



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Ortaöğretim Fen ve Matematik Anabilim Dalı

Kimya Eğitimi Bilim Dalı

**SİĞİRKUYRUĞU BİTKİSİ (VERBASCUM) SAPLARINDAN ELDE
EDİLEN LİGNİNİN FARKLI SICAKLIK VE ÇÖZÜCÜLERDEKİ
DÖNÜŞÜMÜ**

Erkan ÇAKIN

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2019

SIĞIRKUYRUĞU BİTKİSİ (VERBASCUM) SAPLARINDAN ELDE EDİLEN
LİGNİNİN FARKLI SICAKLIK VE ÇÖZÜCÜLERDEKİ DÖNÜŞÜMÜ

ERKAN ÇAKIN

Danışman

Prof. Dr. Hasan GENÇ

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Orta Öğretim Fen ve Matematik Anabilim Dalı

Kimya Eğitimi Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri koordinasyon birimi tarafından **213 EBYL076** No'lu proje olarak desteklenmiştir.

Van, 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Erkan ÇAKIN tarafından hazırlanan "Sıgırkuyruğu bitkisi (Verbascum) saplarından elde edilen ligninin farklı sıcaklık ve çözücülerdeki dönüşümü" başlıklı bu çalışma, 24.06.2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emin ERDEM (Bařkan)

Prof. Dr. Hasan GENÇ (Danışman)

Doç. Dr. Halil DURAK

Yukarıdaki imzaların adı geçen ğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Fuat TANHAN

Enstitü Müdürü

BİLDİRİM

Hazırladığım tezin/raporun tamamen kendi çalışmam olduğunu ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt eder, tezimin/raporumun kâğıt ve elektronik kopyalarının Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım:

- Tezimin/Raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim/Raporum sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.
- Tezimin/Raporumun ay süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir.

24.06.2019



Erkan ÇAKIN

TEŐEKKÖR

Bu tez çalıőmasında, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Hasan GENÇ'e teőekkÖr ederim. Ayrıca çalıőmalarımda bana desteklerini esirgemeyen, Doç. Dr. Halil DURAK'a, Dr. ÖĐrt. Üyesi Mehmet Harbi ALIMLI'ya ve Emrah ÇAKIN'a ve Mücahit DAŐTAN'a ayrıca çalıőmalarımda beni destekleyen aileme de teőekkÖrlerimi sunarım.



ÖZET

ÇAKIN, Erkan. *Sığırkuyruğu Bitkisi (Verbascum) Saplarından Elde Edilen Ligninin Farklı Sıcaklık ve Çözücülerdeki Dönüşümü*, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2019.

Bu çalışmada verbascum bitki saplarından elde edilen ligninin, yüksek basınç reaktöründe ve açık hava basıncında farklı organik çözücülerle katalizörlü ve katalizörsüz olarak yeni ürünlere dönüştürülmeye çalışılmıştır.

Organik çözücü olarak etanol, metanol, aseton ve n-butanol, katalizör olarak NaOH kullanılmıştır. Yüksek basınç reaktörü denemeleri 300 °C'de, açık hava basıncı denemeleri ise çözücülerin kaynama noktalarında yapılmıştır. Elde edilen sıvı ürünler GC-MS analizi ile incelenmiştir. İnceleme sonuçlarına göre yüksek basınç reaktörü ile yapılan denemelerde en yüksek dönüşüm oranı metanol çözücüsü ile % 51 olarak bulunmuştur. Açık hava basıncı denemelerinde ise en yüksek dönüşüm oranı n-butanolde % 63 olarak bulunmuştur. GC-MS sonuçlarına göre elde edilen sıvı ürünler içerisinde aromatik, alifatik, fenolik, oksijen ve azotlu bileşikler olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler

Sığırkuyruğu (verbascum) sapları, sıvılaştırma, süper kritik sıcaklık dönüşümü

ABSTRACT

ÇAKIN, Erkan. *Evaluation Of Lignin Obtained From Verbascum Stalk At Certain Temperatures And Different Solvents*, master's thesis, Van, 2019.

In this study, lignin obtained from verbascum plant stems has been tried to be transformed into new products with and without catalyst in different organic solvents in high pressure reactor and open air pressure. Ethanol, methanol, acetone and n-butanol were used as the organic solvent and NaOH was used as the catalyst.

High pressure reactor tests were carried out at 300 °C and open air pressure tests were carried out at boiling points of solvents. The obtained liquid products were examined by GC-MS analysis. According to the results of the study, the highest conversion rate was found to be 51% with methanol solvent. The highest conversion rate in open air pressure tests was found to be 63% in n-butanol. According to the results of GC-MS, the liquid products obtained were found to be aromatic, aliphatic, phenolic, oxygen and nitrogen compounds were found.

Key words

lignin, lignin conversion, verbascum, critical temperature, high liquefaction,

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
BİLDİRİM	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. BÖLÜM: GİRİŞ	1
1.1. Birincil Enerji Kaynakları ve Kullanımları	1
1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	4
1.2.1. Güneş Enerjisi	5
1.2.2. Rüzgâr Enerjisi	6
1.2.3. Jeotermal Enerji	7
1.2.4. Hidrojen Enerjisi	7
1.2.5. Dalga Enerjisi	8
1.2.6. Biyokütle Enerjisi	8
1.2.6.1. <i>Biyokütle Kaynakları</i>	13
1.2.6.1.1. <i>Bitkisel kaynaklar</i>	13
1.2.6.1.2. <i>Hayvansal Kaynaklar</i>	13
1.2.6.1.3. <i>Şehir ve Endüstri Atıkları</i>	14
1.2.6.1.4. <i>Algler</i>	14
1.2.6.2. <i>Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm İşlemleri</i>	15
1.2.6.2.1 <i>Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri</i>	15
1.2.6.2.1.1. <i>Doğrudan Yakma İşlemi</i>	16
1.2.6.2.1.2. <i>Biyokütlenin Pirolyzi</i>	16
1.2.6.2.1.3. <i>Torifikasyonu</i>	18
1.2.6.2.1.4. <i>Biyokütlenin Gazlaştırılması</i>	18
1.2.6.2.1.5. <i>Hidrotermal Sıvılaştırma</i>	19
1.2.6.2.2. <i>Kimyasal Dönüşüm İşlemleri</i>	19

1.2.6.2.3 <i>Biyokimyasal Dönüşüm İşlemleri</i>	20
2. BÖLÜM: LİTERATÜR BİLDİRİLİŞLERİ	22
3. BÖLÜM: MATERYAL VE METOD	26
3.1. Materyal	26
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Araç Ve Cihazlar	26
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
3.2. YÖNTEM	28
3.2.1. Örnekleme	28
3.2.2. Öğütme ve Eleme	29
3.2.3. Yığın Yoğunluğu Tayini	29
3.2.4. Lignin Tayini	29
3.2.5. Selüloz Tayini	30
3.2.6. Kül Tayini	31
3.2.7. Nem Tayini	31
3.2.8. Uçucu Madde Miktarı Tayini.....	31
3.2.9. Sabit Karbon Tayini	32
3.2.10. Ekstraktif Madde Tayini	32
3.2.11. Sıvılaştırma Deneylerinin Yapıldığı Reaktör.....	32
3.2.12. Sıvılaştırma Deneylerinde Kullanılan Parametreler.....	33
3.2.13. Sıvılaştırma Deneylerinin Yapılışı.....	34
3.2.14. Gaz kromatografisi–kütle spektroskopisi (GC-MS) spektrumları	35
4. BÖLÜM:BULGULAR	36
4.1. Kullanılan Ham Maddenin Özellikleri	36
4.2. Sıvılaştırma Ürün Verimleri Üzerine Çözücü Etkisi	37
4.3. Sıvılaştırma ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi	38
4.4. Sıvılaştırma Karakterizasyonu	39
4.5. Gaz Kromatografisi–Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Spektrumları	39
4.6. Reaktör Kullanılmadan Yapılan Deneylerin GC-MC ve Sıvı Ürün Bileşikleri	47
5. BÖLÜM: TARTIŞMA VE SONUÇ	53
KAYNAKÇA	56
EKLER	65
EK 1. Özgeçmiş	66
Ek 2. Tez orjinallik raporu	67

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2. Türkiye Toplam Birincil Enerji Arzı İçinde Kaynakların Miktarı ve Payı BTeB (Bin ton eşdeğer petrol).....	2
Tablo 3. 1990-2016 Türkiye Toplam B. Enerji Arzı, Üretimi, İthalat, İhracatı (mtep) ve Üretim/T. Arz (%) Değişimleri.....	4
Tablo 4. Piroliz metodları ve değişkenleri	17
Tablo 5. Biyogazın Hacimce Bileşimi	21
Tablo 6. Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri.....	33
Tablo 7. Sığırkuyruğu (Verbascum) bitkisinin bileşimi.....	36
Tablo 8. 300 °C’de elde edilen deneme sonuçları.....	37
Tablo 9. Kaynama sıcaklığında yapılan denemelerin sonuçları.....	38
Tablo 10. Ligninin 300 °C’de metanol ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	40
Tablo 11. Ligninin 300 °C’de metanol % 5 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	41
Tablo 12. Ligninin 300 °C’de metanol % 10 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	42
Tablo 13. Ligninin 300 °C’de etanol ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	43
Tablo 14. Ligninin 300 °C’de etanol ile % 5 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	44
Tablo 15. Ligninin 300 °C’de etanol ile %10 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	45
Tablo 16. Ligninin 300 °C’de aseton ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	46
Tablo 17. Ligninin reaktör kullanılmadan aseton ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	47
Tablo 18. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	48
Tablo 19. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile % 5 katalizörlü(NaOH) yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	49

Tablo 20. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile % 10 katalizörlü(NaOH) yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	50
Tablo 21. Ligninin reaktör kullanılmadan n-bütanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.....	51



ŞEKİLLER

Şekil 1. Hemiselüloz ve lignin ile çevrili selülozun yapısı.....	9
Şekil 2. Selülozun moleküler yapısı.....	10
Şekil 3. Hemiselülozun bazı birimleri	10
Şekil 4. Lignin molekülünün yapısı.....	11
Şekil 5. Lignini oluşturan yapılar a) koniferil alkol; b) p-kumaril alkol; c) şiringil alkol	12
Şekil 6. Biyokütle dönüşüm yöntemleri	15
Şekil 7. Organik maddelerin anaerobik şartlarda sindirilmesi.....	20
Şekil 8. Basınç altında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan reaktör.	34
Şekil 9. 300 °C yapılan denemelerin sütun grafiği.	37
Şekil 10. Kaynama sıcaklığında yapılan denemelerin sütun grafiği.....	38
Şekil 11. Ligninin 300 °C’de metanol ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	40
Şekil 12. Ligninin 300 °C’de metanol ile % 5 katalizörlü (NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	41
Şekil 13. Ligninin 300 °C’de metanol % 10 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	42
Şekil 14. Ligninin 300 °C’de etanol ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	43
Şekil 15. Ligninin 300 °C’de etanol ile % 5 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	44
Şekil 16. Ligninin 300 °C’de etanol %10 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	45
Şekil 17. Ligninin 300 °C’de aseton katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	46
Şekil 18. Ligninin reaktör kullanılmadan aseton ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.....	47
Şekil 19. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.....	48

Şekil 20. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile % 5 katalizörlü(NaOH) yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	49
Şekil 21. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile % 10 katalizörlü(NaOH) yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	50
Şekil 22. Ligninin reaktör kullanılmadan n-bütanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.	51



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
G	Gram
ml	Mililitre
m²	Metrekare
m³	Metreküp
s	Saniye
ms	Milisaniye
mm	Milimetre
°C	Santigrat
K	Kelvin
Gt	Giga ton
Be	Bome derecesi
d	Yarıçap
MW	Megawatt
MJ	Mega joule
GWh	Giga watt saat
TWh	Tera watt saat
MPa	Mega pascal

Kısaltmalar	Açıklama
dk	Dakika
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
BütOH	Bütanol
IEA	International Energy Agency
TEP	Ton eşdeğer petrol
BTEP	Bin ton eşdeğer petrol
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
KTOE	Bin ton eşdeğer yağ
GTEP	Giga (milyar) ton eşdeğer petrol
MTA	Maden Tetkik Arama
GC-MS	Gaz kromatografisi–kütle spektroskopisi

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Enerjinin, sanayi devrimi ile birlikte önemi artmıştır. Enerji kaynakları ülkelerin ihtiyaçları için vazgeçilemez olmuştur. Enerji kaynakları dünyada sınırlı ve çeşitli yerlere dağılmış haldedir. Enerji ihtiyaçlarına göre ülkelerin farklılık göstermesi enerji kaynaklarının kullanımını etkilemektedir. Uluslararası firmaların çıkarları, bazı ülkelerin olumsuz tutum ve davranışları, enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanılmaması, yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükenecek olması, ülkelerin enerji kaygılarını arttırmaktadır (Ayhan, 2009).

Kullanımlarına göre enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak ikiye ayrılırken; dönüşüm şekline göre enerji kaynakları birincil ve ikincil enerji kaynakları şeklinde incelenmektedir (Şenel, 2012).

İkincil enerji kaynakları ise birincil enerji kaynaklarından elde edilen enerjilerdir. Elektrik, mazot enerjisi gibi enerjilerdir.

1.1. Birincil Enerji Kaynakları ve Kullanımları

Dünyada en çok birincil enerji kaynakları kullanılmaktadır. 2016 yılı verilerine göre dünyada birincil enerji kullanım miktarı 13.770 Mtep (milyon ton eşdeğer petrol) olarak tespit edilmiştir. Tablo 1'e göre dünyada birincil enerji kaynaklarının kullanım oranı sırasıyla; petrol (%31.86), kömür (%27.26) , doğal gaz (%21.83), yenilenebilir enerji kaynakları (%15.22), nükleer (%6.78) ve Hidrolik (%2.54) olduğu görülebilmektedir. 2000 yılı verilerine göre dünyada birincil enerji kullanımı 10.036 Mtep olarak görülmüştür. Sırasıyla; petrol (%36.54), kömür (%23.07) , doğal gaz (%20.64), yenilenebilir enerji kaynakları(%10.78), nükleer (%6.73) ve hidrolik (%2.24) olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Dünyada Birincil Enerji Tüketiminin Kaynaklara Göre Dağılımı (MTEP)

Enerji kaynağı	2000 (MTEP)	2000 % oranı	2016 (MTEP)	2016 % oranı
Petrol	3670	36.54	4388	31.86
Kömür	2311	23.07	3755	27.26
Doğalgaz	2071	20.64	3007	21.83
Nükleer	676	6.73	681	6.78
Hidrolik	225	2.24	350	2.54
biyoenerji	1023	10.19	1364	13.59
Diğer yenilenebilir	60	0.59	225	1.63
Toplam	10036	100	13770	100

Türkiye birincil enerji arzında kaynak miktarları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1. Türkiye Toplam Birincil Enerji Arzı İçinde Kaynakların Miktarı ve Payı BTeb (Bin ton eşdeğer petrol) (TMMOB, 2018)

Yıllar	1990	2000	2010	2015	2016	2000-2016 Artışı (%)
Kömür	15.857	22.972	30.969	34.671	38.458	67
%	30	29	29	27	28	-1
Petrol	24.192	33.631	31.937	39.238	42.204	25
%	46	42	30	30	31	-9
Doğalgaz	2.820	12.446	31.456	39.651	38.338	208
%	5	15	30	31	28	13
Hidrolik	1.991	2.656	4.454	5.775	5.782	118
%	4	3.3	4.2	4.5	4.2	0.9
Odun, çöp, v.b.	7.208	6.457	4.489	2.964	2.843	-56
%	14	8	4.2	2.3	2.1	-5.9
Yenilenebilir	398	975	2.581	6.635	8.285	750
%	1	1,2	2,4	5,1	6,1	4,9
Diğer	-	291	2	264	319	10
%	0	0,4	0	0,2	0,2	-0,2
Toplam	52.495	79.428	105.888	129.217	136.229	72

2016 yılı Türkiye birincil enerji tüketimi kaynaklara göre değişimi 136.229 BTeV (bin ton eşdeğer petrol) olarak belirlenmiştir. Bu kaynaklar sırasıyla kömür (%28), petrol (%31), doğalgaz (%28), Hidrolik (%4,2), diğer (%0,2) ve jeotermal, güneş, rüzgâr (%6,1) olarak anlaşılmaktadır. Türkiye'nin enerji ihtiyacının giderek arttığı gözlenmektedir.

Hızlı nüfus artışı ve enerji tüketiminin artması yeni enerji kaynaklarının bulunmasını gerekli kılmaktadır. 1850'de dünyada kullanılan enerjinin %5'i kömür, sıvı ve gaz yakıtlardan elde edilirken, %95'i ise sudan, insan ve hayvan gücünden sağlanıyordu. Günümüzde kullanılan enerjinin %94'ü kömür, petrol, doğal gaz ve nükleer kaynaklardan, %1'i sudan ve %5'i ise hayvan ve insan gücünden elde edilmektedir. Bu durum, enerjiyi gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler için çözülmesi gereken bir problem haline getirmiştir (Shreve ve Brink, 1983,).

2016 başında ülkemizin haftalık raporlardan elde edilen bilgilere göre enerji tüketim miktarı 8.577 Btep'dir. Tüketilen enerjide 5.207 Btep (Btep= ktoe) ile doğal gaz ilk sıradadır. Daha sonra 1.934 Btep ile elektrik ve 996 Btep ile motorin tüketimleri gelir. Oran olarak; tüketimin % 63'ü doğal gaz, %23'ü elektrik ve %12'si motorin tüketiminden oluşmaktadır. (Enerji ve tabi kaynaklar bakanlığı, 2016).

Bu sebeplerden dolayı Türkiye'nin içinde bulunduğu bölge ve yapıların, enerjide izlediği politikalar ve çalışmalar Türkiye için çok önemlidir. Türkiye'nin daha önceki yıllarda enerji tüketimi incelendiğinde, enerji politikası, izlenecek yol, hedefler ve uygulanacak stratejiler daha doğru belirlenebilecektir.

Türkiye'nin hala dışa bağımlılığının pek fazla değişmediği bilinmektedir. Bu bağımlılığı azaltmak için, yerli kaynakların kullanılmasına yönelmeli, yeni enerji bölgelerinin tespit edilmesi, eldeki enerjinin olabildiğince verimli kullanılması sağlanmalıdır. Bunlar için enerji teknolojileri takip edilmeli ve kullanılmalıdır.

Tablo 2. 1990-2016 Türkiye Toplam B. Enerji Arzı, Üretimi, İthalat, İhracatı (mtep) ve Üretim/T. Arz (%) Değişimleri (TMMOB, 2018).

Enerji Verileri	1990	2000	2010	2015	2016	2000-2016 Artışı (%)	1990-2016 Artışı (%)
T. B. Enerji Arzı(Mtep)	52	79	106	129	136	72	160
T. B. E. Üretimi(Mtep)	25	26	32	31	35	34	41
T. B. E. İthalatı(Mtep)	31	55	85	113	113	105	269
T. B. E. İhracatı (Mtep)	2,1	1,6	8	8	7,3	358	245
E. Üretimi / T.E. (%)	48	33	30	24	26	-7	-22

Tabloya göre, 1990 yılından 2016'ya kadar enerji talebi 52 Mtep' den 136 Mtep'e çıkmıştır. İthalat ise 31 Mtep'den 113 Mtep'e artarken, yerli üretimdeki artış 25 Mtep'den 35 Mtep'e az bir artış göstermiştir. Toplam Birincil Enerji üretiminin toplam enerji arzını karşılama oranı ise yeterli olamamıştır.

1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Fosil kaynakların ve nükleer enerjinin olumsuz yönleri yenilenebilir enerjiyi daha önemli hale getirmiştir. Yenilenebilir enerji kaynağı; yenilenme hızı tükenme hızına eşit ya da daha fazla olan enerji olarak tanımlanır. Örneğin, güneşten elde edilen enerjiyi kullanan bir araç bu enerjiyi belirli bir hızda tüketir ama tüketilen enerji güneşten bize ulaşan toplam enerjisinin yanında çok azdır. Temel enerji kaynağımız olan güneş en yenilenebilir enerji kaynağımızdır. Canlılar fotosentez yaparak güneş enerjisini kullanır ve depolar. Yenilenebilir enerji kaynakları; çevre zararlı olmamaları, dünyanın birçok bölgesinde var olabilmesi ve sürekliliğinin olmasından dolayı, ülkelerin enerji ihtiyaçlarının giderilmesinde önemli bir duruma gelmiştir (Odyakmaz O., 2008).

