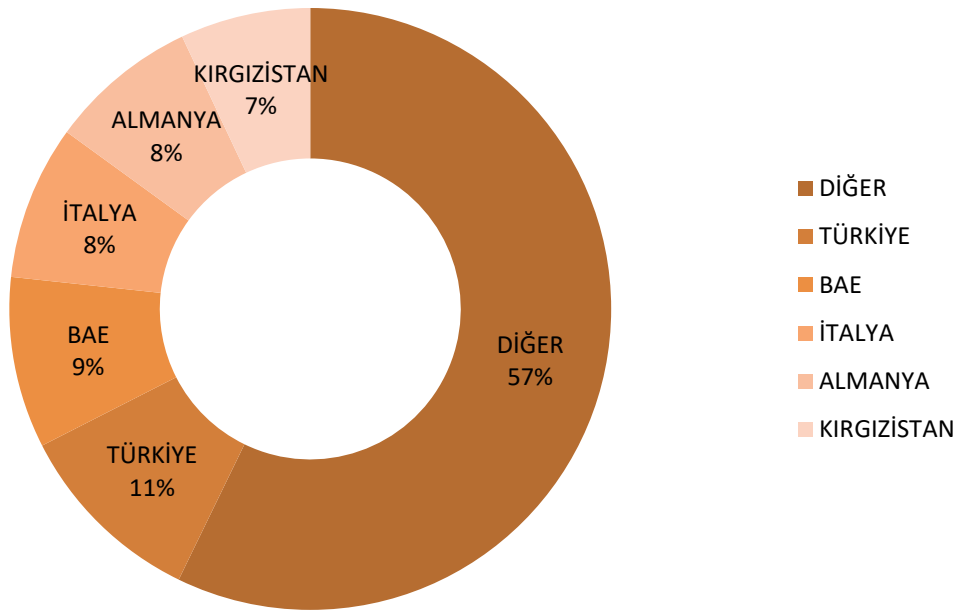


Şekil 19. Ceviz Üretiminde Önemli Ülkeler 2019 yılı verileri (%)

2019 yılı ceviz ihracat ve ithalat verileri Şekil 20-21’de verilmiştir.



Şekil 20. Ükelere göre 2019 yılı dünya ceviz ihracatı verileri (%)

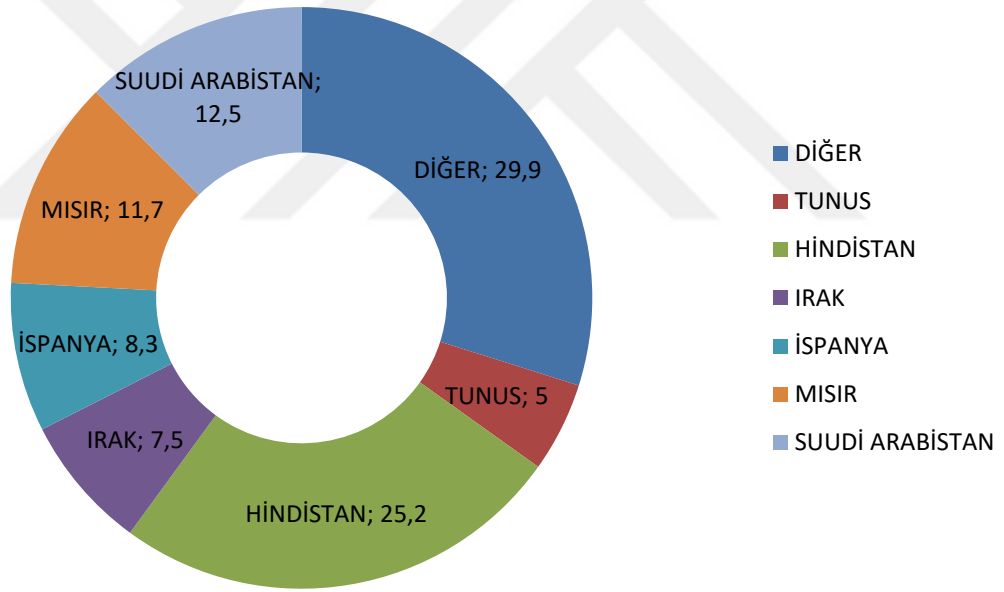


Şekil 21. Ükelere göre 2019 yılı dünya ceviz ithalat verileri (%)

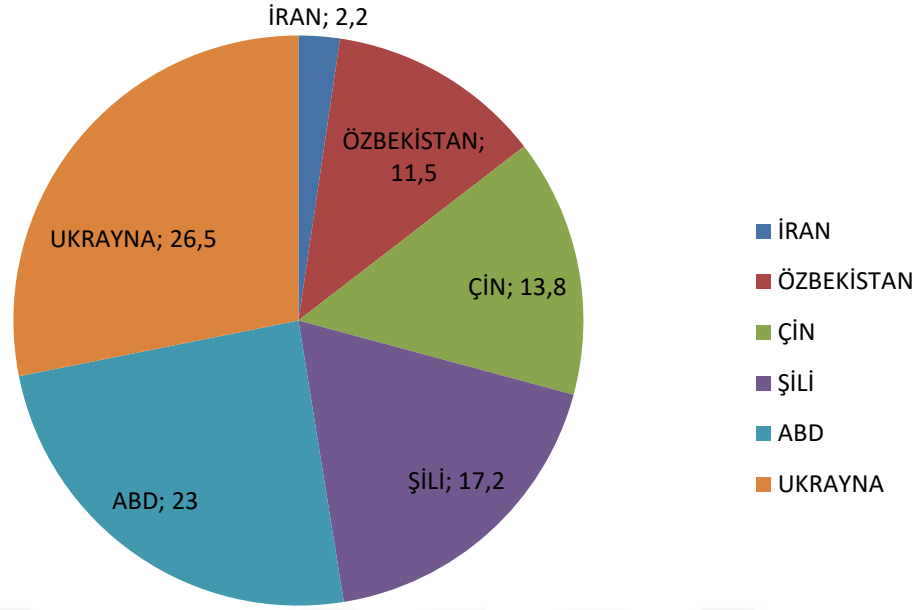
Türkiye’de cevizle ilgili veriler Tablo 10, Şekil 22-23’te verilmiştir.

Tablo 10. Türkiye ceviz verileri (bin ton)

	2014/15	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	Değişim (%) ¹
Alan (ha)	69.395	71.820	86.823	92.013	111.775	21,5
Verim (kg/ağaç)	26	25	24	24	22	-8,3
Meyve Veren Ağaç (bin adet)	7.001	7.596	8.171	8.767	9.875	12,6
Üretim	181	190	195	210	215	2,4
Yurt içi kullanım	202	241	248	275	283	2,8
İthalat	34	64	66	77	103	33,6
İhracat	8	8	8	7	30	328,6



Şekil 22. Türkiye'nin kabuklu ve kabuksuz toplam ceviz ihracatı gerçekleştirdiği ülkeler (2019/2020, %)



Şekil 23. Türkiye'nin kabuklu ve kabuksuz toplam ceviz ithalatı gerçekleştirdiği ülkeler (2019/2020, %)

Dünya ticaret verilerine göre ceviz ihracatında Türkiye'nin uluslararası katkısı, dünyadaki %0,42'sidir. Bu katkı miktarı Türkiye'nin payının çok az olduğunu göstermektedir. İhracat oranının aksine Türkiye dünya ceviz ithalatında %10,3 payla ilk sırada yer almaktadır. TÜİK Bitkisel Üretim İstatistiklerine göre 2020 yılı ceviz üretimi 2019 yılı ceviz üretiminden %27,4 artarak 287 bin tona çıkmıştır.

Ceviz meyve türleri içerisinde diğerlerinden farklı olarak oldukça farklı kullanım alanına sahip bir meyve türüdür. Sadece meyvesi değil yan ürünleri olan üst yeşil kabuğu, iç sert kabuğu, yaprakları, kökü ve gövdesi de kullanılmaktadır. Ceviz; çeşitli gıda maddelerinde, yapısındaki yağ nedeniyle kozmetik sanayisinde, ilaç sanayisinde, cila ve reçine yapımında kullanılmaktadır (Oruç 2020).

Yaprakları, kökleri ve kabuklarından boya sanayinde yararlanılmaktadır. Ceviz meyvesi, yeşil ve kabuğu sertleşmeden önce gıda ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Kerestesi dayanıklılık nedeniyle mobilyacılıkta tercih edilmektedir (Balcıoğlu vd. 2012).

İstatiksel veriler göz önüne alındığında oldukça fazla olan ceviz üretimi sonucu meyvesi alındıktan sonra büyük miktarda ceviz kabukları açığa çıkmış ve depolama ile sıkıntılar meydana gelmiştir. İnsanlar sadece ceviz meyvesini değil ceviz kabuklarını da değerlendirmek için alternatif yollar araştırmaya başlamışlardır. Enerji elde etmek için doğrudan yakma işlemine tabi tutulan atık ürünlerden biri de ceviz kabuklarıdır. Son yıllarda

kumlama makinalarında kabukların sert yapıya sahip olması sebebiyle aşındırıcı granül olarak ayrıca yumuşak metalleri, taşı, cam elyafını, plastikleri, ahşabı temizlemek ve cilalamak için aşındırıcı olarak, mücevher, tabanca kovanları, metal parçaları yıkamak ve cilalamak içinde kullanılmaktadır (Doğan vd. 2014-Hussein 2022).

Shah ve ark. farklı tür ceviz kabuklarından piroliz ile biyoyağ elde etmiş ve bu biyoyağın fırınlar için yakıt olarak, iyileştirme yapılması durumunda da yağlayıcı ve yüksek katma değerli ürünlerin üretiminde hammadde olarak kullanabilirliğini söylemişlerdir (Shah ve ark. 2018).

Onay ve ark. yine ceviz kabuğundan sabit yataklı reaktörde piroliz uygulayarak biyoyağ elde etmiştir (Onay ve ark. 2004).

Açıkalın ve Karaca ceviz kabuklarının pirolizinden elde edilen sıvının C₂-C₁₀ karbon sayılı yüksek oksijenatlı kompleks bir karışım olduğunu belirtmişlerdir (Açıkalın ve Karaca 2017).

Birçok araştırmacı tarafından atık lastik ile ceviz kabuğundan karışımlar oluşturulup verimi yüksek biyoyağlar elde edilmiştir (Hussein 2022).

Sıvılaştırma Deneylerinde Katalizör Kullanımı

Sıvılaştırma prosesinde, büyük moleküllü yapılar uygun katalizör eklenerek termokimyasal olarak bozunur ve küçük moleküllü yapılara dönüşerek sıvı ürün elde edilir (Özay 2014). Sıvılaştırma deneylerinde katalizör kullanımı, reaksiyon hızını, ürünlerdeki H/C oranını, heteroatom gruplarını ve çözücünün hidrojenlenmesini etkilemektedir. Doğru katalizör seçilirse, reaksiyon hızı artar, H/C oranı artar, heteroatomlar minimize edilir ve çözücünün hidrojenlenmesi sağlanır. Böylece hafif sıvı ürün verimi artar (Karaca 1998). Metal ve metal bileşikleri, karbonatlar, alkali yapıdaki hidroksitler, tuzlar sıvılaştırma işlemlerinde çoğunlukla kullanılan ürünlerdir. Ayrıca son zamanlarda demir türevli katalizörler üzerinde araştırılmaya başlanmış ve hem ekonomik hem de çevresel açıdan etkinliği dikkat çekici olmuştur (Coşkun 2020).

Katalizörler; homojen, heterojen ve biyokatalizörler olarak 3 ana başlık altında toplanabilirler. Homojen katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerde, katalizörler ve reaktifler aynı fazda yer almaktadır. Asidik veya bazik olabilirler. Heterojen katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerde ise; katalizör fazı ile tepkime ortamının fazı farklı fazlarda bulunmaktadır. Heterojen katalizörler çoğunlukla katı haldedir ve farklı fazda olan gaz ve sıvı reaktiflerle

temas etmektedir. Biyokatalizörler ise enzim katalizörler olarak adlandırılıp fermentasyon tepkimelerinde kullanılırlar.

Katalizörler 2 ayrı bileşenden oluşabilirler. Bunlar aktif ve destek ya da güçlendirici bileşenlerdir. Aktif bileşenler Pt, Ru, Ni, Co, MnO₂, ZrO₂, Au gibi metal ya da metal oksit yapısında olabilirler ve tepkime aktivasyonunda görev alırlar. Destek bileşenler ise aktif bileşenlere yardımcı olarak kullanılırlar. Destek bileşenlerin buradaki görevi, büyük yüzey alanına sahip olması sebebiyle aktif bileşen için taşıyıcılık yapmasıdır. Böylelikle aktif bileşenin homojen dağılmasını, kararlılığı, katalizör seçiciliğini ve ürün veriminin artmasını sağlar. Destek malzemesi olarak doğal killler, alümina, aktif karbon, asbest, karbon siyahı, titanyum oksit, çinko oksit, silis dumanı, zeolitler kullanılmaktadır. Bazı bileşenler aktiviteyi arttırırken bazı bileşenler termal kararlılığı arttırabilir (Hoşgün 2018).

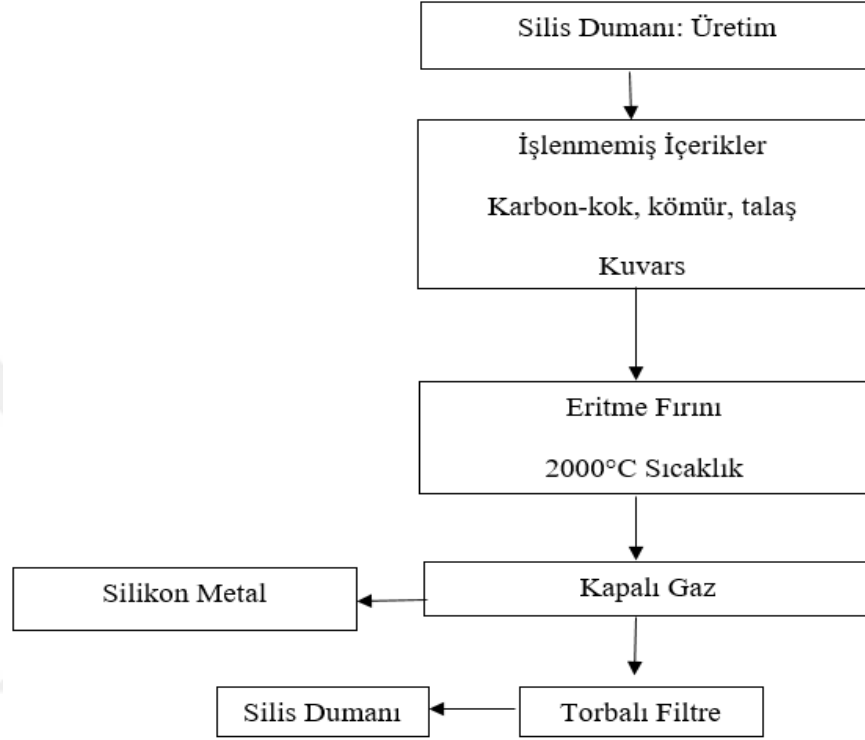
Son yıllarda; üretim kolaylığı, uygulanabilirlikleri, özellikleri, daha güçlü manyetik özelliklere sahip olması, kolay geri dönüştürülebilir ve doğa dostu çevreye zararsız ya da neredeyse zararsız katalizörler üretmek için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda modifiye edilmiş metal ya da metal oksitlerin nano ölçekli olanlarının oldukça etkin olduğu gözlemlenmiştir. Birçok çalışmada nano boyutlu demir ve demir türevleri olan katalizörler kullanılmıştır (Coskun 2020). NZVI kolayca yığılabilir ve ortam koşullarında oksitli türler tarafından hızla okside edilebilir. Fe⁰ yüzeyi oksit çökeltileleri tarafından bloke edildiğinde, NZVI'nin aktivitesi ciddi şekilde engellenmekte bu da reaksiyon hızının ve verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır. Dezavantajların üstesinden gelmek için NZVI'nin bir destek üzerine sabitlenmesi etkili bir yaklaşım olarak bilinmektedir (Xiao et al. 2015). Günümüzde nano sıfır değerli demirleri desteklemek için kullanılan malzemeler, genellikle moleküler elek silikon, karbon nanotüp AC, metal oksit, zeolit ve kildir (Yang et al. 2015).

Destek-Güçlendirici Bileşen Silis Dumanı

Sanayi tesislerindeki fırınların özel filtreli toz tutucularında toplanan tozlara “baca tozu” denilmektedir. Silis dumanı da baca tozlarından biridir. İçeriğindeki yüksek SiO₂ nedeniyle silis dumanı olarak adlandırılmaktadır (Hoşgün 2018). Silis dumanı ayrıca silika füme, silis tozu, mikrosilis, baca tozu gibi isimlerle de bilinmektedir (Elcik vd. 2017).

Silisyum metali veya alaşımları elde edilirken yüksek saflıkta bulunan kuvars; yaklaşık 2000 °C’ de elektrik fırınlarında kömürle indirgenmektedir. Bu indirgeme işlemi esnasında oluşan gazın büyük çoğunluğu SiO’dan oluşmaktadır. Büyük bir miktarı SiO’dan oluşan gaz oluşmaktadır. Fırının daha soğuk olan kısmında havadaki oksijenle hızlı bir şekilde soğuyan SiO, camsı yapıya sahip SiO₂ parçacıklarını oluşturmaktadır. Oluşan bu

parçacıklar amorf yapıya sahiptirler ve oldukça yüksek silika içermektedir. Fiber filtreden geçirilen parçacıklar yo unla tırılmı  silis dumanını oluştururlar (Kavu tu 2012). Endüstriyel bir atık olan silis dumanının 1950'li yıllarda Norveç'te  evre koruması amacıyla ba layan çalışmaları, 1960 yılında  imento katkısı olarak kullanımı çalışmalarıyla Norveç'te devam etmiştir (Velusamy vd. 2021). Silis dumanına ait üretim şeması  ekil 24'te verilmiştir.



Şekil 24. Silis dumanı üretim  eması Türkiye'de silis dumanı üreten tek fabrika Antalya Etibank Elektrometalurji i letmesidir ( ekil 25).



Şekil 25. Etibank Elektrometalurji I letmesi

LİTERATÜR ÖZETİ

Amin vd. tarafından yapılan çalışmada yüksek nem içeriğine sahip santrifüjlemeden türetilen mikroalgal hücre çökeltilerinden, indirgeyici gaz ve katalizör olmadan yaklaşık 300 °C'de ve 10 MPa'da sulu bir alkali veya toprak alkali tuzu çözeltisinde bir otoklavda sıvılaştırma işlemi yapmıştır. Sıvılaştırma işlemi sonrasında, %30-40 aralığında verimle ağır yağ veya katranlı malzemelerin oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu ağır yağın, karbon (%73), hidrojen (%9), nitrojen (%5) ve oksijenden (%13) oluştuğunu, ağır yağın ısıtma değerinin 34,7 kJ/g olup, ham petrolden elde edilen ağır yağıninkine ile hemen hemen aynı olduğunu, ağır yağın viskozitesinin hint yağıninkine benzer olan 860 cps olduğunu bildirmiştir (Amin vd. 2009).

Hardi vd. yaptıkları çalışmada çam talaşını katalitik olmayan ortamda, 180-260 °C reaksiyon sıcaklığında, 0-2 saat süreyle süre 2 saate kadar farklı sürelerde ve talaş konsantrasyonunun %9,1-25 ağırlık şartlarında sıvılaştırmışlardır. Belirlenen dönüşüm ve sulu ürün (AP) verimi sırasıyla %23,1–57,2 ve %14,6–43,4 aralığında olduğunu gözlemlemiştir (Hardi vd. 2017).

Jin vd., *Chlorella pyrenoidosa* mikroalginin katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırmışlardır. Yüksek basınçlı reaktör kullanılarak, katalitik olmayan koşullarda kritik altı/süperkritik aseton içinde sıcaklık 170-350 °C aralığında, aseton/mikroalg oranı 2/2,5-16/2,5 ve süre 5-120 dakika arasında proses parametreleri uygulanmış sonuç olarak en yüksek biyokütle verimi ağırlıkça %60,1 ile 290°C'de elde etmişlerdir (Jin vd. 2014).

Evcil ve arkadaşları, atık zeytin küspesinin sıvılaştırılmasında, çeşitli sıcaklıklarda (250, 270, 300 ve 330 °C) ve kalma sürelerinde (5, 15, 30 ve 60 dakika), katalitik olmayan koşullarda elde edilen biyo-yag ve katı kalıntı verimlerini ağırlıkça sırasıyla %30.8 ve %31.8 bulmuşlardır. Ayrıca, katalitik olmayan süperkritik metanol ile sıvılaştırmasından (SCMEL) biyo-yag verimi ağırlıkça %33,5 olarak bulmuşlardır (Evcil vd. 2022).

Wahyudiono vd. tarafından yapılan çalışmada petrol arıtma işleminin bir kalıntısı olan bitüm, kesikli reaktör kullanılarak süperkritik su ve solvotermal proseste, 523–573 K sıcaklıklarda çözücü olarak su yerine benzil alkol (BZA) kullanarak sıvılaştırmışlardır. Bitümün zararsız ve yüksek verimli değerli kimyasal ara ürünlere dönüştüğünü gözlemlemiştir (Wahyudiono vd. 2011).

Mishra ve arkadaşları, Japon kayın ağacının (*Fagus crenata*) kritik altı basınçta fenolde katalitik olmayan sıvılaştırılmasını, parti tipi bir reaksiyon kabı kullanarak katalitik olmayan koşullarda araştırmışlardır. Numuneler 160-350 °C arasında ve 0.9-4.2 MPa arasında 3–30 dakika süreyle işlendikten sonra, fenolde çözünen bir kısım ve fenolde çözünmeyen tortular halinde fraksiyonlara ayrılmıştır. Sonuç olarak optimum şartlarda Japon kayın ağacının %10'dan az kısmının fenolde çözünmediğini yani %90 ürünün sıvılaştığını bildirmişlerdir (Mishra vd. 2021).

Gündüz ve arkadaşları, şeftali çekirdeği kabuğu (PSK), Muğla-Yatağan linyiti (MYL) ve atık polipropilenin (wPP) ayrı ayrı ve birlikte doğrudan sıvılaştırılmasıyla petrole alternatif yakıt potansiyellerini araştırmışlardır. 1/3 katı/çözücüde, 400 °C reaksiyon sıcaklığında ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen bu araştırma sonucunda, PSK, wPP ve wPP/MYL'nin doğrudan sıvılaştırılmasıyla benzine alternatif yakıtlar üretilebileceğini, ürünlerin birlikte sıvılaştırılmasının yağların verimini ve ürün bileşenlerini iyileştirdiğini söylemişlerdir (Gündüz vd. 2023).

Çavuşoğlu ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, kömür ve biyokütlenin sıvılaştırılması işleminde katalitik olmayan koşullarda, çözücü/katı oranı 1/1–5/1, reaksiyon sıcaklığı 320–400 °C, reaksiyon süresi 30–90 dk ve alg/liniyit oranı 1/1–1/5 parametrelerini uygulamışlar. Sonuç olarak solvent/katı oranı 3/1, reaksiyon süresi 60 dakika, alg/liniyit oranı 4/1 ve reaksiyon sıcaklığı 380 °C 'de, en yüksek toplam dönüşümü %77 olarak bulmuşlardır (Çavuşoğlu vd. 2022).

Shah vd. yaptıkları çalışmada farklı tür ceviz kabuklarından 550 °C sıcaklıkta piroliz ile biyoyağ elde etmiş ve bu biyoyağın fırınlar için yakıt olarak, iyileştirme yapılması durumunda da yağlayıcı ve yüksek katma değerli ürünlerin üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliğini söylemişlerdir (Shah vd. 2021).

Onay vd. tarafından yapılan çalışmada yine ceviz kabuğundan sabit yataklı reaktörde hızlı piroliz uygulayarak biyoyağ elde etmiştir. 500°C piroliz sıcaklığında, 0,6-1,8 mm parçacık boyutu aralığında, dakikada 300°C ısıtma hızında ve dakikada 100 cm (N₂) süpürme gazı akış hızında %31,2'lik maksimum yağ verimi elde etmişlerdir. Ceviz kabuğundan elde edilen yağın yenilenebilir bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilceğini bildirmişlerdir. (Onay vd. 2004)

Açıkalın ve Karaca yaptıkları çalışmada, ceviz kabuklarının 500 °C çalışma sıcaklığı, 30 dakika alıkonma zamanı ve 150 mL/dakika inert gaz akış hızı koşulları altında pirolizinden

elde edilen sıvının %48,2 verimle C2-C10 karbon sayılı yüksek oksijenatlı kompleks bir karışım olduğunu belirtmişlerdir (Açıkalın ve Karaca 2017).

Hussein vd. yaptıkları bir araştırmada atık lastik ile ceviz kabuğundan karışımlar oluşturarak verimi yüksek biyoyağ elde etmiştir. Farklı katkı oranlı WS (yüksek yağ üretim potansiyeline sahip ceviz kabuğu) /WT (atık lastik): 3/1, 2/2, 1/3) numuneler üzerinde 500 °C sıcaklık, 10 °C/dak ısıtma hızı ve 60 dakika alıkonma zamanı şartlarında ürünler piroliz edilmiş optimum şartlarda %52,57 verimli pirolitik sıvı ürün elde etmişlerdir (Hussein 2017).

Şah vd. sabit yataklı reaktörde farklı türdeki ceviz kabuğu kalıntılarını pirolizini farklı parametrelerde gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak biyoyağ verimini kağıt kabuk için %43, ince kabuk için %40, ortakabuklu için %37 ve sert kabuklu için %44,7 olarak raporlamışlardır. Sert kabuklu ceviz için biyoyağ verimini maksimum %44,7 ve orta kabuklu ceviz verimini minimum %37 olarak 550 °C sıcaklıkta, 0,33 K/s ısıtma hızında, 1,5–2,5 mm partikül boyutunda elde etmişlerdir (Şah vd. 2021).

Ç. Wang, ön kavurma işlemi uygulanan ceviz kabuklarının piroliz ile sıvılaştırılması sonucu oluşan biyoyağ verimini incelemişlerdir. Sonuç olarak ön kavurma işleminden geçirilen ceviz kabukları geleneksel piroliz yöntemine göre C/O oranının 0.5'ten 1.6'ya arttığını, tespit edilebilir toplam fenollerin ağırlıkça %2.7'den %13.3'e yükseldiğini gözlemlemişlerdir (Wang vd. 2021).

Huang tarafından yapılan çalışmada farklı biyokütle türlerinin sıvılaştırma üzerine etkisini araştırmışlardır. Farklı biyokütle kaynağı olarak mikroalg, lignoselülozik biyokütle olarak pirinç samanı ve arıtma çamurunu kullanmışlardır. Sıvılaştırma deneylerini, 500 mL'lik bir otoklavda 623 K, 9.4–10.1 MPa ve 20 dakika tutma süresi koşullarında gerçekleştirmişlerdir. Arıtma çamurundaki organik madde içeriği üç biyokütle arasında en düşük olmasına rağmen, elde edilen biyo-yağ verimi yaklaşık olarak pirinç samanından %21,1 ve Spirulina'dan üretilen biyoyağ bunlardan fazla %39,5 fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, arıtma çamurundan elde edilen biyo-yağların en yüksek ısı değere sahip olduğunu bildirmişlerdir (Huang vd. 2013).

Zhong, farklı odunsu malzemeler üzerinde hem katalitik olmayan hem de katalitik sıvılaştırma gerçekleştirmişlerdir. Katalitik olmayan sıvılaştırma sonuçları, ağır yağ veriminin artan lignin içeriği ile azaldığını, kalıntı veriminin ise ters eğilim gösterdiğini belirtmişlerdir. İncelenen odunsu malzemeler için, yaklaşık %31 ile en yüksek ağır yağ verimi, 573.15 K reaksiyon sıcaklığında F. mandshurica için elde edilmiştir. Katalizör olarak K₂CO₃ kullanmışlar ve katalitik sıvılaştırma kalıntı verimini büyük ölçüde azalttığını

gözlemlemişlerdir. Katalizör sayesinde ağır yağ veriminin %30'a kadar çıkabileceğini ve kalıntı veriminin daha düşük olabileceğini analiz etmişlerdir (Zhong vd. 2003).

Zou, deniz mikroalglerinin termokimyasal sıvılaştırılmasında katalizör olarak H₂SO₄'ün etkisini araştırmışlardır. Sonucunda deniz mikroalglerinin en yüksek sıvılaştırma verimi, 170°C ve 33 dakika reaksiyon süresinde %97,05 sıvılaştırma verimi bulmuşlardır (Zou vd. 2009).