1.2.1. Güneş Enerjisi

Güneş'ten gelen ve dünya dışında şiddeti 1370 W/m^2 olan ve dünyada $0-1100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasında değişen temel yenilenebilir enerji kaynağıdır. Elektrikte, ısıtmada ve aydınlatma gibi bazı alanlarda kullanılan bir enerji kaynağıdır. Ülkemizde yıllık ortalama olarak güneşlenme süresi 2640 saattir. Temmuz ayında 362 saat ile en fazla güneşlenme, Aralık ayında 98 saat ile en az güneşlenme görülmektedir. Güneş enerjisinden doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki ayrı şekilde elektrik üretilmektedir. Güneş enerjisi zamanımızda: iş yerlerinde, konutlarda, sanayi tesislerinde, araçlarda, tarımda, iletişim araçlarında, elektrik üretiminde, otomasyon ve sinyalizasyonda kullanılmaktadır. Ülkemiz güneş enerjisinden yararlanma potansiyeli açısından iyi bir durumdadır. Yılda ortalama güneş enerjisi 1315 kWh/m^2 'dir. Türkiye'nin tüm yüzeyine ulaşan güneş enerjisi $1025-1012 \text{ kWh}$ kadardır. Bu enerji ülkemizin 1996 yılında ürettiği elektrik enerjisinin yaklaşık olarak 11000 katı kadardır.. Ülkemizde 2000 yılında kurulu güneş pili gücü 250 kWh kadardır (Kumbur ve ark., 2005).

Güneş'in toplam kütlelerinin %73'ünü hidrojen, %25'ini helyum, geriye kalan kısmını ise diğer elementler oluşturuyor. Güneş'teki çekirdek reaksiyonları ile hidrojen helyuma dönüşür ve bir miktar enerji üretilir. Reaksiyonun aşamaları aşağıdaki gibidir.

1. hidrojen + hidrojen \rightarrow döteryum + nötrino.
2. döteryum + hidrojen \rightarrow helyum-3. (helyum-3 bir protonludur)
3. helyum-3 + helyum-3 \rightarrow helyum-4 + hidrojen + hidrojen.
(helyum-4 iki protonludur)

Özet olarak



Bu reaksiyonlardan sonra oluşan ürünlerin kütleleri, reaksiyona giren dört hidrojen atomunun külesinden daha azdır. Kütlede meydana gelen bu azalma $E = mc^2$ formülüne göre enerjiye dönüşür. Güneş'teki bu reaksiyonlar ile saniyede yaklaşık dört milyon ton kütle enerjiye dönüşüyor. Toplam kütleleri yaklaşık olarak $2 \times 10^{30} \text{ kg}$ olan Güneş'in yaklaşık olarak 5 milyar yıl daha bu şekilde enerji üretmesi öngörülmüyor (Ocak, 2014).

Güneş'in yıllık enerjisi $2,73 \times 10^{14} \text{ Gtep}$ olarak ölçülmüştür. Dünya çapındaki disk tarafından alınan güneş enerjisi yılda $1,23 \times 10^5 \text{ Gtep}$ kadardır. Bu da dünyanın günümüzdeki yıllık enerji tüketiminin yaklaşık 13500 katıdır. Dünyanın yaşanabilir

alanlarına günlük m²'ye ulaşan güneş enerjisi 3 ile 30 MJ arasında değişmektedir (Doğanay, 1995).

Güneş sistemiyle yakın zamanlarda oluşmuş farklı gök cisimleri incelenerek yapılan ölçümlerde, Güneşimizin yaklaşık 4,6 milyar yıl yaşında olduğu tahmin ediliyor. (Starr, 2018).

1.2.2. Rüzgâr Enerjisi

Günümüzde; teknolojinin, sanayinin gelişmesi ve giderek artan nüfus ile birlikte dünyamızın enerji ihtiyacı giderek artmıştır. Enerji ihtiyacının karşılanma oranı büyük ölçüde fosil enerjilerden elde edilmektedir. Ama fosil kaynaklarının tükenmesi ve çevreye verdiği zarar düşünüldüğünde tükenmeyen ve çevreyi kirletmeyen farklı enerji kaynaklarına yönelmemiz gerektiği görülmektedir. Alternatif bir enerji olan rüzgâr enerjisi, önemi gittikçe artan, çevreye zarar vermeyen, yenilenebilen bir enerji kaynağıdır.

Dünya üzerindeki rüzgâr enerjisinin potansiyelini bulabilmek için Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen bilgilere göre 5,1 m/s hızından daha yüksek hızda rüzgâr gücüne sahip yerlerin %4'ünün kullanılacağı öngörüsüyle, dünya teknik rüzgâr potansiyeli 53000 TWh/yıl hesaplanmıştır. Rüzgâr enerji potansiyeli yüksek olan kıtalar/bölgeler sırasıyla; Kuzey Amerika (14000TWh/yıl), Doğu Avrupa ve Rusya (10600 TWh/yıl), Afrika (10600 TWh/yıl), Güney Amerika (5400 TWh/yıl), Batı Avrupa (4800 TWh/yıl), Asya (4600 TWh/yıl) ve Okyanusya (3000 TWh/yıl) şeklindedir. Bu sonuçlara göre, Kuzey Amerika, Doğu Avrupa, Rusya ve Afrika'nın rüzgâr enerji potansiyeli dünyanın yaklaşık %66'sına karşılık gelmektedir (Şenel ve Koç, 2015).

Türkiye'de, 2015 yılı sonu itibarıyla üretilen yıllık rüzgâr enerjisi miktarı 11.652 GWh'dir. 2016 yılı Eylül sonu itibarıyla işletmelerin sahip olduğu lisanslı rüzgâr enerji santrallerinin kurulu gücü 5.228 MW'dır (ETKB, 2015).

1.2.3. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji, yer altında bulunan ısının akışkanlarca taşınarak oluşmuş sıcak su, buhar içerisinde elde edilen ısı enerjisidir. Jeotermal kaynaklar genel olarak volkanik ve magmatik oluşumların yakınlarında oluşmaktadır.

Sıcaklığına göre geniş bir kullanım alanı olan Jeotermal enerji önemli bir enerji kaynağıdır. Enerji potansiyeli düşük (düşük sıcaklıklı) jeotermal kaynaklarda kazanılan enerji; seralarda, konutlarda, tarımsal alanlar gibi yerlerde ısıtma amaçlı kullanıma sahiptir. Besin kurutulması, kerestecilik, kâğıt ve dokuma, dericilik ve soğutma tesisleri olmak üzere endüstriyel alanlarda ve borik asit, amonyum bikarbonat, ağır su ve akışkandaki CO₂'den kuru buz elde edilmesi gibi kimyasal madde eldesinde yararlanılmaktadır. Enerji potansiyeli yüksek (yüksek sıcaklıklı) jeotermal kaynaklarda ise elektrik üretilmekte ve diğer alanlarda da yararlanılmaktadır (Çetin, 2014).

2013 yılı ağustos ayı itibarıyla dünyada kurulu jeotermal enerji gücü 11,766 MW'dır. Yıllık elektrik üretim miktarı yaklaşık 68,6 milyar kWh olup, jeotermal enerjiden elektrik üretiminde ilk 5 ülke; ABD, Filipinler, Endonezya, Meksika ve İtalya olarak tespit edilmiştir. Diğer kullanım ise 50.000 MW'tır. Dünya'da jeotermal ısı ve kaplıca gibi alanlardaki ilk 5 ülke ise Çin, ABD, İsveç, Türkiye ve Japonya'dır (TMMOB, 2013).

Türkiye, yüksek jeotermal enerji potansiyeline sahiptir. Ülkemizin jeotermal enerji potansiyeli 31.500 MW olarak öngörülmektedir. Ülkemizde jeotermal alanların % 79'u Batı Anadolu'da, % 8,5'i Orta Anadolu'da, % 7,5'i Marmara Bölgesinde, % 4,5'i Doğu Anadolu'da ve % 0,5'i diğer bölgelerde yer almaktadır. Jeotermal kaynaklarımızın % 94'ü düşük ve orta sıcaklıklı olup, doğrudan uygulamalar (ısıtma, termal turizm, mineral eldesi v.s.) için uygun görülmektedir. Bunun yanı sıra % 6'sı ise yüksek enerji isteyen farklı uygulamalar (elektrik enerjisi üretimi) için uygundur (TMMOB, 2013).

1.2.4. Hidrojen Enerjisi

Sanayileşme ve nüfus artışıyla birlikte enerji ihtiyacının artmasıyla fosil yakıtları daha çok kullanılmasıyla birlikte küresel ısınma, sera etkisi, iklim değişikliği, atmosfere yüksek karbondioksit yollanması ve bunlardan dolayı bazı sağlık problemleri

görülmüştür. Birincil enerji kaynakları olan kömür, petrol, doğal gaz gibi enerjilerinde çok hızlı tükenmesi ve sonunun olması, bilimde farklı enerji kaynakları arayışını başlatmıştır. Ülkeler doğal kaynaklarının, daha verimli kullanılması ve yeni enerji kaynaklarının geliştirilmesi yönündeki çalışmalarına daha çok önem vermiştir. Bu gelişmelere dayalı olarak hidrojen enerjisinin, kömür, petrol ve doğal gaz gibi yakıtların yerini doldurabilecek ve geleceğin yakıtı olabilecek iyi bir alternatif olarak düşünülmektedir. Hidrojen enerjisi çok özel nitelikleri olan daha temiz, verimliliği yüksek ve çok yönlü kullanıma sahip sentetik bir enerji olarak kabul görmektedir (Kurtuluş ve ark., 2006).

1.2.5. Dalga Enerjisi

Dalgalar yenilenebilir enerji kaynağıdır. Bu enerji, su yüzeyindeki dalgalardan ya da yüzey altındaki dalgaların basıncından elde edilmektedir. Dalgalanma olayı rüzgârın su yüzeyinde oluşturduğu bir harekettir. Dalga enerjisi santralleri de bu hareketten ve bunun sonucu oluşan basınçtan enerji üretirler.

Dalga enerjisinin Türkiye için önemli bir enerji kaynağı olabilir. Marmara denizi dışında kalan açık deniz kıyıları 8210 km gibi bir değere sahip olmasına rağmen dalga rasatları ve bunlara ilişkin ölçüm verileri bulunmamaktadır. Dalga cephesinin gücü Akdeniz kıyıları için ortalama 13 kW/m olarak verilmektedir. Türkiye dışında Akdeniz’de yapılmış analizler, bu gücün yıl boyunca 8,4 – 15,5 kW/m arasında değiştiğini göstermektedir. Bu veriler iç denizlere doğru daha da düşmektedir. Türkiye kıyılarının beşte birinin kullanılmasıyla üretilen dalga enerjisi potansiyel olarak 18,5 milyar kWh öngörülmektedir (Mert, 2012; Ün, 2003; Eral, 1998).

1.2.6. Biyokütle Enerjisi

Bitkilerin güneş enerjisini alarak fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolamasıyla oluşan enerji kaynağına biyokütle denir.

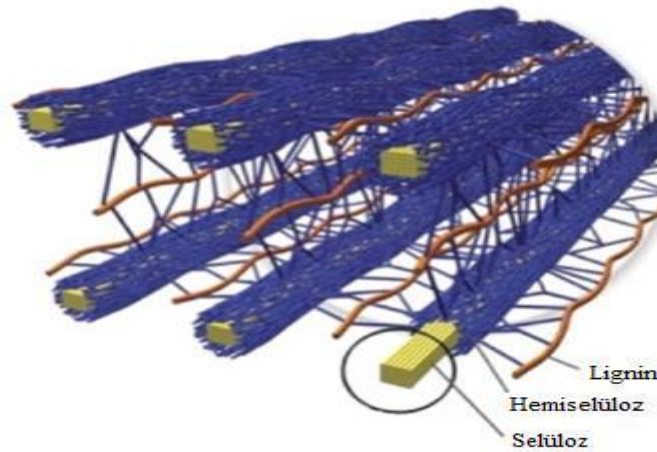
Türkiye’de daha çok eski yöntemler ile üretilen biyokütle enerjisi, genellikle ticari değeri olmayan yakıt olarak kullanılmakta ve ülkemizdeki enerji üretiminin bir kısmını oluşturmaktadır (Ültanır, 1998).

Biyokütle, lignoselülozik yapı bulunduran ve enerji elde edebileceğimiz hayvan ve bitki kalıntıları olarak tanımlanabilir. Biyokütlenin; ağaçlar, çalılıklar, orman kalıntıları ve otsu bitkiler, hayvan dışkıları, çöpler, endüstri atıkları, atık su ve insan atıklarından üretimi mümkündür.

Doğada lignoselülozik yapıların temel içerikleri selüloz, hemiselülozlar, ligninler, özütlenebilir maddeler ve inorganiklerdir. Doğada selüloz; çeşitli nişasta, pektin ve hemiselüloz gibi polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Hemiselülozlar ise galaktoz, mannoz, ksiloz, arabinoz ve diğer şekerlerle; üronik asitlerin polimerleri ve heteropolimerlerini içerirler. Bunlara ek olarak, doğadaki hemen hemen her selüloz, selüloz-lignin karışımı halinde bulunur(Kurtuluş, 2010).

Selülozun genel molekül yapısına bakıldığında dışarıda hidroksil grupları içeren ve bu gruplar sayesinde hem hücre içinde hemde molekül içinde hidrojen bağları yapabilen düz bir kurdele yapısına benzediği görülür. Bu yapının yüzeyi, karbon atomlarına bağlanmış hidrojen atomları içermektedir. Bu nedenle hidrofobik bir yapıya sahiptir (Yılmaz, 2007; Geyer ve ark., 1994).

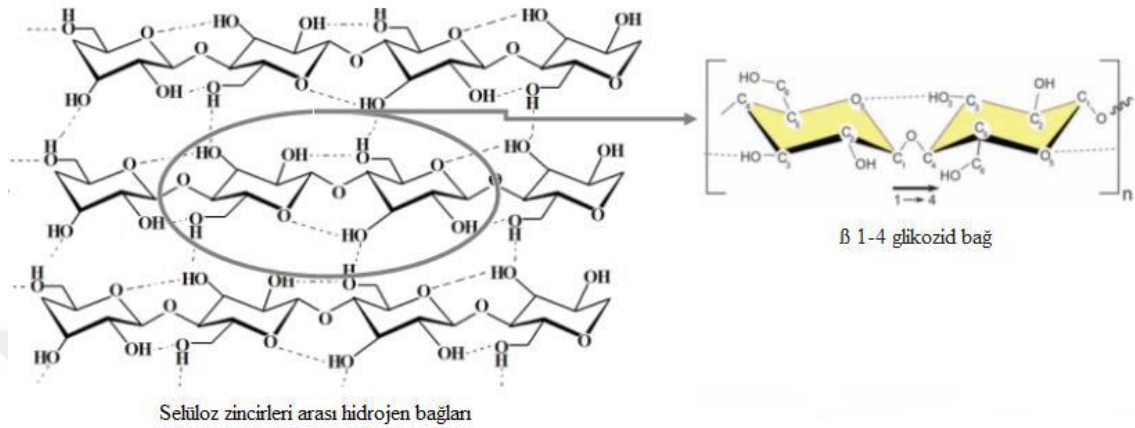
Aşağıda selülozun yapısı şekil 1 ve 2’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Hemiselüloz ve lignin ile çevrili selülozun yapısı (Doherty, 2011)

Şekil 2’de gösterilen tekrar eden yapı iki tane anhidroglukoz halkasından($C_6H_{10}O_5$) oluşur. Bir glikoz halkasındaki C1 karbonu, komşu halkanın C4 karbonuna kovalent bağlı bir oksijen ile bağlanır (1→4 bağlantı) ve β1-4 glikozid bağ

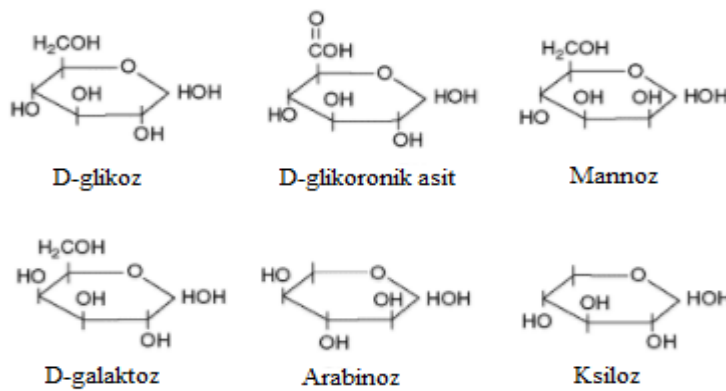
ismi verilir. Polimerizasyon derecesi n, selülozun kaynağına bağlı olarak 10000 ile 15000 aralığındadır (Poletto, 2013).



Şekil 2. Selülozun moleküler yapısı (Poletto, 2013)

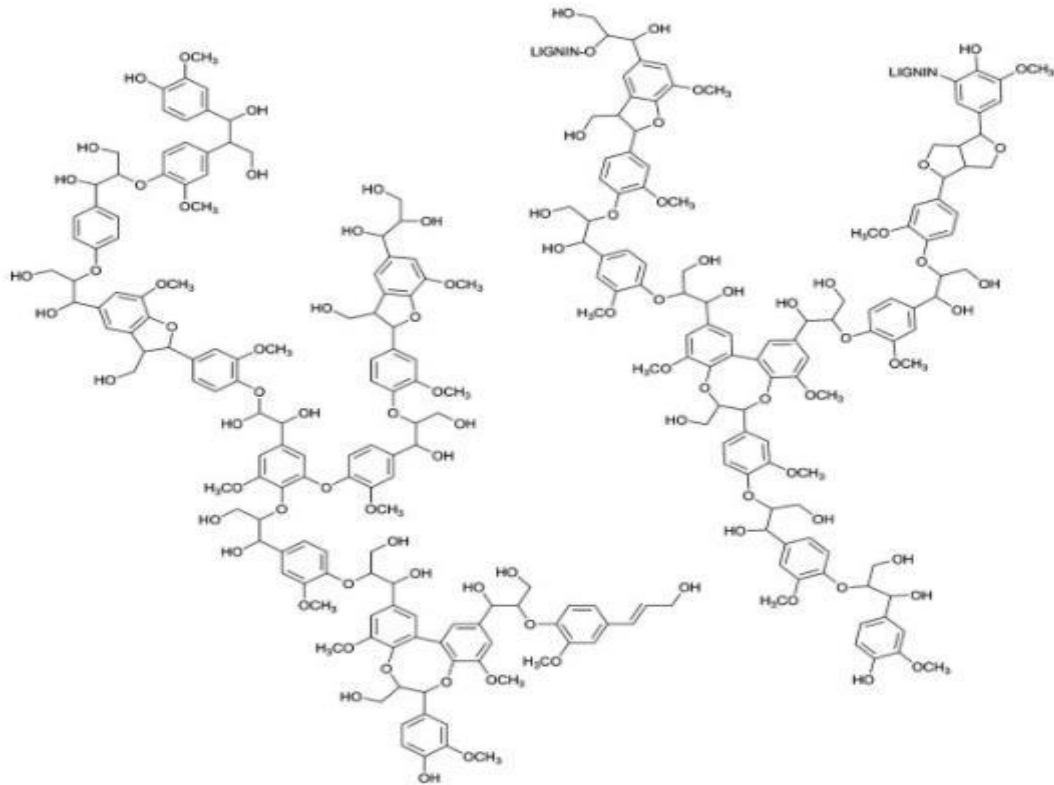
Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonraki en önemli bileşenleri hemiselülozlardır. Selüloz gibi kristalin bir yapıya sahip değildir. Hemiselülozlar, odundaki selüloz olmayan başlıca polisakkaritlerdir. Hücre çeperindeki polisakkaritlerin %20-35 'ini oluşturmaktadırlar (Kurtuluş, 2010).

Lignoselülozik biyokütlenin yapısında en çok bulunan ikinci yapı olan hemiselüloz; arabinoz, galaktoz, glukoz, manoz ve ksiloz gibi çeşitli 5- ve 6-karbonlu ortalama molekül ağırlığı 30.000'den az olan şekerlerden oluşur (şekil 3) (Çöp, 2018; Rubin, 2008).



Şekil 3. Hemiselülozun bazı birimleri (Çöp, 2018;Caballero, 2003)

Lignin hücre duvarına sağlamlık kazandıran bir yapıdır. Odunsu bitkilerin yapısında %15 ile %40 arasında bulunur. Lignin, selüloz ve diğer yapısal polisakkaritlere kıyasla biyolojik saldırıların çoğuna daha dirençlidir. Yapısında daha çok lignin olan bitkiler doğrudan güneş ışığına ve donmaya daha dayanıklıdır (Doherty, 2011). Genellikle lignoselülozik madde yapısını oluşturmak için selüloz elyafına bağlanırlar. Oluşan bu karmaşık yapı ve ligninler yalnız başlarına mikrobiyal sistemlere ve birçok kimyasal madde ile dönüşüme karşı oldukça güçlüdür. Fakat karmaşık yapı parçalanıp sülfürik asit ile temas ettiğinde lignin çözünmediği için lignin elde edilebilir (Yaman, 2004)

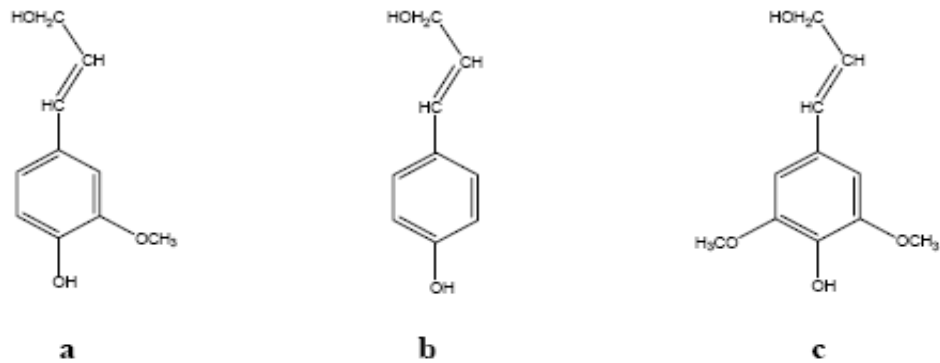


Şekil 4. Lignin molekülünün yapısı (Doherty, 2011).

Lignin bitkilerin yapısındaki kök ve gövde gibi yapıların odunsu kısmını oluşturan ve odunun temel birimi olarak bilinen, su geçirmeyen bir polimerdir. Lignin üç sinamil alkolün (monoglikol) dehidrogenatif polimerizasyonu sonucu oluşan aromatik bir polimerdir. Bu yapılar p-kumaril alkol (4-hidroksi sinamil), koniferol alkol (4-hidroksi-3-metoksi sinamil) ve sinamil alkol (4- hidroksi-3,5-dimetoksi sinamil)

olarak bilinen ve sırasıyla p-hidroksi fenil, guaiasil ve şiringil olarak isimlendirilen ligninin yapısındaki birimlerinin temel yapılarıdır. Şekil 5'te ligninin bu üç birimi gösterilmiştir (Martinez ve ark., 2001).

Odun yapısında bulunma oranı yüksek olan ligninin yumuşak yapılı odunda bulunma yüzdesi %23 - 33 ve sert yapılı odun için %16 - 25 aralıklarında bulunmaktadır. Yapısı tamamiyle aydınlatılmamış çapraz bağlı amorf bir reçinedir. Bu yapısı ligninin birimleri arasında çok sayıda bağlar bulunmasını sağlamaktadır. Selüloz ve hemiselülozda daha fazla asetal fonksiyonlar etkinken ligninde eter ve karbon-karbon bağları daha fazladır (Mohan ve ark., 2006).



Şekil 5. Lignini oluşturan yapılar a) koniferil alkol; b) p-kumaril alkol; c) şiringil alkol (Valanzuela ve ark., 2006)

Bir enerji kaynağı olarak biyokütlenin olumlu yönleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir

- Birçok yerde üretilebilme
- Üretim iyi bilinmesi
- Enerji üretimine uygun olması
- Düşük ışıktta yetişebilme
- Depolanabilmesi
- 5-35 °C sıcaklıkların yeterlioluşu
- Sosyoekonomik gelişmelerde önemli olması
- Çevre kirliliği oluşturmaması (NO_x ve SO₂ salınımlarının çok düşük olması)

- Diğer enerji kaynaklarına göre sera etkisi oluşumuna daha az sebep olması
- Atmosferde CO₂ dengesinin sağlanması
- Asit yağmurlarına sebep olmaması (Türe, 2001)

Gelişmiş bir sanayiye sahip ülkelerde enerji üretiminin %3-4'ü biyokütleden elde edilmektedir. Gelişmiş ülkelere İsveç ürettiği enerjinin %14'ünü, Amerika Birleşik Devletleri %4'ünü, Avusturya %10'unu, Portekiz %17'sini ve Türkiye %4,5'ini biyokütleden elde etmektedir (Hall ve ark., 1992).

1.2.6.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynağı olarak enerji elde edilebilecek kaynaklar: bitkiler, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları ve algler olarak sıralanabilir.

1.2.6.1.1. Bitkisel kaynaklar

Dünyada yapılan tarım sonucunda her yıl büyük miktarlarda oluşan bitkisel atığın büyük miktarı atılmaktadır. Tarımsal atıklardan bazıları: pirincin ağırlığının %25'ini oluşturan pirinç kabukları, hindistan cevizi kabukları, şeker kamışı küspesi, yer fıstığı kabukları ve samandır (Çağlar ve Demirbaş, 2012).

Bitkisel Biyokütle Kaynaklar; Tohumları yağlı olan bitkiler (kanola, ayçiçek, soya, zeytin, fındık v.b.) Nişasta içeren bitkileri (patates, buğday, mısır, şeker pancarı v.b.) Elyaf içeren bitkiler (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus, v.b.) Protein oranı fazla olan bitkiler (bezelye, fasulye v.b.) Tarımsal ve bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b.) (ETKB, 2019).

1.2.6.1.2. Hayvansal Kaynaklar

Hayvanlardan elde edilen gübrenin enerji olarak kullanılması mümkündür. Hayvan güberinin samanla karıştırılıp, elde edilen tezeğin kırsal bölgelerde kullanımı yaygındır.

Hayvan gübresinin oksijensiz ortamda fermantasyonu sonucu ile elde edilen biyogazın enerji olarak kullanımı Dünyada yaygın bir durumdur. Elde edilen biyogazın

enerji değeri, karışımdaki metan miktarına bağlı olarak 1900 ile 27500 kJ/m³ arasında değişkenlik göstermektedir (Akçay, 2014).

1.2.6.1.3. Şehir ve Endüstri Atıkları

Şehirlerde çöplerin biriktirildiği yerlerde evsel, endüstriyel ve katı atıklar, kirli su arıtma tesislerinde biriken arıtma çamurları, aerobik organizmalar yardımıyla metan gazına dönüştürülerek enerji olarak değerlendirilmektedir.

Elde edilen biyogazın doğal gaz olarak kullanılması, gazın temizleme işleminin maliyetinin fazla olmasından dolayı fazla uygulanmamaktadır. Depolama alanından elde edilen bir metreküp gazın ısıl değeri ise yine çöpün bileşenlerine bağlı olarak 18-27 MJ/m³ arasında değişmektedir (Akçay, 2014).

1.2.6.1.4. Algler

Yapılan araştırmalara göre mikro algler yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak düşünülmektedir. Algler, bakterilerle ayrışabilen selülozu yüksek oranda ihtiva ettikleri için, anaerobik dönüşüm verimleri fazladır (Sawayama ve ark., 1999).

Biyodizel üretilen karasal bitkilerle kıyaslandığında, yıl boyunca üretim yapılabilmesinden dolayı mikro alglerin enerji verimimnin fazla olacağı görülmüştür. Örneğin karasal yerlerde yaşayan, kuru ağırlıklarının %20-%50'lik kısmı yağ olan biyodizel üretiminde en yüksek verime sahip olan kolza bitkisinden 1.190 L/ha'lık biyodizel üretimi yapılmaktadır. Mikroalglerden ise üretilen biyodizel 12.000 L/ha'lık eldesi ile daha verimli olmaktadır (Brennan ve ark, 2010).

Metod mikroalglerin logaritmik üreme fazındaki ikiye katlanma süreleri 3,5 saat gibi kısa sayılabilecek bir sürede olabilmektedir. Karasal bitkilerde ise bu oran çok uzun bir süredir (Chisti, 2007).

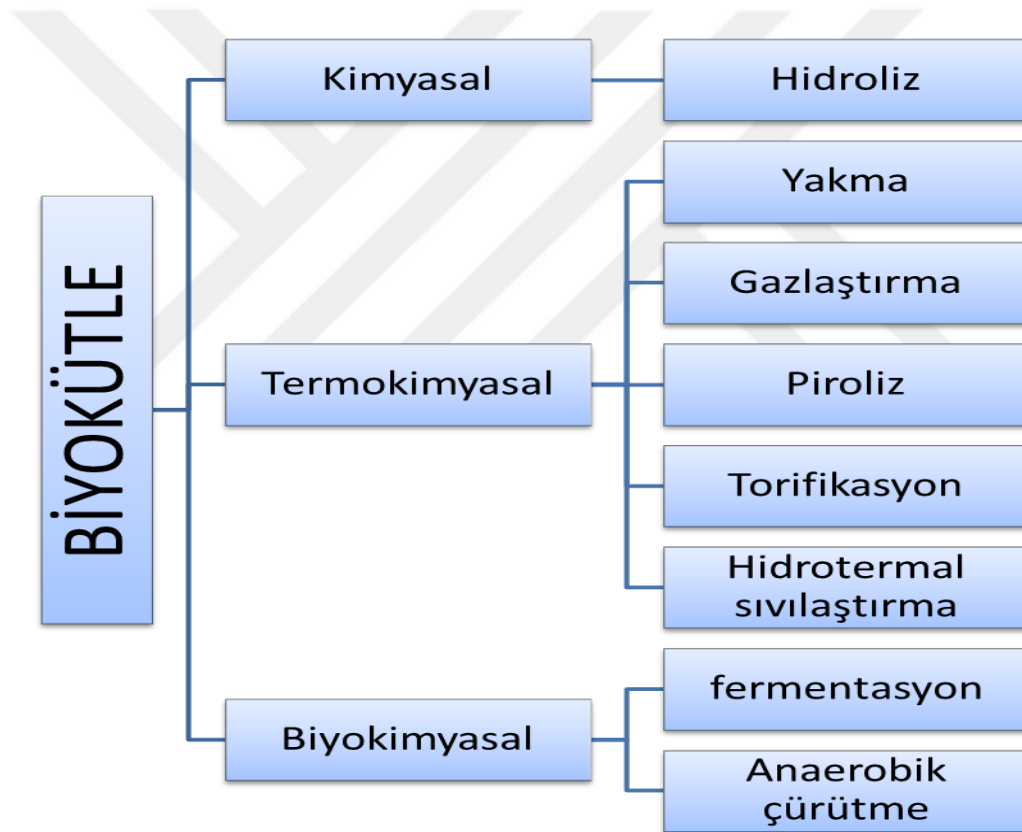
Algler karbonla birlikte azot, fosfor, kükürt gibi temel elementlere de ihtiyaç duyarlar, bu durum maliyeti arttırmaktadır (Pittman ve ark, 2011).

1.2.6.2. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm İşlemleri

Enerji ihtiyacında dolayı biyokütlenin dönüşümü yöntemleri ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Enerji kaynağı olarak biyokütlenin değerlendirilme aşamaları Şekil 4’te gösterilmektedir.

Bunlar;

- 1-Termokimyasal dönüşüm işlemleri
- 2-Kimyasal dönüşüm işlemleri
- 3-Biyokimyasal dönüşüm işlemleri



Şekil 6. Biyokütle dönüşüm yöntemleri (Sharma ve ark., 2015)

1.2.6.2.1 Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri

Termokimyasal dönüşüm işlemleri; yakma, piroliz, hidrotermal sıvılaştırma, torifikasyon ve gazlaştırma yöntemleri olarak sıralanabilir. Termokimyasal işlemler

sonucunda gazların, buharların ve katranın bulunduğu buharlaşmaya uygun, kısmen yoğunlaşabilen bir fraksiyon ve çokça karbon bulunduran katı artık maddeler oluşur (Chen ve ark., 1997).

Biyokütle kaynağına göre, ısı dönüşüm işlemleri ile üretilen yakıtların taşınması, dağıtımı ve yakılması kolay olmaktadır; bununla birlikte yüksek verimli, kül oluşturmeyen ve çevreye zararı az bir şekilde yanmaları da diğer üstün özellikleridir (Ganesh ve Banerjee, 2001).

Enerji üretiminde biyokütle kullanımı ile ilgili yapılan ilk çalışmalar (Appell ve ark., 1971) tarafından yapılmıştır. Çalışmada saman, talaş, çöp, şehir atıkları ve buna benzer lignoselülozik yapılara sahip maddeler, yüksek sıcaklık ve basınç altında CO/H₂ kullanılarak, su ve krezol içinde Na₂CO₃ (sodyum karbonat) ve NaHCO₃ (sodyum bikarbonat) katalizörleriyle işlemlere tabi tutulmuştur. Amaçları, katı atıklardan sıvı ve gaz dönüşümünü gözlemektir. Taşınmasının kolay olması ve oluşan külün az olması önemini arttırmaktadır. Termokimyasal işlemleriyle yapılmak istenen biyokütleden yüksek kalitede ürünlerin sentezlenmesi ve ulaşım yakıtları elde edilmesini sağlamaktır (Demirbaş, 1985; Grassi, 1992).

1.2.6.2.1.1. Doğrudan Yakma İşlemi

Uygun şartlarda biyokütlenin yakılması ısı ve elektrik üretiminde doğrudan enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Bu tür yakıtlarda su oranı yüksek olduğundan ısı değerlerinin alt ve üst sınırı farkı fazladır. Bundan dolayı nemli biyokütle kaynağını, oksidasyona uğramadan kurutmak doğrudan yakma işlemlerinde en önemli problemdir (Demirbaş, 1985; Grassi, 1992).

1.2.6.2.1.2. Biyokütlenin Pirolizi

Piroliz (Pyrolysis) kelimesi Yunanca bir kelime olup pyr = Ateş; olisis = ortaya çıkmak anlamına gelmektedir. Piroliz, biyokütlenin oksijen bulunmayan ortamda organik yapılu moleküllerin yüksek sıcaklık ile ayrıştırılmasıyla gaz oluşturma işlemidir. Kimyasal bağlar, oksijen bulunmayan ortamda termal olarak bozunurlar. En bilinen piroliz prosesi odun kömürü üretimidir. Bu yavaş bir pirolizdir, bir diğer ismi degazifikasyondur (Üçgül, 2010).

Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz maddeler oluşur. Genel olarak Piroliz ile biyokütle sıvılaştırılarak biyoyağ'a dönüşür (Xianwen ve ark, 2000). Bu biyoyağ, organik bileşikler karışımıdır (Furfural türevleri, fenol türevleri vb.) (Torres ve ark, 2000).

Piroliz sonucu oluşan katı, sıvı veya gaz ürünlerin verimli olması, biyokütlenin cinsine, süreçteki parametrelere ve reaktör şekline göre farklılaşabilir (Onay ve ark, 2003).

Yavaş piroliz yöntemi verimi yüksek ve maliyeti fazla olmayan bir işlemdir. Piroliz sonucunda katı, sıvı ve gaz maddeler oluşmaktadır. Gaz verimi yükseltmek için yüksek sıcaklıklar gereklidir, sıvı ürünlerde ise daha düşük sıcaklıklar uygundur. Bu piroliz yöntemi çoğunlukla katı üründen yüksek verim eldesi için kullanılabilir (Ertaş, 2010). Tablo 4'te piroliz metotları ve değişkenleri verilmiştir.

Tablo 3. Piroliz metotları ve değişkenleri (Mohan ve ark., 2006).

Piroliz teknolojisi	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Sıcaklık °C	Ürünler
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	400	Odun kömürü
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Yağ, gaz, kömür
Hızlı	0.5-5 s	Çok yüksek	650	Biyoyağ
Hızlı-sıvı	<1 s	Yüksek	<650	Biyoyağ
Hızlı-gaz	<1 s	Yüksek	<650	Kimyasallar, gaz
Ultra	<0.5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyağ
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	<500	Biyoyağ
Metanopiroliz	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasallar

Biyokütle hızlı piroliz ile yüksek sıcaklıkta ve akışkan yatak reaktörlerde hızlı bir şekilde gaza dönüştürülür. Üretilen gaz, reaksiyon sisteminden yüksek hızda uzaklaştırılır ve soğutulur. Soğuma esnasında gazın yoğunlaşmasıyla katranımsı bir sıvı

oluşur (Fagernas, 1995). Temel hedef biyokütleden olabildiğince fazla sıvı ürün elde etmektir. Verimin yüksek olması için ısıtmanın hızlı, reaktörde oluşan gazın kısa süre tutulması ve yoğuşan gazın çabucak soğutulması gerekir. Hızlı ısıtmada amaç kömürleşmenin önüne geçmektir. Bunu sağlamak için biyokütlenin tanecik boyutunun olabildiğince ufak olması gerekir. Gaz oluşumu ile soğutma arasındaki süre, farklı reaksiyonların oluşmaması için olabildiğince kısa tutulmalıdır. Hızlı soğutma ile kondenzasyon reaksiyonlarının oluşmaması sağlanır (Klaubert ve Meier, 2002).

Isıtılan odunda, 373 K'in sıcaklıktan sonra, yavaş bir şekilde, gözlemlenebilir derecede bozunma başlamakta ve 473 K'in üzerindeki sıcaklıklarda artmaktadır. En fazla termal bozunma reaksiyonlarının yaklaşık 543 K'de ekzotermik bir şekilde ortaya çıktığı ve ekzotermik bozunmanın 623 K'e kadar sürdüğü birçok araştırmacı tarafından raporlandırılmıştır (Bore, 1970).

1.2.6.2.1.3. Torifikasyonu

Torifikasyon, biyokütleyi 200-350 °C aralığında oksijen miktarı az olan atmosferde belirli bir süre ısıtarak yakıt kalitesini yükseltme prosesidir (Nunes ve ark., 2018). Torifikasyonun işlenmiş biyokütle üzerindeki etkisi, hafif bir piroliz olarak düşünülebilir. Artan torifikasyon sıcaklığı ile birlikte selüloz, hemiselüloz ve lignin parçalanırken, işlem sırasında salınan uçucu madde miktarı artar. Torifikasyon ile katı, sıvı ve yoğuşmayan gazlar oluşur. Torifikasyon prosesinin ana ürünü torifiye edilmiş biyokütle denilen katı maddedir (Çöp, 2018; Proskurina ve ark., 2017).

1.2.6.2.1.4. Biyokütlenin Gazlaştırılması

Biyokütlenin gazlaştırılmasında pamuk, odun, ağaç ve mısır kabuğu gibi lignoselülozik maddenin gaza dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Lignoselülozik madde, yüksek sıcaklıklarda (867 -1033 K) gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Gazlaştırmada oksidasyon, gazlaştırma ve yanma olayları kısmi olarak birlikte olmaktadır (Walawender ve ark., 1981).

1.2.6.2.1.5. Hidrotermal Sıvılaştırma

Hidrotermal sıvılaştırma, hidrofobik pirolizin ile eş anlamlıdır, hidrotermal sıvılaştırma pirolizden farklı olarak düşük sıcaklıklarda ve ısıtma hızlarında gerçekleşmektedir. Bir başka deyişle, biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırması, katı biyopolimik maddeyi daha fazla oranda sıvı bileşenler haline getirmek için yeterli sürede sıcak ve basınçlı bir su ortamında işleme tabi tutarak, biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülmesi olarak düşünülebilir. Bu işlem 523–647 K sıcaklık ve 4-22 MPa arasındaki basınçlarda uygulanır ve piroliz ile kıyaslandığında düşük sıcaklık, yüksek enerji verimliliği ve düşük katran verimi hidrotermal sıvılaştırma çalışmalarının artmasının temel sebebidir. (Biller ve Ross, 2016).

Hidrotermal sıvılaştırma 250- 375 °C’de başlar. Sıvılaştırma işleminden sonra biyokütle, reaktif olan ve yeniden polimerleştirilebilen daha küçük yağlı bileşenlere ayrışır. Sıvılaştırma şu şekilde sıralanabilir:

1. Büyük moleküllerin daha küçük kısımlara hidroliz edilmesi,
2. Dehidrasyon ve dekarboksilasyon ile daha küçük bileşiklere dönüştürme,
3. Üretilen yeni hidrofobik makromolekülleri yoğunlaştırma, siklizasyon ve polimerizasyon yoluyla yeniden düzenleme (Çöp, 2018).