Diğer bir çalışmada Endonezya'daki on sekiz çeşit biyokütle kalıntısı üzerine 300°C'de ve yaklaşık 10 MPa'da katalizör olarak sodyum karbonat ile sıvılaştırma işlemi uygulamışlardır. Organik bazda ağırlıkça %21-36 yağ verimi elde edilmişlerdir. On sekiz çeşit biyokütle kalıntısından elde edilen yağların ortalama olarak aynı özelliklere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Yaklaşık olarak, ağırlıkça %70 karbon, %7 hidrojen, <%1 nitrojen, 30 kJ/g kalorifik değere sahip ve >105 MPa.s viskozitede ürün elde etmişlerdir (Minowa vd. 1997).

Frączak ve arkadaşları, kömür ve problemli atıkların sıvılaştırma ile kaliteli sıvı yakıtlara dönüştürülmesini incelemişlerdir. Bu amaçla yüzeyinde W, Fe ve Mo metalleri ile desteklendiği ve destek bulunmadığında linyit kömürü kullanılmıştır. En yüksek n-heptan çözünür ürün miktarı, molibden ile desteklenmiş kahverengi kömür için elde edilmiştir. Aynı zamanda, bu deneyden elde edilen doğrudan sıvı ürünün en yüksek kalorifik değerlere sahip olduğu görülmüştür (Frączak vd. 2018).

Karaca ve arkadaşları Elbistan linyitinin sıvılaştırılması ve Elbistan linyiti ile biyokütlenin birlikte sıvılaştırılmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada biyokütle olarak atık plastik, atık kâğıt, atık çamur ve melastan kullanılmıştır. Katalizör olarak Mo(CO)₆, Cr(CO)₆, Fe₂O₃ ve MoO₃ kullanılmıştır. Farklı parçacık boyutu ve sıvı/katı oranı ve ekstraksiyon sürelerinde çalışılmış ve sıvılaştırma sırasında elde edilen toplam dönüşüm ve yağ + gaz dönüşümünün katalizör tipi, biyokütle tipi ve reaksiyon sıcaklığına büyük ölçüde bağlı olduğu bulunmuştur. En uygun katalizör türü Fe₂O₃ ve biyokütle türü olarak ise atık kâğıt olarak tespit edilmiştir (Karaca vd. 2010).

Koyunoğlu ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, Muğla-Yatağan linyitinin atık lastik ile sıvılaştırılması katalitik koşullar altında incelenmiştir. Deneyler, 400°C'lik bir reaksiyon sıcaklığı, %3 katalizör konsantrasyonu, 1/1 ila 9/1 arasında değişen çözücü/katı oranı, 90 dk reaksiyon süresi, 1/1 linyit/atık oranında çalışılmıştır. Optimum toplam dönüşüm yeni tetralin kullanıldığında %71.71 iken rejenere edilen tetralinde %68,6 olarak elde edilmiştir. (Koyunoğlu vd. 2018)

Siddiqui, hibrit manyetik nanokompozitlerin katalizörlüğünde süperkritik etanol ile pirinç kabuğunun sıvılaştırılmasını incelemişlerdir. Biyo-yag veriminin ve genel dönüşüm; katalizörsüz %29,5 ve %48,11 iken katalizör olarak manyetik karbon nanokompozitler kullanıldığında %36,8 ve %60,81'e arttığı bulundu. Ayrıca enerji içeriği katalizör varlığında 21,72'den 23,21 MJ/kg'a arttığı ve H/C ve O/C oranlarında azalma olduğu tespit edilmiştir ve böylece biyo-yag enerji kalitesi de geliştirilmiştir (Siddiqui vd. 2021).

Karaca tarafından yapılan bir çalışmada, Beypazarı ve Tunçbilek linyitlerinin sıvılaştırılmasında Fe_2O_3 ve $Mo(CO)_6$ katalizörlerinin etkisini incelemiştir. Çözücü/kömür oranı artması ile düz zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bileşikler oluşmuştur. Aynı şekilde reaksiyon süresi ve katalizör konsantrasyonu arttıkça, yağlardaki bileşiklerin sayısı ve yoğunluğu kısmen artmıştır (Karaca 2006)

Li ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; emdirme yöntemi ile elde edilen Fe/HZSM-5 katalizör, selülozun 350°C'de 30 dakika sıvılaştırılmasında kullanılmıştır. Demir, HZSM-5'in yüzey asitliğini değiştirerek daha güçlü asit bölgeleri sağladı. Böylece, biyo-yag verimini iyileştirdi. Gliserol ile birlikte kullanıldığında hem hidrodeoksijenasyon hem de aromatisasyon reaksiyonlarını artırdı. Keton verimleri %29'dan %7'ye düştü ve aromatiklerin ve furanların içeriği önemli ölçüde arttı. Gliserolün hidrojen sağlama mekanizması, selülozun sıvılaştırılmasında etkili bulunmuştur (Li vd. 2021).

Miyata tarafından boş hurma meyve salkımının yağının hidrotermal sıvılaştırılmasında, sıfır değerli Fe, hidrojen üretmek için bir ajan olarak kullanıldı. Üretilen hidrojen, biyokütlenin bozunma ürünlerini stabilize etmede etkin olarak kullanıldı (Miyata vd. 2017).

Zhao ve arkadaşları, çeşitli koşullar altında etanol-su karışımli çözücülerde, mısır sapından hidrotermal sıvılaştırma biyoham petrol üretimine metalik Fe'nin etkilerini incelemişlerdir. Metalik Fe'nin sıvılaştırma sürecindeki rolünü araştırmak için Fe_3O_4 katalizörü kullanılarak tek bir su veya etanol çözeltisinde deneyler yapılmıştır. Fe varlığı, sıvı ürünlerin hidrojenasyonunu ve deoksijenasyonunu teşvik ettiği tespit edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen yağlar, fenolik, ester ve hidrokarbon bileşiklerinden oluşmuştur. Optimum koşullarda Fe ile gerçekleşen hidrotermal sıvılaştırma ile maksimum %50.46 yağ verimi elde edilmiştir (Zhao vd. 2021).

De Caprariis ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, meşe odunu biyokütlesinin hidrotermal sıvılaştırılmasında demir tozu ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Fe, su ile oksitlenerek biyoyag veriminin artmasında önemli, rol oynayan ve H_2 üretimini

sağlayan Fe_3O_4 'e dönüşmektedir. Fe ilavesi, ağırlıkça %37'lik maksimum biyo-yag verimine yol açtığı bulunmuştur (Caprariis vd. 2019).

Li vd., ham demir cevherinin, turbanın süperkritik su ile biyo-yaga doğrudan sıvılaştırılmasında bir katalizör olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Bu uygulamada, 30-37 MJ/kg yüksek bir ısıtma değerine sahip olan ağırlıkça %19-40 ağır yağ verimi elde edildi. Çalışma sıcaklığındaki artış genel olarak gaz verimini artırdığı, yağ ve kömür verimini düşürdüğü görülmüş ve maksimum ağır yağ oluşumu ise 400 °C civarında 2 saat kalma süresinde yaklaşık %40 gibi yüksek verimle gözlenmiştir. Bu değer, katalizörsüz işlemin verimini neredeyse iki katına çıkarmıştır (Liv d.2011).

Zhao ve diğerleri yaptıkları çalışmada, Fe ve diğer katalizörlerin karışık katkılar halinde biyo-yag ürünlerinin verimleri ve özellikleri üzerindeki sinerjik etkilerini belirlemek için, çam talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasını incelemiştir. Fe yanında homojen/heterojen katalizörler olarak Na_2CO_3 , NaOH, FeSO_4 , MgO, Ru/C, FeS birlikte veya ayrı olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, metalik Fe'nin verimi artırabileceğini ve biyo-yag ürünlerinin hidrodeoksijenasyon derecesini desteklemiştir. Fe ve bir alkali katalizör ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$) veya FeS varlığında biyo-yag verimlerinin iyileştirilmesinde önemli etki gösterdiği tespit edilmiştir (Zhao vd. 2021).

Yang, sıfır değerlikli nano demir destekli fındık kabuğu ile Cu (II) ve Ni (II) iyonlarının giderilmesi için adsorbent olarak test etmiştir (Yang vd.2015). Gündüz ve arkadaşları nar kabuğu ve NZVI ile oluşturdukları adsorbent ile boya giderimi yapmışlardır (Gündüz vd. 2017). Benzer olarak Mandalina kabuğu/NZVI kompoziti ile malahit yeşilinin uzaklaştırılması incelenmiştir (Yalvaç vd. 2018).

Yapılan araştırmalar; yakalama kapasitesinin yüzey alanıyla orantılı olduğunu göstermektedir. Yani absorbent ne kadar küçük boyuta indirgenirse temas alanı o kadar artacak ve daha fazla yakalama kapasitesine ulaşılacaktır. Ayrıca; metallerle desteklenen silika dumanının aktivite, seçicilik ve reaksiyon şartlarına etkisi ham silika dumanına göre daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir (Zienkiewicz-Strzalka vd. 2017). Silis dumanı/NZVI' nin kullanıldığı çalışmalar literatürde oldukça azdır. Li vd., tarafından yapılan bir çalışmada; silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demir adsorbenti ile Cr (VI)' nin giderimi incelenmiş ve Fe^0 'ın tek başına kullanımına oranla %84 daha aktif giderim gerçekleştirdiği tespit edilmiştir (Li vd. 2011).

Benzer olarak araştırmacılar gözenekli silika destekli NZVI adsorbent ile metilen mavisinin giderimini ve Silis dumanı/NZVI ile Co(II) ve Pb(II)'nin sanayi atık sularından giderimini incelemişlerdir (Hameed vd. 2016-,Çelik 2015).

Birçok araştırmaacı Silis dumanının süper absorbent (su emici) olarak kullanımını araştırmışlardır ve betonun kendi kendini iyileştirmesine pozitif etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir (Filazi vd. 2020, şimşek vd. 2005, Çetinkaya vd. 2022).

Zhang ve diğerleri moleküler CO₂ yakalamak için silis dumanı ve PEG desteklerinin etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak silis ve PEG desteklerinin CO₂ yakalama kapasitesini artırdığını gözlemlemişlerdir (Zhang vd. 2017).

Nadaroğlu yaptığı çalışmada sulu çözeltilerden iyon giderimi çalışmaları sırasında adsorban olarak silis dumanı kullanmışlardır ve sulu çözeltiden kadmiyum (II) İyonlarının giderilmesini sağlamışlardır (Nadaroğlu vd. 2013).

Y.wang vd. yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden boya giderimi çalışmaları sırasında adsorban olarak iki atık ürün olan silis dumanı ve kömür uçucu külünü kullanmışlardır. Ksanten boyasının sulu çözeltiden adsorplanması ve uzaklaştırılması sağlanmıştır (Wang vd. 2022).

Nadaroğlu, fuchsın boyasının gideriminde silika dumanı ve lakkaz ile modifiye edilmiş silis dumanının alternatif düşük maliyetli adsorban malzemeler olarak kullanılabileceğini gözlemlemiştir (Nadaroğlu 2021).

Bir çalışmada, palladyum oksit ve nikel ile birlikte petroldeki asfelten'in adsorpsiyonu için silika nano partiküllerini kullanmışlardır. Kullanılan nanopartiküller asfaltenin ayrışma sıcaklığını ve aktivasyon enerjisini önemli ölçüde azalttığını gözlemlemiştir. Ayrıca nanoparçacıkların kullanılması, asfaltenlerin termal ayrışmasını önemli ölçüde iyileştirerek ağır yağların yerinde hareketliliğini iyileştirdiğini göstermiştir (Franco vd. 2013).

Hameed yaptıkları çalışmada, sıfır değerlikli demir üzerine desteklenen mikrogözenekli silika ile metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu gerçekteşirmişlerdir. Adsorbanın geniş yüzey alanına sahip olması metilen mavisinin adsorpsiyonunu artırdığı ve sonuç olarak atık su ıslahında kullanılabileceğini söylemişlerdir (Hameed vd. 2016).

MATERYAL ve METOD

Çalışmada Kullanılan Materyaller

Çalışmada atık biyokütle kaynağı olarak kullanılan ceviz kabukları, Malatya Doğanşehir'den temin edilmiştir (Şekil 26).



Şekil 26. Ceviz kabuğu

Biyoyağ üretiminde katalizör olarak kullanılan Silis dumanı/nano sıfır değerlikli demir (SD/NZVI) katalizörünün hazırlanmasında destek malzemesi olan atık silis dumanı Antalya Eti Elektrometalurji A.Ş. tesislerinden temin edilmiştir (Şekil 27).



Şekil 27. Silis dumanı

Silis dumanına ait kimyasal özellikler Tablo 11 'de verilmiştir.

Tablo 11. Silis dumanının kimyasal özellikleri

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	%C	%S	Cr ₂ O ₃
91.92	0.2	0.42	2.06	3.69	0.207	0.067	0.37

Katalizör hazırlanması sırasında kullanılan etil alkol, sodyum bor hidrür, Polietilen Glikol 4000, Demir (II) klorür tetra hidrat'a ait özellikler Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 12. SD/NZVI katalizörün üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri

Kullanılan Madde	CAS Numarası	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Temin Yeri
Sodyum Bor Hidrür	16960-66-2	NaBH ₄	37.83	Merck
Polietilen Glikol (PEG)	25322-68-3	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	3500-4500	Merck
Demir (II)Klorür Tetrahidrat	13478-10-9	FeCl ₂ .4H ₂ O	198.81	Acros Organic
Etanol	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46.077	Sigma-Aldrich

Sıvılaştırma deneyinde kullanılan kimyasallar Tetralin, Tetrahidrofuran, Hekzan ve Toluen'e ait özellikler Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13. Ceviz kabuğundan biyoyağ üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri

Kullanılan Madde	CAS Numarası	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Temin Yeri
Tetralin	119-64-2	C ₁₀ H ₁₂	132	Merck
Tetrahidrofuran	109-99-9	C ₄ H ₈ O	72	Sigma-Aldrich
Hekzan	110-54-3	C ₆ H ₁₄	86	Tekkim
Toluen	108-88-3	C ₇ H ₈	92	Sigma-Aldrich

Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Katalizör hazırlamada ve karakterizasyonunda kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

- 1) Çalkalayıcı ve ısıtıcı (Yellowline MSH Basic)
- 2) Santrifüj cihazı (Nüve NF 1215)

- 3) Hassas terazi (Pircisa XB 220 A)
- 4) Etüv (Mettler)
- 5) Brunauer Emmett and Teller Surface Analyser (BET), Micromeritics/3 Flex 4.02
- 6) Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Bruker VERTEX 70v
- 7) Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis (SEM-EDX), Zeiss/ Sigma 300
- 8) Transmission Electron Microscope (TEM), Hitachi/HT 7700
- 9) X-ray Diffraction (XRD); GNR Explorer

Ceviz kabuğunun sıvılaştırılmasında ve ürünlerin analizinde kullanılan cihazlar ise şu şekildedir.

- 1) Kalorimetre (IKA C200)
- 2) Elementel analiz cihazı LECO CHNS-932
- 3) Gaz Kromatografisi –Mass spektroskopisi (GC-MS) Shimadzu marka GC-MS QP2010 Ultra
- 4) Otoklav (PARR 4575/4842)
- 5) Döner Buharlaştırıcı (Büchi R-200, V-800) aleti
- 6) Kuru Hava Temizleyici (NÜVE – FN500)
- 7) Magnetik Karıştırıcılar (Weightlab Instruments WN H-550)
- 8) Kül Fırını (Protherm PFL 110)
- 9) Gazometre (Alexander Wright London)
- 10) Vakumlu Fırın (NÜVE EV 018)
- 11) Bıçaklı Öğütücü (Retsch SM 100)

DeneySEL Çalışmalar

Bu çalışmanın deneySEL kısmı, silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demir katalizörünün (NZVI) üretimi ve karakterizasyonu, atık biyokütle olan ceviz kabuklarının SD/NZVI katalizörü varlığında sıvılaştırılması ile biyoyağ eldesi, SD/NZVI'nın doğrudan sıvılaştırma verimine farklı parametrelerdeki etkisi, elde edilen biyoyağların yakıt özelliklerinin araştırılması olmak üzere 4 aşamada gerçekleştirilmiştir.

SD/NZVI Katalizörünün Üretimi

Temin edilen silis dumanı ASTM standart elekler (<200 mesh, <0,075 mm) ile elenmiş ve kapalı bir kapta kuru bir yerde muhafaza edilmiştir. Çözelti hazırlamada kullanılacak olan Ultra saf su içerisindeki oksijenlerin demir ile oksitlenmesini önlemek amacıyla 90 dk azot gazından geçirilmiştir. Elde edilen RO (oksijenden arındırılmış azot

gazından geçirilmiş) su ile hacimce %30'luk 1 litre etil alkol çözeltisi ve 1.61 molar 1 litre sodyum bor hidrür (NaBH_4) çözeltisi hazırlanmıştır.

1,83 gram demir II klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 0.5 g PEG, 1 g silis dumanı hacimce %30'luk 50 ml etil alkol içerisinde çözülerek 3 boyunlu balonda deney düzeneğine yerleştirilir. Düzenek sürekli olarak karışması sağlanarak 1 saat süreyle azot gazından geçirilir. 1 saat sonunda 100 ml NaBH_4 çözeltisi, düzeneğe 30 damla/dk hızla eklenir. 30 dk süreyle azot gazından geçirilmeye devam edilir (Şekil 28).



Şekil 28. SD/NZVI katalizörü hazırlamada kullanılan deney düzeneği

Oluşan ürün deney tüplerine aktarılır ve 5000 devir/dk hızında katı çökelmeler oluşana kadar santrifüj edilir. Adi süzgeç kağıdından süzülür. Kalan katı tanecikler hacimce %30'luk etil alkol ya da RO su ile yıkama yapılır. Süzgeç kağıdında toplanan katılar etüvde 40°C 'de 5 saat kurumaya bırakılır. Kuruyan katılar siyah-füme renktedir ve muhafaza edilmek üzere saklanır (Şekil 29-31).



Şekil 29. Santrifüjlenmiş ürün

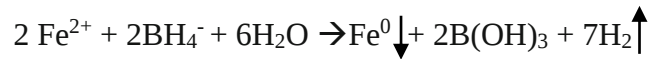


Şekil 30. Oluşan çökeleğin süzülmesi



Şekil 31. Etüvde kurutulmuş SD/NZVI

Elde edilen SD/NZVI katalizör doğrudan deneysel amaçlı kullanılabilir halde elde edilmiş ve sentez denklemi aşağıdaki gibidir.



Ceviz Kabuğundan Sıvılaştırma Yöntemi ile Biyoyağ Üretimi

Sıvılaştırma işlemi 500 ml hacimli yüksek basınçlı kesikli ve tam karıştırmalı reaktörde (PARR 4575 model) inert gaz olan azot gazı ortamında yapılmıştır. Deneyler katalitik ve katalitik olmayan koşullarda, gerçekleştirilmiştir (Şekil 32).



Şekil 32. Deneylerde kullanılan basınçlı reaktör ve kontrol ünitesi

Bıçaklı öğütücüde 0.2-0.25 mm boyutlarına getirilen biyokütle (ceviz kabuğu) ile çözücü (Tetralin) birlikte reaktöre beslenerek reaktör kapatılmıştır (Şekil 33).



Şekil 33. Bıçaklı öğütücü

Katalitik olmayan sıvılaştırma deneyleri; 300°C, 325°C, 350°C, 375°C, 400°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Katalitik sıvılaştırma şartlarında %1, %3, %6 oranlarda katalizör ilave edilmiş ve katalizör olarak silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demir katalizör kullanılmıştır. Kesikli reaktör düzeneğinde; reaksiyonun gerçekleştiği sistem ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 20 bar N₂ gazı gaz giriş vanasından ortama verilip ardından gaz çıkış vanası açılarak içerideki havanın ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Başlangıç basıncı olan 20 bara ulaşmak için gaz çıkış vanaları kapatılarak reaktöre N₂ gazı verilmiştir.

Sistemde, sıcaklık ve karıştırma öncesinde 10 dk beklenerek basınç göstergesinin sabit olup olmadığı kontrol edilerek gaz kaçağı olup olmadığı kontrol edilmiş, basınç göstergesinin 20 bar'da sabit kaldığı tespit edilmiştir. Sistem çalışmaya hazır hale geldiğinde ısıtıcı ve karıştırıcı açılmış, istenilen sıcaklığa gelene kadar reaktör ısıtıcıyla ısıtılmıştır. Reaktör sıvılaştırma için ortalama 5°C/dk hızla ısıtılmıştır. İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında süre başlatılmıştır. Isıtma ve soğutma işlemleri sırasında karıştırmaya devam edilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandığında önce ısıtıcı kapatılmış ardından reaktör iç sıcaklığı 180 °C'nin altına düştüğünde karıştırıcı kapatılmıştır. Reaktör sistemi bir soğutma banyosuna alınarak 70°C'ye kadar soğutulmuştur (Şekil 34).



Şekil 34. Otoklav soğutma sistemi

Yaklaşık 50°C'ye ulaşan otoklav içerisindeki gaz vent edilmiş ve gazometre ile ölçümü alınmıştır (Şekil 35).



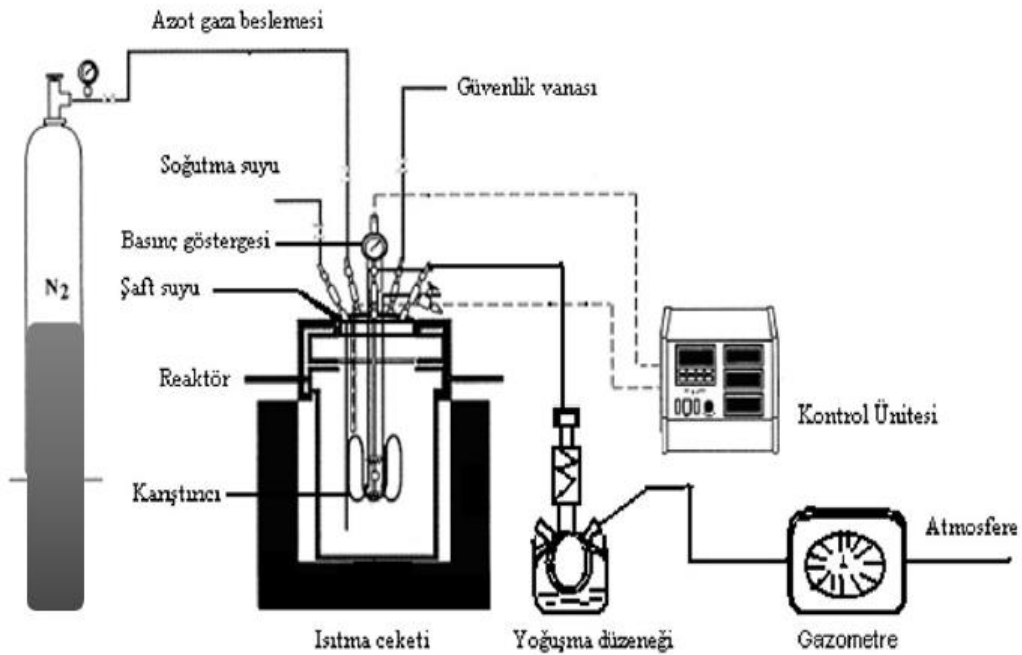
Şekil 35. Gazometre

Gaz boşaltım işlemi bittikten sonra reaktör içerisindeki katı ve sıvı ürünler, filtrasyon düzeneği ile ayrılmıştır. Reaktör ve karıştırıcı çeperlerine yapışan tanecikler ve sıvı ürün yardımcı çözücü olarak yaklaşık 100-150 ml THF ile yıkama yapılarak temizlenmiştir (Şekil 36).



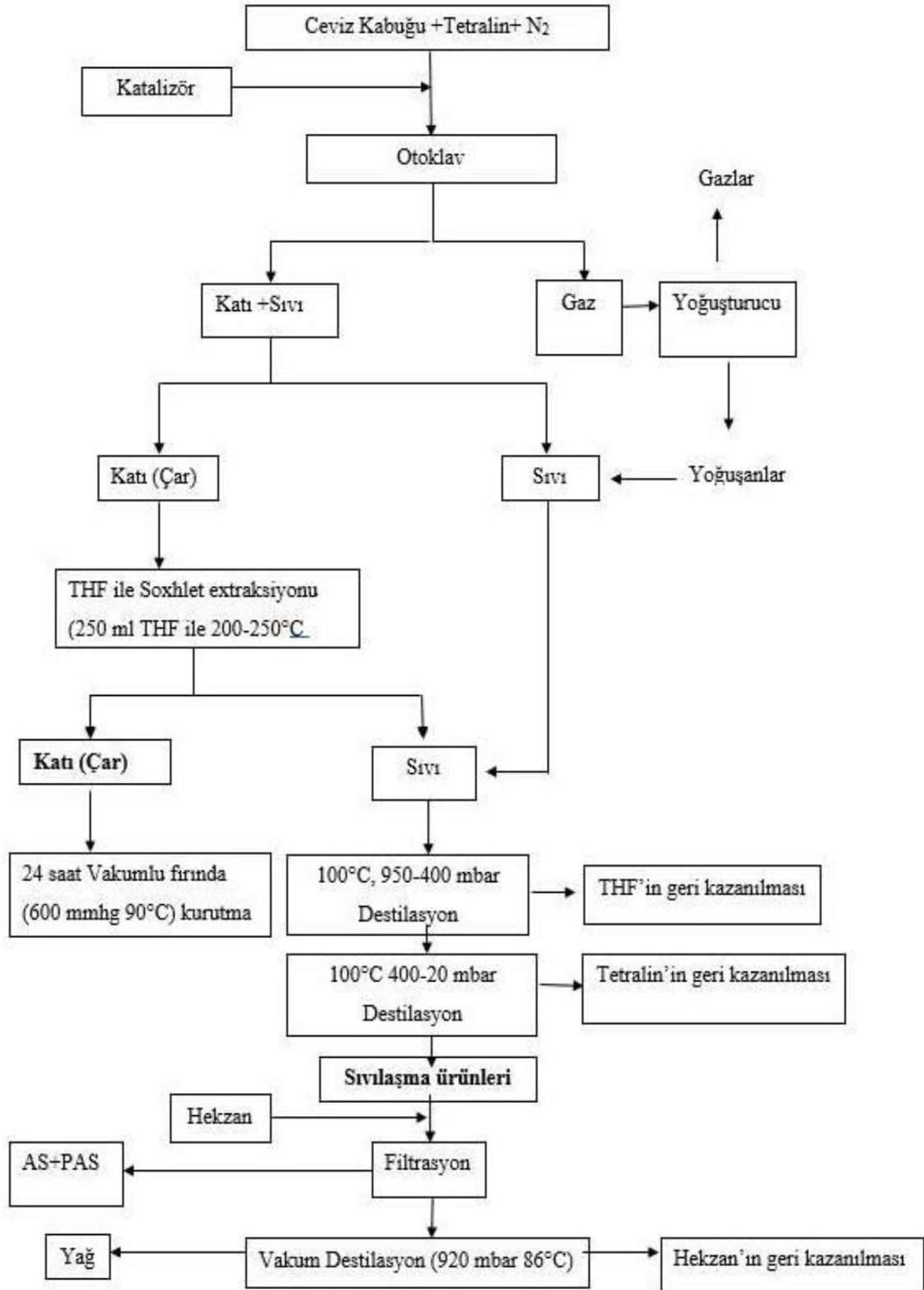
Şekil 36. Filtrasyon düzeneği

Kesikli reaktör düzeneği Şekil 37’de verilmiştir.



Şekil 37. Kesikli reaktör düzeneği

Sıvılaştırma deneyine ait akım şeması Şekil 38’de verilmiştir.



Şekil 38. Sıvılaştırma işlemi deney akış şeması

Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü/katı oranı, katalizör oranlarının sıvılaştırma işlemine etkisi araştırılmıştır. Sıvılaştırma koşullarına ait parametre türü ve aralıkları Tablo 14’te verilmiştir.

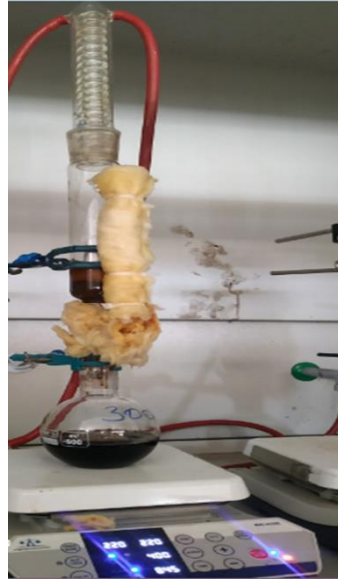
Tablo 14. Sıvılaştırma Deney Koşulları

	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	K/Ç Oranı	Tanecik Boyutu (mm)	Katalizör Derişimi (%)	Katalizör Türü	Başlangıç Azot Basıncı (bar)
1	300	60	1/3	0,2-0,25	-	-	20
2	325	60	1/3	0,2-0,25	-	-	20
3	350	60	1/3	0,2-0,25	-	-	20
4	375	60	1/3	0,2-0,25	-	-	20
5	400	60	1/3	0,2-0,25	-	-	20
6	375	30	1/3	0,2-0,25	-	-	20
7	375	90	1/3	0,2-0,25	-	-	20
8	375	60	1/1	0,2-0,25	-	-	20
9	375	60	1/2	0,2-0,25	-	-	20
10	375	60	1/3	0,2-0,25	1	SD/NZVI	20
11	375	60	1/3	0,2-0,25	3	SD/NZVI	20
12	375	60	1/3	0,2-0,25	6	SD/NZVI	20

Ç/K: Çözücü/katı, SD/NZVI: Silis dumanı/ nano demir

Katı ve Sıvı Ürünlerin Ayrılması

Reaksiyon sonucunda oluşan katı ve sıvı ürünlerden filtrasyon işlemi sonrasında elde edilen katı ürün 33*80 boyutlarındaki kartuşlara yerleştirilip soxhlet düzeneğinde 250 ml THF ile 200-250 °C’de berraklaşana kadar yaklaşık 20-25 saat bir çözücü ekstraksiyon düzeneğinde ekstrakte edilmiştir (Şekil 39).