Hidrotermal sıvılaştırma ürün olarak; biyoyağ fraksiyonu, su fraksiyonu ve bir katı çökelti fraksiyonundan oluşur. Ürün dağıtımı hammaddenin biyokimyasal bileşiminden çok etkilenir (Biller ve Ross, 2016)

1.2.6.2.2 Kimyasal Dönüşüm İşlemleri

Kimyasal dönüşüm işlemlerindeki amaç lignoselülozik yapının asitlerle hidrolize uğratarak bünyesindeki ligninin, heksozların ve pentozların elde edilmesidir.

Biyokütleyi etanole, furfurala, şekere vb. ürünleri üretmek için biyokütle enzim ya da asit katalizörler ile ayrıştırılmaktadır. Biyokütlerde enzim ile hidroliz, asitlerle hidrolizden çok daha yavaş gerçekleşir. Bunun bir sonucu olarak, enzim ile hidroliz yapılacaksa, maddenin tanecik boyutu oldukça küçük olmalı ve bu reaksiyonlar lignin ve lignin türevleri ile inhibe edilmelidir. Yapılan işlemler sonucunda enzimleri geri elde

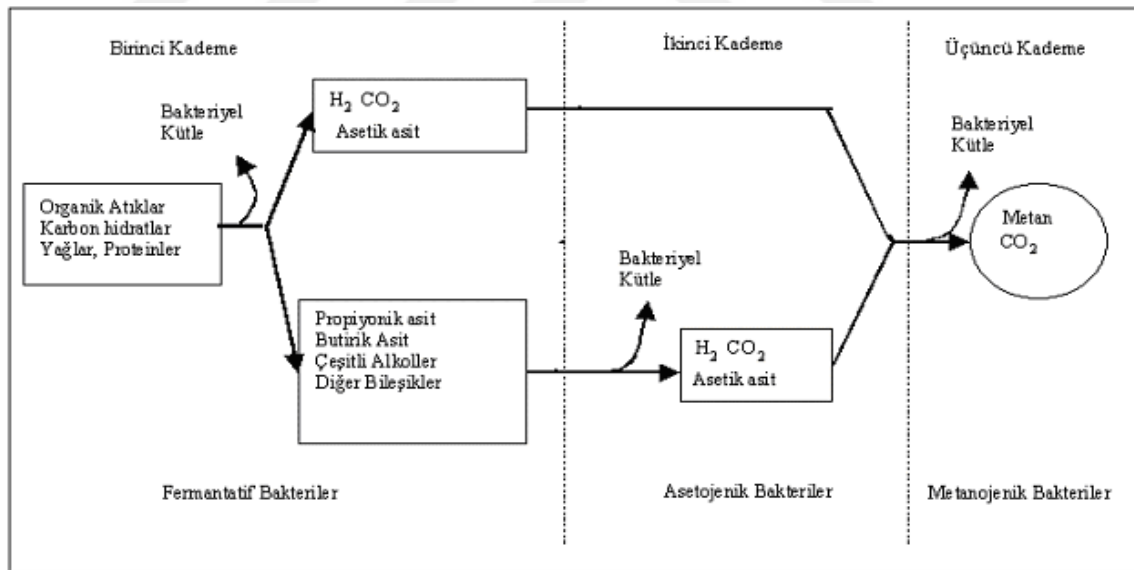
etmek zor olmaktadır. Bunlardan dolayı biyokütlenin derişik asit ile hidrolizi ve asidi geri kazanmanın pahalı olması gibi problemlerden dolayı uygulanması zor olmaktadır.

Glikozun parçalanması hidrolizi daha karmaşıktır. Çünkü glikozun parçalanmasının ardından oluşan reaksiyonların çeşitliliği fazladır. Temelde reaksiyonlar iki grupta incelenmektedir. İlki, glikozun hızlı gerçekleşen ve tersinir olan reaksiyonlarıdır. Oluşma süresi birkaç saniyedir. İkinci grup ise oldukça yavaş ve tersinir olmayan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlarda hidroksimetilfurfural elde edilmektedir (Wayman, 1980; Goldstein, 1981).

1.2.6.2.3 Biyokimyasal Dönüşüm İşlemleri

Biyokimyasal dönüşüm işlemleri; canlı biyokütlesinin mikroorganizmalardan yararlanarak çeşitli yöntemlerle gaza, atık madde ve su gibi yapılara dönüştürülmesidir.

Havayan gübresi içindeki organik maddelerin anaerobik şartlarda mikroorganizmalar vasıtasıyla sindirilerek metan üretimi 3 kademede gerçekleşmektedir



Şekil 7. Organik maddelerin anaerobik şartlarda sindirilmesi (Öztürk, 2017).

Organik maddeler anaerobik şartlarda çürüdüğü zaman reaksiyon teorik olarak aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



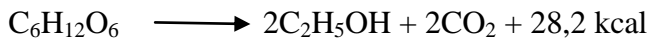
Anaerobik fermantasyon kullanılarak olağan şartlarda biyogaz elde edildiği kabul görmektedir. Biyogazın hacimce birleşimi Tablo 5’de verilmektedir.

Tablo 4. Biyogazın Hacimce Bileşimi (Öztürk, 2017).

Gazın Cinsi	Birimi	Miktarı
Metan (CH ₄)	% Hacimce	55-70
Karbondioksit (CO ₂)	% Hacimce	35-45
Azot (N ₂)	% Hacimce	0-2
Amonyak (NH ₃)	mg/m ³	0-450
Hidrojen Sülfür (H ₂ S)	mg/m ³	0-15.000

Farklı bir anaerobik biyokimyasal dönüşümde, landfill (yer altı) gazının oluşumudur. Havanın olmadığı bir alanda, belirli sıcaklıkta, içerisinde yeterince su olan Yeraltında bulunan lignoselülozik biyokütle bir süre sonra ayrışarak landfill gazı oluşumu gözlenmektedir. Bu yöntemle, günümüzdeki büyük bir problem olan şehirdeki atık ve çöpleri enerjiye dönüştürebiliriz. Bu yöntem ile oluşan gazın %50’den fazlası metan gazına dönüşmektedir (Demirbaş, 1991).

Etil alkol, bazı mikroorganizmalar tarafından şekerin fermentasyonu sonucu oluşur. Alkol fermentasyonunu şu eşitlikle özetlemiştir;



Eşitliğe göre 100 g şekerden 51,1 g etil alkol oluşmaktadır. Fakat gerçek etil alkol oranı, hesaplanan değer biraz altındadır. Çünkü fermentasyon esnasında şeker yalnızca alkol ve CO₂ oluşumu yanısıra, mayalar tarafından yeni hücrelerin oluşumu ve diğer yan ürünlerin oluşumu içinde şekerin yaklaşık % 5’i kullanılmaktadır

2. BÖLÜM

LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

Lignoselülozik yapıların enerji ham maddesi olarak kullanılması ve dönüştürülmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarla ilgili özetler aşağıda sunulmuştur.

Demirbaş (2007), farklı biyokütlelerin pirolizi ile oluşan sıvı ürünün yapısındaki bileşikler ve verimi üzerine sıcaklığın etkisini incelemiştir. Tütün sapı ve sarıçam pirolizi sonucu sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürün içeriği GC/MS ile analiz edilmiş yapısı gözlenmiştir. Sıvı ürünün yapısında büyük oranda siklopentanon, metoksifenol, asetik asit, metanol, aseton, furfural, fenol, formik asit, levoglukozan, guaiakol ve alkillenmiş fenol türevlerinden olduğu tespit edilmiştir. Biyokütle yapısını oluşturan selüloz, hemiselüloz ve lignin yapıların ısıl depolimezasyonu ve ayrıştırılması sonucu sıvı ve gaz ürünler ile katı madde olan odun kömürü olarak isimlendirilen bir madde oluşmaktadır. Biyokütlenin yapısındaki (lignin, selüloz ve hemiselüloz) ısıl bozunması ile asetik asit elde edilmektedir. Pirolize tabi tutulan biyokütlerde; su oluşumu dehidrasyon ile olur; asetik asit oluşumu ksiloz birimine bağlı asetil grupların eliminasyonu ile oluşur; furfural ise ksiloz biriminin dehidrasyonu ile oluşur; formik asit üronik asidin karboksilik gruplarından elde edilir ve son olarak metanol üronik asidin metoksil gruplarından elde edilir.

Appell ve ark. (1971), karbonmonoksit ve su çözücülerinde farklı sıcaklıklarda, sodyum karbonat katalizörü ile farklı lignoselülozik maddeleri sıvı ve gaza dönüştürmeye çalışmışlardır.

Bazı çalışmalarda, biyokütlerde metalik katalizörlerle birlikte hidrojen veya hidrojenle ile birlikte karbonmonoksit eklenerek dönüşüm verimi gözlenmiştir (Wayman, 1980; Goldstein, 1981; White ve Plaskett, 1981; Elliot, 1984).

Demirbaş (1985), katalizör olarak gliserin ve sodyum karbonat kullanılarak odundan elde edilmiş unu sıvı ürünlere dönüştürmüştür.

Liu ve ark. (2013), mısır sapları ununu 180-300 °C'de ve 6-14 su-mısır sapı unu oranında karıştırarak sıvı ürün eldesine bakmışlar ve bu sıvı ürünlerini gaz, ağır yağ, suda çözünen organik bileşikler, uçucu organik bileşikler, asitte çözünenler ve asitte

çözünmeyen katılar olarak fraksiyonlara dönüşümlerini ayırarak incelemiştir. Düşük sıcaklıkta, yüksek oranda su-mısır sapı unu karışımı ve kısa tutulan reaksiyonda daha çok etanolde çözünen organik yapılar ve ağır yağlar elde edilirken asitte çözünen organikler ve katı madde eldesi daha az olmuştur. Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyonlarda gaz ve uçucu organik bileşiklerin oranında artma olmuş bununla birlikte asitte çözünen katı organik bileşiklerin azaldığı gözlenmiştir. Su-mısır sapı unu oranı on ve daha fazla olduğu ortamda biyoyağ oluşum verimi önce artmış sonra azalmıştır.

Budak (2017), yaptığı çalışmada, toz halde etüvde kurutulmuş odun talaşının hızlı ve yavaş piroliz teknikleriyle katalizör, sönmüş kireç ve atık yağ varlığında sıvı ürün eldesi araştırılmıştır. Odun talaşında kül oranı düşük olduğundan sıvı ürün veriminin artmasını sağlamıştır. Hızlı ve yavaş piroliz koşullarında, 300°C ve 650°C sıcaklıkta farklı oranlarda hazırlanmış karışımlar ile yapılan deneylerde, atık yağ kullanıldığında toplam sıvı ürün veriminin arttığı, katı ürün veriminin ise azaldığı görülmektedir. Atık yağ ve talaş karışımına katalizör ve kireç eklenmesi sıvı ürün verimini arttırdığı gözlenmiştir.

Demirbaş (2006), piroliz ile bazı biyokütlelerin (fındık, ceviz, badem ve ayçiçeği kabukları) dönüşümüne sıcaklığın etkisini gözlemlemiştir. Çalışma 500-1200 K sıcaklıklarında reaktör ile yapılmıştır. Sıcaklığın üretilen katı, sıvı ve gaz ürün oranlarını değiştirdiği gözlenmiştir. Sıcaklık ile katı ürün dönüşümü ters orantılıdır. Sıvı ürün veriminin ise 650 ile 800 K sıcaklıklarında en yükseğe çıktığı görülmüştür. Katı ürün yapısı ve üst ısıl değerler hesaplandığında en yüksek ısıl değer % 32 olarak gözlenmiştir. Sıcaklık ile sabit karbon içeriği ve üst ısıl değerler oldukça yüksek doğrusal bir ilişkiye sahip olduğu görülmüştür.

Tiryaki (2013), saf maddelerden üretilen aktif karbonlarda en yüksek verim değerine ligninden elde edilen aktif karbonda (%52) rastlanmıştır. Lignin, selüloz ve hemiselüloz karışımlarından üretilen aktif karbonlarda en yüksek verim domates yaprağından elde edilen aktif karbonda % 40 oranında ölçülmüştür. Çay atığı ve selüloz karışımından üretilen aktif karbonun verimi ise % 41,59 olarak ölçülmüştür.

Yin ve Tan (2012), biyokütlenin asidik, bazik ve nötr ortamlarda hidrotermal işleme sıvılaştırma verimini araştırmıştır. 275-300 °C'de 3,7 ve 14 pH değerlerinde ve 0-30 dakika reaksiyon zamanında selüloz sıvılaştırılmıştır. üretilen biyoyağın bileşiminin

asidik, bazik ve nötr ortamlarda değişik olduğu saptanmıştır. Asidik ve nötr ortamlarda üretilen biyoyağda en çok elde edilen madde 5-Hidroksimetil furfural iken baz ortamda temel yapılar C₂₋₅ karboksilik asitleridir. Sıcaklık ve bekleme süresi arttırıldığında değişik pH değerlerinde bile verimin azaldığı görülmüştür. Asitli ortamda, 5-Hidroksimetil furfural'ın polimerleşmesi biyoyağ veriminin azalmasının başlıca sebebi olarak söylenebilir. Nötr ortamda 5-Hidroksimetil furfural'ın katı ve gaza dönüşmesi biyoyağ veriminin azalması ile sonuçlanmıştır. Baz ortamlarda biyoyağ, kısa zincirli asit ve aldehytlerin üretilmesiyle gazlaşmıştır. Çalışmada biyokütlenin hidrotermal durumlarda biyoyağa dönüşümü araştırılmıştır.

Çağlar ve Demirbaş (2002), pamuk kozası kabukları ununu 775, 850, 925 ve 1025 K sıcaklıklarında katalizörlü ve katalizörsüz olarak piroliz ederek hidrojen oranı yüksek gaz elde etmeye çalışmıştır. Üretilen katı, sıvı ve gaz madde verimine sıcaklığın, katalizörün ve katalizör oranının etkisi gözlenmiştir. Verim ve toplam gaz hacminin arttığı görülmüştür. En fazla hidrojene sahip madde % 59,9 verimle 1025 K sıcaklığında ve % 13 çinko klorür katalizörü şartlarında ölçülmüştür. Düşük sıcaklıklarda katalizörle yapılan deneylerde potasyum karbonat katalizörünün verimi en yüksek çıkmıştır.

Demirbaş ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada mısır koçanı sapı, buğday samanı, tütün sapı, zeytin artığı, fındık ve badem kabukları unlarını piroliz yaparak sıvı ve gaz maddelere dönüşüm verimini araştırmışlardır. Deneyler 600-850 K sıcaklıklarında, 1 K/s ısınma hızı şartlarında yapılmıştır. Sıcaklık artışı, deneyde oluşan gaz verimini artırmış sıvı verimini düşürmüştür. Oluşan gazda karbonmonoksit, karbondioksit, oksijen ve hidrokarbonlar tespit edilmiş ve miktarları belirlenmiştir. Bozunma yüksek sıcaklıkta fazla olduğundan gaz üründeki hidrojen oranı artmış karbonmonoksit oranı ise azalmıştır.

Shui ve ark. (2012), yapılan çalışmada bitümlü Çin kömürü ile pirinç saplarını dört farklı katalizör ile sıvılaştırmasını sağlamışlar ve sıvılaştırma ile oluşan preasfaltene FT-IR ve GPC teknikleri ile analiz edilmişler. Deneylerde katalizörlerin farklı sonuçlara sebep olduğu tespit edilmiştir. Pirinç saplarında biyoyağ verimi Co-Mo/Al₂O₃ ve SO₄²⁻/ZrO₂ katalizörlerinde artarken, bitümlü Çin kömürü için en yüksek ürün verimi FeS ve S katalizörlerinde ortaya çıkmıştır.

Durak ve Genel (2018), yapılan çalışmada, biyokütle, 250, 300 ve 350 ° C'de katalizörlü (FeCl₃, NaOH) ve katalizörsüz olarak hidrotermal sıvılaştırma yöntemi sıvı ürünlere dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünler GC – MS, FT-IR, ¹H NMR, SEM ve elementel analiz yöntemleri uygulanarak incelenmiştir. Yapılan denemeler sonunda, FeCl₃ katalizörü kullanılarak en yüksek sıvı ürün verimi (toplam biyo-yağ) 300 ° C'de % 38.08 olarak elde edilmiştir. 350 ° C'de yapılan deneylerde, en yüksek HHV değeri NaOH katalizörü varlığında 32.35 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

Biçil (2014), Türkiye'de doğal olarak yetişen on bir adet odunsu olmayan lignoselülozik maddenin analizi ve maddelerin üst ısıtma değerleri (ÜİD) üzerine lignin ve ekstraktif madde bileşiklerinin ortak etkisini araştırmıştır. Basit doğrusal regresyon analizi uygulanarak bağımsız şekilde üst ısıtma değerleri üzerine lignin ve ekstraktif madde içeriklerinin etkisi incelenmiştir. Sonuçta ekstraktif içerikler için 0,4054 ve lignin için 0,6321 gibi daha düşük belirleme katsayısı bulunmuştur.

Çolak ve ark. (2018), yapılan çalışmada, prosopis farcta bitkisi hidrotermal sıvılaştırma yöntemiyle katalizörsüz ve H₃B₃O₃, Na₂B₄O₇, 10H₂O, NaOH katalizörleri ile 250, 300 ve 350 °C sıcaklık aralığında sıvı ürüne dönüştürülmeye çalışılmıştır. Elde edilen sıvı ve katı ürünler GC MS, FT-IR, ¹H NMR, SEM ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir. En yüksek sıvı verimi, 350 °C'de % 35.69 olarak sodyum tetraborat katalizörü ile elde edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, sıvı ürünlerin HHV değerleri 300 °C için 19.75 ila 29.54 MJ kg⁻¹ ve 350 °C için 18.06 ila 30.02 MJ kg⁻¹ aralığındadır.

Durak (2018), yapılan diğer bir çalışmada, Trametes versicolor mantarının sıvılaştırılması üzerine sıcaklığın, çözücü ve katalizörü etkisi incelenmiştir. Deneylerde, katalizör olarak Alüminyum oksit, kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Denemeler 250, 270, 290 °C sıcaklıklarında aseton ve izopropanol çözücüleri kullanılarak yürütülmüştür. Deneylerde 250 ve 290 °C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünler GC-MS, FT-IR ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Sıvılaştırma yönteminde, en yüksek sıvı veriminin (% 62.43) asetonunda Al₂O₃ varlığında 290 °C'de elde edildiği görülmüştür. Elde edilen sıvı ürünlerin genel olarak, asitler, alifatik, aromatikler, fenolik bileşikler, şekerler, siklik ve heterosiklik bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir.

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Deneyleerde Kullanılan Araç Ve Cihazlar

1. Analitik terazi
2. Ayırma hunisi
3. Baget
4. Balon joje
5. Beher
6. Cam kroze
7. Desikatör
8. Ekstraksiyon krozesi (kartuj)
9. Elek takımı (40 ve 60 mesh'lik)
10. Elek sallama Cihazı
11. Erlenmayer
12. Etüv
13. Geri soğutucu
14. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı
15. Kantitatif huni
16. Kül fırını
17. Maket bıçağı
18. Mavi bant süzgeç kâğıdı
19. Mezür
20. Naylon torba
21. Nuçe erleni
22. Reaktör
23. Öğütücü
24. Petri kabı
25. Pipet (10 mL)

26. Porselen kroze
27. Rotary Evaporatör (HEİDOLPH)
28. Saat camı
29. Saf su düzeneđi
30. Spatül
31. Su banyosu cihazı
32. Su trompu
33. Soxhelet ekstraksiyon cihazı
34. Teflon bant
35. Termometre
38. Manometre
40. Kroze maşası (50 cm)
41. Elek takımı-2 (0.075 mm- 0.850 mm aralğında)
42. Mikro pipet(100-1000 µl) (İsolab)
43. Mikro pipet (1-5 mL) (İsolab)
44. Saf Su Cihazı (Şimşek Labor teknik)
45. Santrifüj (Nüve NF200)

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. n-bütanol
2. Aseton
3. 2- Bütanol
4. Etanol
5. Metanol
6. Hidroklorik Asit
7. Nitrik Asit
8. Sodyum Hidroksit
9. Sülfürik Asit
10. Petrol eteri

3.2. Yöntem

3.2.1. Örnekleme

Yapılacak deneylerde kullanmak amacıyla alınan örnek ana kütleyi temsil etmelidir. Üzerinde çalışılacak sığırkuyruğu (verbascum) bitkisi Van ilinin muhtelif kırsal bölgelerinde toplanmıştır.



3.2.2. Öğütme ve Eleme

Analizi yapılacak olan sığırkuyruğu bitkisi örnekleme ve hazır hale getirilmesi TAPPI T11 m-45 standardına göre yapıldı. Madde öğütücüde öğütüldü. 40 ve 60 mesh'lik ile eleme işlemi yapıldı. Büyük parçalar 40 mesh'lik (0,425 mm) üzerinde daha küçük parçacıklar ise 60 mesh'lik (0,250 mm) elekten geçirilerek elendi. 60 mesh'lik elekte kalan numune üzerinde çalışmalar yapıldı. Daha sonra elenmiş olan madde çalışmalar için hava almayan siyah naylon torbalarda bekletildi. Maddenin nem oranının açık hava koşulları ile aynı olması için konulduğu naylon torbaların ağızları arasına açık tutuldu. Numune torbalarının ağızları kapatılarak korundu (Anonim, 1998).

3.2.3. Yığın Yoğunluğu Tayini

Numunenin yığın yoğunluğunun tespiti için, elenmemiş maddeden belirli hacim ve ağırlıkta küp yapısında kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konuldu, madde ve kutu ağırlığı ölçülerek, yığın yoğunluğu tespiti aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\text{Yığın yoğunluğu} = [(M_1 - M_0) / V]$$

$$M_0 = \text{Boş kutunun ağırlığı, (g)}$$

$$M_1 = \text{Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)}$$

$$V = \text{Kutunun hacmi, (cm}^3\text{)}$$

3.2.4. Lignin Tayini

Örnek maddeden elde edilecek lignin TAPPI T13 m-54 standardına göre üretildi. Sığırkuyruğu sapı unu kuvvetli asitlerle muamele edildiğinde, karbonhidratlar hidrolize olur ve lignin ile birlikte çözünmeden kalır. Önce uygun çözücü kullanarak ekstraktiflerin ayrılması sağlanmalıdır.

Sığırkuyruğu sapı unundan 1 g alınarak bir behere aktarıldı ve içerisine 12-15 °C'deki 15 mL % 72'lik H₂SO₄ ilave edildi. Daha sonra 18-20 °C'de arasıra karıştırılarak iki saat beklendi. Beherde içindeki madde yıkanarak bir litrelik erlenmayer içine alındı. Asit derişimi % 3'e ininceye kadar, distile su eklendi. Oluşturulan bu karışım geri soğutucu altında dört saat kaynamaya bırakıldı. Çözünmeyen maddenin

çökmesi sağlanınca sabit tartıma getirilerek tartılmış porozitesi üç olan krozeden karışım süzöldü. İçerisinde bulunan serbest asit artıkları 500 mL sıcak su ile asit uzaklaştırılmaya kadar yıkandı. Ve porozitesi üç olan kroze ile $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de fırında kurutulup bir desikatörde soğumaya bırakılarak sabit tartıma gelmesi sağlandı. Oluşan madde alınan örneğin ağırlığına oranlanarak yüzde (%) olarak aşağıdaki formöl ile hesaplandı (Anonim, 1998).

$$\text{Lignin (\%)} = (M_1/M_0) \times 100$$

$$M_1 = \text{Lignin ağırlığı (g)}$$

$$M_0 = \text{Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)}$$

3.2.5. Selöloz Tayini

Numunedeki selöloz oranı TAPPI 05-2C3 71 standardına uygun şekilde yapıldı. Verbascum sapı unundan 2 g alınarak. Bir beher içine 10 mL 40°Be 'lik HNO_3 ile 40 mL 96° 'lik etil alkol ilave edildi. Elde edilen bu karışım verbascum sapı ununun eklendiği balon içine konuldu ve geri soğutucu altında yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. HNO_3 'in yardımıyla yağlı maddeler çözünmekte, hemiselölozlar hidrolize uğramakta ve lignin nitrofenolik bileşiklere dönüşmektedir. Burada etil alkol, selölozu HNO_3 'ten korumaktadır. Bir saat kaynatıldıktan sonra porozitesi iki olan kroze ile balondaki sıvı süzöldü ve tekrar 10 mL HNO_3 ile 40 mL etil alkolden oluşan yeni bir karışım ile kroze üzerinde kalan madde yıkanıp balona alındı. Tekrar bir saat süreyle kaynatıldı ve aynı işlem üç defa tekrarlandı. Bu işlem yapıldıktan sonra porozitesi iki olan krozeden süzme yapıldı, sıcak su ile kroze üzerinde kalan numune asit uzaklaştırılmaya kadar yıkandı ve $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulup bir desikatörde soğutularak sabit tartıma getirildi. Elde edilen kalıntı örnek ağırlığına oranlanarak yüzde (%) olarak aşağıdaki formöl ile hesaplandı (Kurschner ve Hoffer, 1969).

$$\text{Selöloz (\%)} = (M_1/M_0) \times 100$$

$$M_1 = \text{Selöloz ağırlığı (g)}$$

$$M_0 = \text{Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)}$$

3.2.6. Kül Tayini

Kül tayini TAPPI T211 om-85 standardına uygun şekilde yapıldı. Kül tayini için iki tane ısıya dayanıklı kroze kullanıldı. Önce krozeler, 575 ± 25 °C'de sabit tartıma getirildi ve üzerlerine kül tayini yapılacak sığirkuyruğu (verbascum) sapı unundan ikişer gram alınarak krozelere eklendi. İçinde madde bulunan krozeler kül fırınına yerleştirildi, sıcaklık 575 ± 25 °C olarak ayarlandı, iki saat sonra fırından madde çıkarıldı, sabit bir tartım getirildi. Kül miktarı yüzde (%) olarak aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\text{Kül (\%)} = (M_1/M_0) \times 100$$

$$M_1 = \text{Kül ağırlığı (g)}$$

$$M_0 = \text{Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)}$$

3.2.7. Nem Tayini

Sığirkuyruğu (verbascum) sapı unundan birer gram ağırlığında iki adet örnek alındı. Her biri önceden nem oranı belirlenmiş petri kaplarına kondu. Sıcaklık 105 ± 2 °C'ye ayarlanır. Etüvde iki saat kurutuldu, desikatörde soğutuldu ve tartılarak nem oranı bulundu. Nem miktarı yüzde (%) olarak aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\text{Nem (\%)} = [(M_0 - M_1)/M_0] \times 100$$

$$M_1 = \text{Örneğin kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)}$$

$$M_0 = \text{Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)}$$

3.2.8. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş bir kroze örnekten 0,0001 mg duyarlılıkla bir gram madde eklendi. Kroze kapatıldı ve 950 ± 5 °C'deki fırına yerleştirildi. Örneğin yanmamasına özen gösterildi. Kroze fırında yedi dakika süresince bekletildi daha sonra çıkartıldı ve desikatörde soğutulularak sabit tartıma getirilerek tartıldı. Numunedeki uçucu madde miktarı yüzde (%) olarak aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(M_0 - M_1)/M_0] \times 100 - M$$

M_1 = Örneğin ısıtıldıktan sonraki ağırlığı (g)

M_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)

M= Örneğin nem miktarı

3.2.9. Sabit Karbon Tayini

Uçucu madde miktarında bulunduktan sonra elde edilen verilerle sabit karbon miktarı aşağıdaki formülle hesaplandı.

Sabit karbon (%)= 100- (nem+kül+uçucu madde)

3.2.10. Ekstraktif Madde Tayini

40 mesh'lik elekten geçen ve 60 mesh'lik elek üzerinde kalan sığırkuyruğu sapı unundan on gram alındı ve ekstraksiyon krozesi (kartuj) içine yerleştirildi. Daha sonra bu kroze soxhlet ekstraksiyon cihazına yerleştirildi ve petrol eteri ile kroze içindeki sığırkuyruğu sapı unu altı saat süre ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Ekstraksiyon sıcaklığı on dakikada bir sifon yapacak şekilde ayarlandı. Ekstraksiyondan sonra krozeden çıkarılan sığırkuyruğu sapı unu açık havada kurumaya bırakıldı. Açık havada kurutulan örnek 103 ± 2 °C'ye ayarlanmış etüvde çözücü uzaklaşmaya kadar kurutuldu. Ekstraktif madde miktarı yüzde (%) olarak aşağıdaki formül ile hesaplandı (Anonim, 1998).

Ekstraktif madde (%) = $[(M_0 - M_1) / M_0] \times 100$

M_1 = Örneğin ekstraksiyondan sonraki ağırlığı (g)

M_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)

3.2.11. Sıvılaştırma Deneylerinin Yapıldığı Reaktör

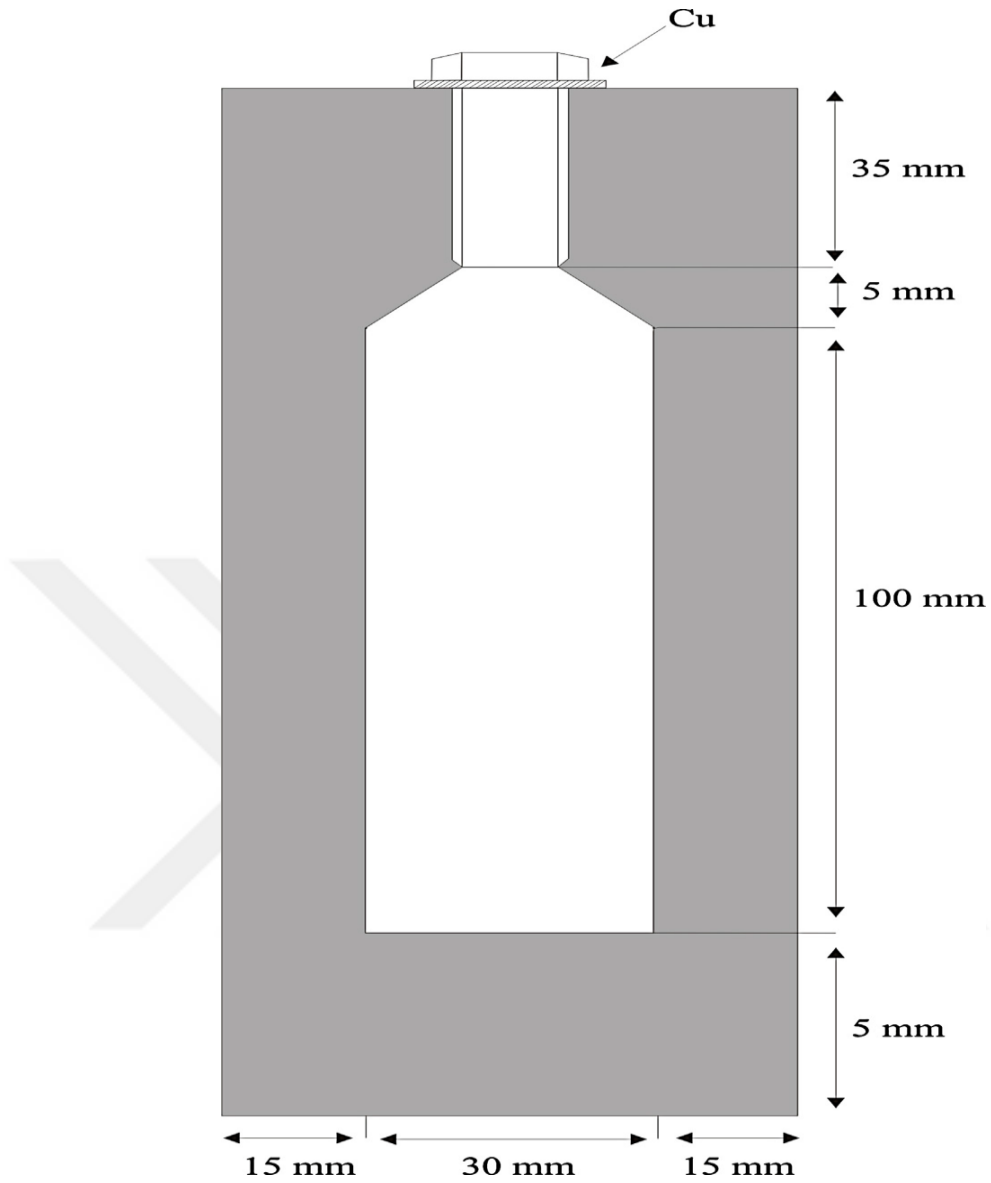
Yapılan sıvılaştırma işleminde kullanılan yüksek basınç reaktörünün yapısı aşağıda şekil 3,1' de gösterilmiştir. Sıvılaştırma işlemleri 316 paslanmaz çelikten üretilmiş 75 cm^3 hacme sahip yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Isıtma işlemi 2000 watt gücünde izolasyonu yapılmış kül fırınında gerçekleştirildi.

3.2.12. Sıvılaştırma Deneylerinde Kullanılan Parametreler

Sıvılaştırılma deneylerinde kullanılan tüm parametreler aşağıda verilmiştir (tablo 6) Deneylerde 40 mesh geçen 60 mesh geçmeyen parçacık boyutundaki örnekler kullanıldı. Sıvılaştırma deneylerinde beş farklı çözücü (metanol, etanol, aseton, n-Bütanol ve 2-bütanol) kullanıldı. Katalizör kullanılan deneylerde ise katalizör olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanıldı. Öncelikle reaktör kullanılmadan Metanol, Etanol, n-Bütanol, 2-Bütanol olmak üzere dört farklı çözücünde (Metanol ve Etanolde %5, %10 NaOH katalizörü kullanılarak) çözücülerin kaynama sıcaklığında, ürün verimine bakıldı. Sonra 300 °C sıcaklıkta aynı parçacık boyutunda örnek kullanılarak katalizör ile (NaOH) ve farklı katalizör yüzdelerinde (%5, %10) deneyler yapıldı ve hem katalizörün hem de katalizör yüzdesinin ürün verimi üzerine etkileri incelendi.

Tablo 5. Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	Değerler
Parçacık boyutu (40mesh-60 mesh)	40 mesh geçen 60 mesh ten kalan
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	300, kaynama noktalarına göre
Çözücüler	Metanol, Etanol, Aseton, n-Bütanol, 2-Bütanol
Katalizörler	Sodyum hidroksit(NaOH)
Katalizör Yüzdesi	%5, %10



Şekil 8. Basınç altında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan reaktör.

3.2.13. Sıvılaştırma Deneilerinin Yapılışı

Sıvılaştırma deneylerinde beş farklı çözücü (metanol, etanol, aseton, n-Bütanol ve 2-bütanol) kullanıldı. Katalizörlü deneylerde ise katalizör olarak sodyum hidroksit, kullanıldı. Reaksiyonlar yüksek basınç reaktöründe ve Reaktör kullanılmadan gerçekleştirildi. Yüksek basınç reaktörünün kullanıldığı deneyler 300 °C’de ve reaktör kullanılmayan deneylerde ise çözücünün kaynama sıcaklığında gerçekleştirildi. Reaktörlü deneyler yapılmadan önce içinde bir şey olmayan kül fırını yaklaşık yetmiş

beş dakika çalıştırıldı. Reaktörün içi her bir deney yapılmadan önce kullanılacak olan çözücü ile temizlendi. Bütün deneylerde, sığırkuyruğu (verbascom) sapı unundan ikişer gram kullanıldı. Katalizörlü deneylerde ise alınan sığırkuyruğu sapı ununa ek olarak kullanılacak katalizör oranı kadar (% 5, %10) katalizör reaktör içine ilave edildi. Daha sonra reaktör, eklenecek çözücü ile reaktörün içinde hava kalmayacak şekilde tamamen dolduruldu. Oluşabilecek sızıntıların engellemek için, reaktörün civatasının etrafı teflon bant ile sarıldı ve dikkatle reaktörün ağzına yerleştirildi. Hazırlanan düzenek, çalışma sıcaklığında bir saat on beş dakika süreyle kül fırında bekletildi. Sonra, reaktör kül fırından çıkarıldı ve hemen soğutuldu. Daha sonra reaktörün civatası yavaş yavaş çıkarılarak içerideki sivilaşmayan gaz dışarı çıkarıldı. Kalan katı ve sıvı materyal bir behere boşaltıldı, reaktörün içinde madde kalmaması için kendi çözücüsü ile temizlenerek aynı behere eklendi. Beherdeki karışım, daha önceden $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilmiş olan üç numaralı cam krozedden, nuçe erleni vasıtası ile süzüldü. Kroze ve içindeki kalıntı iki saat süre ile $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulup, bir desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Nuçe erleninde kalan süzüntü süzüldü. Daha sonra bu süzüntünün çözücüsü rotary evaporatörde uzaklaştırılarak sivilaşmış ürün elde edildi.

Reaktör kullanılmadan yapılan deneylerde lignin numunesinden iki gram alınarak 250 ml'lik bir balon jöjeye konularak üzerinde 75 ml çözücüsü eklendikten sonra üç saat süre ile kaynama sıcaklığında bekletildi. Daha sonra elde edilen sıvı ve katı madde porozitesi üç olan krozede süzüldü. Aradaki süzün rotary evaporatör cihazında çözücüsü uçurularak Sivilaşmış ürün elde edildi ve aradaki kütle farkından dönüşüm oranı hesaplandı.

3.2.14. Gaz kromatografisi–kütle spektroskopisi (GC-MS) spektrumları

Sivilaştırma deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri yapılmıştır. Analizler 60 m uzunluğunda, 0.25mm iç çapında ve 0.25 μm film kalınlığındaki HP–INNOWAX kolonunda gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı başlangıçta 40°C sıcaklıkta iki dakika bekleme süresinden sonra $40^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla 280°C 'ye ayarlanmıştır ve bu sıcaklıkta on dakika beklenmiştir. Bileşikler, ADAMS.1, NIST05a.L ve Wiley7n.1 olmak üzere üç farklı kütle spektral veri bilgileri kullanılarak karakterize edilmiştir

4. BÖLÜM

BULGULAR

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan sığırkuyruğu (verbascum) sapı ununun nem, kül, uçucu madde, sabit karbon tayini ve ekstraktif madde tayini yapıldı. Bunun yanı sıra lignoselülozik olduğu bilinen ham maddenin lignin, selüloz ve organik ekstraktif miktarlarını bulmak için bileşen analizleri yapılarak ham madde ile ilgili temel bilgiler tespit edildi. Ham maddenin özellikleri belirlendikten sonra uygulanan katalizörsüz ve katalizörlü sıvılaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verildi. Sıvılaştırma ürün verimi üzerine sıcaklığın, katalizörün, katalizör yüzdesinin ve çözücünün etkileri incelendi. Ayrıca katalizörlü ve katalizörsüz sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlere farklı spektroskopik ve kromatografik analizler uygulanarak elde edilen sonuçlardan sıvılaştırma ürünlerinin karakterizasyonu yapıldı ve bileşimleri belirlendi.

4.1. Kullanılan Ham Maddenin Özellikleri

Sığırkuyruğu bitkisinin yapısında bulunan madde bileşimleri tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 6. Sığırkuyruğu (Verbascum) bitkisinin bileşimi.

Bileşim	Ağırlık %
Lignin	22.32
Selüloz	42.10
Nem	5.12
Kül	2.33
Uçucu madde	76.62
Sabit karbon	15.93
Organik ekstraktif	0.67

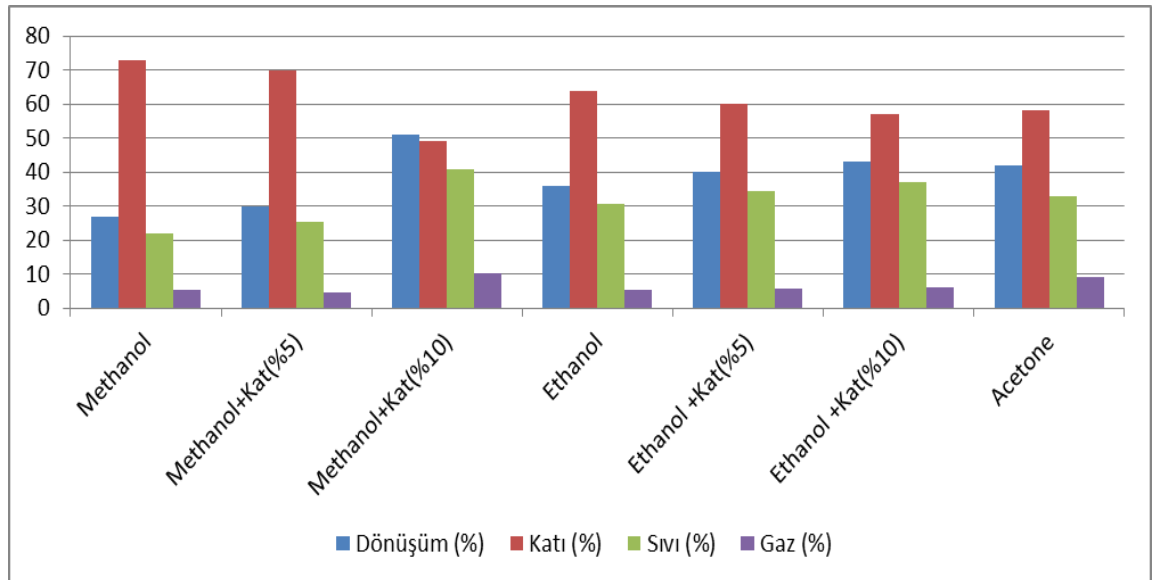
Bitkiden elde edilen ligninin reaktör kullanılarak ve reaktör kullanılmadan yapılan deneylerin sonuçları tablo 8 ve tablo 9’da verilmiştir.