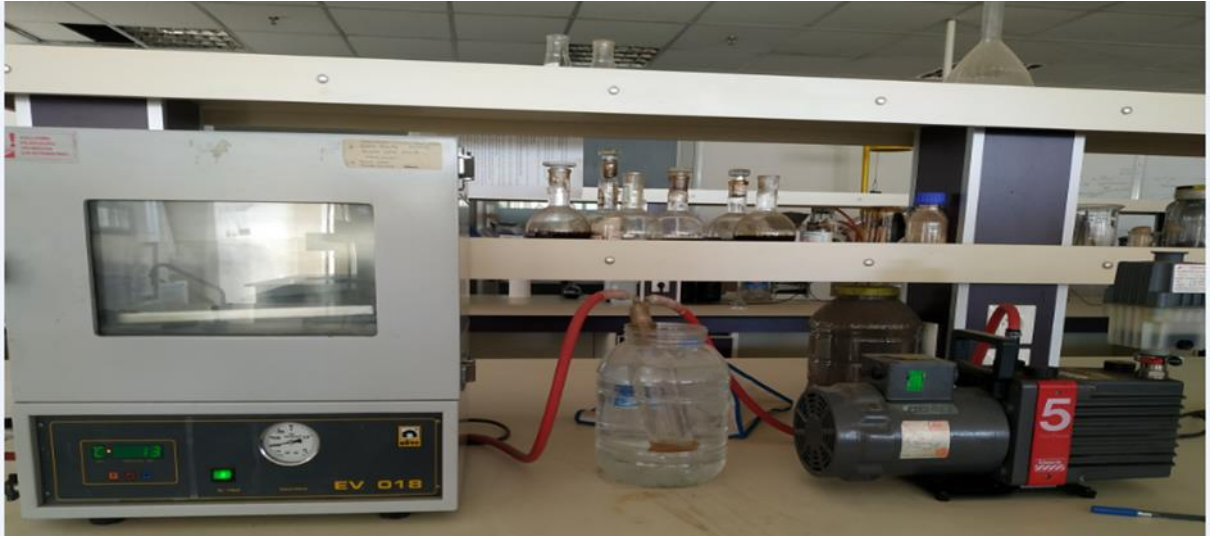
Şekil 39. Soxhlet Düzeneği

Ekstraksiyon sonrası elde edilen katı ürün içerisindeki sıvılaştırma ürünlerinin içerdiği THF, evaporatörde 100°C’de 900 mbar-400 mmbar basınçta kademeli düşürülerek ayrılmıştır ve THF’in bir kısmı geri kazanılmıştır. Daha sonrasında 100°C’de 400-20 mbar’da evaporatörde tetralin ayrıştırılmaya devam edilmiştir ve tetralinin bir kısmı geri kazanılmıştır (Şekil 40).



Şekil 40. Rotary Evaporatör

Ekstraksiyon işlemi sonucunda sıvının içerdiği THF’den arındırılmış kartuş içerisindeki katı ürün hava almayacak şekilde parafillenerek, vakumlu fırında 600 mmHg basınçta tamamen kuruyana kadar yaklaşık 1-2 gün bekletilmiştir (Şekil 41).



Şekil 41. Vakum Etüvü

Ekstraksiyon sonrası elde edilen ürünlere ait görseller Şekil 42’de verilmiştir.



Şekil 42. Extraksiyon sonrası elde edilen katı ve sıvı ürünler

Sıvılaştırma İşleminde Elde Edilen Ürün Grupları ve Yapılan İşlemler

Sıvılaştırma sonucu elde edilen ürünler çözünürlüklerine göre Preasfalten+Asfalten ve Yağlar olarak ayrılmıştır. Filtrasyon ve ekstraksiyon işlemleri sonucunda oluşan sıvılaştırma ürünleri 500 ml’lik balonda toplanmıştır. Balon içerisine 250 ml hekzan eklenerek yaklaşık 15-20 saat karıştırılmıştır. Balon içerisindeki karışım filtrasyon işlemiyle ayrılmıştır. Balon içerisindeki çözünmeyen kısım 50 ml hekzan ile yıkanarak süzgeç kağıdından aktarılmıştır. Çözülen kısımlar evaporatörde 920 mbar vakum altında kademeli olarak hekzandan

ayrıştırılmıştır ve hekzan geri kazanılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım ve balon içerisindeki süzöntü etüvde 100°C’de yaklaşık 1 gün boyunca kurutulmuştur (Şekil 43).



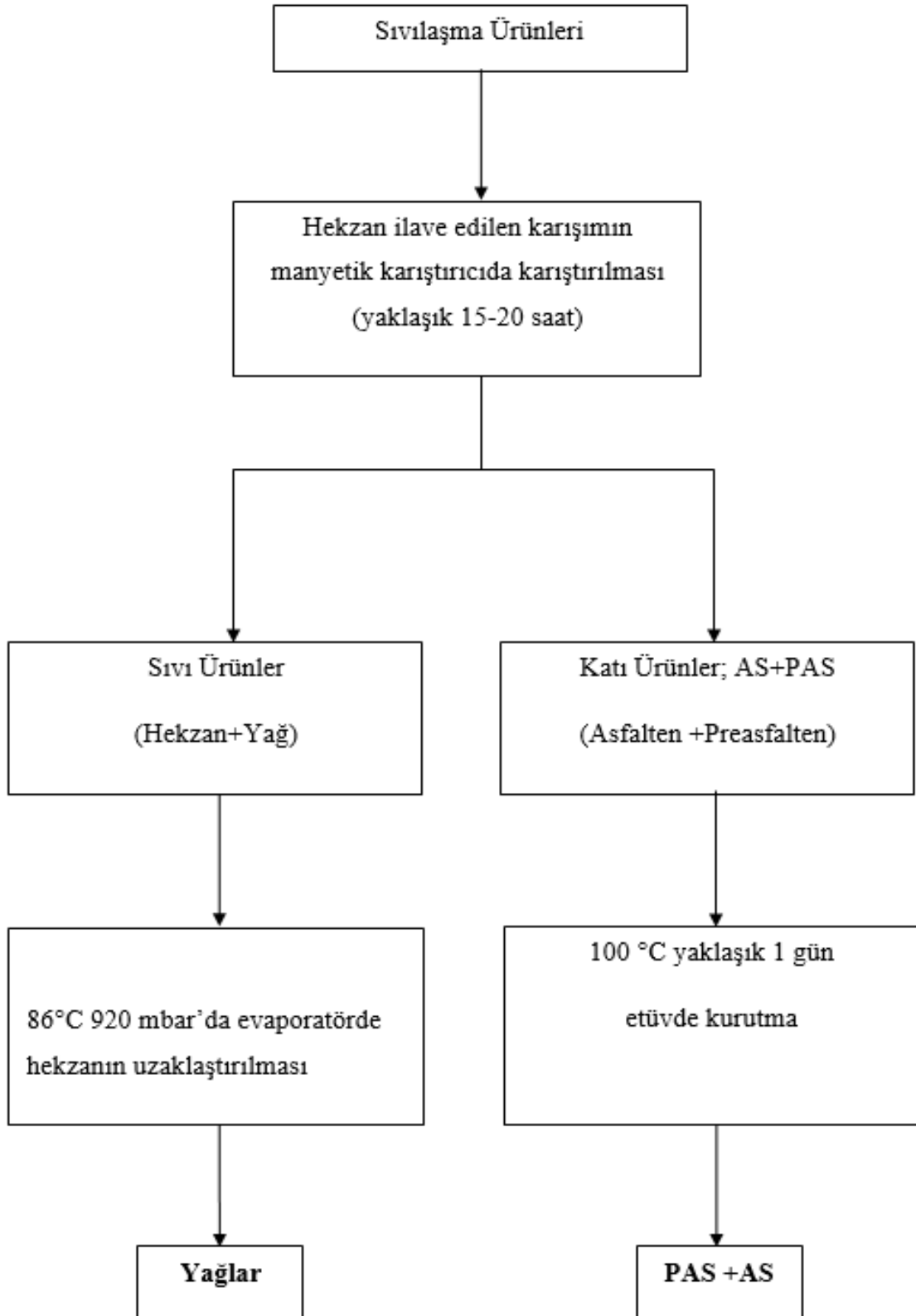
Şekil 43. Kuru hava temizleyici

Kurutma işlemi sonrasında süzgeç kağıdında, Preasfalten ve Asfalten katıları kalmıştır. Süzöntü kısmında ise yağlar kalmıştır (Şekil 44).



Şekil 44. Preasfalten+Asfalten ve yağ

Sıvılaşma işlemi sonrasında elde edilen ürünlerin akım şeması Şekil 45’te verilmiştir.



Şekil 45. Sıvılaştırma sonrasında elde edilen ürünlerin akış şeması

Ham Örnek ve Ürünlerin Analizleri

Kısa analizler

Nem tayini: TS 1051’de verilen Ksilol düzeneği (distilasyon) kullanarak yapılmıştır. 10 g biyokütle hassas olarak tartılıp su ile doyurulmuş 200 ml ksilen içerisinde su seviyesi sabit kalıncaya kadar kaynatılmıştır. Ksilol düzeneğinde (su tayin cihazı) su toplama ünitesinden sıvı seviyesi okunmuştur (Şekil 46).



Şekil 46. Ksilol düzeneği (su tayin cihazı)

Biyokütleyle ait nem miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Nem} = \frac{a}{m} * 100 \quad (1)$$

a: Ksilol düzeneği su toplama ünitesinde okunan hacim

m: Örnek Miktarı

Kül tayini: Biyokütle ve çar analizleri BS 1016 standardına göre yapılmıştır. Biyokütle için yaklaşık olarak 1g, çar için ise 10 gram numunenin 800°C 60 dakika yakılarak sabit tartıma gelene kadar her 15 dakikada bir tartım alınarak yapılmıştır (Şekil 47-49).



Şekil 47. Çar numunesi



Şekil 48. Ceviz kabuğu numunesi



Şekil 49. Kül fırını

Biyokütle ve çar'a ait kül tayini aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Kül} = \frac{m-a}{m} * 100 \quad (2)$$

a: Yakma işlemi sonrasında ağırlık (g)

m: Yakma işlemi öncesinde örnek miktarı (g)

Uçucu Madde Tayini: Hassas olarak tartılan yaklaşık 0.5 g biyokütle numunesinin 800°C'de 7 dakika yakılıp, siyah renk oluştuğunda tartım alınır (Şekil 50).



Şekil 50. Siyah renge dönüşen biyokütle

Biyokütle'ye ait uçucu madde tayini aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Uçucu madde} = \frac{m-(m-m_1)}{m} * 100 \quad (3)$$

m: ısıtma işlemi öncesi biyokütle miktarı (g)

m₁: ısıtma işlemi sonrası biyokütle miktarı (g)

Sabit Karbon Miktarı: 100'den nem, kül ve uçucu madde miktarlarının toplamının çıkarılmasıyla elde edilir.

$$\text{Sabit karbon} = 100 - (\% \text{ Nem Miktarı} + \% \text{ Kül Miktarı} + \% \text{ Uçucu Madde Miktarı}) \quad (4)$$

Elementel Analizler

Sıvılaştırmada kullanılan biyokütlenin ve çarların elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknik Araştırma merkezinde (İBTAM) yaptırılmıştır.

Yüzde oksijen miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır:

$$\% \text{ O} = 100 - (\% \text{ C} + \% \text{ H} + \% \text{ N} + \% \text{ S}) \quad (5)$$

%O:Yüzde oksijen değeri

%C:Yüzde karbon değeri

%H:Yüzde hidrojen değeri

%N:Yüzde azot değeri

%S:Yüzde kükürt değeri

Isıl Değer Analizleri

Biyokütle ve çarlara ait ısı değerlerinin belirlenmesi için ısı değer analizi yapılmıştır. Isıl değer analizleri, Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır. Basınçlı kesikli reaktörde katalizörsüz farklı sıcaklıklarda elde edilen çarların, katalizörlü optimum sıcaklıkta (375 °C) farklı katalizör derişimlerinde elde edilen çarların ve biyokütle kaynağı olarak kullanılan Malatya Doğanşehir'den temin edilen ceviz kabuklarının ısı değerleri markası IKA C200 olan kalorimetre cihazı ile yapılmıştır.

GC-MS Analizleri

Katalitik ve katalitik olmayan koşullarda biyokütlenin sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların nitel ve nicel analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'da yaptırılmıştır. Analizler, Shimadzu marka GC-MS QP2010 Ultra cihazı ile yapılmıştır.

Tablo 15. GC-MS cihazının analiz şartları

	Dedektör sıcaklığı: 240 °C
Kolon: DB-1701 Film kalınlığı: 0.25×103 µm Uzunluk: 15 m Çap: 0.249 mm	Enjektör sıcaklığı: 230 °C
	Başlangıç sıcaklığı: 60 °C
	Son sıcaklık: 235 °C
Isıtma hızı: 20 °C/dk	Attenuation: 8 (1 dk izotermal)
Çözücü: Hekzan	Enjeksiyon hacmi: 0.1 µL
Taşıyıcı gaz akış hızı: 1.5 cm ³ /dk (10 dk izotermal)	

Elde Edilen Ürünlere Ait Hesaplamalar

Katı ürün verimlerinin hesabı:

$$\%Çar = (Çar miktarı(g)/örnek(g)) \times 100 \quad (1)$$

Toplam dönüşüm oranı (Sıvılaşma ürünleri+gazlar);

$$\%Toplam dönüşüm = 100 - \%Çar \quad (2)$$

Sıvılaşma ürünlerinin verimlerinin hesabı:

Preasfalten (PAS) verimi;

$$\%PAS = (PAS (g)/örnek(g)). 100 \quad (3)$$

Asfalten (AS) verimi;

$$\%AS = (AS (g)/örnek(g)). 100 \quad (4)$$

Yağ+gaz verimi (Y+G);

$$\%(Yağ + Gaz) = \%Toplam dönüşüm - (\%PAS + \%AS) \quad (5)$$

SD/NZVI Katalizörünün Karakterizasyon Analizleri

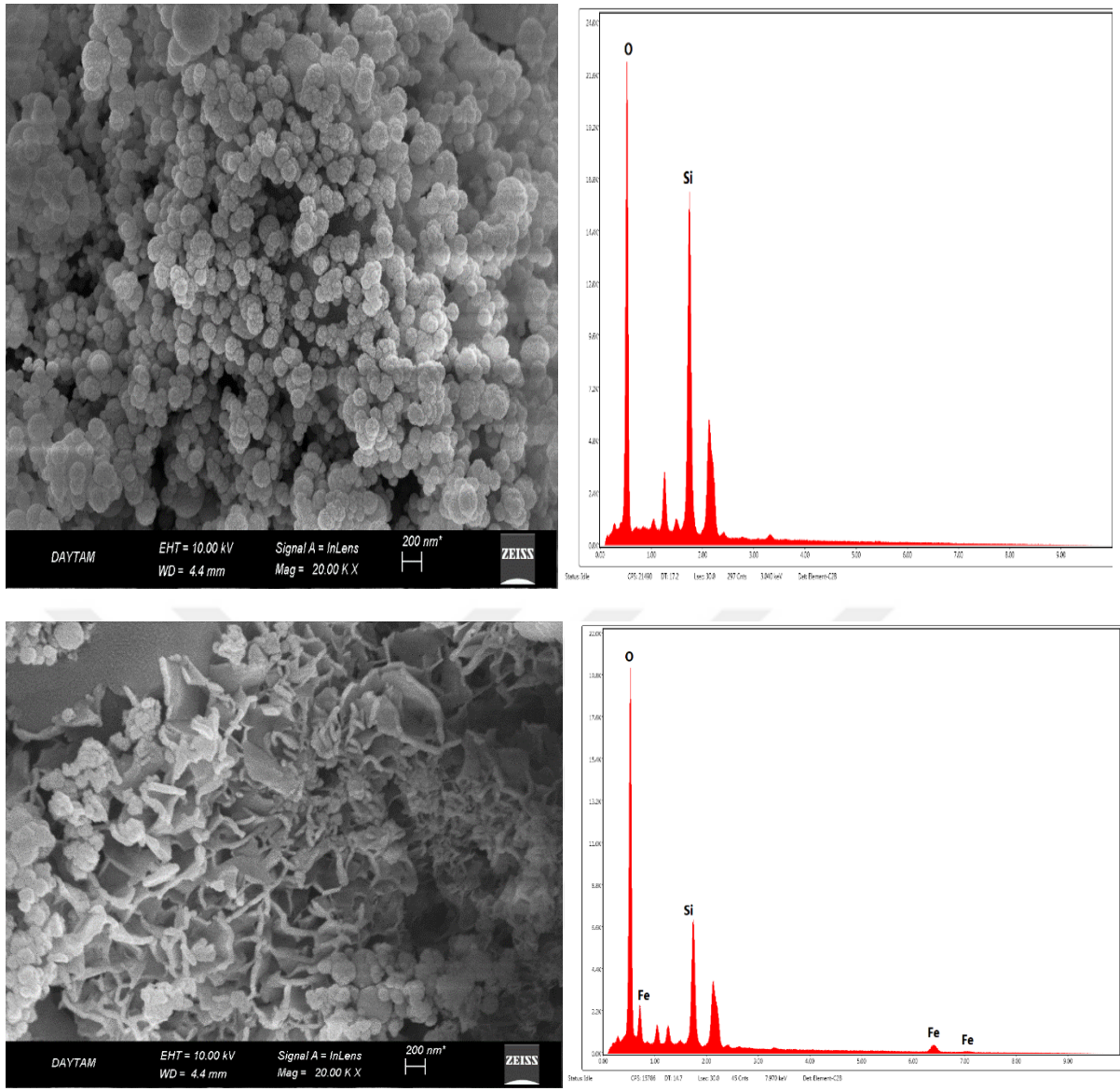
SD ve SD/NZVI katalizörünün karakterizasyonu Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) yapıldı. Yüzey görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) analizi (SEM-EDX) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile alınmıştır. SD/NZVI'nın yüzey alanını belirlemek için BET yüzey analizörü kullanıldı. Sıvı nitrojen altında 77 K'de spesifik yüzey alanları belirlendi. SD ve SD/NZVI'nın FTIR spektrumları FTIR cihazı ile 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında belirlendi. SD/NZVI katalizörü ve NZVI için XRD desenleri, 2θ = 10°-100°'de ve 1°/dakika tarama hızında XRD kullanılarak gerçekleştirildi.

ARAşTIRMA BULGULARI

SD/NZVI katalizörünün karakterizasyonu

SD/NZVI katalizörünün karakterizasyonu, Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağıtıcı X-ışını (EDX) analizi (SEM-EDX), Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM), Brunauer Emmett ve Teller Yüzey Analiz Cihazı (BET), Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını Kırınımı (XRD) ile gerçekleştirildi.

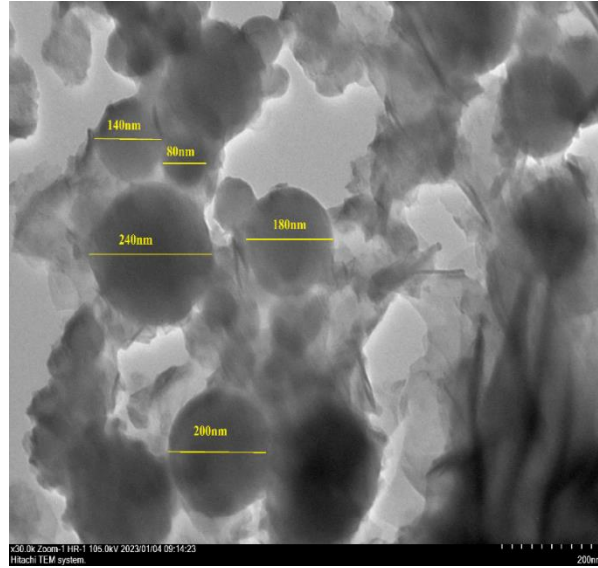
Zeiss/Sigma 300 marka SEM cihazında görüntüleri ve EDX analizi yapılmıştır. Şekil 51a'da gösterilen SD'nin SEM görüntüsünde küçük parçacıklı bir yapıya sahip olduğu ve yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülmüştür. SD, %91'den fazla SiO₂ içerdiğinden, EDX analizinde çoğunlukla Si ve O pikleri görüldü (Şekil 51b). SD/NZVI'nın SEM görüntülerinde yüzeyde yeni nano çubuk yapılarının olduğu gözlenmiştir (Şekil 51c). Şekil 51(d), SD/NZVI için EDX analizini göstermektedir. Şekil 51b'deki spektrum ile karşılaştırıldığında yüzeyde indirgenmiş demir piklerinin olduğu gözlenmiştir (Gündüz vd. 2018).



Şekil 51. (a) SD'nin SEM görüntüsü, (b) SD'nin EDX analizi, (c) SD/NZVI'nin SEM görüntüsü ve (d) SD/NZVI'nin EDX analizi

Şekil 52'de verilen SD/NZVI'nin TEM mikrografı, Hitachi/HT 7700 cihazı ile elde edilmiştir. SD destek malzemesi üzerinde indirgenen demir nanoparçacıklarının yaklaşık 80-240nm çapında parçacıklar halinde yüzeye yerleştiği görülmüştür (Yıldırım vd. 2022).

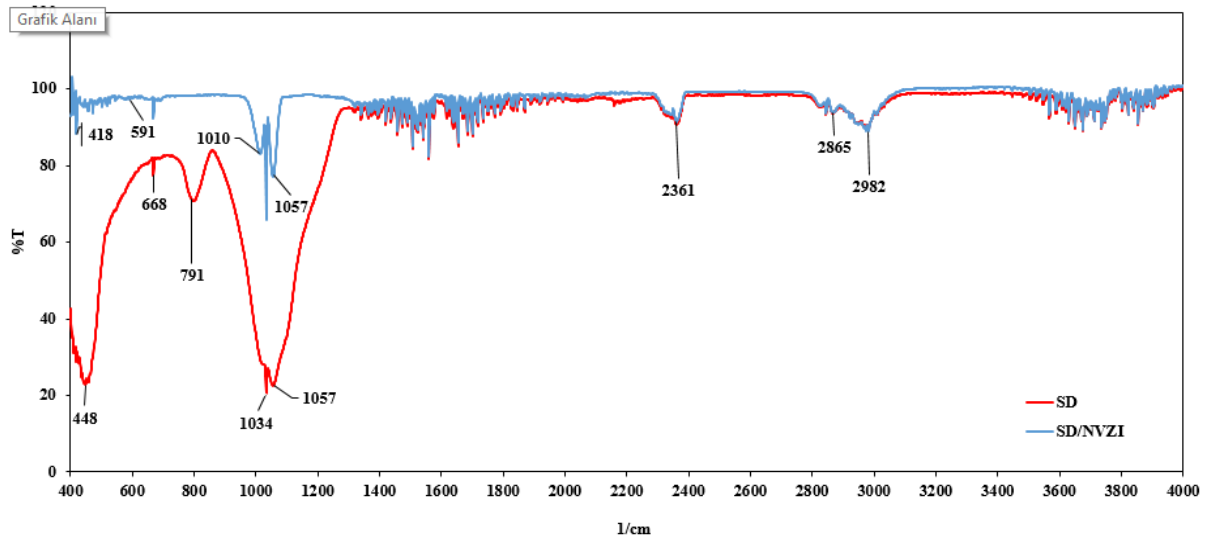
Silika dumanı üzerindeki nanopartiküller homojen bir şekilde yüzeyde dağılmış ve iyi bir şekilde ayrılmıştır. Nanopartiküllerin boyutlarındaki farklılıklar, partiküllerin manyetik özellikleri, termodinamik olarak elverişli duruma eğilim göstermeleri gibi sebeplerden dolayı kümeleşmeler oluşmuştur (Wang vd. 2014).



Şekil 52. SD/NVZI'nin TEM mikrografi

SD/NZVI'nın yüzey alanını belirlemek için Micromeritics/3 Flex 4.02 modeline sahip bir BET yüzey analizörü kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanları, sıvı nitrojen altında 77 K'de belirlenmiştir. SD için BET yüzey alanı $22,82 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilirken, nano-demir bağlayarak modifiye edilmiş SD/NZVI için $44,13 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. SD/NZVI'nın yüzey alanı, SEM görüntülerinde görüldüğü gibi modifikasyonla yeni oluşan nano çubuk yapıları nedeniyle iki katına çıkmıştır (Uzunoğlu vd. 2022).

Bruker VERTEX 70v model FTIR cihazı ile dalga boyu $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında SD ve SD/NZVI için FTIR spektrumları belirlenmiş ve Şekil 53'te verilmiştir.



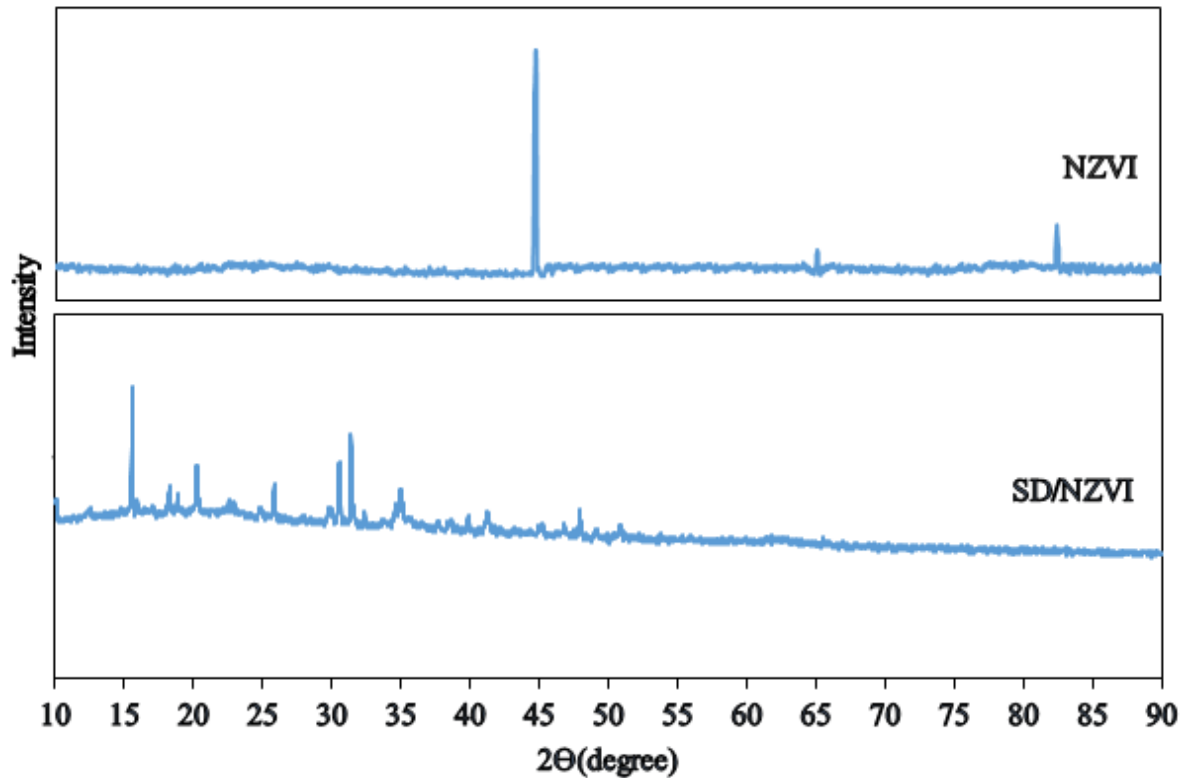
Şekil 53. SD ve SD/NZVI'nın FTIR spektrumları

Silika dumanındaki yüksek SiO_2 içeriği nedeniyle, FTIR spektrumunda Si-O bağı gösteren bant sayısı oldukça fazladır. Şekil 53'te SD spektrumundaki 448 cm^{-1} bandı, O-Si-O

bükülme titreşimini göstermektedir (Niculescu vd. 2023). Benzer şekilde hem SD hem de SD/NZVI spektrumlarındaki 1034 cm^{-1} ve 1057 cm^{-1} pikleri sırasıyla Si-O-Si ve Si-O asimetrik gerilmeyi temsil etmektedir (Suart 2004). SD spektrumunda gözlenen 791 cm^{-1} bandı Si-OH simetrik gerilme titreşimi vermiştir (Niculescu vd. 2023).