4.2. Sıvılaştırma Ürün Verimleri Üzerine Çözücü Etkisi

Bu çalışmada n-bütanol, 2-bütanol, metanol, etanol ve aseton olmak üzere beş farklı çözücü süper kritik ekstraksiyon için kullanıldı. Bunların reaktörlü ve reaktör kullanılmadan yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler tablo 8-9 ve bu deneylerin sütun grafikleri verilmiştir. Bu tablolarda görüldüğü gibi reaktörsüz deneylerde en yüksek verimin n- bütanol olduğu görülmektedir. Reaktörlü deneylerde ise katalizör kullanılarak yapılan metanol olduğu görülmektedir.

Tablo 7. 300 °C’de elde edilen deneme sonuçları.

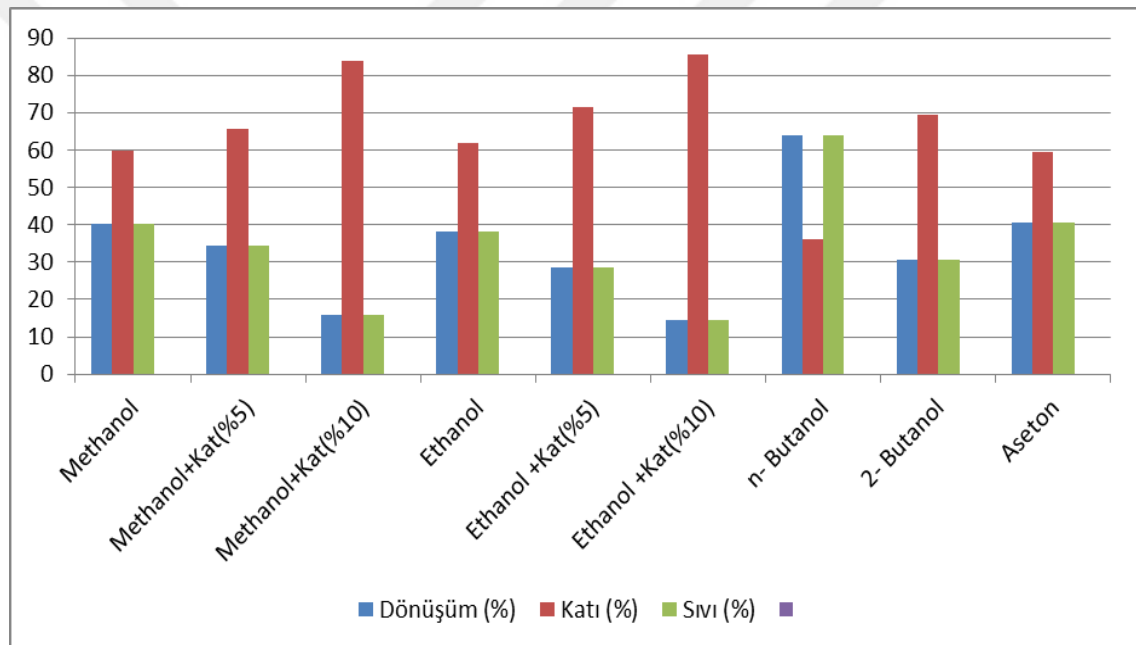
Çözücü	Dönüşüm (%)	Katı (%)	Sıvı (%)	Gaz (%)
Methanol	27	73	21.78	5.22
Methanol+Kat(%5)	30	70	25.37	4.63
Methanol+Kat(%10)	51	49	40.89	10.11
Ethanol	36	64	30.73	5.27
Ethanol +Kat(%5)	40	60	34.45	5.55
Ethanol +Kat(%10)	43	57	36.88	6.12
Acetone	42	58	33.06	8.94



Şekil 9. 300 °C yapılan denemelerin sütun grafiği.

Tablo 8. Kaynama sıcaklığında yapılan denemelerin sonuçları.

Çözücü	Dönüşüm (%)	Katı (%)	Sıvı (%)
Methanol	40.26	59.74	40.26
Methanol+Kat(%5)	34.38	65.62	34.38
Methanol+Kat(%10)	16.01	83.99	16.01
Ethanol	38.02	61.98	38.02
Ethanol +Kat(%5)	28.41	71.59	28.41
Ethanol +Kat(%10)	14.48	85.52	14.48
n- Butanol	63.84	36.16	63.84
2- Butanol	30.71	69.29	30.71
Aseton	40.54	59.46	40.54

**Şekil 10.** Kaynama sıcaklığında yapılan denemelerin sütun grafiği.

4.3. Sıvılaştırma ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi

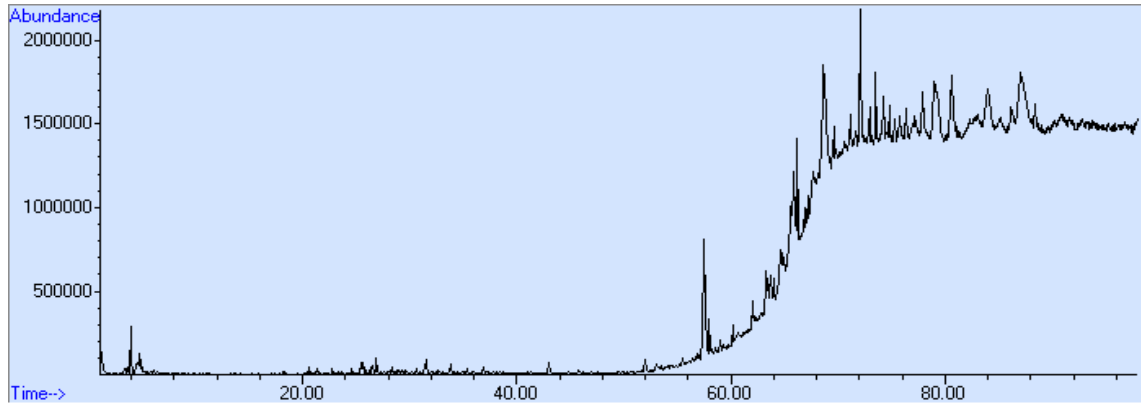
Sığırkuyruğu sapları ile ilgili daha önceki çalışmalarda bu parametreye bakılmıştır. Yapılan araştırma sonunda en verimli sıcaklık 573 K olarak tespit edilmiştir. Bundan dolayı reaktörlü deneylerde 573 K sıcaklık kullanıldı. Reaktörsüz deneylerimiz de ise çözücünün kaynama noktasında üç saat ligninin kaynatılması suretiyle dönüşüm deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar ilgili grafiklerde verilmiştir.

4.4. Sıvılaştırma Karakterizasyonu

Sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürünler, içerik ve yapılarının belirlenmesi için çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler ile karakterize edildi.

4.5. Gaz Kromatografisi–Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Spektrumları

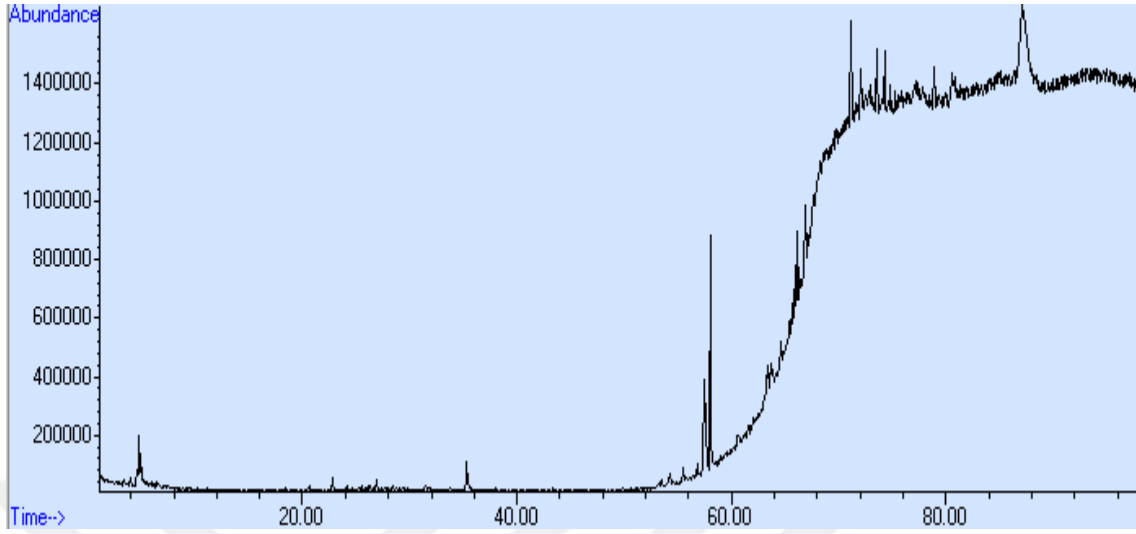
Sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin bileşenlerinin bulunabilmesi için GC/MS analizleri yapılmıştır. İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarında bulunan Agilent GC-MS 7890A/5975C cihazında yapılmıştır.



Şekil 11. Ligninin 300 °C’de metanol ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 9. Ligninin 300 °C’de metanol ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

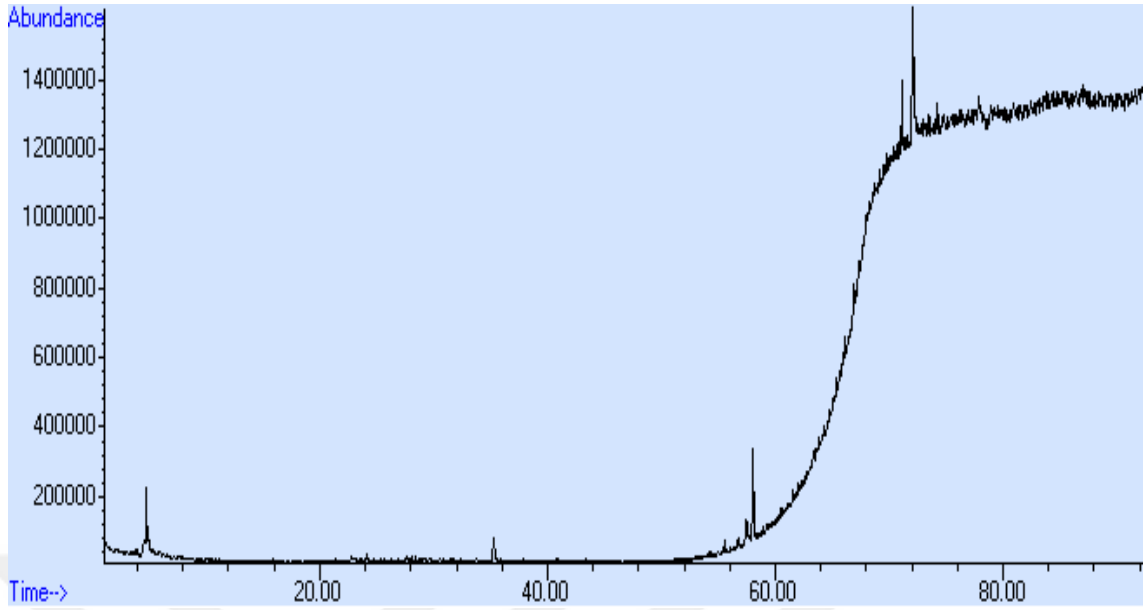
Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	4-hidroksi-3,5-dimetoksi-, hidrazid Benzoik asit,	2.86
2	2,6-Dimetoksifenol	0.17
3	2,3-Dimetiltetrahidro-2-furanol	0.14
4	dimetil ester Butandioik asit	0.05
5	metoksi-, dimetil ester Butandioik asit,	0.10
6	16-metil-,metil ester Heptadekanoik asit,	0.73
7	Valerik asit	0.05
8	Metil (3,4-dimetoksifenil)(hidroksi)asetat	0.03
9	1,2-Sikloheksandikarboksilik asit	0.05
10	2- heptil Siklopentanon,	1.37
11	Oktaetilen glikol	0.20
12	3-Asetoksi-3-Hidroksipropionik asit metil ester	0.06
13	Oktaetilen glikol monododesil eter	5.18
14	metil ester Hekzadekanoik asit,	1.34
15	dietil ester Propanedioik asit,	0.05
16	monometil ester Butandioik asit,	0.01
17	metil ester9-Oktadekanoik asit (Z)-,	0.79
18	4-metil-, metil ester Oktadekanoik asit,	0.08
19	Hekzadekanamid	0.26
20	p,.beta.-Dinitrostiren	0.27
21	4,5,11,12-Tetra hidro benzo[a]piren	1.7
22	1,2,3,7,8,9-Hekzahidro benzantrasen Perilen,	3.44
23	Oktaetilen glikol monododesil eter	3.26
24	1,2,3,7,8,9-Hekzahidro-benzo[C] Fenantrin, 4-metoksi Perilen,	9.11
25	Etilen oksit heptamer	2.23
26	1,2,3,7,8,9-.....Hetamer Perilen,	2.87
27	1,4,7,10,13,16,19- Hepta oxacyclo henicosane	10.73
28	1,4,7,10,13,16-Hekza oxanona desane 18-propyl-	1.19
29	1,4,7,10,13,16- Hekza oxacyclo okta desane	38.60
30	Heptaetilen glikol monododesil eter	5.07
31	Etilen oksit heptamer	4.45



Şekil 12. Ligninin 300 °C’de metanol ile % 5 katalizörlü (NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 10. Ligninin 300 °C’de metanol % 5 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

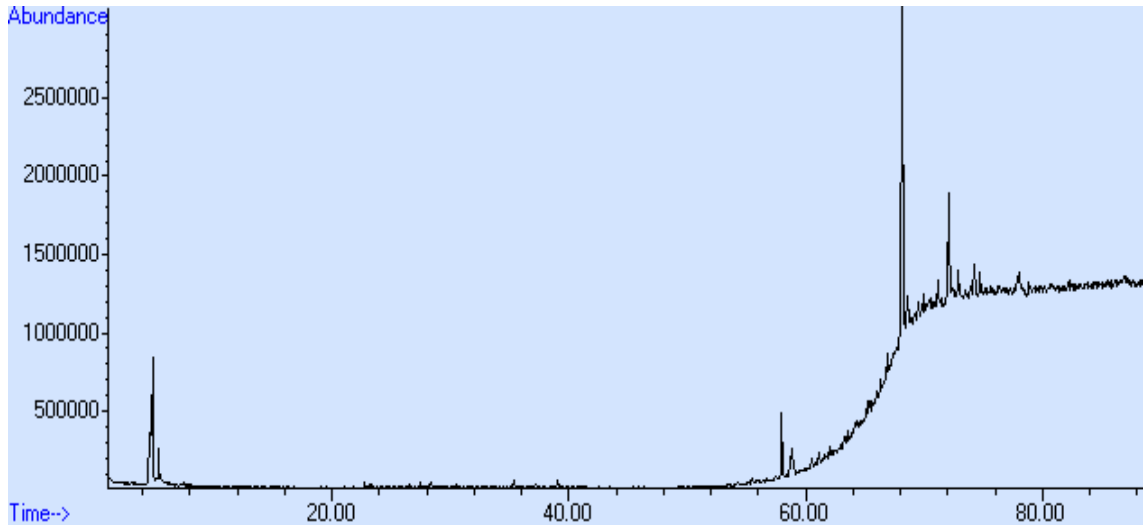
Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	4-hidroksi-3-metoksi, metil ester Benzoik asit,	3.33
2	(1-Feniletıl) Benzen	0.15
3	dimetil ester Butandioik asit,	0.05
4	3-metil Pentanoik asit,	0.08
5	3- metoksifeniletıl alkol	14.56
6	Oktaetilen glikol	3.75
7	2-Metoksi-4- vinilfenol	0.13
8	1-Penten-3-ol, 4-metil-	0.13
9	Oktaetilen glikol	0.61
10	metil ester hegzadekanoik asit,	1.44
11	2-Metoksi-3- metilpirazin	0.26
12	Oktaetilen glikol monododesil eter	0.69
13	Etilen oksit heptamer	0.35
14	2-Metoksi-3- metilpirazin	0.26
15	1,4,7,10,13,16- Hekza oksasiklo okta desan	42.76
16	1,4,7,10,16,19- Hepta oksasiklo henikosan	23.05
17	Etilen oksit heptamer	8.31



Şekil 13. Ligninin 300 °C’de metanol % 10 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 11. Ligninin 300 °C’de metanol % 10 katalizörlü (NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

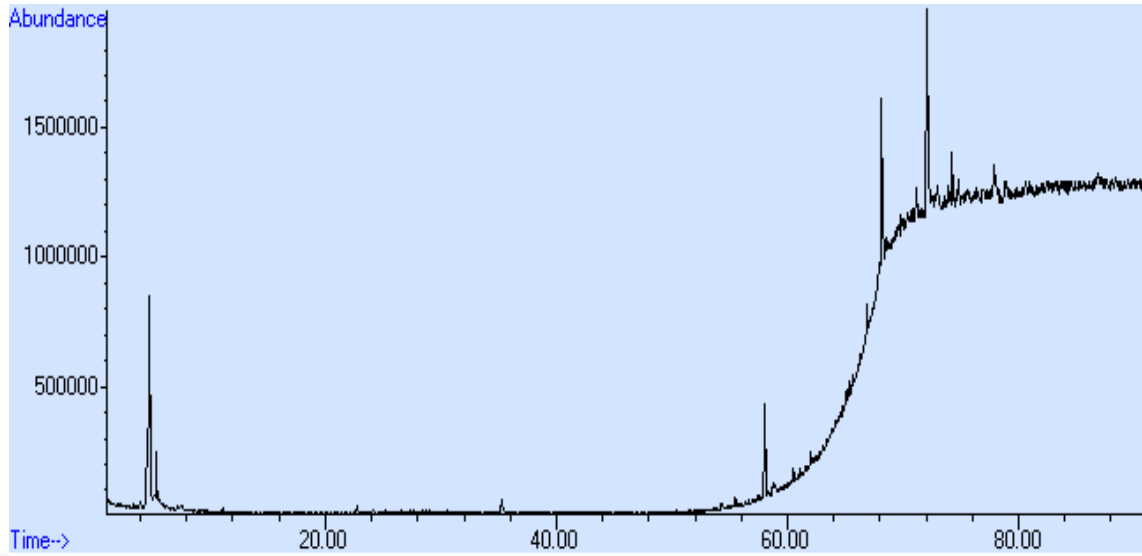
Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	2-Metoksi-4- vinilfenol	0.02
2	2-Propanol, 2-metil	1.78
3	Oktaetilen glikol	7.67
4	Heptaetilen glikol	4.01
5	Pentaetilen glikol	2.33
6	metil ester Hekzadekanik asit,	0.13
7	2,6- dimetoksifenol	0.13
8	Oktaetilen glikol monododesil eter	0.32
9	2- Metoksi -3- metilpirazin	0.10
10	1,4,7,10,13,16- Hekza oksasiklo okta desan	39.77
11	1,4,7,10,16,19- Hepta oksasiklo henikosan	7.13
12	Etilen oksit heptamer	36.56



Şekil 14. Ligninin 300 °C’de etanol ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 12. Ligninin 300 °C’de etanol ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

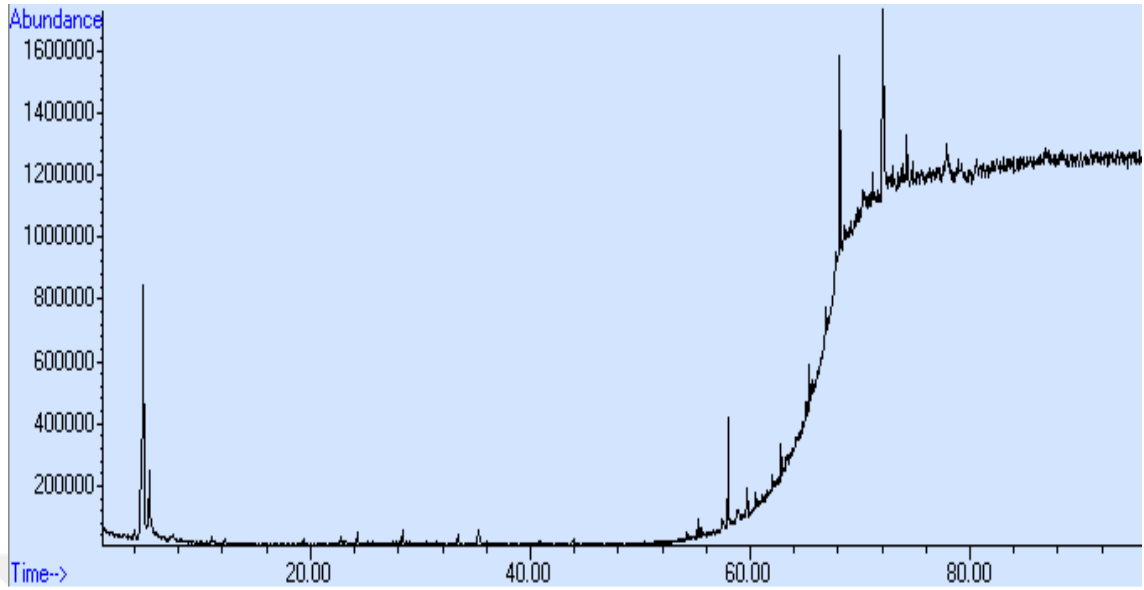
Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	2,6- Dimetoksifenoldür	1.48
2	1,2,5- Trimetoksi -3-metil benzen	0.61
3	Bütirik asit	0.08
4	2-Metoksi-4- vinilfenol	0.20
5	Oktaetilen glikol	22.61
6	5-(etoksimetil) 2- Furankarboks aldehit,	0.24
7	1,2- Metilpropil ester	36.81
8	2-Metoksi-3- metilpirazin	0.33
9	metilenbis [metil Silan,	0.08
10	Etil palmitat	0.08
11	Dietil Ftalat	0.33
12	Oktaetilen glikol monododesil eter	0.45
13	1,4,7,10,13,16-Hekza oksanona dekan 18- propil -	0.16
14	Etilen oksit heptamer	36.48



Şekil 15. Ligninin 300 °C’de etanol ile % 5 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 13. Ligninin 300 °C’de etanol ile % 5 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

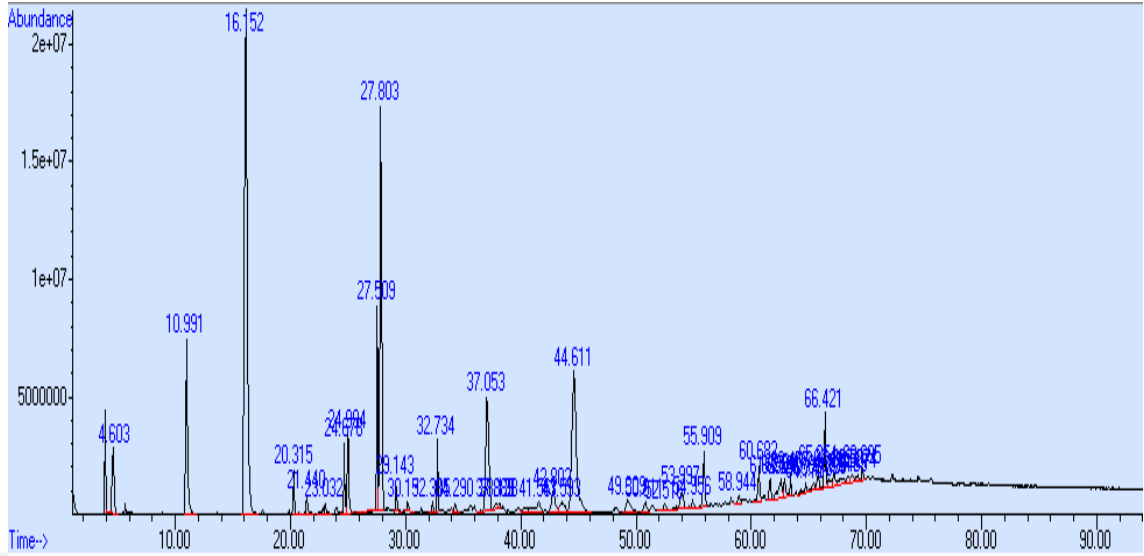
Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	1,2,4- Trimetoksibenzen	0.18
2	2,6- Dimetoksifenol	1.29
3	2-Propanol, 2-metil	5.61
4	Oktaetilen glikol	10.12
5	Oktaetilen glikol	18.04
6	Heptaetilen glikol	12.23
7	oktadesil ester İzobütirik asit,	1.73
8	1,2- Benzen dikarboksilik asit, dibutil ester	27.57
9	2-Metoksi-3- metilpirazin	0.18
10	2,3,5- Trimetilanisol metil silan	0.07
11	1,4,7,10-Tetra oksasiklo dodekan	0.11
12	Etilen oksit heptamer	22.80



Şekil 16. Ligninin 300 °C'de etanol %10 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 14. Ligninin 300 °C'de etanol ile %10 katalizörlü(NaOH) reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	4-hidroksi-3-metoksi, metil ester Benzoik asit,	0.35
2	1,2,5- Trimetoksi -3- metil benzen	0.21
3	eicosametil Siklo decasiloksan,	0.60
4	tetradekametil Siklo heptasiloksan,	0.28
5	oktadekametil Siklo nonasiloksan,	0.35
6	2-Metoksi-4- vinilfenol	0.21
7	Oktaetilen glikol	25.16
8	2-Propanol, 2-metil	10.14
9	monododesil eter Heptaetilen glikol,	0.14
10	monododesil eter Oktaetilen glikol,	0.64
11	metil ester Hekzadekanik asit,	0.46
12	1,2- Benzen dikarboksilik asit, dibutil ester	40.57
13	3,4- Dihidroksimandik asit, etil ester, tri-tms	0.46
14	2,6- dimetoksifenol	2.04
15	metilenbis [metil Silan,	14.26
16	9-Okta decen amit	3.18
17	2-Metoksi-3- metilpirazin	0.50
18	1,4,7,10,13,16- penta oksa siklopendekan	0.35

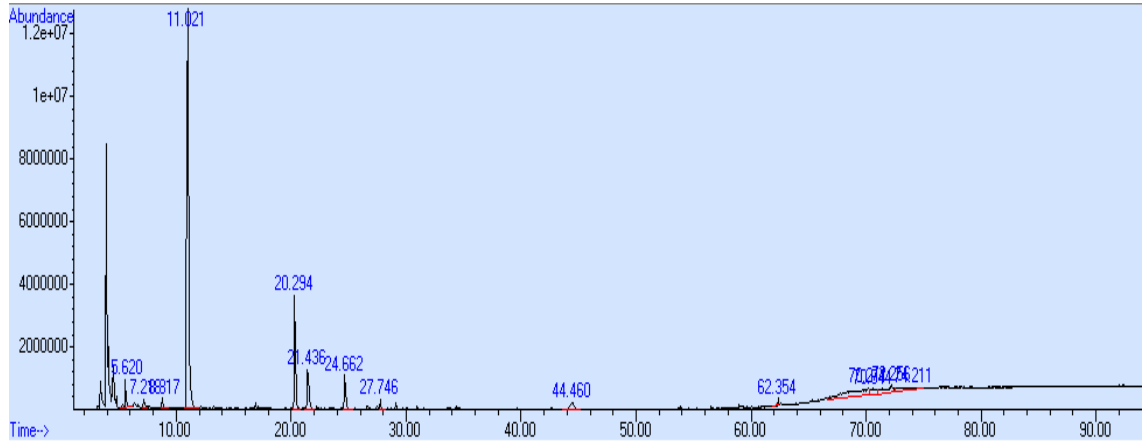


Şekil 17. Ligninin 300 °C’de aseton katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 15. Ligninin 300 °C’de aseton ile katalizörsüz reaktörle yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	1-(2- butenil)-2,3-dimetil Benzen,	4.01
2	2-(butenil)-5-(1,1-dimethiletil) -1,3- Benzen, dimetil	1.41
3	1,4-dimetil-2-(2-metilpropil) Benzen,	0.29
4	1,2,3-trimetil- Benzen,	39.40
5	oksim Benzaldehid,	0.43
6	1,3,5-trimetil-2-(1-metil Benzen,	18.73
7	8-metoksi1- asetonaptan,	9.67
8	3-metil2- Butenoik asit,	1.57
9	2-Heptanol	7.92
10	Propofol	0.51
11	4-hidroksi-4-metil2-Pentanon,	1.15
12	İzoporon	6.59
13	2,2- dietoksipropan	3.25
14	Furan -2- karboksilik asit	0.43
15	3- Metilbut -2- enoik asit, 3,4- diklorofenil ester	0.37
16	3-Heksen-1-ol, 2,5-dimetil-, format	0.96
17	p- simen	0.80
18	2,5-Heptadien-4-1, 2,6-dimetil	2.43

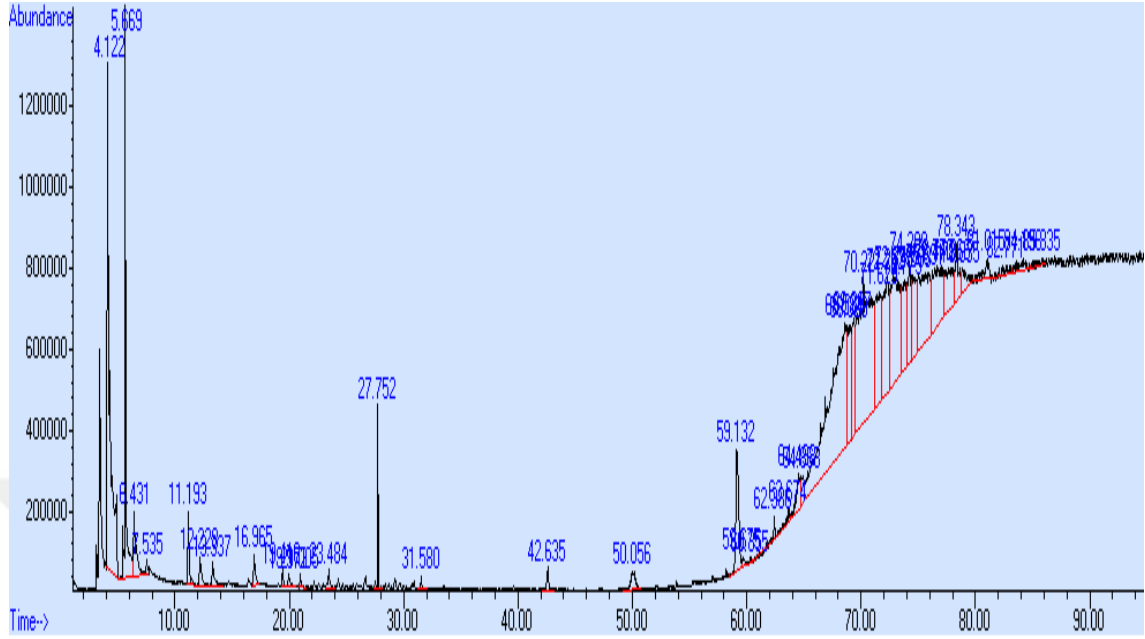
4.6. Reaktör Kullanılmadan Yapılan Deneylerin GC-MC ve Sıvı Ürün Bileşikleri



Şekil 18. Ligninin reaktör kullanılmadan aseton ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 16. Ligninin reaktör kullanılmadan aseton ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

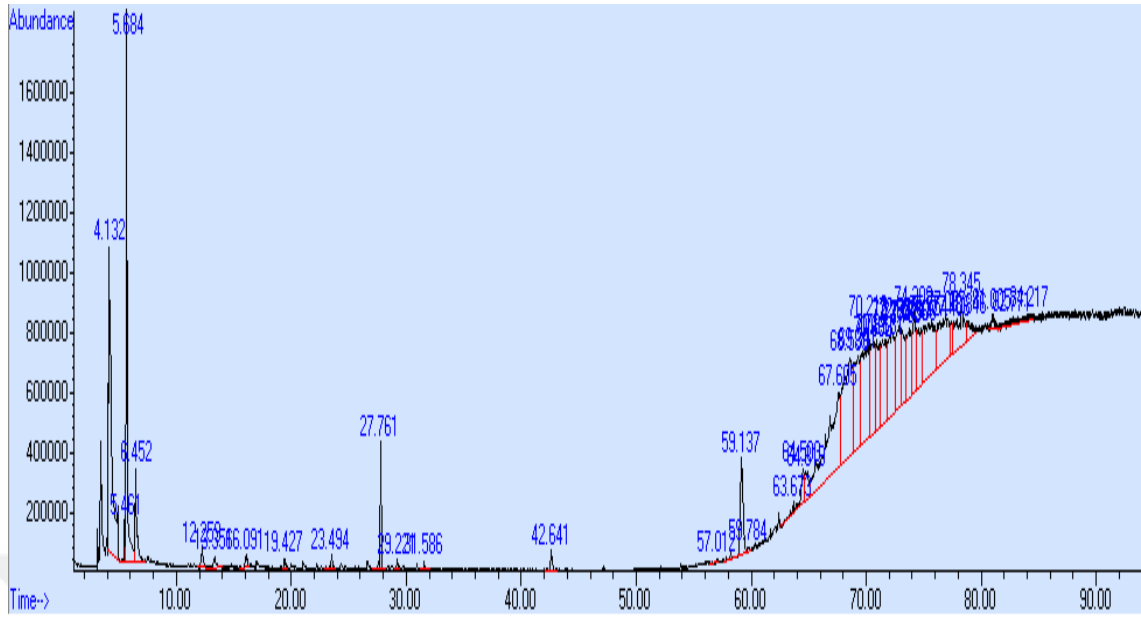
Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	Tolüen	0.84
2	Benzoik asit	0.45
3	4- fenil Piridin,	0.31
4	Etan - kloro	0.48
5	decametil siklopentasiloksan,	0.39
6	Sikloheksil asetat	0.30
7	oktametil siklotetrasilikon,	1.77
8	2,6- dimetoksifenil ester Ftalik asit,	0.31
9	İzobutilmilmetil keton	0.87
10	Metil dihidrojasmonat trans -2- Heksenal	59.57
11	6-Metilenbisiklo Hexane	0.36
12	Metil 4,8-Dimetil-10-Oxoundecano	0.78
13	2-Hidroksi-2-Metil-4-Pentanon	8.99
14	1,2- Epoksisiktoheksan	4.91
15	Pentaetilen glikol	1.16
16	Metoksi-6-okso-1,2-didehidrokrin -11- Etil asetat	0.16
17	Etil palmitat	0.73
18	1,4,7,10,13,16- hekzaokzasiklooktadekan	13.16
19	Disiloksan1,3- dietoksi-1,1,3,3- tetrametil	0.63
20	2,6-Dimetil-6-nitro-2-hepten-4-10	0.49
21	2,5-Heptadien-4-one, 2,6-dimetil	3.25



Şekil 19. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 17. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

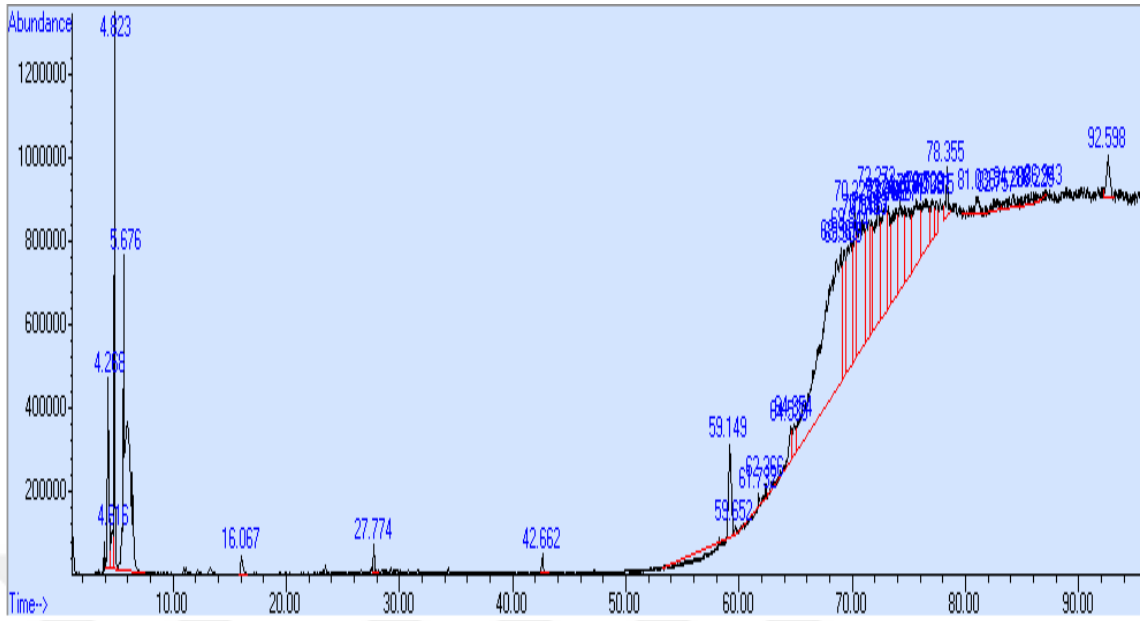
Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	2- Furanilkarboksaldehid	0.81
2	2- furanmetanol	0.97
3	heksametil siklotrisiloksanın,	33.46
4	dekametil siklopentasiloksan,	1.83
5	dodekametil Siklo hekzasiloksan,	0.69
6	oktametil siklotetrasilikon,	12.88
7	4-penten-1-etil ester Dodekanoik asit,	0.36
8	Oktaetilen glikol monododesil eter	0.61
9	Etilen oksit siklikheksamer	0.16
10	Heptaetilen glikol monododesil eter	2.48
11	Etil stearat Etil oktadekanoat,	2.60
12	Etil palmitat	9.94
13	1,4,7,10,13,16- hekzaokzasiklooktadekan	31.22
14	3,5- dihidroksibenzamid	1.38
15	Trans-metildi etoksisilan	0.52



Şekil 20. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile % 5 katalizörlü(NaOH) yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 18. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile % 5 katalizörlü(NaOH) yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

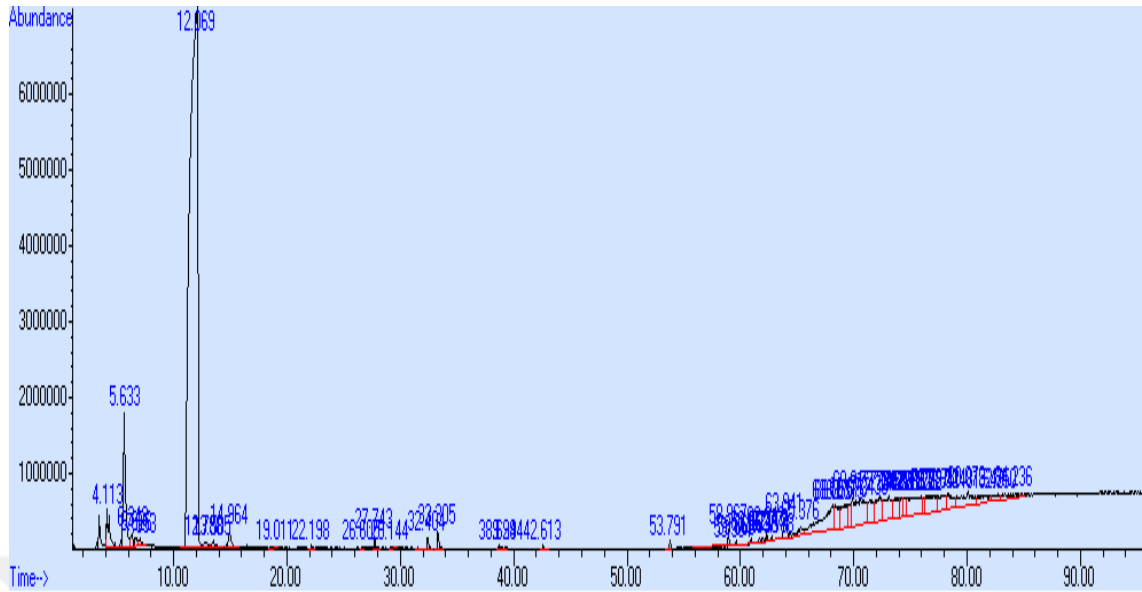
Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	2- Furanilkarboksaldehid	0.48
2	Benzoik asit	0.35
3	1,3,5-trimetilBenzen	0.61
4	heksametil Siklotrisiloksan,	28.23
5	dodekametil Siklo hekzasiloksan,	0.41
6	oktametil siklotetrasilikon,	10.31
7	6-Metilenebisiklo hekzan	0.77
8	Oktaetilen glikol monododesil eter	3.35
9	Oktaetilen glikol	3.54
10	Heptaetilen glikol	12.89
11	Etil palmitat	8.50
12	1,4,7,10,13-Penta oksasiklo penta dekan	0.16
13	1,4,7,10,13,16- hekzaokzasiklooktadekan	25.26
14	disiloksan 1, 3- dietoksi-1, 1,3,3- tetrametil	5.09



Şekil 21. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile % 10 katalizörlü(NaOH) yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 19. Ligninin reaktör kullanılmadan etanol ile % 10 katalizörlü(NaOH) yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	2- furanmetanol	0.70
2	1,2,3-trimetil- Benzen	1.00
3	Metan dikloro	7.15
4	oktametil Siklotetrasilikon,	27.59
5	Oktaetilen glikol	15.75
6	1,3- diproylene glikol	2.14
7	Heptaetilen glikol	22.20
8	Etilen oksit cyclic heksam	3.33
9	Etil palmitat	0.27
10	1,4,7,10,13,16- hekzaokzasiklooktadekan	12.57
11	dietoksidimetil - Silan,	7.24



Şekil 22. Ligninin reaktör kullanılmadan n-bütanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu.