2361 cm^{-1} bandı $\text{C}\equiv\text{C}$ verirken silisyum gibi büyük atomlarda Si-H gerilmesini göstermektedir (Suart 2004). SD üzerine bağlanan nano demirin oksidasyonu ile demir oksitler oluşmaktadır ve spectrum üzerinde 1010 cm^{-1} bandı metal ile oksijen arasında oluşan $\text{M}=\text{O}$ gerilmesini göstermektedir (Suart 2004). 668 cm^{-1} bandı ise NZVI yapıların üzerindeki Fe-O bağlarının titreşimini vermektedir (Le vd. 2013). 590 cm^{-1} bandı, Fe-O bağının gerilme titreşimini verirken (Zhao vd. 2014) 418 cm^{-1} gözlenen bant ise Fe_2O_3 nanoparçacıklarına ait olduğu düşünülmektedir (Ali vd. 2018). 2865 cm^{-1} ve 2982 cm^{-1} pikleri alifatik yapılarda CH_3 simetrik gerilme titreşimini göstermektedir (Jianga vd. 2019).

SD/NZVI katalizörü ve NZVI için XRD desenleri, $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ 'de bir GNR Explorer model XRD cihazı ile $1^\circ/\text{dk}$ tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NZVI'nın XRD paterninde Fe^0 varlığını gösteren pikler 44.71 , 65.08 ve 82.42 derecelerde gözlenmiştir (Şekil 54(a)). Şekil 54(b) incelendiğinde 44.71° 'da Fe^0 varlığını gösteren bir pik görülmüştür. Bununla birlikte, üzerine bağlanan Fe miktarı, destekleyici malzeme miktarından daha az olduğu için, pikin şiddeti düşük olmuştur (Wu vd. 2013).



Şekil 54. NZVI (a) ve SD/NZVI (b)'nin XRD şablonları

SD/NZVI üretilirken Fe⁰'nun bir kısmı manyetite (Fe₃O₄), maghemite (Fe₂O₃) ve götite [FeO(OH)] dönüşebilir. Şekil 4b'de 2θ =30.03°, 30.44°, 30.53°, 35.02°'deki piklerin Fe₂O₃ veya Fe₃O₄ piklerine ait olabileceği düşünülmüştür (Seyedi vd. 2022-Eljamal 2018).

Benzer şekilde, FeO(OH)'nin 2θ = 15.56°, 39.82°, 41.35°, 49,15°'de olduğu düşünülmektedir (Yang vd. 2016-Gündüz vd. 2018). Destek malzemesini oluşturan silis dumanı çok yüksek SiO₂ içerir. Dolayısıyla 20,21° ve 25,83° piklerinin kuvars olarak tanımlanan SiO₂ olması kuvvetle muhtemeldir (Liua vd. 2012).

Deneylerde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları

Deneylerde biyokütle olarak kullanılan ceviz kabuğunun kısa analizi ile nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı belirlenerek sonuçlar Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. Ceviz kabuğunun kısa analizleri

ANALİZ TÜRÜ	PARAMETRE	ANALİZ DEĞERİ
KISA ANALİZ	%Nem	8.99
	%Kül	1.89
	%Uçucu Madde	80.21
	%Sabit Karbon*	8.92

*Sabit karbon aradaki farktan hesaplanmıştır.

Biyokütle kaynaklarının nem içeriğinin %10'dan az ve uçucu madde içeriğinin %65'ten fazla olması gerekmektedir. Analiz sonuçlarına göre seçilen biyokütle kaynağı % nem ve % uçucu madde bileşimi açısından uygun bir kaynaktır. % Kül miktarının yüksek olması sıvılaştırma işlemi sonrası elde edilecek biyoçar miktarını artırmaktadır (Büyük 2018). Biyoyağ özelliklerinin iyi olması için % kül miktarlarının düşük olması gerekmektedir (Batur 2017).

Ceviz kabuğuna ait elementel analiz sonuçları, Tablo 17'de verilmiştir.

Tablo 17. Ceviz kabuğunun elementel analizleri

ANALİZ TÜRÜ	PARAMETRE	ANALİZ DEĞERİ
ELEMENTEL ANALİZ	%C	48.75
	%H	5.85
	%N	0.46
	%S	0.04
	%O*	44.91

*Oksijen değeri aradaki farktan hesaplanmıştır.

Sıvılaştırmada asıl amaç sıvı ürüne ait $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranını artırmaktır (Coşkun 2020). Lignoselülozik yapıya sahip maddelerde $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranı 1,4 civarında olması beklenmektedir (Varol 2007). Biyokütlenin başlangıçtaki $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranı 1,44'dür. $(O/C)_{\text{atomik}}$ oranı 0,69'dur. Analizden elde edilen verilerden yola çıkılarak ceviz kabuğuna ait moleküler yapı ampirik olarak $(CH_{1,44}N_{0,004}O_{0,69}S_{0,0003})_n$ şeklindedir. $(H/C)_{\text{atomik}}$ değerinin fazla olması, sıvılaştırma işleminde biyokütle üzerinde oluşan serbest radikallere hidrojen transferinin gerçekleşmesinde etkili olduğu ve sıvılaşma verimini artırdığı düşünülmektedir (Coşkun 2020).

Ceviz kabuğuna ait üst ısı değer analiz sonucu, Tablo 18'de verilmiştir.

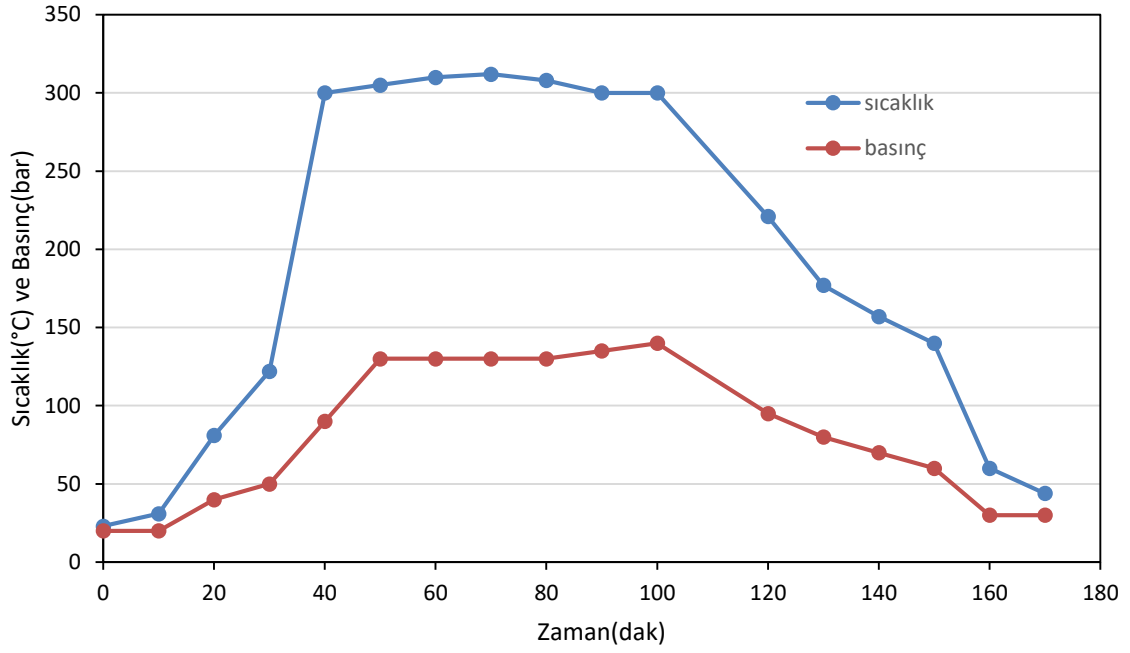
Tablo 18. Ceviz kabuğunun ısı değer analizi

ANALİZ TÜRÜ	PARAMETRE	ANALİZ DEĞERİ
Üst Isıl Değer	Kalori (cal/g)	3646

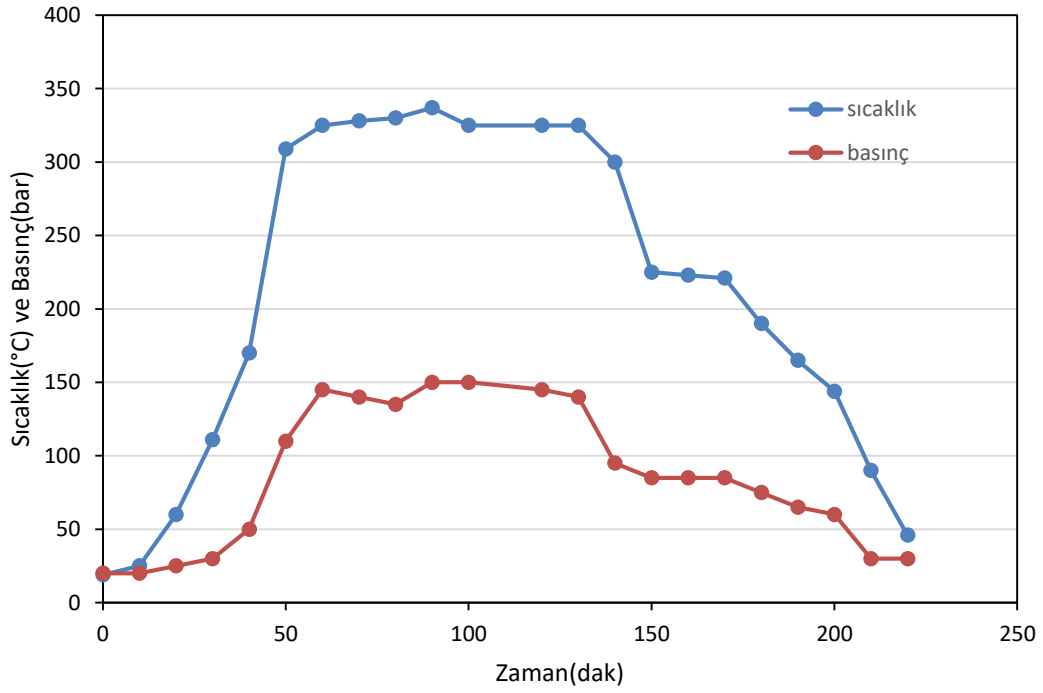
Reaksiyon sıcaklığının sıvılaştırma sürecinde sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

Sıvılaştırma işleminde kullanılan deney sistemi ortalama ısıtma hızı 5-6 °C/dk'dır. Çalışılacak olan reaksiyon sıcaklığına ortalama olarak 50-60 dk'da ulaşılmıştır. Sistem çalışılacak reaksiyon sıcaklığına ulaştığında belirtilen reaksiyon süresince ısıtmaya devam edilmiştir. Sıvılaştırma işlemi reaksiyon süresi bittikten sonra, bir soğutucu akışkan ile ortam sıcaklığı soğutulmuştur. Soğutucu akışkan olarak su kullanılmıştır.

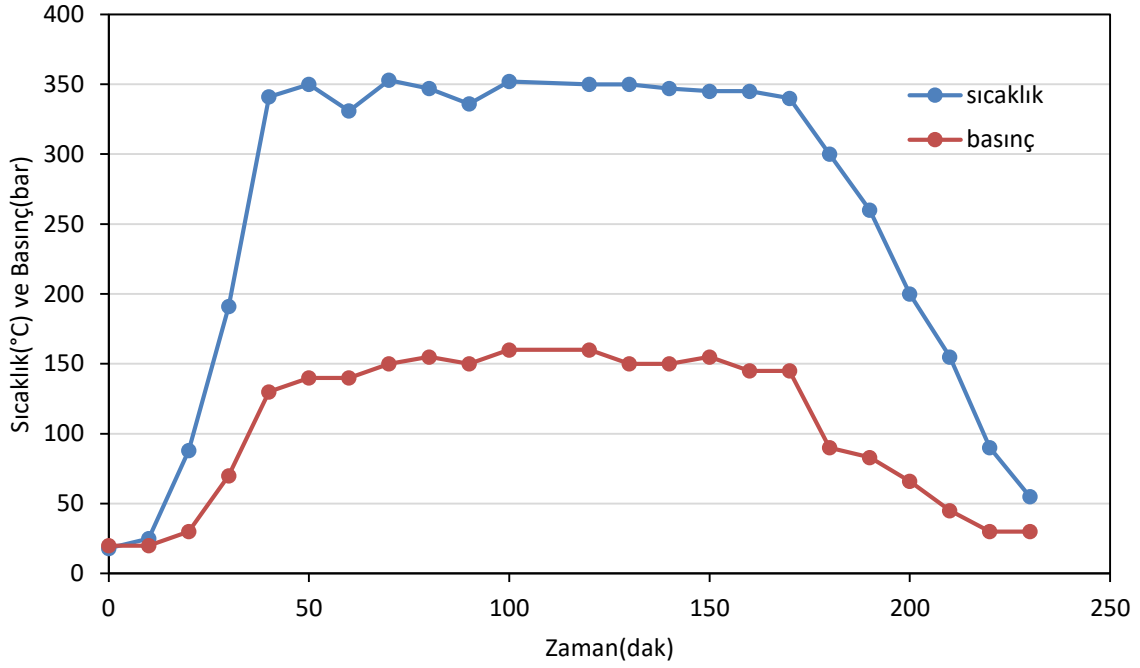
Yapılan sıvılaştırma deneylerinde sıcaklığın sıvılaştırma üzerine etkisini görmek için 5 farklı sıcaklıkta (300°C, 325°C, 350°C, 375°C ve 400°C) deneyler yapılmıştır (Olam vd.). Reaksiyon sıcaklığının sıvılaştırma sırasında sıcaklık ve basınç üzerine etkisi Şekil (55-59)'da görülmektedir. Sıvılaştırma işlemi boyunca zamana bağlı olarak sıcaklık değişimlerinde önemli ölçüde bir değişim görülmemiştir. Yaklaşık olarak 50 dk'da istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşılmış ve bu değerde reaksiyon süresi boyunca önemli ölçüde sapma görülmemiştir. Basınç değerleri incelendiğinde, 300°C'de 140 bar değerine ulaşırken sıcaklık arttıkça 400°C'de 175 bar değerine kadar yükselmiştir. Sıvılaştırmada kullanılan biyokütlenin etkin bir şekilde parçalanabilmesi için doğru reaksiyon sıcaklığında çalışılması gerekir. Reaksiyon sıcaklığının artması sonucu parçalanma miktarı artması ve buna bağlı olarak oluşan sıvı ürün miktarının arttığı söylenebilir. Ayrıca oluşan sıvı ürünlerin bir kısmının gaz ürünlere dönüşmesi sonucu ortam basıncının yükseldiği söylenebilir. Bu durum reaksiyon sıcaklığının sıvılaşma verimini arttırdığını göstermektedir.



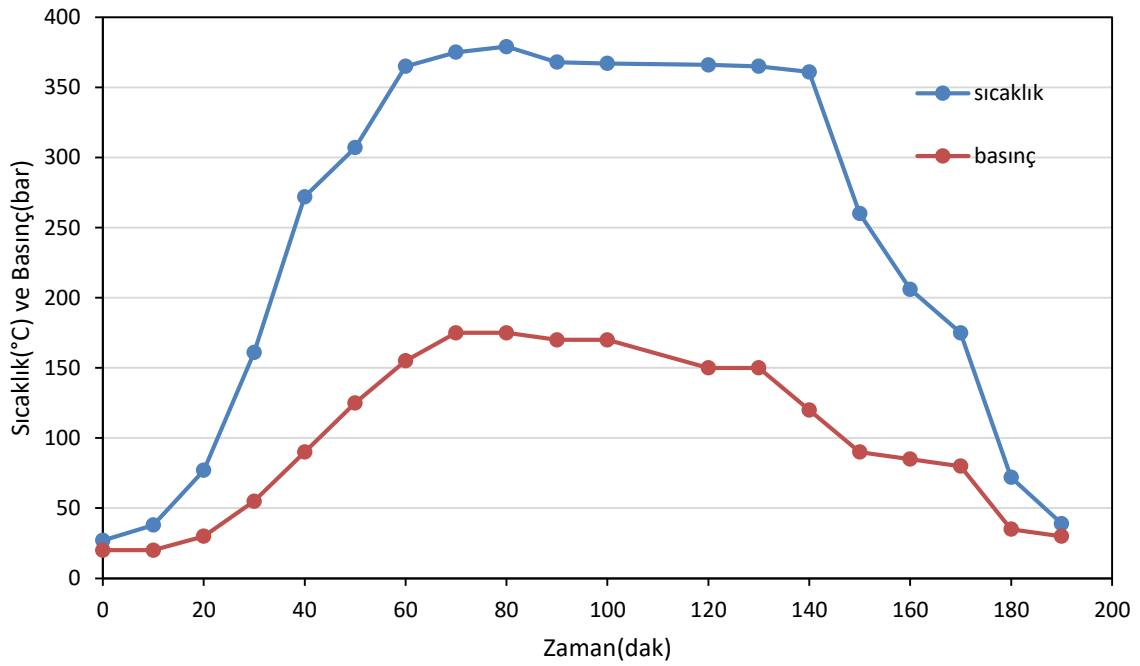
Şekil 55. 300 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi



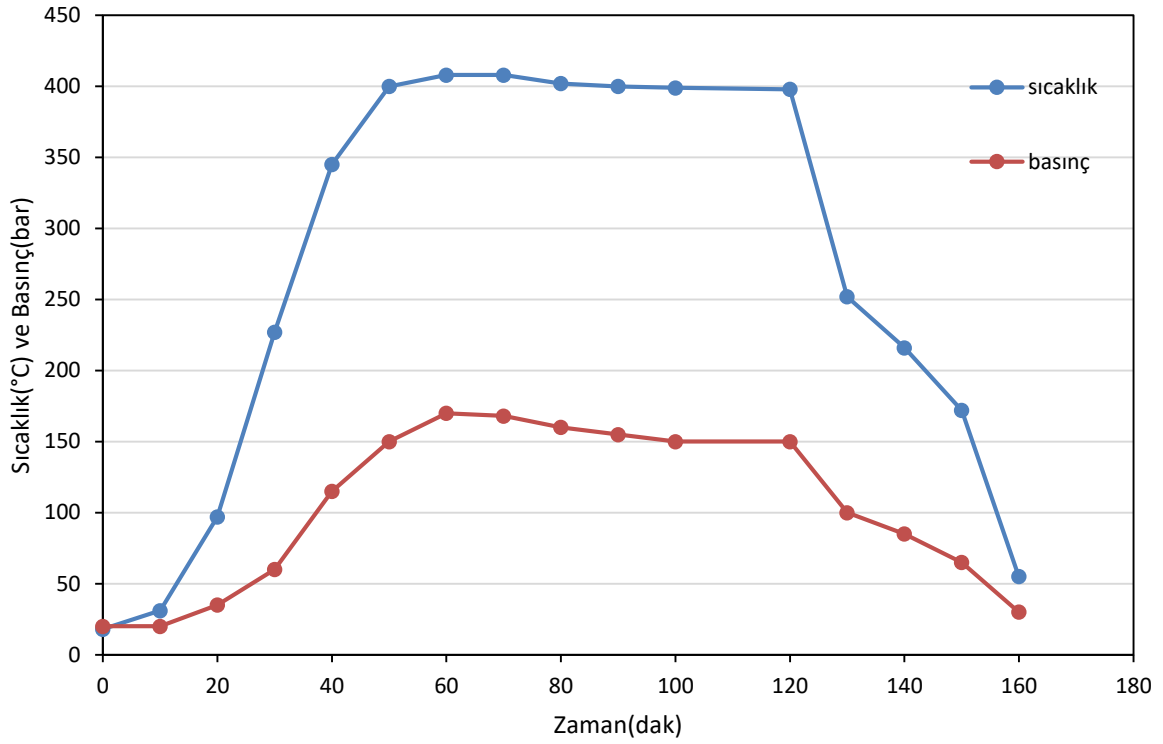
Şekil 56. 325 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi



Şekil 57. 350 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi



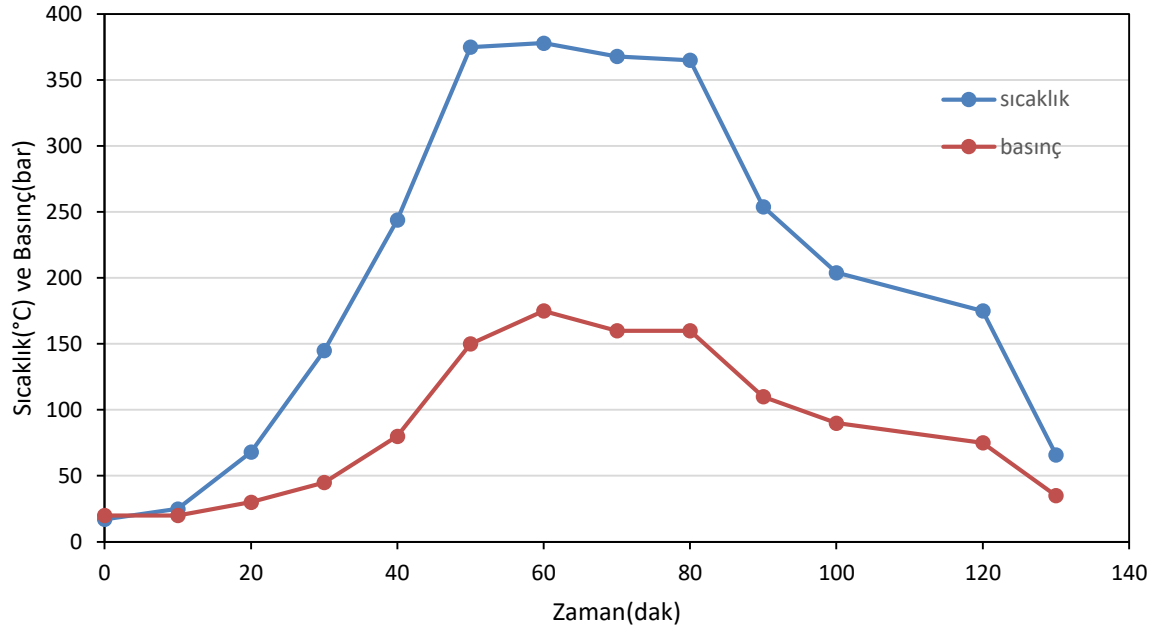
Şekil 58. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi



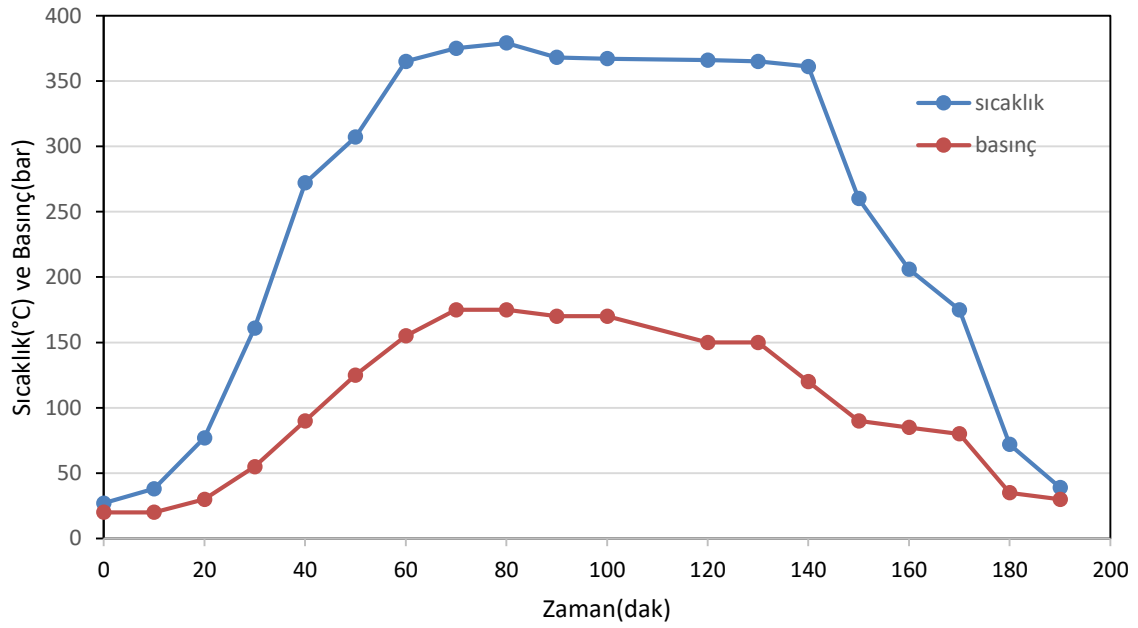
Şekil 59. 400 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi

Reaksiyon süresinin sıvılaştırma sürecinde sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

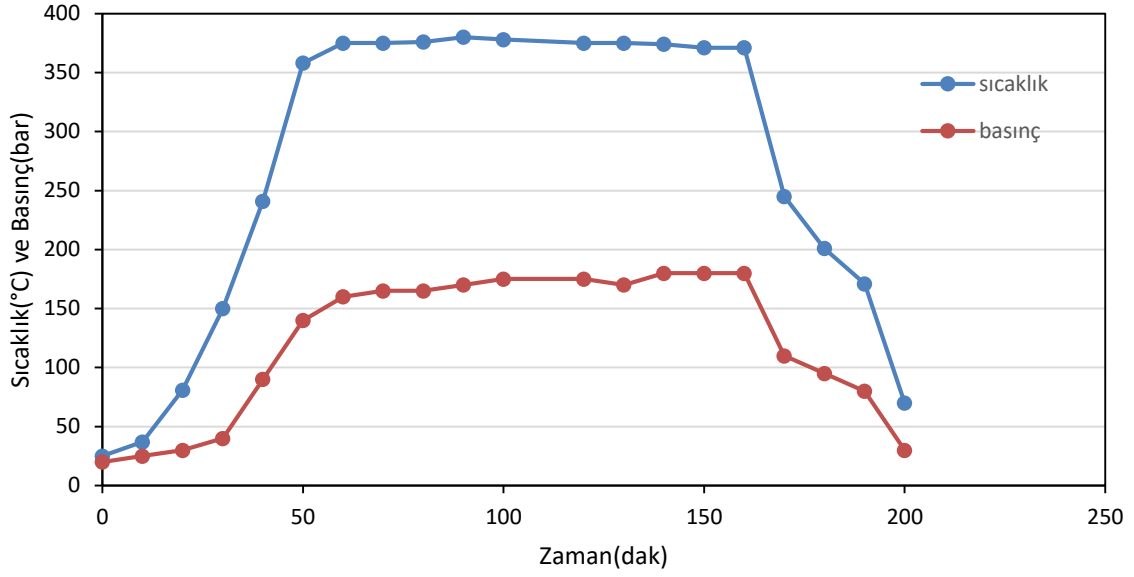
Sıvılaştırma işlemlerinde kullanılan katı biyokütle veya yakıtın parçalanması ve serbest radikallere dönüşebilmesi için reaksiyon süresinin uzunluğu oldukça önemlidir. Reaksiyon süresinin artması ile bu parçalanma için gereken zaman artmış olacaktır. Oluşan sıvı ürünlerin gazlara dönüşmesi, reaksiyon ortam basıncının artmasına neden olmaktadır. Sıvılaştırma deneyleri 3 farklı reaksiyon süresinde (30, 60, 90 dk) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin sıcaklık ve basınç üzerine etkisi Şekil 60-62’de verilmiştir. Sıvılaştırma işleminin gerçekleştiği sıcaklık olan 375°C’de reaksiyon süresi, boyunca, çok önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Ortam basıncı incelendiğinde 30 dk reaksiyon süresinde basınç 175 bar iken 90 dk reaksiyon süresinde 180 bar’a yükselmiştir. Sıvılaştırmaya tabi tutulacak örneğin reaksiyon süresinin az olması toplam verimi düşüreceği gibi reaksiyon süresinin sıvılaştırma tamamen gerçekleştikten sonra hala devam ettirilmesi toplam verimi artırmayacaktır. Dolayısıyla deney sonuçlarına göre 30 dk’dan sonra basınçta çok önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Reaksiyon süresi, biyokütlenin parçalanarak serbest radikallere dönüşmesi, çözücü ile yeterince temas ederek çözücünün içerdiği hidrojene doyması ve reaksiyonun tam anlamıyla gerçekleşip ortamın tamamen homojen olması için oldukça önemlidir.



Şekil 60. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 30 dk ve katı/çözücü: 1/3)



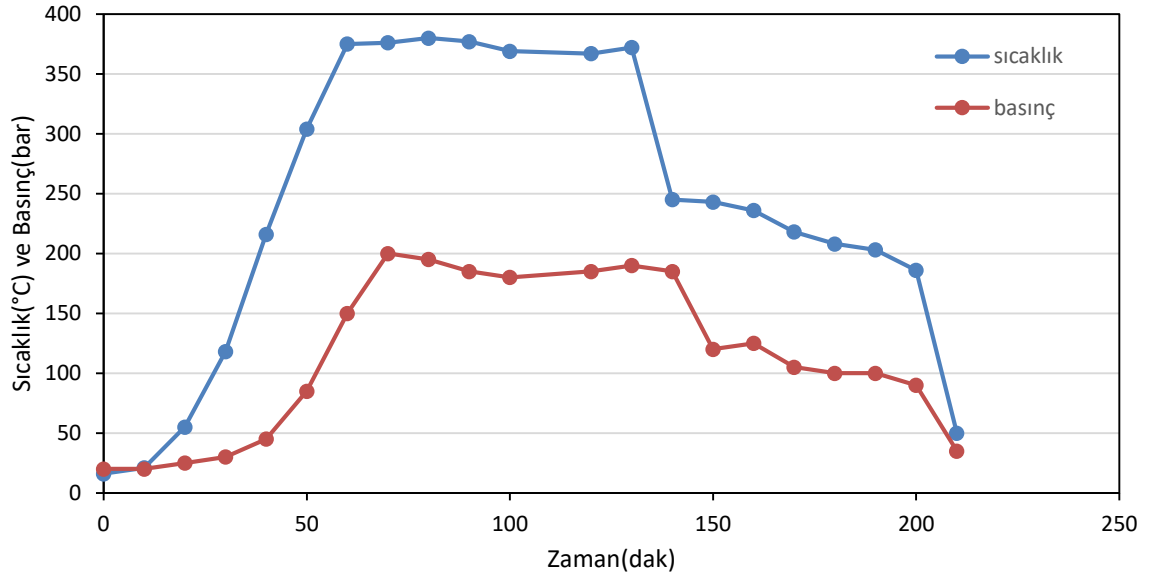
Şekil 61. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk ve katı/çözücü: 1/3)



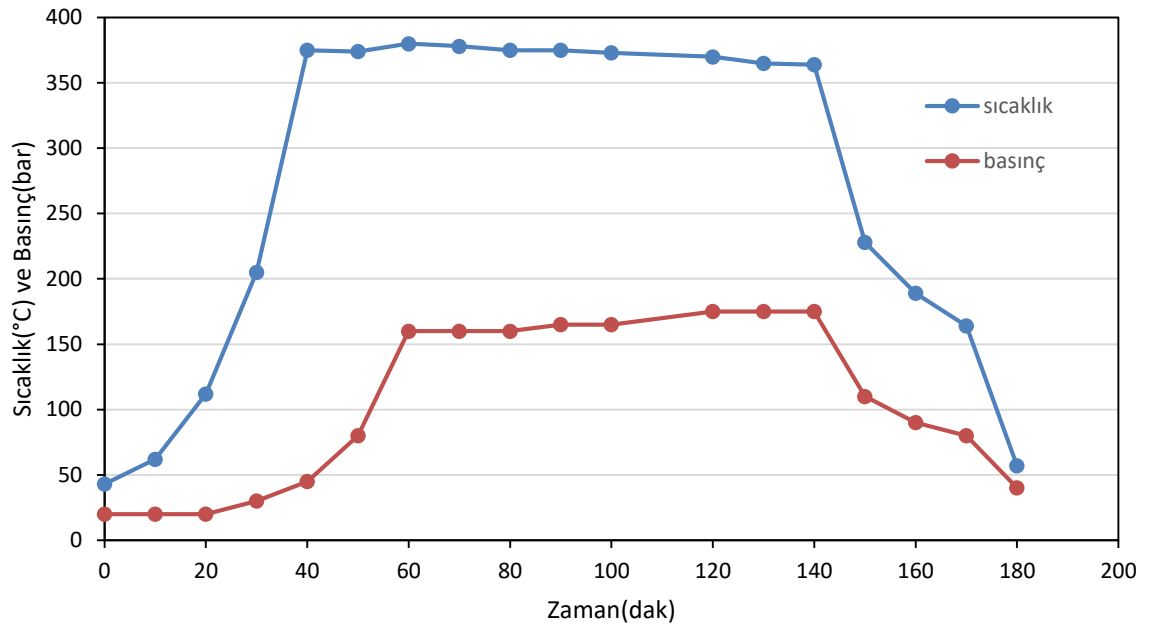
Şekil 62. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 90 dk ve katı/çözücü: 1/3)

Katı/çözücü oranının sıvılaştırma sürecinde sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

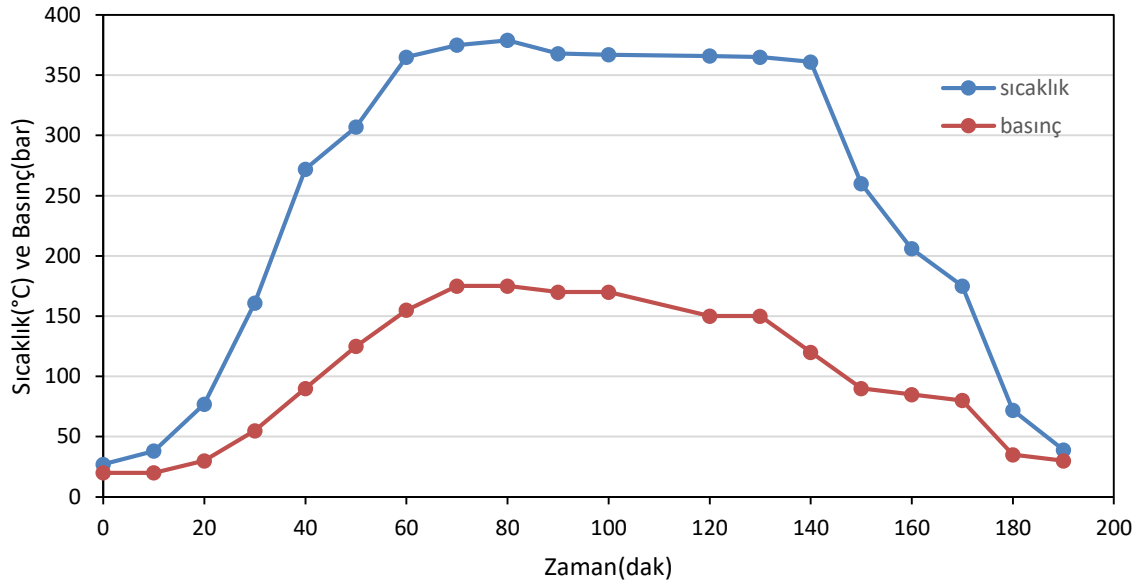
Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine katı/çözücü oranının etkisini belirlemek için üç farklı (1/1, 1/2, 1/3) oranda sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır (Şekil 63-65). Katı/çözücü oranının 1/1'den 1/3'e artması sonucunda zamana bağlı olarak sıcaklık ve basınç değişimlerinde kısmi değişimler gözlemlenmiştir. Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan çözücünün miktarının artırılması, reaksiyon sıcaklık ve basıncında değişimlere neden olmaktadır. Bunun sebebi sıvılaştırma işleminde, reaksiyon ortamındaki serbest radikallerin, çözücü miktarının artmasına paralel olarak artan hidrojen ile daha fazla doyurulması ile homojenleşmenin sağlanmasıdır.



Şekil 63. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk ve katı/çözücü: 1/1)



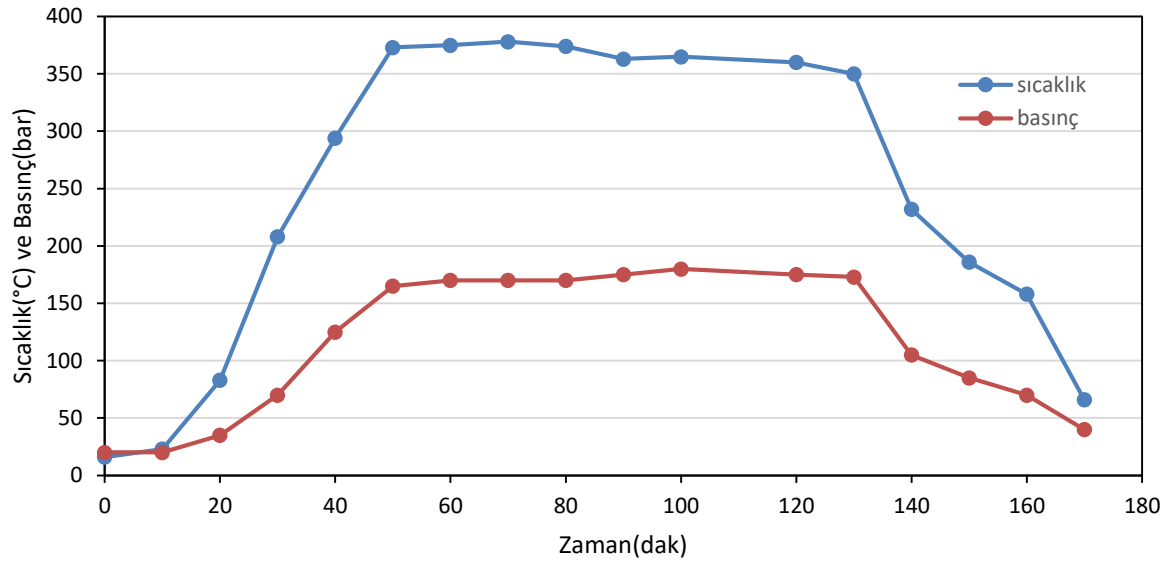
Şekil 64. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk ve katı/çözücü: 1/2)



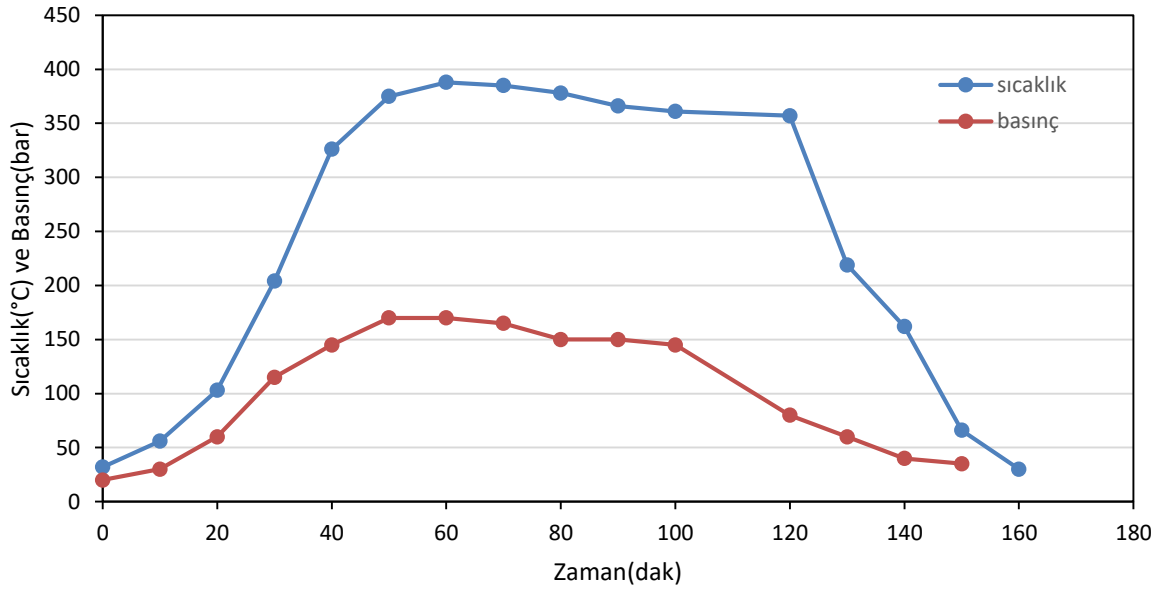
Şekil 65. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk ve katı/çözücü: 1/3)

Katalizör derişiminin sıvılaştırma sürecinde sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

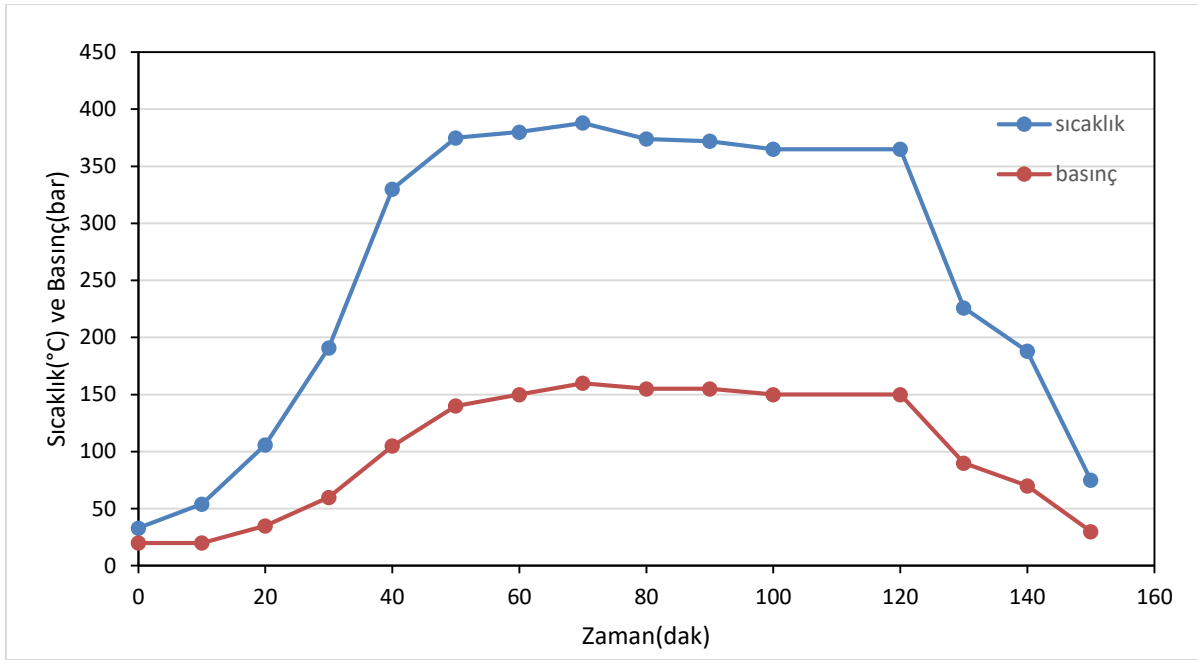
Belirlenen proses şartlarında katalizör derişiminin dönüşüm ve sıvı ürün oluşumuna etkisinin belirlenmesi için NZVI-SD (silis dumanı destekli nano demir) katalizörü; %1, %3, %6'lık derişimlerde sıvılaştırma prosesine eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Katalitik ortamda yapılan deney sonuçları şekil 66-68'de gösterilmiştir. Aynı şartlarda katalizörsüz şekilde gerçekleştirilen deney sonuçları ise Şekil 65'te verilmiştir. Katalizör derişiminin %1'den %6'ya kadar artırılması ile sıvılaştırma işleminde zamana bağlı olarak sıcaklık ve basınç önemli derecede değişmemiştir. Ayrıca katalitik olmayan şartlarda yapılan deney sonuçları ile sonuçlar benzerlik göstermektedir. Katalizör derişiminin etkisi incelenirken sıcaklık, K/S oranı, reaksiyon süresi gibi diğer parametreler sabit tutulduğundan dolayı deney sırasında basınç ve sıcaklıkta önemli ölçüde değişim olmamıştır. Sıvılaştırma işlemlerinde kullanılan hammaddenin parçalanması genellikle 350-375 °C'den itibaren gerçekleşmektedir. Bundan dolayı, deney koşulları değişmediği için zamana bağlı olarak sıcaklık ve basınç değişimlerinde gerçekleşmesi beklenmemektedir. Katalitik sıvılaştırma işleminde serbest radikallere hidrojen transferi büyük oranda kullanılan katalizör üzerinden gerçekleşmektedir.



Şekil 66. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk, katı/çözücü: 1/3 ve % katalizör: 1)



Şekil 67. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk, katı/çözücü: 1/3 ve % katalizör: 3)



Şekil 68. 375 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi (Reaksiyon süresi: 60 dk, katı/çözücü: 1/3 ve % katalizör: 6)

Sıvılaştırma Deney Sonuçları

Deneylerde kullanılan biyokütle kaynağı, katalitik ve katalitik olmayan koşullarda farklı sıcaklık katı/çözücü oranı, reaksiyon süresi ve katalizör konsantrasyonlarında sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen biyoçarılara ait %kül içerikleri Tablo 19’de verilmiştir.

Tablo 19. Sıvılaştırma Deney Koşulları ve Çarların Kül Analiz Sonuçları

Deney No	Örnek (Ceviz Kabuğu, g)	%NZVI-SD Katalizör Derişimi	Katı/Çözücü	Kesikli Reaktör Reaksiyon Süresi (dk)	Kesikli Reaktör Sıcaklık (°C)	Kül (%)
1	50.086	0,000	1/3	60	300	7,692
2	50.010	0,000	1/3	60	325	10,071
3	40.091	0,000	1/3	60	350	10,199
4	50.075	0,000	1/3	60	375	14,306
5	30.072	0,000	1/3	60	400	18,128
6	40.009	0,000	1/3	30	375	0,851
7	40.081	0,000	1/3	90	375	1,167
8	40.069	0,000	1/1	60	375	1,452
9	40.007	0,000	1/2	60	375	1,446
10	40.001	1	1/3	60	375	20,030
11	40.000	3	1/3	60	375	31,280
12	40.082	6	1/3	60	375	36,895

Çarların içerdiği kül miktarı, katalitik olmayan koşullarda daha düşük değerlere sahipken katalitik koşullarda daha yüksek bulunmuştur. Katalitik koşullarda katalizör miktarı arttıkça % kül miktarı da artmıştır. Benzer olarak katalitik olmayan koşullarda sıcaklığın artırılması ile % kül miktarı da artmıştır. Sıcaklığın sabit olduğu şartlarda en düşük kül değeri 30 dk reaksiyon süresinde %0,851 olarak bulunmuştur.

Tablo 20. Sıvılaştırma Sonucu Elde Edilen Katı Ürün (Çar)Verimi

%NZVI-SD Katalizör Derişimi	Katı/Çözücü	Kesikli Reaktör Reaksiyon Süresi (dk)	Kesikli Reaktör Sıcaklık (°C)	Çar Miktarı (g)	Çar Verimi (%)
0.000	1/3	60	300	9,238	19,08
0.000	1/3	60	325	8,265	16,66
0.000	1/3	60	350	5,499	13,81
0.000	1/3	60	375	5,304	10,17
0.000	1/3	60	400	3,133	9,56
0.000	1/3	30	375	3,701	10,28
0.000	1/3	90	375	3,547	9,80
0.000	1/1	60	375	8,796	24,25
0.000	1/2	60	375	6,056	16,72
1	1/3	60	375	4,415	9,89
3	1/3	60	375	5,002	9,63
6	1/3	60	375	5,286	9,33

Sıvılaştırma işleminde hedeflenen sıvı ürün verimini artırmak, katı ürün (çar) verimini ise en az yapmaktır. Tablo 20’de sıcaklık artışıyla beraber çar miktarı ve çar veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. 300°C’ de %19,08 olan çar verimi, 400°C’ ye çıktığında %9,56’ ya düşmüştür.

Reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte çar miktarı ve çar veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. 30 dk’ da %10,28 olan çar verimi 90 dk’ ya çıktığında %9,80’e düşmüştür.

Katı/çözücü miktarının artmasıyla birlikte çar miktarı ve çar veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. 1/1 katı/çözücü oranında %24,25 olan çar verimi 1/3 katı/çözücü oranında %10,17’ ye düşmüştür.

Katalizör miktarının artmasıyla birlikte çar miktarı artmış ancak çar veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. %1 NZVI-SD varlığında %9,89 olan çar verimi %6 NZVI-SD varlığında

%9,33' e düşmüştür. Deney sonuçları çar verimi düştüğü deney koşullarında, sıvı ürün veriminin arttığını göstermektedir.

Tablo 21. Sıvılaştırma Sonucu Elde Edilen Preasfalten ve Asfalten miktarları

%NZVI-SD Katalizör Derişimi	Katı/Çözücü	Kesikli Reaksiyon (dk)	Reaktör Süresi	Kesikli Reaktör Sıcaklık (°C)	AS + PAS (g)
0.000	1/3	60		300	20,473
0.000	1/3	60		325	18,695
0.000	1/3	60		350	15,674
0.000	1/3	60		375	21,148
0.000	1/3	60		400	11,721
0.000	1/3	30		375	20,515
0.000	1/3	90		375	15,616
0.000	1/1	60		375	17,079
0.000	1/2	60		375	18,799
1	1/3	60		375	13,579
3	1/3	60		375	10,612
6	1/3	60		375	9,063

Tablo 21 'de sıcaklık artışıyla beraber AS+PAS değerlerinde değişiklikler gözlemlenmiştir.300°C' de 20,473 olan AS+PAS miktarı 400°C' ye çıktığında 11,721'e düşmüştür. Reaksiyon süresinin artmasıyla 30dk'da 20,515 olan AS+PAS miktarı 90 dk'ya çıktığında 15,616'a düşmüştür. Katı/çözücü miktarının artmasıyla birlikte 1/1 katı/çözücü oranında 17,079 olan AS+PAS miktarı 1/3 katı/çözücü oranında 21,148'e yükselmiştir. Son olarak katalizör miktarının artmasıyla birlikte %1 NZVI-SD varlığında 13,579 olan AS+PAS miktarı, %6 NZVI-SD varlığında 9,063'e düşmüştür.

Sıcaklık, reaksiyon süresi, katı/çözücü oranı ve katalizör miktarı parametrelerinin sıvılaştırma işlemine etkisi sonucu % toplam dönüşüm, % AS+ PAS ve % yağ+gaz oranları Tablo 22'de verilmiştir.

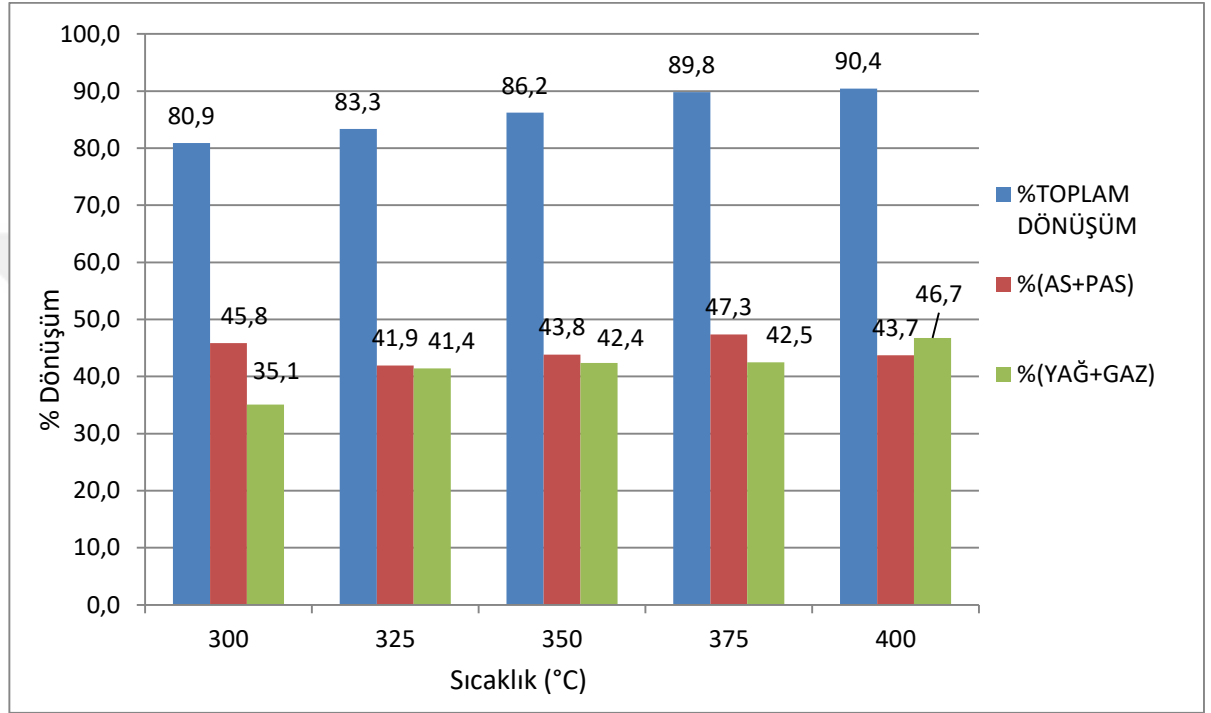
Tablo 22. Sıvılaştırma Sonucu Elde Edilen Preasfalten, Asfalten, Yağ ve Gaz Verimleri

%NZVI-SD Katalizör Değişimleri	Katı/Çözücü	Kesikli Reaktör Reaksiyon Süresi (dk)	Kesikli Reaktör Sıcaklık (°C)	Toplam Dönüşüm (%)	AS + PAS (%)	Yağ + Gaz (%)
0.000	1/3	60	300	80,9	45,8	35,1
0.000	1/3	60	325	83,3	41,9	41,4
0.000	1/3	60	350	86,2	43,8	42,4
0.000	1/3	60	375	89,8	47,3	42,5
0.000	1/3	60	400	90,4	43,7	46,7
0.000	1/3	30	375	89,7	57,5	32,2
0.000	1/3	90	375	90,2	43,7	46,5
0.000	1/1	60	375	75,8	47,8	28,0
0.000	1/2	60	375	83,3	52,7	30,6
1	1/3	60	375	90,1	38,1	52,1
3	1/3	60	375	90,4	29,7	60,6
6	1/3	60	375	90,7	25,3	65,3

Tablo 22’ de sıcaklık artışıyla beraber % toplam dönüşüm, % (AS+PAS) ve % (yağ+gaz) değerlerinde değişiklikler gözlemlenmiştir. 300°C’ de %80,9 olan toplam dönüşüm miktarı, 400°C’ ye çıktığında %90,4’e yükselmiştir. 300°C’ de %45,8 olan AS+PAS miktarı 400°C’ ye çıktığında %43,7’ye düşmüştür. 300°C’ de %35,1 olan yağ+gaz miktarı 400°C’ ye çıktığında %46,7’ ye yükselmiştir. Buna göre toplam dönüşüm miktarı ve yağ + gaz miktarında büyük bir artış meydana gelirken AS + PAS miktarı az miktarda düşmüştür. Sıvılaştırma deneylerinde reaksiyon sıcaklığındaki artış sıvılaştırmanın maliyetini ve verimini direk olarak etkilemektedir. Bu çalışmada çözücü olarak kullanılan tetralin 425 °C’ den sonra bozunmaya başlamaktadır (Çavuşoğlu vd. 2022). Dolayısıyla bu sıcaklıktan sonra hidrojen verme kapasitesi düşmektedir. Yapılan çalışmalarda en uygun sıvılaştırma aralığı 375-400 °C

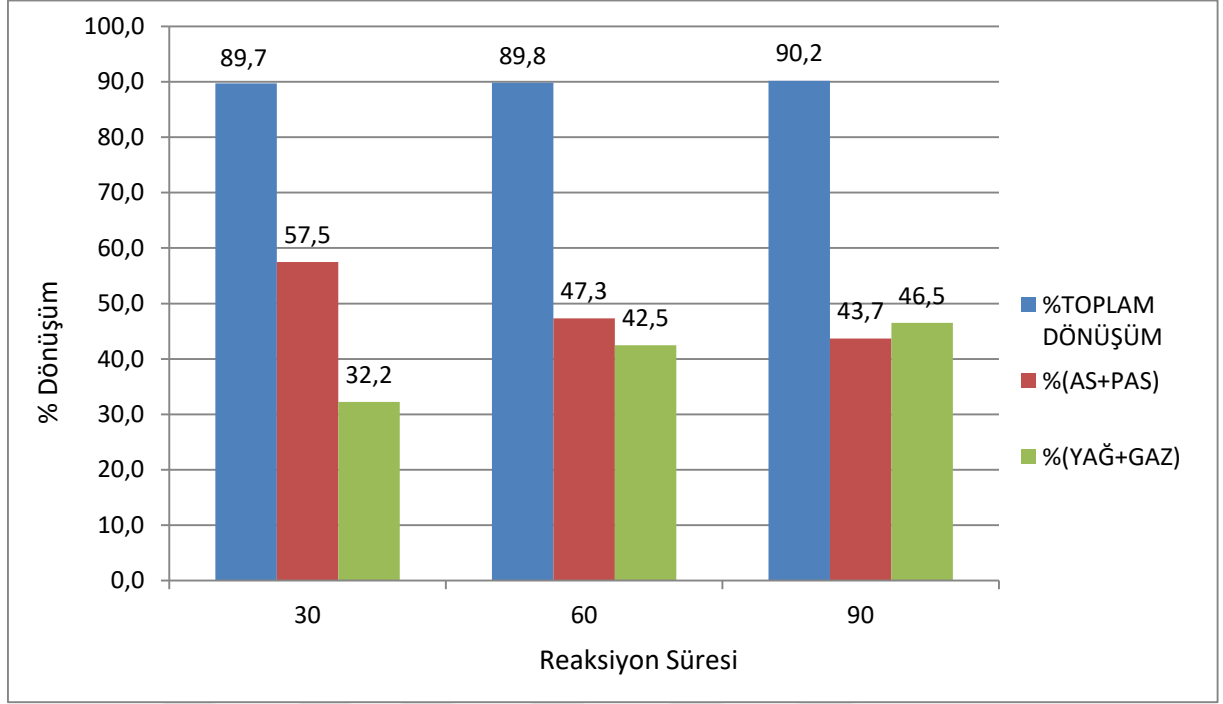
olarak belirlenmiştir (Eisch vd. 1985-Cillo vd. 1986). 375 °C'nin üzerinde biyokütlenin daha iyi parçalanması nedeniyle sıvı ürün ve toplam dönüşüm miktarının da arttığı bilinmektedir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı arttıkça PAS+AS'ler düşük molekül ağırlıklı yağ+gaz ürünlere dönüşmekte ve PAS+AS miktarında sıcaklık arttıkça azalma meydana gelmektedir. Bu sebeple toplam dönüşüm ve yağ+gaz oluşumu göz önüne alındığında en uygun sıcaklık 400°C olarak bulunmuştur (Koyunoğlu 2010).

Reaksiyon sıcaklığının dönüşüme etkisi Şekil 69'da verilmiştir.



Şekil 69. Reaksiyon sıcaklığının dönüşüme etkisi

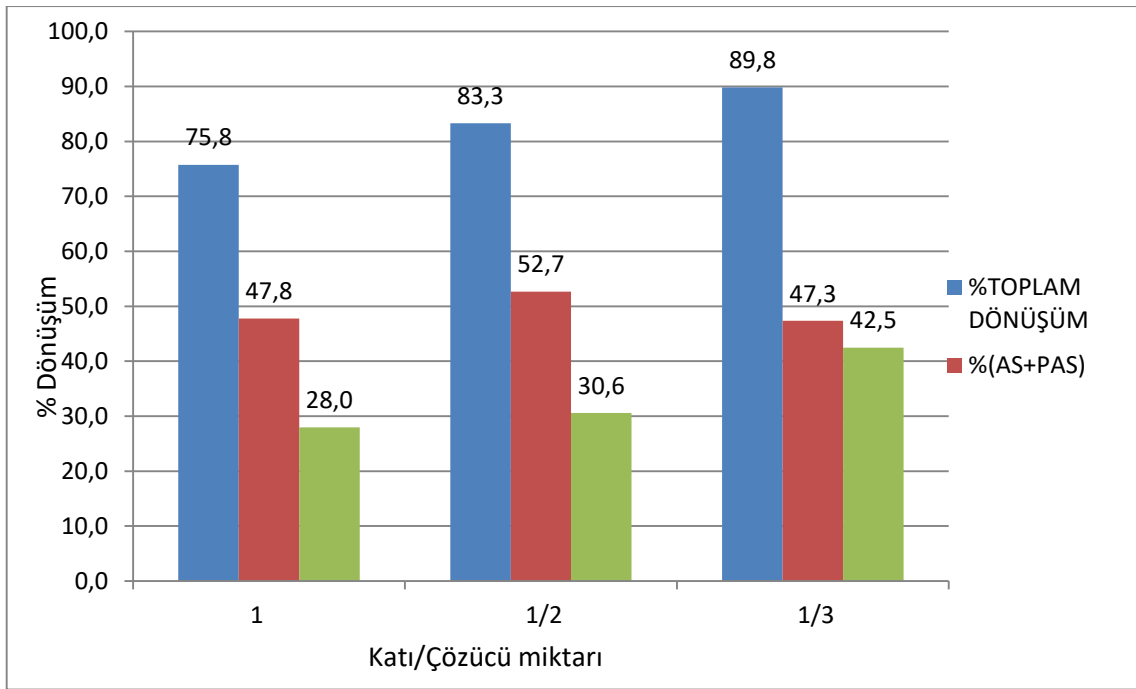
Reaksiyon süresinin artmasıyla 30 dk' da %89,7 olan toplam dönüşüm 90 dk' ya çıktığında %90,2' ye yükselmiştir. 30 dk' da %57,5 olan AS+PAS miktarı 90 dk'ya çıktığında %43,7' ye düşmüştür. 30 dk'da %32,2 olan yağ+gaz miktarı 90 dk'ya çıktığında %46,5'e yükselmiştir (Tablo 17).



Şekil 70. Reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi

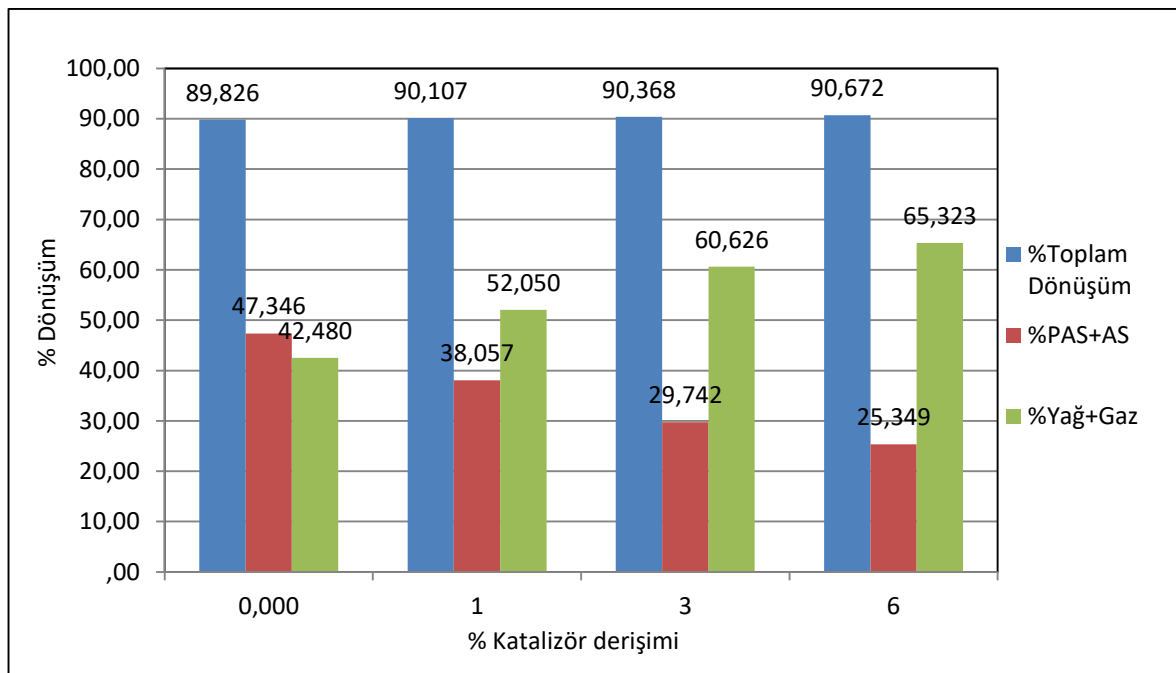
Şekil 70’te reaksiyon süresinin dönüşüm üzerinde etkisi görülmektedir. Reaksiyon süresi ile dönüşüm ve yağ+gaz miktarı arasında doğru orantı vardır. Reaksiyon süresi, kullanılan biyokütlenin etkin bir şekilde parçalanabilmesi için yeterli uzunlukta olmalıdır. Reaksiyon süresinin gereğinden fazla uzun olması ağır sıvı ürün oluşumuna sebep olan reaksiyonların oluşumuna yol açabileceği gibi istenen hafif sıvı ürün oluşumunu azaltabilmektedir. Deneyde 30 dk ile 90 dk arasında toplam dönüşüm bakımından belirgin bir fark görülmemesine rağmen % yağ+gaz dönüşümü %32,2’ den %46,5 ‘e ciddi bir oranda artmıştır. Bu sonuç 30 dk’ dan sonra parçalanmanın önemli ölçüde tamamlandığı için toplam dönüşümün çok değişmediğini göstermektedir. Ancak çeşitli gazlaşma reaksiyonları ve oluşmuş hafif fraksiyon olan yağların bir kısmının gazlaşması %yağ+gaz dönüşümünü artırmıştır (Coşkun 2020). Bu sebeple toplam dönüşüm ve yağ+gaz oluşumu göz önüne alındığında en uygun reaksiyon süresi 60 dk olarak alınabilir.

Katı/çözücü miktarının artmasıyla birlikte 1/1 katı/çözücü oranında %75,8 olan toplam dönüşüm miktarı, 1/3 katı/çözücü oranında %89,8 ‘e yükselmiştir. 1/1 katı/çözücü oranında %47,8 olan AS+PAS miktarı 1/3 katı/çözücü oranında %47,3’e düşmüştür. 1/1 katı/çözücü oranında %28,0 olan yağ+gaz miktarı 1/3 katı/çözücü oranında %47,5’e yükselmiştir (Tablo 22).



Şekil 71. Katı/çözücü oranının dönüşüme etkisi

Şekil 71’de katı/çözücü oranının dönüşüm üzerinde etkisi görülmektedir. Çözücü miktarının artmasıyla toplam dönüşüm ve yağ+gaz miktarının oldukça fazla arttığı, PAS+AS miktarının ise çok fazla değişmediği görülmüştür. Çözücü miktarının artması, parçalanmış olan biyokütleyle sağlanan H miktarının artmasına neden olduğu için toplam dönüşüm ve yağ+gaz miktarının artmasına neden olmuştur. Bu sebeple toplam dönüşüm ve yağ+gaz oluşumu göz önüne alındığında en uygun katı/çözücü oranı 1/3 olarak alınabilir.



Şekil 72. Katalizör derişimine bağlı toplam dönüşüm, (PAS+AS) verimi ve (Yağ+Gaz) verimleri

Şekil 72’te katalizör miktarının % toplam dönüşüm, %(PAS+AS) verimi ve % (Yağ+Gaz) verimi üzerinde etkisi görülmektedir. Katalizör miktarının artmasıyla toplam dönüşüm arasında doğru orantı vardır. Katalizör miktarının artması sıvılaştırma ürünlerinin artmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir. Katalizör kullanılmadığında %89,8 olan toplam dönüşüm, katalizör miktarının artmasıyla sırasıyla %90.1, 90.4 ve 90.7’ye ulaşmıştır. Katalizör miktarının artmasıyla %(PAS+AS) sırasıyla %38.1, 29.7 ve 25.3’e düşmüştür. Toplam dönüşüm miktarının artmasına rağmen %PAS+AS miktarının düşmesi, sıvılaştırma ürünü olan yağ+gaz ürünlerinin arttığının kanıtıdır. Şekilde görüldüğü gibi yağ+gaz miktarı, katalizör kullanılmadığında %42,5 iken katalizör miktarının artmasıyla beraber sırasıyla %52.1, 60.6 ve 65.3’e ulaşmıştır. Biyokütlenin hem katalitik hem de katalitik olmayan şartlarda sıvılaştırılması ile ilgili sonuçlar incelendiğinde toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimi, katalizör kullanımı ve katalizör miktarının artırılması ile oldukça artmıştır (Coşkun 2020). Bu sebeple toplam dönüşüm ve yağ+gaz oluşumu göz önüne alındığında en uygun katalizör derişimi %6 olarak alınabilir.

Çarların Elementel Analizleri

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan ceviz kabuğunun, aşağıda verilen deney koşullarında sıvılaştırılması ile elde edilen çarlara ait elementel analiz sonuçları Tablo 23’ de verilmiştir.

Tablo 23. Çarların elementel analiz sonuçları

Sıvılaştırma Numuneleri	Şartlarında	Çar	%C	%H	%N	%S	%O*	(H/C) _{atomik}
300 °C/1:3/60			64.98	5.084	0.835	0.074	29.027	0.939
325 °C/1:3/60			65.15	5.164	0.868	0.105	28.713	0.951
350°C/1:3/60			55.91	4.679	0.661	0.117	38.633	1.004
375 °C/1:3/60			60.08	4.310	0.604	0.048	34.95	0.861
400 °C/1:3/60			53.12	4.277	0.672	0	41.93	0.970
375 °C/1:3/60/%1NZVI-SD			47.72	3.758	0.313	0.108	48.101	0.945
375 °C/1:3/60/%3NZVI-SD			56.89	3.347	0.528	0	39.163	0.706
375°C/1:3/60/%6NZVI-SD			45.41	2.914	0.414	0.035	51.227	0.770
375 °C /1:3/90			54.74	3.839	0.486	0.038	40.897	0.842
375 °C /1:1/60			49.71	3.907	0.460	0.052	45.871	0.943
375 °C /1:3/30			63.19	3.980	0.513	0.047	32.27	0.756
375 °C /1:2/60			67.95	4.095	0.518	0.083	27.354	0.723

*Farktan hesaplanmıştır.

Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında, genellikle düşük sıcaklıklarda karbon ve hidrojen miktarı yüksektir. Sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça sıvı ürünlere dönüşüm artarken elde edilen çarların karbon ve hidrojen oranı düşmektedir. Benzer olarak dönüşümün yüksek olduğu katalitik şartlarda karbon ve hidrojen miktarı, katalitik olmayan şartlara göre daha düşüktür (Olam 2019).

(H/C) oranının 1'den küçük olması çarların katı yakıtlarla uyumlu olduğunu gösterirken, 4 civarında olması ise gaz yakıtlarla ve $1 < (H/C)_{atomik} < 2$ olması ise sıvı yakıtlarla ve benzer ısı özellikte olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre çarlar, katı yakıtlara benzer ısı özellikler göstermektedir (Pütün 2007). Tablo 24'de verilen üst ısı değerleri de elde edilen çarların oldukça iyi kalori değerlerine sahip olduğunu göstermektedir.

Çarların Isıl Değer Analizleri

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan ceviz kabuğunun, aşağıdaki deney şartlarında sıvılaştırılması ile elde edilen biyoçarların ısı değer analiz sonuçları Tablo 24' da verilmiştir.

Tablo 24. Çarların ısı değer analiz sonuçları

Sıvılaştırma Şartlarında Çar Numuneleri	Kalori (cal/g)
300 °C(sıc.) /1:3(K: Ç) /60(dk)	5979
325 °C(sıc.) /1:3(K: Ç) /60(dk)	5786
350°C(sıc.) /1:3(K: Ç) /60(dk)	6130
375 °C(sıc.) /1:3(K: Ç) /60(dk)	6033
400 °C(sıc.) /1:3(K: Ç) /60(dk)	6029
375 °C (sıc.) /1:3(K: Ç) /60(dk)/%1NZVI-SD	5633
375 °C(sıc.) /1:3(K: Ç)/60(dk)/%3NZVI-SD	5287
375°C(sıc.) /1:3(K: Ç) /60(dk)/%6NZVI-SD	4250
375 °C (sıc.) /1:3(K: Ç) /90(dk)	6021
375 °C (sıc.) /1:1(K: Ç) /60(dk)	7003
375 °C (sıc.) /1:3(K: Ç) /30(dk)	6081
375 °C (sıc.) /1:2(K: Ç) /60(dk)	6554

Başlangıçta analizi yapılan ceviz numunesinin 3646 cal/g olan üst ısı değeri, sıvılaştırma işlemi sonrasında üretilen biyoçarlar içinde en düşük kalori değeri olan 4250 cal/g'a göre %16.57 en fazla kalori değeri olan 7003 cal/g'a %92.07 oranında artmıştır.

Katalitik olmayan şartlar incelendiğinde K/Ç oranı değişirken üst ısı değerleri 6000-7000 cal/g arasında değişmekte olup çözücü miktarı arttıkça toplam dönüşüm miktarları artmış, biyoçarlara ait üst ısı değerleri azalmıştır. Sıcaklık ve reaksiyon süresi parametrelerinin incelendiği deneylerde üst ısı değerleri sıcaklık parametresinde 6000 cal/g civarında çok fazla değişim göstermemiştir. Katalitik şartlarda yapılan deneyler incelendiğinde, üst ısı değerleri 4200-5600 cal/g arasında olup katalizör oranı arttıkça toplam dönüşüm artarken oluşan biyoçarlara ait üst ısı değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. % Dönüşüm ve % yağ+gaz veriminin en yüksek olduğu katalitik şartlarda elde edilen biyoçarların üst ısı değeri beklenildiği gibi en düşük olarak elde edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde elde edilen biyoçarlar, tek başına ya da herhangi bir yakıt ile birlikte yakıt olarak kullanılabilir veya sıvılaştırma, gazlaştırma gibi yöntemler ile yeniden değerlendirilebilir.

Sıvılaştırma İşlemi Sonucunda Elde Edilen Yağların Analizleri

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan ceviz kabuğunun, sıvılaştırılması sonucunda elde edilen sıvı ürün olan yağların kimyasal bileşimlerinin belirlenerek, alternatif bir sıvı yakıt ve temel kimyasal hammaddelerin üretimi için uygunluğunun belirlenmesi için yapılan GC-MS analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 27-38'de verilmiştir. Bileşiklerin nitelikleri, cihaz içerisinde yer alan bir NIST kütle spektral veri tabanı kullanılarak belirlendi. Analiz sonrası en uygun yapı, bu veri tabanı ile karşılaştırılmak suretiyle elde edilmektedir. Sonuçlar GC kolonu üzerinden geçen tüm bileşikler içinden bileşiğin nispi yüzde oranı olarak verilmektedir. Bu sebeple toplamı yüz olmaktadır. GC-MS analiz sonuçları incelendiğinde oluşan biyoyağın önemli ölçüde aromatik bileşiklerden (benzen ve türevleri, inden ve türevlerinden) poliaromatik bileşiklerden (naftalin ve türevleri) oluştuğu görülmektedir. Tablo (27-38)'de verilen tablolara bakıldığında, her birinde 1,2,3,4-tetrahidro-naftalin ($C_{10}H_{12}$), sıvılaştırmada çözücü olarak kullanılan Tetralin'i göstermektedir. Sıvılaştırma sırasında distilasyon ile çözücü uzaklaştırılmasına rağmen bir kısmının yağ ürünler içinde kaldığı görülmektedir. Bunun dışında bütün şartlarda elde edilen biyoyağlarda başlıca bulunan azulen ($C_{10}H_8$) bileşiği olmuştur. Azulen birçok alanda özellikle sağlık sektöründe krem yapımında kullanılmaktadır (Gündüz vd. 2023)). Genel olarak yağ içeriği C_7 - C_{26} bileşiklerinden oluşmaktadır. Özellikle kalma süresi 40. dk sonrası elde edilen analiz sonuçlarında karbon ve hidrojen oranının oldukça yüksek olduğu ürünler gözlemlenmiştir. Daha önce yapılan bir

çalışmada benzin ve motorin için GC-MS analizleri yapılmış ve içeriğinde bulunan maddeler aşağıda verilmiştir (Coşkun 2020) (Tablo 25-26).

Tablo 25. Benzinin GC-MS analizi

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Benzerlik (%)
1	4.64	0.68	Benzene	91
2	5.052	0.17	Cycloheptane	30
3	5.819	0.12	Decane	90
4	6.259	8.14	Toluene	90
5	8.829	4.98	Benzene, 1,3-dimethyl-	93
6	9.298	4.68	p-xylene	97
7	9.635	13.07	o-xylene	90
8	10.923	0.68	Benzene, 1-methylethyl)-	91
9	11.541	8.44	Benzene, 1,3-dimethyl-	91
10	12.582	1.95	Benzene, propyl-	91
11	13.945	9.12	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	90
12	14.264	3.53	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	97
13	14.911	4.19	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	95
14	15.901	10.56	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	87
15	16.673	3.13	Benzene, 1-methyl-3-propyl	90
16	17.486	1.48	p-Cymene	91
17	17.904	4.4	Benzene-1,2,3-trimethyl-	97
18	18.567	1.07	p-Cymene	90
19	19.01	4.23	p-Cymene	87
20	19.689	0.23	p-Cymene	91
21	20.17	0.23	Benzene, 1-Methyl-4-(1-methylpropyl)-	68
22	50.501	0.7	p-Cymene	95
23	21.085	1.37	p-Cymene	93
24	21.405	2.48	p-Cymene	90
25	22.544	0.35	1-methylindane	93
26	23.065	0.72	p-Cymene	93
27	23.271	0.91	3-Phenylbut-1-ene	70
28	23.877	0.19	Benzene, pentamethyl-	91
29	25.193	0.13	Benzene, pentamethyl-	87
30	25.726	0.05	Benzene,1-butynyl	94
31	26.303	0.13	Benzene, ethyl(1-methylethenyl)-	83
32	26.967	0.05	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	96
33	27.396	0.18	Benzene, pentamethyl-	95
34	27.694	0.04	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	96
35	29.565	0.76	Naphthalene	94
36	33.319	0.51	Naphthalene, 2-methyl-	95
37	34.646	0.3	Naphthalene, 2-methyl-	95
38	37.112	0.04	Naphthalene, 2-ethyl-	96
39	38.44	0.1	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	97
40	39.115	0.06	2,5-diflorobenzoic acid,5-tetradecyl ester	38

Tablo 25. (Devamı)

41	39.847	0.05	Naphthalene,1,6-dimethyl-	96
42	40.328	0.16	Naphthalene,2,7-dimethyl-	97
43	42.691	0.06	Naphthalene,1,4-dimethyl-	96
44	44.471	0.06	Naphthalene,1,6-dimethyl-	97
45	52.384	0.04	Naphthalene,2,3,6-trimethyl-	97
46	56.012	0.04	Naphthalene,1,4,5-trimethyl-	86
47	57.723	0.02	Naphthalene,1,2,3,4-tetramethyl-	94
48	64.097	0.03	1,4,7,10,13,19-Heptaoxacyclohenicosane	89
49	65.322	0.11	Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-	76
50	65.997	0.09	Ethylene Oxide Heptamer	80
51	67.479	0.51	9,10-Ethanoanthracene,9,10-dihydro-	89
52	68.211	0.25	Octaethylene glycol	86
53	68.703	0.2	1,5-octadiene,4,8-dibromo-3,7-dichloro-3,7-dimethyl-,(3r*,4s*,5e,7S*)-(-)-	81
54	69.705	1.01	n-Hexadecanoic acid	96
55	70.397	0.11	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane,18-1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-yl)-	89
56	70.695	0.19	3-(2,5,8,11,14-Pentaoxacyclohexadecyl)-,1,5,8,11,14,17-hexaoxacyclononadecane	92
57	71.347	0.33	3-(2,5,8,11,14-Pentaoxacyclohexadecyl)-,1,5,8,11,14,17-hexaoxacyclononadecane	86
58	72.274	0.12	Octaethylene glycol	80
59	73.098	0.15	Furoxan,4-nitro-3-phenyl-,2-oxide	87
60	74.334	0.33	4-Bromo-2-methylbenzoic acid	96
61	75.083	1.37	Octadec-9-enoic acid	94
62	76.565	0.16	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane,18-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadec-15-yl)-	74
63	85.04	0.44	Phenol,2,2'-methylenbis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	97

Tablo 26. Motorinin GC-MS analizi

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Benzerlik (%)
No	(dk)			
1	4.36	0.15	Nonane	58
2	4.669	0.57	1-Ethyl-4-methylcyclohexane	53
3	5.035	1.17	Thiophene,2-methyl-	30
4	5.773	2.58	n-Decsne	90
5	7.192	0.73	1-decanol,2-Hxyl-	52
6	7.661	0.55	1-Heptacosanol	74
7	8.84	1.33	Undecane	94
8	9.303	0.25	1-Decanol,2-Hexyl-	58
9	9.544	0.81	Benzene,1,2-Dimethyl-	53
10	10.7	0.21	Naphthalene,decahydro-	95
11	11.564	0.55	Cyclododecane	59
12	12.204	0.71	1-dotriacontanol	64

Tablo 26. (Devamı)

13	13.028	0.18	Naphthalene,decahydro-2-methyl-	90
14	13.337	0.31	Benzene,1-ethyl-2-methyl	86
15	13.892	2.81	dodecane	94
16	15.283	0.49	1,6-Dimethyldecahydronaphthalene	86
17	15.872	0.94	Benzene,1,2,3-trimethyl-	91
18	16.267	0.95	1-Octadecanesulphonyl chloride	58
19	16.702	0.51	14-Beta.-H-pregna	64
20	17.52	0.46	Benzene-1-ethyl-2,4-dimethyl-	66
21	18.316	4.48	Tridecane	95
22	20.524	3.14	Tetradecane	50
23	21.114	1.08	Benzene,1-methyl-2-(1-methylethyl)-	70
24	21.485	0.69	Benzene,1-methyl-3-(1-methylethyl)-	89
25	21.983	3.24	n-Tetracosane	95
26	22.527	0.97	Nonadecyl pentafluoropionate	83
27	23.305	3.82	Nonahxacontanoic acid	45
28	23.963	1.24	14-Beta.-H-pregna	42
29	24.97	4.83	Pentadecane	96
30	25.457	0.99	Nonadecyl pentafluoropionate	80
31	26.338	4.18	14-Beta.-H-pregna	93
32	26.973	1.31	1h-Cyclooctapyrazole,6,7-dihydro-	86
33	27.534	4.16	n-Hexadecane	94
34	28.003	2.72	Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-	90
35	28.478	1.63	14-Beta.-H-pregna	60
36	28.901	1.35	Hexadecane,2-methyl-	93
37	29.422	2.89	Pentadecane,2,6,10,14-tetramethyl	90
38	30.166	5.14	Pentadecane	89
39	31.499	3.21	2H-Inden-2-one,1,3-dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-	86
40	32.609	2.9	Hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl-	94
41	33.416	3.82	n-Octadecane	90
42	34.68	1.24	Dotriacontyl Heptafluorobutyrate	90
43	35.527	1.62	14-Beta.-H-pregna	83
44	37.736	1.79	n-Hexadecane	90
45	43.91	1.8	n-Eicosane	94
46	51.606	2.14	n-Octadecane	93
47	52.27	0.35	1,2-Benzisothiazole,3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-,1,1-dioxide	91
48	53.036	0.64	14-Beta.-H-pregna	98
49	53.368	0.32	Cyclotetradecane,1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-	86
50	53.723	0.42	14-Beta.-H-pregna	95
51	54.307	0.78	1,2-Benzisothiazole,3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-,1,1-dioxide	91
52	55.262	0.8	1,2-Benzisothiazole,3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-,1,1-dioxide	91
53	56.166	2.73	n-Tetracosane	86
54	56.945	0.48	14-Beta.-H-pregna	97
55	57.254	0.87	14-Beta.-H-pregna	99
56	57.728	0.34	14-Beta.-H-pregna	97
57	58.638	1.07	1,2-Benzisothiazole,3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-,1,1-dioxide	91
58	59.519	2.33	n-Eicosane	93
59	60.681	1.49	1-Hexacosene	95
60	62.134	1.96	n-Eicosane	92
61	64.286	1.28	Hexacosene	97
62	66.151	0.27	Hexacosene	89
63	85.017	0.21	Phenol,2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	99

Bu bileşikler aşağıda verilen tablolarla karşılaştırıldığında sıvılaştırma sonucu oluşan biyoyağ numunelerinin benzin içeriğindeki bileşiklerle daha uyumlu olduğu görülmüştür (Tablo 27-38). Motorin içeriği ile ise daha düşük oranlarda benzerlik göstermektedir.

Tablo 27. 300:60:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.207	0.05	Toluene	C ₇ H ₈	92%
2	9.316	0.05	Nonane	C ₉ H ₂₀	88%
3	9.540	0.01	2,4,4-Trimethyl-1-pentanol	C ₈ H ₁₈ O	72%
4	11.131	0.07	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	89%
5	11.491	0.09	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	88%
6	13.047	0.10	Decane <n->	C ₁₀ H ₂₂	94%
7	19.205	91.99	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	92%
8	19.945	4.97	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
9	20.293	0.07	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂	88%
10	20.690	0.10	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	96%
11	21.417	0.12	Benzene, cyclopentyl-	C ₁₁ H ₁₄	88%
12	21.729	0.13	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C ₁₁ H ₁₄	85%
13	22.314	0.08	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	95%
14	23.343	0.12	Guaiacol <4-ethyl->	C ₉ H ₁₂ O ₂	94%
15	24.015	0.06	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	94%
16	24.430	0.14	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	95%
17	25.759	0.15	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	94%
18	26.322	0.16	Guaiacol <4-propyl->	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	96%
19	28.854	0.10	Phenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl)-	C ₉ H ₁₂ O ₃	81%
20	31.301	0.12	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	83%
21	33.770	0.20	4 - propyl – syringol	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	82%
22	42.063	0.05	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	93%
23	46.201	0.13	11-Octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	93%
24	49.462	0.19	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	88%
25	50.039	0.25	1-N-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₂	88%
26	51.740	0.23	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	85%
27	51.871	0.21	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl	C ₁₃ H ₁₈	84%
28	53.276	0.07	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-	C ₂₀ H ₂₂	86%

Bu şartlarda elde edilen biyoyağın içerisinde %90 uyum gösteren ve yüksek oranda bulunan bileşikler incelendiğinde en fazla %98 oranında Azulen'e benzediği görülmektedir.

Sonrasında Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-, 2-methyl-Naphthalene, 1H-Inden,2,3 dihydro-4,7 dimethyl'e benzemektedir. Bu ürünler daha çok benzine ait tabloya uyum göstermektedir.

Tablo 28. 325:60:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik(%)
1	9.315	0.02	Nonane	C ₉ H ₂₀	87%
2	9.542	0.02	1-Hepten-3-ol	C ₇ H ₁₄ O	71%
3	11.131	0.04	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	88%
4	11.493	0.05	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	89%
5	13.046	0.05	Decane <n->	C ₁₀ H ₂₂	93%
6	15.105	0.15	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	95%
7	15.184	0.04	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	91%
8	16.334	0.28	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	96%
9	16.789	0.35	Naphthalene <cis-decahydro->	C ₁₀ H ₁₈	93%
10	17.897	0.09	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-,cis-	C ₁₀ H ₁₆	93%
11	19.233	88.84	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	90%
12	19.955	9.47	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
13	20.691	0.05	Mesityl alcohol	C ₉ H ₁₂ O	95%
14	21.099	0.04	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	84%
15	21.429	0.12	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	93%
16	21.730	0.07	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C ₁₁ H ₁₄	83%
17	22.316	0.05	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	90%
18	23.837	0.06	1,4-Methanonaphthalene, 1,4-dihydro-	C ₁₁ H ₁₀	78%
19	24.014	0.04	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	90%
20	24.429	0.13	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	96%
21	24.860	0.04	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	90%

Bu şartlarda elde edilen biyoyağın en fazla %90 üzerinde uyum gösteren ve yüksek oranda bulunan bileşikler incelendiğinde yine en fazla %98 oranında Azulen'e benzediği görülmektedir. Sonrasında Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-, 2-methy-Naphthalene, Indan,1-methyl ve Naphthalene, decahydro'ya benzemektedir. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 29. 350:60:1/3(sıcaklık(oC):dk: K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.207	0.01	Toluene	C ₇ H ₈	91%
2	9.313	0.01	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	82%
3	9.539	0.02	Cyclohexanol, 2-methyl-, cis-	C ₇ H ₁₄ O	72%
4	11.134	0.03	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	89%
5	11.493	0.04	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	90%
6	12.473	0.03	Phenol	C ₆ H ₆ O	85%
7	13.046	0.04	Decane <n->	C ₁₀ H ₂₂	93%
8	15.107	0.13	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	96%
9	16.333	0.13	1H-Indene, 2,3-dihydro-1-methyl	C ₁₀ H ₁₂	95%
10	16.453	0.05	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	95%
11	16.790	0.37	Naphthalene <cis-decahydro->	C ₁₀ H ₁₈	93%
12	17.897	0.11	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-, (Z)-	C ₁₀ H ₁₆	93%
13	19.258	90.74	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	89%
14	19.959	7.57	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
15	20.296	0,05	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂	88%
16	20.692	0.06	Mesityl alcohol	C ₉ H ₁₂ O	95%
17	21.428	0.13	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	92%
18	22.316	0.06	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	95%
19	23.342	0.05	Guaiacol <4-ethyl->	C ₉ H ₁₂ O ₂	92%
20	24.012	0.04	Tridecane <n->	C ₁₃ H ₂₈	94%
21	24.427	0.11	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	96%
22	24.860	0.04	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	92%
23	26.314	0.04	Guaiacol <4-propyl->	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	94%
24	33.770	0.04	4 - propyl - syringol	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	80%
25	51.740	0.10	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	85%

Bu şartlardaki biyoyağın içerisinde %90 üzerinde uyum gösteren ve yüksek oranda bulunan bileşikler incelendiğinde yine en fazla %98 oranında Azulen'e benzediği görülmektedir. Sonrasında Naphthalene,1,2,3,4- tetrahydro-, 1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7 dimethy,2-methyl-Naphthalene, Naphthalene, decahydro- ve Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl- benzemektedir. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro ve Naphthalene,1,2,3,4- tetrahydro-1-methyl- motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 30. 375:60:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	11.131	0.03	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	90%
2	11.490	0.04	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	88%
3	12.466	0.03	Phenyl alcohol	C ₆ H ₆ O	92%
4	13.047	0.03	Decane <n->	C ₁₀ H ₂₂	94%
5	15.106	0.16	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	96%
6	15.183	0.05	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	91%
7	16.335	0.31	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	96%
8	16.458	0.04	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	95%
9	16.788	0.38	Naphthalene <cis-decahydro->	C ₁₀ H ₁₈	94%
10	17.897	0.11	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-, cis-	C ₁₀ H ₁₆	93%
11	19.259	87.79	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	89%
12	19.961	10.16	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
13	20.296	0.04	2-Methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	84%
14	20.691	0.07	Mesityl alcohol	C ₉ H ₁₂ O	96%
15	21.103	0.04	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	89%
16	21.426	0.14	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	93%
17	21.730	0.08	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C ₁₁ H ₁₄	84%
18	22.315	0.06	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	96%
19	23.338	0.04	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	90%
20	24.428	0.14	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	96%
21	24.858	0.05	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	96%
22	51.743	0.08	1-N-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₂	86%
23	51.870	0.08	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-octyl-	C ₁₈ H ₂₈	84%
24	53.279	0.06	2,2'-Binaphthalene,1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro	C ₂₀ H ₂₂	92%

Bu şartlardaki biyoyağ incelendiğinde %90 üzerinde uyum gösteren ve yüksek oranda bulunan bileşiklerden %98 oranında Azulen'in en fazla uyduğu görülmektedir. Sonrasında Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-, Naphthalene, cis-decahydro-, Indan,1-methyl, Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-, Naphthalene, 2-methyl-benzerlik göstermektedir. Bu bileşiklerden Naphthalene, cis decahydro ve Naphthalene,1,2,3,4- tetrahydro-1-methyl-motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 31. 400:60:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.208	0.02	Toluene	C ₇ H ₈	93%
2	5.597	0.03	2-Furanol, tetrahydro-	C ₄ H ₈ O ₂	88%
3	5.796	0.02	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	81%
4	11.133	0.03	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	90%
5	11.489	0.04	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	89%
6	12.469	0.04	Phenyl alcohol	C ₆ H ₆ O	91%
7	13.045	0.03	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	91%
8	15.105	0.16	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	96%
9	16.334	1.18	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	96%
10	16.788	0.34	Naphthalene, decahydro-, cis-	C ₁₀ H ₁₈	94%
11	17.895	0.09	Tricyclo[4.4.0.0(2,8)]decane	C ₁₀ H ₁₆	93%
12	19.251	84.85	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	89%
13	19.964	12.25	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
14	20.693	0.07	Phenol <2,3,6-trimethyl->	C ₉ H ₁₂ O	95%
15	21.431	0.17	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	94%
16	21.730	0.09	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C ₁₁ H ₁₄	84%
17	22.316	0.06	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	95%
18	23.839	0.10	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	84%
19	24.429	0.16	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	97%
20	24.860	0.10	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	96%
21	27.281	0.03	Naphthalene, 2-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	92%
22	27.957	0.05	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	93%
23	53.274	0.09	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-	C ₂₀ H ₂₂	92%

Bu şartlarda elde edilen biyoyağ incelendiğinde %90 üzerinde uyum gösteren ve yüksek oranda bulunan bileşikler incelendiğinde %98'lik oran ile Azulen'e benzediği görülmektedir. Daha sonra Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-, Indan,1-methyl-, Naphthalene, decahydro-, cis-, Naphthalene, 2-methyl- bileşiklerinin uyum ve miktarı yüksek olarak gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro-, cis- motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 32. 375:30:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.208	0.02	Toluene	C ₇ H ₈	95%
2	5.796	0.03	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	80%
3	7.289	0.02	Cyclopentanone, 2-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	94%
4	7.495	0.01	Cyclopentanone, 3-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	86%
5	9.068	0.03	Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	72%
6	9.314	0.01	Nonane	C ₉ H ₂₀	86%
7	9.745	0.02	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	91%
8	11.131	0.04	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	91%
9	11.487	0.04	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	88%
10	12.464	0.05	Phenyl alcohol	C ₆ H ₆ O	93%
11	13.044	0.03	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	93%
12	14.382	0.04	Indane	C ₉ H ₁₀	92%
13	14.488	0.03	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	90%
14	15.104	0.16	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	96%
15	15.181	0.17	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	97%
16	16.335	1.21	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	96%
17	16.787	0.32	Naphthalene, decahydro-, cis-	C ₁₀ H ₁₈	94%
18	17.895	0.08	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-, cis-	C ₁₀ H ₁₆	92%
19	19.243	81.41	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	89%
20	19.966	15.06	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
21	20.693	0.07	Mesityl alcohol	C ₉ H ₁₂ O	95%
22	21.099	0.07	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	94%
23	21.431	0.18	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	94%
24	21.729	0.07	Benzene, (2-methyl-1-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	84%
25	22.315	0.06	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	94%
26	23.842	0.14	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	90%
27	24.426	0.23	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	97%
28	24.858	0.11	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	97%
29	27.288	0.05	Naphthalene, 2-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	93%
30	27.955	0.07	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	95%
31	51.739	0.03	4,5-Diphenylocta-1,7-diene(meso)	C ₂₀ H ₂₂	80%
32	51.868	0.03	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	78%
33	53.271	0.08	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-	C ₂₀ H ₂₂	91%

Bu şartlardaki biyoyağ incelendiğinde içerisinde en fazla %98 oranında Azulene benzediği görülmektedir. Tablo incelendiğinde; Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-, Indan,1-methyl-, Naphthalene, 2-methyl- Naphthalene, decahydro-, cis- ve Benzene, butyl- bileşiklerinde

uyum ve miktar oranının yüksek olduğu görülmüştür. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro-, cis- motorin ile uyumlu iken diğerleri benzine ait tabloya uyum göstermektedir.

Tablo 33. 375:90:1/3(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.228	0.01	Toluene	C ₇ H ₈	95%
2	5.821	0.03	Nonane, 4-ethyl-5-methyl-	C ₁₂ H ₂₆	82%
3	7.316	0.02	Cyclopentanone, 2-methyl-	C ₆ H ₁₀	94%
4	7.521	0.02	Cyclopentanone, 3-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	89%
5	9.095	0.03	Cyclopentanone, 2-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	78%
6	9.341	0.01	Nonane <n->	C ₉ H ₂₀	92%
7	9.572	0.01	2-Hepten-1-ol, (E)-	C ₇ H ₁₄ O	78%
8	12.529	0.07	Phenyl alcohol	C ₆ H ₆ O	96%
9	13.078	0.04	Decane	C ₁₀ H ₂₂	96%
10	14.424	0.04	Indane	C ₉ H ₁₀	93%
11	15.142	0.19	Naphthalene, decahydro-, trans-	C ₁₀ H ₁₈	93%
12	15.220	0.22	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	98%
13	16.375	1.42	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	96%
14	16.829	0.35	Naphthalene <cis-decahydro->	C ₁₀ H ₁₈	94%
15	17.935	0.09	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-, cis-	C ₁₀ H ₁₆	93%
16	19.315	79.51	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	92%
17	20.030	16.84	Azulene	C ₁₀ H ₈	97%
18	20.752	0.07	Mesityl alcohol	C ₉ H ₁₂ O	96%
19	21.147	0.07	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	95%
20	21.480	0.21	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	95%
21	23.898	0.11	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	94%
22	24.482	0.27	Naphthalene, 1-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	96%
23	24.906	0.15	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	97%
24	27.335	0.06	Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	95%
25	28.007	0.09	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	96%
26	30.106	0.04	Naphthalene, 1-propyl-	C ₁₃ H ₁₄	81%
27	31.092	0.03	1-N-Butyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	C ₁₄ H ₂₀	90%

Bu şartlarda elde edilen biyoyağın içerisinde %90 üzerinde uyum gösteren ve yüksek oranda bulunan bileşikler incelendiğinde en fazla %97'lik oran ile Azulen'e benzediği görülmektedir. Daha sonra uyum ve miktar açısından Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-, Indan,1-methyl-, Benzene, butyl-, Naphthalene, decahydro-, cis-, Naphthalene, 1-methyl-, Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl yüksek olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro-, cis-motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 34. 375:60:1/1(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi(dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.207	0.03	Toluene	C ₇ H ₈	96%
2	5.800	0.02	6-Hydroxy-2-methylhexanal	C ₇ H ₁₄ O ₂	75%
3	7.290	0.02	Cyclopentanone, 2-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	92%
4	9.312	0.03	Nonane <n->	C ₉ H ₂₀	93%
5	9.537	0.02	1-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	C ₈ H ₁₆	78%
6	11.129	0.07	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	92%
7	11.487	0.08	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	91%
8	12.460	0.10	Phenol	C ₆ H ₆ O	95%
9	13.044	0.09	Decane	C ₁₀ H ₂₂	94%
10	14.378	0.06	Indane	C ₉ H ₁₀	93%
11	14.489	0.04	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	88%
12	15.101	0.12	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	96%
13	15.187	0.21	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	88%
14	15.989	0.13	Cresol <para->	C ₇ H ₈ O	95%
15	16.329	0.52	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	96%
16	16.786	0.27	Naphthalene, decahydro-, cis-	C ₁₀ H ₁₈	94%
17	17.889	0.07	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-, cis-	C ₁₀ H ₁₆	91%
18	19.189	72.02	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	93%
19	19.958	24.27	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
20	20.687	0.06	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	94%
21	21.094	0.07	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	92%
22	21.425	0.14	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	93%
23	23.842	0.43	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	95%
24	24.423	0.90	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	97%
25	27.159	0.07	Naphthalene, 2-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	96%
26	27.278	0.15	Naphthalene, 2-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	96%

Bu tabloda verilen biyoyağ aynı kriterler doğrultusunda incelendiğinde en fazla %98'lik oranla Azulen'e benzediği görülmektedir. Azulene'den sonra Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-, Indan,1-methyl-, Naphthalene, decahydro-, cis-, Naphthalene, 2-methyl-bileşiklerinin uyum ve miktarı yüksek olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro-, cis-motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 35. 375:60:1/2(sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi(dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.209	0.02	Toluene	C ₇ H ₈	97%
2	5.800	0.02	2-Oxepanone, 7-methyl-	C ₇ H ₁₂ O ₂	80%
3	7.290	0.02	Cyclopentanone, 2-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	94%
4	7.499	0.01	Cyclopentanone, 3-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	81%
5	9.069	0.03	Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	71%
6	9.312	0.02	Nonane	C ₉ H ₂₀	90%
7	9.541	0.02	2-Hepten-1-ol, (E)-	C ₇ H ₁₄ O	76%
8	10.711	0.02	Cyclopentanone, 2-ethyl-	C ₇ H ₁₂ O	83%
9	11.133	0.05	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	90%
10	11.492	0.05	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	89%
11	12.466	0.06	Phenyl alcohol	C ₆ H ₆ O	95%
12	13.049	0.05	Decane	C ₁₀ H ₂₂	93%
13	14.389	0.05	Indane	C ₉ H ₁₀	90%
14	14.488	0.03	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	83%
15	15.108	0.16	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	96%
16	15.186	0.20	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	96%
17	15.990	0.07	Cresol <para->	C ₇ H ₈ O	95%
18	16.337	1.19	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	96%
19	16.791	0.30	Naphthalene <cis-decahydro->	C ₁₀ H ₁₈	94%
20	17.896	0.08	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-, cis-	C ₁₀ H ₁₆	92%
21	19.232	78.58	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	90%
22	19.970	17.58	Azulene	C ₁₀ H ₈	97%
23	20.692	0.07	Mesityl alcohol	C ₉ H ₁₂ O	95%
24	21.099	0.06	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	93%
25	21.433	0.18	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	94%
26	21.726	0.08	Benzene, (2-methyl-1-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	82%
27	22.316	0.06	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	95%
28	23.846	0.17	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	92%
29	24.429	0.37	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	97%
30	24.861	0.11	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	96%
31	27.162	0.03	Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	92%
32	27.285	0.08	Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	94%
33	27.959	0.06	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	93%
34	51.746	0.02	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-octyl	C ₁₈ H ₂₈	77%
35	51.875	0.03	4,5-Diphenylocta-1,7-diene	C ₂₀ H ₂₂	75%
36	53.280	0.06	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-	C ₂₀ H ₂₂	92%

Bu tabloda verilen biyoyağ incelendiğinde en fazla %97'lik oran ile Azulen'e benzediği görülmektedir. Bu bileşikten sonra Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-, Naphthalene,

decahydro-, cis-, Indan,1-methyl-, Naphthalene, 2-methyl-, Benzene, butyl-, bileşiklerinin uyum ve miktarı yüksek olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro-, cis-motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 36. 375:60:1/3: %1NZVI-SD (sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü):silis dumanı destekli nano demir katalizör) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.209	0.02	Toluene	C ₇ H ₈	96%
2	11.131	0.04	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	92%
3	11.491	0.05	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	91%
4	12.469	0.04	Phenyl alcohol	C ₆ H ₆ O	93%
5	13.046	0.04	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	94%
6	14.384	0.05	1H-Indene, 2,3-dihydro-	C ₉ H ₁₀	93%
7	14.487	0.03	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	87%
8	15.107	0.16	Naphthalene, decahydro->	C ₁₀ H ₁₈	96%
9	15.185	0.18	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	96%
10	16.336	1.07	1H-Indene, 2,3-dihydro-1-methyl -	C ₁₀ H ₁₂	96%
11	16.789	0.34	Naphthalene, decahydro-, cis-	C ₁₀ H ₁₈	94%
12	17.896	0.09	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-, cis-	C ₁₀ H ₁₆	92%
13	19.248	82.24	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	90%
14	19.968	14.82	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
15	21.429	0.16	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	94%
16	23.846	0.11	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	91%
17	24.428	0.23	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	97%
18	24.861	0.10	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	95%
19	27.288	0.05	Naphthalene, 2-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	94%
20	27.960	0.06	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	92%
21	51.736	0.03	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	84%
22	51.873	0.04	Benzene, (1,2-dicyclopropyl-2-phenylethyl)-	C ₂₀ H ₂₂	79%
23	53.278	0.08	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-	C ₂₀ H ₂₂	91%

Bu tabloda verilen biyoyağ incelendiğinde en fazla %98'lik oran ile Azulen'e benzediği görülmektedir. Bu bileşikten sonra Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-, 1H-Indene,2,3-dihydro-1-methyl-, Naphthalene, decahydro-, cis-, Naphthalene, 2-methyl-, Benzene, butyl-, bileşiklerinin uyum ve miktarı yüksek olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro-, cis- motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 37. 375:60:1/3: %3NZVI-SD (sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü):silis dumanı destekli nano demir katalizör) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.209	0.02	Toluene	C ₇ H ₈	97%
2	5.795	0.03	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	88%
3	7.284	0.03	Cyclopentanone, 2-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	95%
4	7.490	0.01	Cyclopentanone, 3-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	88%
5	12.465	0.06	Phenyl alcohol	C ₆ H ₆ O	94%
6	13.046	0.04	Decane	C ₁₀ H ₂₂	95%
7	15.104	0.18	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	97%
8	15.182	0.17	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	96%
9	15.987	0.07	p-Cresol	C ₇ H ₈ O	97%
10	16.335	0.91	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	96%
11	16.787	0.39	Naphthalene, decahydro-, cis-	C ₁₀ H ₁₈	93%
12	17.895	0.11	Bicyclo[4.3.0]nonane, 2-methylene-, cis-	C ₁₀ H ₁₆	93%
13	19.279	83.21	Naphthalene, 1,4,5,8-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	88%
14	19.979	13.61	Azulene	C ₁₀ H ₈	96%
15	20.692	0.07	Mesityl alcohol	C ₉ H ₁₂ O	97%
16	21.103	0.05	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	91%
17	21.430	0.16	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	93%
18	21.730	0.08	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C ₁₁ H ₁₄	85%
19	22.314	0.06	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	95%
20	23.844	0.12	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	92%
21	24.012	0.04	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	96%
22	24.427	0.22	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	97%
23	24.857	0.09	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	96%
24	27.285	0.05	Naphthalene, 2-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	95%
25	27.957	0.05	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	93%
26	51.739	0.05	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	84%
27	51.870	0.05	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	82%
28	53.277	0.09	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-	C ₂₀ H ₂₂	92%

Bu tabloda verilen biyoyağ incelendiğinde en fazla %96'lık oran ile Azulene'ye benzediği görülmektedir. Bu bileşikten sonra Naphthalene,1,4,5,8-tetrahydro-, Indan,1-methyl-, Naphthalene, decahydro-, cis-, Naphthalene, 2-methyl-, Benzene, butyl-, bileşiklerinin uyum ve miktarı yüksek olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerden Naphthalene, decahydro-, cis-motorine ait tabloda yer alırken diğerleri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.

Tablo 38. 375:60:1/3: %6 NZVI-SD (sıcaklık(°C):dk:K/Ç(Katı/çözücü):silis dumanı destekli nano demir katalizör) şartlarındaki numune analiz sonuçları

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Olası Bileşikler	Moleküler Formülü	Benzerlik (%)
1	5.210	0.02	Toluene	C ₇ H ₈	93%
2	5.797	0.02	Isopropyl 4-pentenoate	C ₈ H ₁₄ O ₂	81%
3	7.289	0.03	Cyclopentanone, 2-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	95%
4	7.492	0.01	Cyclopentanone, 3-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	85%
5	9.067	0.01	1,10-Dichlorodecane	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂	74%
6	9.313	0.01	Nonane	C ₉ H ₂₀	85%
7	9.540	0.01	Cyclohexane, 1-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	C ₁₁ H ₂₂	71%
8	11.132	0.03	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	91%
9	11.489	0.04	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	C ₆ H ₁₄ O ₂	92%
10	12.468	0.05	Phenyl alcohol	C ₆ H ₆ O	94%
11	13.046	0.04	Decane	C ₁₀ H ₂₂	94%
12	14.384	0.04	Indane	C ₉ H ₁₀	95%
13	15.107	0.16	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	96%
14	15.183	0.18	Benzene, butyl-	C ₁₀ H ₁₄	96%
15	15.990	0.06	p-Cresol	C ₇ H ₈ O	95%
16	16.334	1.05	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	97%
17	16.789	0.35	Naphthalene <cis-decahydro->	C ₁₀ H ₁₈	94%
18	17.895	0.09	Tricyclo[4.4.0.0(2,8)]decane	C ₁₀ H ₁₆	93%
19	19.253	83.07	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	89%
20	19.968	13.70	Azulene	C ₁₀ H ₈	98%
21	20.691	0.07	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	96%
22	21.101	0.05	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	89%
23	21.429	0.15	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	C ₁₁ H ₁₄	94%
24	21.726	0.08	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C ₁₁ H ₁₄	83%
25	22.317	0.06	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	96%
26	23.845	0.08	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	92%
27	24.014	0.03	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	96%
28	24.426	0.20	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	97%
29	24.859	0.08	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₂ H ₁₆	96%
30	27.279	0.04	Naphthalene, 2-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	94%
31	27.958	0.05	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-	C ₁₃ H ₁₈	94%
32	51.736	0.03	Benzene, (1,2-dicyclopropyl-2-phenylethyl)-	C ₂₀ H ₂₂	82%

Son olarak bu tabloda verilen biyoyağ incelendiğinde en fazla %98’lik oran ile Azulen’e benzediği görülmektedir. Bu bileşikten sonra uyum ve miktar bakımından en yüksek Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-, Indan,1-methyl-, Naphthalene, decahydro-, cis-, Naphthalene, 2-methyl-, Benzene, butyl-, bileşiklerinin olduğu gözlenmiştir. Bu bileşiklerden Naphthalene,

decahydro-, cis-motorine ait tabloda yer alırken diğlereri yine benzinle daha uyumlu görünmektedir.



TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde enerjiye olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Artan bu enerji ihtiyacı beraberinde çevre kirliliğini de getirmektedir. Enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan fosil yakıtların hem rezervleri tükenmekte hem de çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu durum insanları alternatif bir enerji bulma arayışına sürüklemiştir. Doğada bulunan çevreye zararsız biyokütlelerden alternatif enerji çalışmaları giderek artmıştır. Biyokütlelerinde içinde bulunduğu yenilenebilir enerji kaynakları en güvenilir ve temiz enerji kaynağı olarak nitelendirilebilir. Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak doğada atık halde bulunan çevreye zararsız ceviz kabukları ve silisyum metali veya ferrosilisyum (FeSi) alaşımlarının üretimi sırasında ortaya çıkan atık baca gazı ürünlerinden biri olan silis dumanı destek katalizör olarak kullanılarak atık kaynaklar alternatif bir enerji elde edilmek üzere kullanılmıştır.

Çalışma üç temel aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demir katalizörün elde edilmiştir. İkinci aşamada, biyokütlenin sıvılaştırılması için optimum şartların oluşturulması ve elde edilen katalizörün farklı parametrelerde sıvılaştırma üzerine etkisi incelenmiştir. Üçüncü aşamada ise elde edilen biyoyağ ve biyoçarlara ait analizler yapılarak yakıt özellikleri belirlenmiştir.

Birinci aşamada silis dumanı destekli nano sıfır değerlikli demir katalizörü elde edildi. Elde edilen SD/NZVI katalizörünün karakterizasyonu, SEM-EDX, TEM, BET, FTIR XRD ile gerçekleştirildi. SEM görüntülerinde silis dumanı desteği üzerine nano demirin çubuk yapılar halinde bağlandığı görüldü. EDX analiz sonuçları da yüzeyde indirgenmiş demirin oluştuğunu desteklemiştir. TEM mikrografından elde edilen veriler ile 80-240nm nano yapılar oluştuğu bulundu. Katalizör yüzey alanı BET sonuçlarında 22,82 m²/g olan SD yüzey alanı, SD/NZVI için 44,13 m²/g'a yükselmiş ve etkin alan artmıştır. FTIR sonuçları ile yüzeye bağlanan metalik yapıların oluşturduğu bağlar ve silis dumanına ait pikler gözlenirken XRD sonuçları ile nano demirin ve demirin oksitlenmiş formlarının varlığı gösterildi.

İkinci aşamada kullanılacak olan ceviz kabuğunun nem içeriğinin %8.99 ve uçucu madde içeriğinin %80.21 olması biyokütle seçiminin doğru olduğunu göstermektedir. Sıvılaştırma işlemleri farklı sıcaklık (300, 325, 350, 375 ve 400°C), reaksiyon süresi (30, 60 ve 90 dk), katı/çözücü oranı (1/1, 1/2, 1/3), katalitik ve katalitik olmayan şartlarda gerçekleştirildi.

300°C'den 400°C'ye sıcaklık artırıldığında; toplam dönüşüm miktarı, %80,9'dan %90,4'e yaklaşık %10 yükselmiştir. AS+PAS miktarı ise %45,8'den %43,7'ye çok az miktarda düşmüştür ve biyoyağ oluşumunda bu değerin yükselmesi istenmemektedir. Bu çalışmanın esas hedefi olan %(yağ+gaz) miktarı ise %35,1'den %46,7'ye yaklaşık %12 yükselmiştir. Reaksiyon süresinin 30 dk'dan 90 dk'ya artırılmasıyla; toplam dönüşüm, %89,7'den %90,2' ye çok fazla artmamıştır. AS+PAS miktarı ise %57,5'ten %43,7'ye oldukça fazla düşmüştür. %(yağ+gaz) miktarı ise %32,2'dan %46,5'e yaklaşık %14 yükselmiştir. Toplam dönüşüm çok değişmemesine rağmen yağ+gaz miktarındaki artış gözönüne alındığında reaksiyon süresinin artırılmasının önemi ortaya çıkmaktadır. Katı/çözücü miktarının 1/1'den 1/3'e artırılması; toplam dönüşüm miktarını %75,8'den %89,8'e yükseltmiştir. AS+PAS miktarı ise; %47,8'den %47,3'e hemen hemen değişmemiştir. Yağ+gaz miktarı %28,0'den %47,5'e yaklaşık %20 oranında yükselmiştir. Çözücü miktarının artmasıyla toplam dönüşüm ve yağ+gaz miktarının oldukça fazla artmıştır. Bu sonuçlara göre, ceviz kabuğunun sıvılaştırılmasında en uygun çalışma şartları; sıcaklık 400 °C, reaksiyon süresi 60 dk ve katı/çözücü 1/3 olarak alınabilir.

Katalizör derişiminin %1'den %6'ya artmasıyla; toplam dönüşüm %90,1'den %90,7'ye değişmiştir. %(AS+PAS) miktarı, %38,1'den 25,3'e düşmüştür. %(yağ+gaz) %52,1'den %65,3'e artmıştır. Katalizör derişiminin artması sıvı ürün verimini artırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca aynı şartlarda katalitik olmayan koşullarda elde edilen %(yağ+gaz), %6 katalizör kullanımına göre, %42,5'tan %65,3' önemli ölçüde artmıştır. Bu sonuç SD/NZVI katalizörünün kullanımının ceviz kabuğunun sıvılaştırılmasında oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Bu durumda en uygun katalizör derişimi ise %6 olarak düşünülebilir.

Ceviz kabuğunun katalitik ve katalitik olmayan durumda sıvılaştırılması ile elde edilen biyoyağların yapılan GC-MS analizleri sonucu önemli derecede aromatik bileşiklerden (benzen ve türevleri, inden ve türevlerinden) poliaromatik bileşiklerden (naftalin ve türevleri) oluştuğu görülmektedir. Özellikle miktar ve benzerlik oranları göz önüne alındığında elde edilen sonuçların motorin ile kıyaslandığında benzine daha yakın olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada sıvı ürün miktarını artırırken katı ürün olan çar miktarını düşük tutmak hedeflenmektedir. Sıcaklığın 300°C'den 400°C'ye artırılması ile çar verimi %19,08'den %9,56'ya azalmıştır. Reaksiyon süresinin 30dk'dan 90dk'ya artırılması çar verimini %10,28'den %9,80'e azalmıştır. Katı/çözücü oranının 1/1'den 1/3'e çıkarılması ile %24,25'ten %10,17'ye düşmüştür. Çar verimi üzerine sıcaklık ve katı/çözücü oranının oldukça etkili olduğu görülmüştür. Katalitik koşullarda ise NZVI-SD'nin %1'den %6'ya

artırılması çar verimini %9,89'dan %9,33'e değişirken, çar veriminin yaklaşık olarak en düşük olduğu 400°C'ye yakın sonuçlar elde edilmiştir. Çar miktarı ve veriminin düşmesi sıvı üründe artış olduğunu kanıtlamaktadır. Katalizör kullanımının sıvı ürünü artırdığı gözlemlenmiştir. Burada sıvı ürün miktarının en yüksek olduğu parametrelerde çar verimi %9 civarında elde edilmiştir.

Katalitik olmayan şartlarda sıcaklık ve reaksiyon süresi değişimi ile üst ısı değerleri yaklaşık 6000 cal/g değerinde olup çok fazla değişmemiştir. K/Ç oranında ise çözücü miktarı arttıkça üst ısı değerleri 6000-7000 cal/g arasında kalmıştır. Katalitik şartlarda elde edilen çarların üst ısı değerleri 4200-5600 cal/g arasında değişmiştir. Sonuçlar sıvı ürüne toplam dönüşüm artarken biyoçarlara ait üst ısı değerlerinin düştüğünü göstermiştir. % Dönüşüm ve % yağ+gaz veriminin en yüksek olduğu katalitik şartlarda elde edilen biyoçarların üst ısı değeri beklenildiği gibi en düşük olarak elde edilmiştir. Sonuçlar ceviz kabuğuna göre üst ısı değeri yüksek biyoçarlar elde edildiğini, tek başına ya da herhangi bir yakıt ile birlikte yakıt olarak kullanılabileceğini göstermektedir. $(H/C)_{atomik}$ oranının dönüşüm yükseldikçe azalması istenir. En yüksek dönüşümün olduğu sıcaklık değeri olan 400°C'de en düşük 0,702 değeri bulunmuştur. Katalizör oranı %3 ile %6 çok fazla değişim göstermemiş ve 0,770 elde edilmiştir. Reaksiyon süresinde ve K/Ç oranında ise değişkenlik göstermiştir. Ancak $(H/C)_{atomik}$ oranının 1'in altında olması katı yakıtlarla benzer özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Tüm deneysel veriler sonucunda silis dumanı destekli sıfır değerlikli nano demir katalizörün ceviz kabuğunun doğrudan sıvılaştırılmasında etkin bir rol oynadığını göstermiştir. Elde edilen biyoyağlar benzin ve motorine benzer özellikler gösterip alternatif yakıt olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

KAYNAKÇA

- A,E.R., 2010.IPCC 3.değerlendirmeraporu.Hükümetler arası iklim değişikliği paneli.
- A.K. Hossain and P.A. Davies.(May 2013). Renewable and Sustainable Energy Reviews ,21,165–189
- Açıkalın, K., & Karaca, F. (2017). Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 125, 234-242.
- Ağaçbiber,G., 2010.Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye ekonomisine katkısı ve yapılan swot analizler.Yüksek lisans Tezi,Sosyal Bilimler Enstitüsü,Çanakkale.
- Ağfındık,O., 2020.Kobalt-Kalay kaplı Nikel elektrotta suyun elektrolizi ile hidrojen gazı elde edilmesi.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Adana
- Ali,M., Tehseen,U., Ali M., Ali L., Mumtaz,M., 2018. Study of uncoated and silica-coated hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. Surfaces and Interfaces,13,196-204.
- Anatürk, Ş., 2019. Yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynakları ile ekonomik büyüme arasındaki ilişki:Türkiye Örneği. Yüksek Lisans Tezi,Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- Anonim., <https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/yavuzk/132349/4.pdf>
- Anonim., 2019. <https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/yavuzk/132349/4.pdf>
- Anonim, 2022. Biyokütle.<https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-biyokütle>.
- Anonim., 2021.IPCC 3.değerlendirmeraporu.Hükümetler arası iklim değişikliği paneli.
- Aydıncak, K., 2012. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Gerçek Ve Model Biyokütlelerden Karbon Nanoküre Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimler, Enstitüsü,Ankara
- B, Suart., 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications.John Wiley & Sons, Ltd., Kanada.
- Balcıoğlu, H.E., Yeşil, Ö., Aktaş, M., 2012. Ceviz Kabuğu Takviyeli Polyester Reçinenin Aşınma Dirençlerinin Belirlenmesi. 1.Ulusal Geri Kazanım Kongre ve Sergisi, Uşak
- Batmaz,İ., 2005.Buji ateşlemeli motorlarda yakıtı hidrojen ilavesinin motor performansınave egzoz emisyonlarına etkisinin deneysel analizi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 22(1),137-147.
- Batur,T., 2017.Biyokömür Elde Edilmesine Yönelik Bir Karbonlaştırma Makinasının Tasarımı, İmalatı Ve Denenmesi.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Batur, T., Aktaş, T., 2019. Bir Torefikasyon Reaktörünün Geliştirilmesi ve Kızıl Meşe “Quercus Rubra” Kullanılarak Farklı Torefikasyon Sıcaklıklarında Elde Edilen Biyokömür Yakıt Özelliklerinin Saptanması. KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi, 22(5), 751-762
- Bay,B., 2006. Çeşitli Biyokütle Kaynaklarının Termal Davranımının İncelenmesi.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

- Bayraç, H.N., 2011. Küresel Rüzgar Enerjisi Politikaları ve Uygulamaları. Uludağ Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 30(1), 37-57.
- Bozkurt, A.U., 2008. Yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji verimliliği açısından değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Budak, M.S., 2017. Biyokütleden Hızlı Piroлиз Yöntemi İle Biyoyakıt Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Büyük, A., 2018. Kabak Çekirdeğinin (Cucurbita pepo L.) Piroлиз İle Biyoyakıt Ve Char Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Çavuşoğlu, B., Koyunoğlu, C., Karaca, H., 2022. Co-liquefaction of Tunçbilek lignite with algae (spirulina species): Effect of process parameters and characterization of chars and oils. Results in Engineering, 16, 100595.
- Çelik, İ., Çeker, A. Ve Belge, R., 2015. Nükleer Enerji: Türkiye ve Dünya Ölçeğinden Bir Değerlendirme. Yeni Fikir Dergisi, 7(15), 55-68
- Çevik, U., 2021. Uzun dönemli ve sürdürülebilir bir enerji stratejisi olarak nükleer enerji. Bilim ve Teknik Dergisi, bilim.teknik.tubitak.gov.tr/makale/nukleer-enerji
- Ceylan, Z. , Taşar, Ş. , Kaya, F. ve Özer, A. (2020). Farklı Biyokütle Atıklarının Alkali Ön İşlem Etkinliklerinin İncelenmesi . Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi , 8 (4) , 2296-2312
- Cillo, D.L., Stiegel, G.J., Tisciher, R.E., Narain, N.K., 1986. Hydroprocessing of nondeashed coal-derived residuum: Evaluation of catalyst performance. Fuel Processing Technology, 13(1), 65-76.
- Coskun, M.A., 2020. Elbistan Linyiti Ve Su Mercimeği (Lemna Minor) 'Nin Birlikte Sıvılaştırılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Çevik, U., 2021. Uzun dönemli ve sürdürülebilir bir enerji stratejisi olarak nükleer enerji. Bilim ve Teknik Dergisi, bilim.teknik.tubitak.gov.tr/makale/nukleer-enerji
- Çoban, O. ve Kılınç Şahbaz, N., 2016. Enerji Kullanımının Çevresel Etkilerinin İncelenmesi 1. Marmara Coğrafya Dergisi, (33), 589-606
- Çoban, T., http://www.turhancoban.com/makaleler/jeotermal_enerji.pdf
- Çukurçayır, M. A. ve Sağır, H. (2008). Enerji Sorunu, Çevre Ve Alternatif Enerji Kaynakları . Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi , (20) , 257-278
- Darama, S.E., Oktay, B.M., Çoruh, S., 2020. Ceviz Kabuğunun Doğal Biyosorbent Olarak Çinko Gideriminde Kullanılmasının Araştırılması. Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 25(4).
- Derecesi, Yöntemi ve Yaygınlığı Üzerine Bir Araştırma. UGHEK'2006: I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Eskişehir.
- Doğan, C., Doğan, N., Çelik, Ş., 2014. Farklı Solventlerle Ekstrakte Edilen Ceviz Dış Kabuklarının Bazı Biyokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 18 (3), 41-47.
- Doğan, M., 2011. Enerji Kullanımının Çevre Üzerindeki Etkileri. Marmara Coğrafya Dergisi, (23), 36-52.
- Demirel, B., Pınar, H., 2019. Determination of Possible Energy Potential of Banana Residues in Turkey. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 7(2), 41-45.
- Durak, H. (2019). Biyokütlenin katalitik hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile sıvılaştırılması. Turkish Studies (Elektronik), 14(1), 263 – 278

- Eisch, J.J., Hallenbeck, L., E. Lucarelli, M.A., 1985. Desulphurization and denitrogenation of SRC liquids by transition metals on solid supports. *Fuel*, 64(4), 440-442.
- Elcik, H., Çakmakcı, M., 2017. Mikroalg üretimi ve mikroalglerden biyoyakıt eldesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(3), 795-820.
- Eljamal, O., Mokete, R., Matsunaga, N., Sugihara, Y., 2018. Chemical pathways of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) during its transformation in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 6207-6220.
- Escala, M., Zumbühl, T., Koller, Ch., Junge, R. and Krebs, R. 2013. Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale. *Energy Fuels*, 27, 454-460.
- Georgogianni, K.G., Kontominas, M.G., Pomonisa, P.J. , Avlonitis, D., Gergisc, V., “Conventional And In Situ Transesterification Of Sunflower Seed Oil For The Production Of Biodiesel” *Fuel Processing Technology*, 89, 503-509, 2008.
- Güler, Ö., Dünya Ve Türkiye’de Rüzgar Enerjisi, Emo, https://www.emo.org.tr/ekler/58072be2820e868_ek.pdf
- Günalp, B., 2017. Dünyada Ve Ülkemizde nükleer ve Radyolojik Kazaların Tarihçesi. *Nuci Med Semin*, 3, 184-188.
- Gündüz, F., Bayrak, B., 2018. Synthesis and performance of pomegranate peel-supported zero-valent iron nanoparticles for adsorption of malachite green. *Desalination and Water Treatment*, 110, 180-192.
- Gündüz, F., Olam, M., Karaca, H., 2023. Direct liquefaction of low rank lignite with peach seed kernel and waste polypropylene for alternative fuel production. *Process Safety and Environmental Protection*, 170, 1208-1216
- Hassan, M. H., 2022. Dünya Petrol Pazarında Irak’ın Yeri. *Journal of Social and Humanities Sciences Research*, 9(82), 652-657
- Hoekman, S.K., Broch, A. and Robbins, C. 2011. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Energy Fuels*, 25, 1802-1810
- Hopa, D.Y., Yılmaz, N., 2019. Haşhaş Kapsülü Küspesinin Sabit Yataklı Reaktörde Katalitik Pirolizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* (17), 581-588.
- Hossain, A.K., Davies, P. A., 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 21, 165-189
- Hussein, A.M., 2022. Atık Lastik Ve Ceviz Kabuğunun Birlikte Pirolizi Ve Pirolitik Sıvı Ürünün Alternatif Sıvı Yakıt Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Hatay.
- Hoşgün, S., 2018. Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- İllez, B. Türkiye’nin Enerji Görünümü, https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/TEG-2020-13_%20Biyok%C3%BCtle%20Enerjisi%20_B%C3%BClent%20%C4%B0llez.pdf.
- Jahanban Esfahlan, A., Amorowicz, R., 2018. Walnut (*Juglans regia* L.) shell pyrolytic acid: chemical constituents and functional applications. *Royal Society of Chemistry*, 8.

- Jahanban Esfahlan, A., Jahanban Esfahlan,R., Tabibiazar,M., 2020.Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia*L.) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials.Royal of Chemistry,10.
- Jianga,J. ,Yanga,W. , Chenga,Y. , Liua,Z., Zhanga, Q. , Zhao K., 2019. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification. *Fuel*,239,559-572.
- K,H.E., 2020. Kyoto'dan Paris'e Küresel İklim Politikaları. *Meriç Uluslararası Sosyal ve Stratejik Araştırmalar Dergisi*,4(10),165-191(12) Kopp,O.K., 2023.fossil fuel. *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/science/fossil-fuel>, (30.12.2022)
- Kademli,M., 2017.Hidrojen Üretim Teknolojisi,Potansiyeli Ve Geleceği.*Mesleki Bilimler Dergisi*,6(2),106-110.
- Karaca,H., 1998. Katalizör emdirme yöntemi ile bazı Türk linyitlerinin sıvılaştırılması. *Doktora Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Ankara*.
- Kavuştu, H., 2012. Kömürlerin Tetralinde Uv Işınları Ve Mikrodalga Enerji İle Sıvılaşma Mekanizmalarının Kesikli Zaman Modelleri Kullanılarak Belirlenmesi.Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Ankara.
- Kaya, H.E., 2020. Kyoto'dan Paris'e Küresel İklim Politikaları. *Meriç Uluslararası Sosyal ve Stratejik Araştırmalar Dergisi*,4(10),165-191
- Keskin.M.C., (2018).Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevreye ve ekonomiye etkisi, Uzmanlık Tezi, TC Ve Şehircilik Bakanlığı Strateji Geliştirme Başkanlığı, Ankara
- Kılıç, F. Ç. 2015.Güneş Enerjisi, Türkiye'deki Son Durumu Ve Üretim Teknolojileri. *Mühendis Ve Makina*, 56(671), 28-40.
- Koç,A., Yağlı,Y. Ve Uğurlu,İ., 2018. Dünyada Ve Türkiye'de Enerji Görünümünün Genel Değerlendirilmesi. *Mühendis Ve Makine Dergisi*, 59(692),86-114.
- Koç,E., Ve Kaya,K., 2015. Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu. *Mühendis Ve Makina*, 56(668), 36-47.
- Koçtürk, B.Ö., 2005. Ceviz Kabuğunun Kırılma Karakteristiklerinin Belirlenmesi.Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Ankara.
- Kopp,O.K., 2023. *fossil fuel. Encyclopedia Britannica*,[https ://www .britannica. com / science/ fossil-fuel](https://www.britannica.com/science/fossil-fuel), (30.12.2022)
- Koyuncu,T. Ve Karabulut, T., 2021. Türkiye'de sürdürülebilir kalkınma ve yeşil ekonomi açısından yenilenebilir enerji: Ampirik bir çalışma. *Uluslararası Yönetim İktisat ve İşletme Dergisi*, 17 (2),466-482.
- Koyunoğlu,C., 2010. Elbistan Linyiti Ve Biyokütlenin Katalitik Koşullarda Birlikte Sıvılaştırılması.Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Malatya.
- Kulkarni, M. G., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N, “ Utilization Of Green Seed Canola Oil For Biodiesel Production” *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 81:1886–1893, 2006.
- Kurt,G., Koçer, N.N., 2010.Malatya İlinin Biyokütle Potansiyeli Ve Enerji Üretimi.Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,26(3),240-247.
- Le, N.T., Dang, T.D., Binh, K.H., Nguyen, T.M., Xuan, T.N. , La, D.D., Nadda, A.K. , Chang, S.W., Nguyen, D.D., 2022. Green Synthesis Of Highly Stable Zero-Valent

- Iron Nanoparticles For Organic Dye Treatment Using Cleistocalyx Operculatus Leaf Extract. Sustainable Chemistry And Pharmacy,25.
- Lee, S. B., Han, K. H., Lee, J. D., Hong, I. K., 2010. “ Optimum Process And Energy Density Analysis Of Canola Oil Biodiesel Synthesis” Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, 16, 1006– 1010,
- Li,Y., Jin, Z., Li,T., Li,S., 2011. Removal of hexavalent chromium in soil and groundwater by supported nano zero-valent iron on silica fume.Water Science & Technology,63(12) 2781–2787
- Liua, H.B., Chen, T.H., Changa, D.Y., Chena, D., Liua, Y., He H.P., Yuan, P., Frost,R., 2012. Nitrate Reduction Over Nanoscale Zero-Valent Iron Prepared By Hydrogen Reduction Of Goethite. Materials Chemistry And Physics,133,205-211.
- M.S., Sohrabi,M.R., Motiee,F., Mortazayinik,S., 2022. Removal Of Acid Red 33 From Aqueous Solution Using Nanoscale Zero-Valent Iron Supported On Activated Carbon: Kinetic, Isotherm, Thermodynamic Studies. Research Article, 41(3),
- Mutlu,N., Tolay,M., Karaca,C., Öztürk,H.H., 2019. Biyokütle Gazlaştırma Teknolojisindeki Gelişmeler. Tarım Makinaları Bilimi Dergisi,15(2),53-59.
- Niculescu,V.C., Enache,S., Lacob,C., Teodorescu,M., 2023. Structural Characterization Of Silica And Amino-Silica Nanoparticles By Fourier Transform Infrared (Ftir) And Raman Spectroscopy. Issue 2: Proceedings Of The Thirteenth International Conference On Processes İn Isotopes And Molecules (Pım 2021),56.
- .Olam,M., 2019.Atık Plastiklerin Mikrodalga Ve Termal Yöntemlerle Pirolyzi.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Malatya.
- Olam, M., Karaca, H., 2023. Optimization of process parameters at direct liquefaction of waste PETs.Process Safety and Environmental Protection,171,986-994.
- Onay, O., Beis, S., & Kockar, O. M. (2004). Pyrolysis Of Walnut Shell İn A Well-Swept Fixed-Bed Reactor. Energy Sources, 26(8), 771-782.
- Onay,Ö., Koçkar,M., 1998.Fındık Kabuklarından Hızlı Pirolyz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi. Osmangav Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi,11(1).
- Orak Yeter,H., 2005. Biyokütle Bileşenlerinin Biyokütlenin Termal Davranımına Etkileri.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.
- Oruç,G., 2020.Aydın İli Karacasu İlçesi Ceviz (Juglans Regia L.) Genotiplerinin Seleksiyonu.Doktora Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Aydın.
- Önder,F., Yarbay Şahin,R.Z., 2021.Türkiye’de Hidrojen Enerjisi Ve Geleceği.5.Geleceğin Mühendisleri Uluslararası Öğrenci Sempozyumu,Zonguldak.
- Özay,Y., 2014.Antep Fıstığı Kabuklarının Sıvılaştırma Koşullarının Araştırılması.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Mersin.
- Özdemir,Z., Mutlubaş,H., 2019.Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen Ve Hidrojen Üretim Yöntemleri.Bartın University International Journal Of Natural And Applied Sciences,2(1),16-24
- Özdemir,Z.Ö., Mutlubaş,İ., 2016.Biyodizel Üretim Yöntemleri Ve Çevresel Etkileri.Kırklareli University Journal Of Engineering And Science,2,129-143.
- Özgener,Ö., 2002,Türkiye’de Ve Dünyada Rüzgar Enerjisi Kullanımı.Fen Ve Mühendislik Dergisi,4(3),159-173.

- Öztürk,D., 2019.Bazı Atık Biyokütle Kaynaklarından 5-Hidroksimetilfurfural Ve Levulinik Asit Eldesi İçin Katı Asit Katalizörlerin Geliştirilmesi Ve Aktivitelerinin İncelenmesi.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Bursa.
- Pütün, A.E., 2007. Farklı Biyokütlelerin Ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyzi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi.Doktora Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Eskişehir.
- Salinas, D., Guerrero, S., Araya, P., “Transesterification Of Canola Oil On Potassium-Supported Tio₂ Catalysts” Catalysis Communications, 11,773–777, 2010.
- Sevilla, M., Maciá-Agulló, J.A. And Fuertes, A.B. 2011. Hydrothermal Carbonization Of Biomass As A Route For The Sequestration Of Co₂: Chemical And Structural Properties Of The Carbonized Products. Biomass And Bioenergy, 35(7), 3152– 3159.
- Seyedi,M.S., Sohrabi,M.R., Motiee,F., Mortazayinik,S., 2022. Removal of Acid Red 33 from Aqueous Solution Using Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Activated Carbon: Kinetic, Isotherm, Thermodynamic Studies. Research Article, 41(3)
- Shah M.A., Khan M.N.S., Kumar V., 2018. Biomass Residue Characterization For Their Potential Application As Biofuels. Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, 134(3), 2137-2145.
- Soyu, E., Ürün, E., 2016.Türkiye’nin Enerji Üretiminde Yenilenebilir Enerji Kaynakları Üzerine Bir Değerlendirme.Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi Özel Sayısı.
- Sözen E., Gündüz G., Aydemir, D., Güngör, E., 2017. Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık Ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi. Bartın Orman Fakültesi Dergisi,19(1),148-160.
- Suart, B., 2004.Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications.John Wiley & Sons , Ltd., 47,Kanada.
- Suart, B., 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications.John Wiley & Sons , Ltd., 98, Kanada.
- Şenaktaş,B., 2005. Hidrojen Enerjisi, Üretimi Ve Uygulamaları.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Şenel, C.M. Ve Koç, E. 2015.Dünyada Ve Türkiye’de Rüzgâr Enerjisi Durumu-Genel Değerlendirme.Mühendis Ve Makina, 56(663), 46-56.
- Tamzok,N., 2020.Dünyada ve Türkiye’de Kömür-2019.Türkiye’nin enerji görünümü https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/TEG-2020-8.1_D%C3%BCnyada%20ve%20T%C3%BCrkiyede%20K%C3%B6m%C3%BCr%20%282019%29%20Nejat%20Tamzok.pdf
- Tek, D., 2019. Çözücü Ekstraksiyonu Yöntemi İle Hazırlanan Külsüz Kömürlerin Gazlaştırılması Ve Hidrojen Üretimi. Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Mersin.
- Topal, M. Ve Arslan Topal, E.I. (2012). Elazığ İli Biyokütle Enerji Potansiyeli Üzerine: 2000-2010 ,Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 3 (2), 21-30
- Tutar,F., Eren, M.V., 2011. Geleceğin Enerjisi:Hidrojen Ekonomisi Ve Türkiye.International Journal Of Economic And Administrative Studies, 3(6)
- Uyar,M., 2013. Transesterifikasyon Yöntemiyle Üretilen Biyodizel Yakıtlarının Üzerine MnO₂, Dodekanol, Propilen Glikol Katkı Maddelerinin Etkisinin Deneyisel Olarak Araştırılması.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Elazığ.

- Uzunoglu,D., Özer, A., 2022. Synthesis Of Iron-Containing Nanoparticles From Iron-Steel Industrial Waste For Adsorption Of Malachite Green. The Eurasia Proceedings Of Science, Technology, Engineering & Mathematics (Epstem),17,6-18.
- Üçgül, İ., Akgül, G., 2020. Biyokütle Teknolojisi.Yekarum Dergisi,1(1),3-11
- Varınca, K.B. ve Gönüllü, M.T., 2006. Türkiye’de Günes Enerjisi Potansiyeli ve Bu Potansiyelin Kullanım
- Varol, E.A., 2007. Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması Ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi.Doktora Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Velusamy K. , Devanand J. , Kumar P.S., Soundarajan, K. , Sivasubramanian V. , Sindhu J. , Vo,D.V., 2021. A Review On Nano-Catalysts And Biochar-Based Catalysts For Biofuel Production. Full Length Article,306.
- Veziroğlu, T.N., Noyan, Ö.F., 2003.21.Yüzyılın enerjisi:hidrojen enerjisi sistemi.TMMOB Türkiye IV. Enerji Sempozyumu Bildirileri,Ankara
- Wang, J., Liu, G., Zhou, C., Li, T., Liu, J., 2014. Synthesis, Characterization And Aging Study Of Kaolinite-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles And Its Application For Ni(II) Adsorption.Materials Reserch Bulletin,60,421-432.
- Wu,X., Yang, Q., Xu,D., Zhong,Y., Luo,K., Li,X., Chen,H., Zeng,G., 2013. Simultaneous Adsorption/Reduction of Bromate by Nanoscale Zerovalent Iron Supported on Modified Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 35.
- Xiuqiong Wu, X., Yang, Q., Xu, D., Zhong, Y., Luo, K., Li, X., Chen, H., Zeng, G., 2013. Simultaneous Adsorption/Reduction Of Bromate By Nanoscale Zerovalent Iron Supported On Modified Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 35.
- Xu, Q., Qian, Q., Quek, A., Ai, N., Zeng, G., And Wang, J. 2013. Hydrothermal Carbonization Of Macroalgae And The Effects Of Experimental Parameters On The Properties Of Hydrochars. *Acs Sustainable Chem. Eng.*, 1, 1092–1101.
- Y, Esra. Metal Oksit Ve Polimer Destekli Nano Katalizörlerin Sentezi Ve Analitik Uygulaması.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul
- Yang, F., He, Y., Sun, S., Chang, Y., Zha, F., Lei, Z., 2016. Walnut Shell Supported Nanoscale Fe⁰ For The Removal Of Cu(II) And Ni(II) İons From Water.Journal Of Applied Polymer Science,133(16).
- Yang, F., He, Y., Sun, S., Chang, Y. Zha, F., Lei, Z., 2015. Walnut Shell Supported Nanoscale Fe⁰ For The Removalof Cu(II) And Ni(II) İons From Water,Journal Of Applied Polymer Science.
- Yazar, N., 2019. Piroliz Yöntemi İle Ceviz Kabuğundan Yakıt Üretiminin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Afyon.
- Yıldırım, G.M., Bayrak, B., 2022. The Synthesis Of Biochar-Supported Nano Zero-Valent Iron Composite and its adsorption performance in removal of malachite green. *Biomass Conversion and Biorefinery* , 12,4785–4797.
- Yılmaz, E., 2011. Metal oksit ve polimer destekli nano katalizörlerin sentezi ve analitik uygulaması.Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul
- Yılmaz, Ş., 2020. Dünyada Ve Türkiye’de Birincil Enerji Arzı.Türkiyenin enerji görünümü, https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/TEG-2020-1_Birincil%20Enerji_%C5%9Eayende%20Y%C4%B1lmaz.pdf

- Yumak, T. 2016. Çeşitli Biyokütlelerden Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Biyokömür Eldesi Ve Karakterizasyonu.Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Ankara.
- Yüksel, Y., Dağdelen, A., 2016. Yağlı Tohum Çeşidi Ve Transesterifikasyon Yöntemlerinin Biyoyakıt Üretimine Ve Kalitesine Etkileri.Neşehir Bilim Ve Teknoloji Dergisi Özel Sayı,107-117.
- Zaim, A. Ve Çavşı, H., 2018.Türkiye’deki Jeotermal Enerji Santrallerinin Durumu . Mühendis Ve Makina, 59(691), 45-58
- Zhao, Y., Li, J., Zhao, L., Zhang, S., Huang, Y., Wu, X., Wang, X., 2014. Synthesis Of Amidoxime-Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Core–Shell Magnetic Microspheres For Highly Efficient Sorption Of U(VI). Chemical Engineering Journal,235,275-283.
- Zienkiewicz-Strzalka, M., Blachnia, M., Deryla-Marczewska, A., 2017. Silver Nanoparticles Deposited On Pyrogenic Silica Solids:Preparation And Textural Properties. 15 Th Ukrainian-Polish Symposium.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Kübra ERSÖZ
Doğum Tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	İnönü Teknik Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Orta