Tablo 20. Ligninin reaktör kullanılmadan n-bütanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün bileşikleri.

Sıra No	Bileşik	Bulunma yüzdesi
1	1,4- Dinitrolu -benzen	4.85
2	Sikloheksan	2.26
3	1- Bütan oksibütan	46.11
4	Oktadeametil - siklononasiloksan	0.97
5	butil ester Formik asit,	3.02
6	butil ester Hekzadekanik asit,	7.55
7	butil ester Butanoik asit,	7.23
8	hidroksi-, dibutil ester Butandioik asit,,	0.86
9	4-okso, butil ester Pentanoik asit,	3.67
10	6-Metil-2- Fenilidol	16.30
11	2-(2- Tiyenil) Piridin	3.67
12	Dibutoksi (dimetil)silan	3.45

Yukarıdaki tablolarda deneyler sonucu elde edilen bileşikler ve yüzdeleri verilmiştir. Görüldüğü gibi karmaşık bir yapıda olan lignin monoaromatik, alifatik, oksijenli bileşikler, azotlu bileşikler sınıflarında birçok farklı maddeye dönüşmüştür.



5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde ülkeler için çok önemli olan enerji, özellikle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler için vazgeçilmez bir durum arz eder. Ülkelerin ekonomik, sosyal, kültürel ve bilimsel seviyeleri ürettikleri ve tükettikleri enerji miktarı ile ölçülürken; sanayileşme ve nüfusun hızla artışı ülkelerin enerjiye olan gereksinimini ciddi şekilde arttırmaktadır. Günümüzde harcanan enerjinin büyük bir kısmı birincil enerji kaynakları olan kömür, petrol ve doğalgazdan sağlanmaktadır. Ancak bu kaynakların yakın zamanda bitecek olması ve çevre kirliliğine sebep olmaları gibi olumsuz yönlerinden dolayı, temiz ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına yönelik araştırmalar oldukça artmıştır. Dünyada, son yıllarda özellikle biyokütlenin enerji üretiminde kullanılması üzerine yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir.

Türkiye enerji ihtiyacını tamamını kendisi karşılayamamakta ve bu açıdan dışa bağımlı durumda olup, özellikle taşkömürü, petrol ve doğalgaz gibi enerjileri ithal etmekte ve dışa bağımlılık oranı %70'in üzerindedir. Bu da ülkeye ekonomik olarak çok fazla yük oluşturmaktadır. Oysa ülkemiz, coğrafi konumu itibariyle yenilenebilir enerji kaynakları bakımından büyük bir potansiyele sahiptir. Özellikle tarım ve orman ürünleri bakımından çok zengin olan ülkemiz yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle açısından önemli miktarda hammadde kaynağına sahiptir. Ülkemizde bulunan buna benzer kaynakların aktif olarak kullanılmaya başlanması için yapılacak çalışmalar oldukça önemlidir.

Yapılan bu çalışmada enerji olarak ekonomik bir değeri olmayan, endüstriyel açıdan kullanımı bulunmayan, çorak bölgelerde yabani olarak yetişen, bölgemizde bol miktarda bulunan ve tamamen atık biyokütle kaynaklarından biri olan sığırkuyruğu (Verbascum) kullanılmıştır. Sığırkuyruğu bitkisi saplarından elde edilen ligninin termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile sıvılaştırılması gerçekleştirilerek içerdiği maddeler araştırıldı.

Bu çalışmadan elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Sıgirkuyruğu sapı ununun 573 K'de reaktörde ve reaktörsüz yapılan deneylerde değişik çözücülerle ve değişik katalizörlerle elde edilen dönüşüm yüzdeleri tablo 8-9'da verilmiştir.

Reaktör kullanılmadan çözücü maddenin kaynama sıcaklığında katalizörsüz yapılan deneylerde en iyi dönüşümün %63 ile n-bütanol'de gerçekleştiği ve sırasıyla metanol (%40), aseton (%40), etanol (%36) ve 2-bütanol'e (%30) doğru azaldığı görülmüştür. Bu durumun n-bütanol'ün lignin'in bozunmasıyla ortaya çıkan maddeleri daha iyi çözmesiyle ortaya çıktığı tahmin edilmektedir. Kaynama sıcaklığında reaktörsüz yapılan bu deneylerde metanollü ve etanollü ortamda kullanılan katalizörün (NaOH) yüzdesi arttıkça (%5, %10) dönüşümün metanolde (katalizörsüz) %40'tan (%10 katalizörlü) %16'ya ve etanolde (katalizörsüz) %38'den (%10 katalizörlü) %14'e düştüğü gözlenmiştir (tablo 9). Kaynama sıcaklığında yapılan reaktörsüz deneylerde katalizörün (NaOH) dönüşümü metanol ve etanolde olumsuz etkilediği görüldü.

Yüksek basınç reaktörü kullanılarak 573 K'de katalizör kullanılmadan yapılan deneylerde en iyi dönüşümün sırasıyla aseton (%42), etanol (%36) ve metanol'de (%27) olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin asetonun süperkritik şartlarda bitkinin bünyesindeki ligninin bozunmasından dolayı ortaya çıkan maddeleri daha iyi çözmesinden ileri geldiği tahmin edilmektedir (tablo 8). Metanol ve etanolde katalizör (NaOH) kullanıldığında dönüşümün arttığı, katı yüzdesinin azaldığı sıvı ve gaz yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Metanollü deneylerdeki dönüşüm, (katalizörsüz) %27'den (%10 katalizör) %51'e çıkmıştır. Etanollü deneylerdeki dönüşüm (katalizörsüz) %36'dan (%10 katalizörlü) %43'e çıktığı gözlenmiştir. Katalizörün metanol ve etanolde dönüşüme yardımcı olduğu görülür (tablo 8).

Farklı çözücülerin lignin arasındaki bağları farklı oranlarda çözünmesine sebep olmaktadır. Lignin reaktör kullanılarak 573 K'de ve reaktör kullanılmadan çözücünün kaynama sıcaklığında farklı çözücülerde değişik oranlarda parçalanmaya uğramaktadır. Dönüşüm yüzdesinin değişimi buna bağlanabilir.

Bir diğer değişken olan katalizörün (NaOH) etkisi sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Reaktör kullanılmadan çözücünün kaynama sıcaklığında yapılan deneylerde, sodyum hidroksitin dönüşümü azalttığı görülmüştür. Katalizör kullanılan

yüksek basınç reaktörüyle (300 °C) yapılan deneylerde katalizörün dönüşümü arttırdığı gözlenmiştir.

Tüm bu bilgiler ışığında Sığırkuyruğu (verbascum) bitkisinin bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKÇA

- Akçay, T. (2014). *Trakya bölgesinde çeltik sapının biyokütle potansiyeli ve enerji değerlerinin saptanması*. Namık Kemal Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Anonim, (1998). *Tappi Test Methods*. Atlanta, Georgia: Tappi Press.
- Appel, H.R., Fu, Y.C., Feriedman, S., Yavorsky, R.M., Wender, I., (1971). Converting organic wastes to oil. *Bureau of Mines Report of Investigation, 7560, U.S.A.*
- Ayhan, E.A. (2009). *Enerji kaynakları, dünya enerji güvenliği ve orta asya jeopolitiği çerçevesinde Türkiye'nin enerji politikaları ve ekonomik yansımaları*. Kafkas Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Biçil, M. (2014). *Türkiye kökenli bazı lignoselülozik materyallerin lignin ve ekstraktif madde içeriklerinin üst ısıtma değerleri üzerine etkisi*. Kafkas Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Biller, P., & Ross, A. B. (2016). 17 - Production of biofuels via hydrothermal conversion. *BT - Handbook of Biofuels Production* pp. 509–547.
- Bore, M. (1970). *TGA of wood and it's components. thesis*1-56.
- Budak, M.S. (2017). *Biyokütleden hızlı piroliz yöntemi ile biyoyakıt eldesi*. Sakarya Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Brennan, L., Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14(2): 557-577.
- Caballero, B., Finglas, & Fidel, T. (2003) *Encyclopedia of food sciences and nutrition*.
- Chen, C., Gao, J.S., Yan, Y.J. (1997). Original preasphaltenes and asphaltenes in coals. *Fuel Processing Technology*, 55:143-151.

- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25: 294-306.
- Crofcheck, C., Montross, M.D., Berkovich, A., Andrews, R., (2005). The effect of temperature on the mild solvent extraction of white and red oak. *Biomass & Bioenergy*, 28:572-578.
- Çağlar, A., Demirbaş, A. (2001). Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by supercritical fluid extraction and low pressure pyrolysis in the presence of alkalis. *Energy Conversion & Management*, 42:1095-1104.
- Çağlar, A., Demirbaş, A. (2002). Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 43; 489-497.
- Çetin, A.E. (2014). *Ülkemizin jeotermal enerji kapasitesi ve yapılabilecekler*. <http://www.gonder.org.tr/wp-content/uploads/2014/06/JEOTERMAL-ENERJ%C4%B0-Ayşegül-Çetin.pdf> Erişim tarihi:24.05.2019
- Çolak, U., Durak, H., Genel, S. (2018). Hydrothermal liquefaction of Syrian mesquite (*Prosopis farcta*): Effects of operating parameters on product yields and characterization by different analysis methods. *The Journal of Supercritical Fluids* 140 (2018) 53–61.
- Çokan, M., (2003). *Dalga enerjisi. II. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu* Kitapçığı, Cilt 1, Sf. 118-125.
- Çöp, Ö. H., (2018). *Lignoselülozik biyokütlenin inorganik bileşenlerinin uzaklaştırılmasının kül özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi*. İstanbul üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Demirbaş, A. (1985). *Chim.Acta Turc.*13, 363.
- Demirbaş, A. (1991). *Fuel Sci.and Technol.Int'l* .9, 425.

- Demirbaş, A. (1997). Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 76: 431-434.
- Demirbaş, A. (2000). Liquefaction of olive husk by supercritical fluid extraction. *Energy Conversion & Management*, 41: 1875-1883.
- Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.
- Demirbaş, A. (2006). Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 285–289.
- Demirbaş, A. (2007). The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, 88 (6), 591–597.
- Demirbaş, A.H., Demirbaş, A.S., Demirbaş, A. (2004), Liquid fuels from agricultural residues via conventional pyrolysis. *Energy Sources*, 26, 821-827.
- Doğanay, H. (1995). *Türkiye ekonomik coğrafyası özel eğitim yayınları*, 6, 380.
- Doherty, W. O. S., Mousavioun, P., Fellows, C. M. (2011). Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops & Products*, 33(2), 259–276.
- Durak, H., Genel, Y., (2018). Hydrothermal conversion of biomass (*Xanthium strumarium*) to energetic materials and comparison with other thermochemical methods. *The Journal of Supercritical Fluids*, 140, 290–301.
- Durak, H., (2018). *Trametes versicolor* (L.) mushrooms liquefaction in supercritical solvents: Effects of operating conditions on product yields and chromatographic characterization. *The Journal of Supercritical Fluids*, 131, 140–149.

- Elliot, D.C. (1984). Analysis and upgrading of biomass liquefaction products, v.4, reacooperative project D-1. *Biomass Liquefaction Test Facility, National Energy Administration, Sweden.*
- Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB), (2019). *Biyokütle enerjisi.* <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokutle> Erişim tarihi:13.06.2019
- Eral, M., 1998. Tubitak-TTGV bilim-teknoloji-sanayi tartışmaları platformu. *Enerji teknolojileri politikası çalışma grubu raporu, Ankara.*
- Ertaş, M., (2010). *Bazı artık biyokütellerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu.* Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi: Doktora tezi.
- ETKB (Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı), (2015). *Enerji ve tabii kaynaklar bakanlığı. rüzgâr enerjisi.* <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Ruzgar> Erişim tarihi:11.05.2016
- ETKB (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı). (2016). *Ocak ayı enerji raporu, Türkiye enerji tüketimi.* <http://www.enerji.gov.tr> Erişim tarihi:29.10.2016
- Fagernas, (1995). L. Chemical and Physical Characterisation of Biomass-based Pyrolysis Oils. Literature Review VTT Research Notes, 1706, Technical Research Centre of Finland, Espoo.
- Ganesh, A., Banerjee, R. (2001). Biomass pyrolysis for power generation a Potential Technology. *Renewable Energy*, 22:9-14.
- Geyer, U., Heinze, T., Stei, A., Klenn, D., Marsch, S., Schumann, D. and Schmauder, H. (1994). Formation, derivatization and applications of bacterial cellulose. *Int. J. Biol. Macromol*, 16, 343-347.
- Goldstein, I.S. (1981). *Organic chemicals from biomass.* Cleveland: CRC pres.
- Grassi, G. (1992). R and D Biomass programme of the C.E.C., *Renexable Energy and the Environment*, V.3, 12-55. New York: Pergamon Pres.

- Hall, D.O., Woods, I., Senelwa, A.K., Rosillo-Calle, F. (1992). Biomass for energy; future supply prospects. in renewables for fuel and electricity. Ed.T.Johnson ve ark., Washington D.C.: Island Pres.
- Klaubert, H., Meier, D. (2002). Untersuchungen zur wirbelschichtpyrolyse von holzpartikeln. *BFH Arbeitsbericht* 2002/1.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, D. H., Avcı, E. D. (2005). Türkiye’de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması. III. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Bildiriler*.
- Kurschner, K., Hoffer, A. (1969). Ein neues verfahren zur bestimmung der zellulose in hölzern und zellstoffen. *Technologie und Chemie der Papier-u. Zellstoff-Fabrikation*, 26: 125-139.
- Kurtuluş, M. (2010). *Lignoselülozik materyallerden termokatalitik işleme suda çözüldürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi*. Çukurova Üniversitesi: Yüksek Lisans Tezi.
- Kurtuluş, G., Tabakoğlu, Ö. F., Türe, İ. E. (2006). Türkiye de hidrojen enerjisi çalışmaları. *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Kongresi*.
- Liu, H.M., Li, M.F., Sun, R.C. (2013). Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-Lump distribution and characterization of products. *Bioresource Technology*, 128: 58–64.
- Martinez, A.T., Camarero, S., Gutierrez, A., Bocchin, P., Galletti, G.C. (2001). Studies on wheat lignin degradation by Pleurotus species using analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59 :401–411.
- Meier, D., Larimer, D.R., Faix, O. (1986). *Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents*. *fuel*, 65:910-915.
- Mert, S. (2012). *Dalga enerjisi dönüşüm sistemi tasarımı ve deneysel çalışması*. İstanbul Teknik Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.

- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20, 848-889.
- Nunes, L. J. R., De Oliveira Matias, J. C., & Da Silva Catalão, J. P. (2018). Chapter 3 - biomass torrefaction process. *Torrefaction of Biomass for Energy Applications* s. 89–124.
- Ocak, M.E., (2014). *Güneş enerjisinin kaynağı nedir?* <http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/gunes-enerjisinin-kaynagi-nedir>
Erişim Tarihi: 18.05.2019
- Odyakmaz O. (2008). *Yenilenebilir enerji kaynaklı santrallerde enerji üretimi ve denetimi*. Yıldız Teknik Üniversitesi: Doktora tezi.
- Onay, Ö., Koçkar, O. M. (2003). Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy*, 28, 2417-2433 *Organic Wastes To Oil*, Bureau of Mines Report of Investigation, 7560, U.S.A.
- Öztürk. M. (2017). Hayvan gübresinden biyogaz üretimi. Çevre ve orman bakanlığı. Ankara. s. 53.
- Pittman, J. K., Dean, A. P. and Osunkedo, O. (2011). The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. *Bioresource Technology*. 102(1): 17 25.
- Proskurina, S., Heinimö, J., Schipfer, F., & Vakkilainen, E. (2017). Biomass for industrial applications: The role of torrefaction. *Renewable Energy*, 111, 265–274.
- Poletto, M., Pistor, V., & Zattera, A. J. (2013). Structural characteristics and thermal properties of native cellulose.
- Rubin, E. M. (2008). *Genomics of cellulosic biofuels*. 454(August), 841–845.

- Sawayama, S., Minowa, T., Yokoyama, S.Y. (1999). Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae. *Biomass & Bioenergy*, 17:33-39.
- Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis a review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081–1096.
- Shreve, R.N., Brink, J.A. (1983). *Chemical process industries*, translated from English to Turkish by A.İ.Çataltaş, , Ankara: İnkılap ve Aka Publisher.
- Shui, H., Jiang, Q., Cai, Z., Wang, Z., Lei, Z., Ren, S., Pan, C., Li, H. (2013). Coliquefaction of rice straw and coal using different catalysts. *Fuel*, 109: 9–13.
- Starr, M. (2018). *Scientists have figured out when and how our sun will explode, and it's going to be epic. ScienceAlert.* <https://www.sciencealert.com/what-will-happen-after-the-sun-dies-planetary-nebula> Erişim tarihi:20.12.2018
- Şenel, M. C. (2012). *Rüzgar türbinlerinde güç iletim mekanizmalarının tasarım esasları-dinamik davranış.* Ondokuz Mayıs Üniversitesi: Yüksek Lisans Tezi.
- Şenel, M. C., Koç, E. (2015). Dünyada ve Türkiye’de rüzgâr enerjisi durumu genel değerlendirme. *Mühendis ve Makina*, cilt 56, sayı 663, s. 46-56.
- Tiryaki, B. (2013). Selüloz, hemiselüloz ve ligninden aktif karbon üretimi. Ankara Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Torres, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Legarreta, J.A., Cabrero, M.A., Gonzales, A., Chomon, M.J., Gondra, K. (2000). Recycling by pyrolysis of thermoset composites: *characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained.* *Fuel*, 79, , 897-902.
- Türe, S. (2001). Biyokütle enerjisi, Temiz Enerji Vakfı, Sayfa: 1-5. Ankara.

- TMMOB (Türkiye Makine Mühendisleri Odası), (2013). *Türkiye'nin enerji görünümü. jeotermal enerji.* http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/a5a69d7ec06d9cd_ek.pdf?dergi=1522 Erişim tarihi:19.09.2016
- TMMOB (Türkiye Makine Mühendisleri Odası), (2018). Türkiye'nin enerji görünümü *EİGM/ETKB Genel Enerji Denge Tabloları.* nisan 2018 raporu, yayın no: mmo/691.
- Üçgül, İ., Akgül, G. (2010). Yenilenebilir enerji kaynakları araştırma ve uygulama merkezi. batı yerleşkesi, 32260 Isparta.
- Ültanır, M. Ö. (1998). 21. *Yüzyıla girerken Türkiye'nin enerji stratejisinin değerlendirilmesi.*, Yayın No: TÜSİAD-T/98- 12/239, İstanbul: *TÜSİAD Yayınları*
- Ün, Ü.T. (2003). Dalgı enerjisi teknolojisı, ekonomisi, çevresel etkisi ve dünyadaki durumu. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Kitapçığı*, Cilt 1, sf. 109-117, İzmir.
- Valenzuela, M.B., Jones, C.W., Agrawal, P.K. (2006). *Energy Fuels*, 20 pp. 1744–1752.
- Walawender, W.P., Ganesan, S., Fan, L.T. (1981). Symposium papers energy from biomass and wastes. *Chicago, II. Institute of Gas Techonology*, 517-528.
- Wayman, M., (1980). Alcohol from Cellulosics; The hydrolysis extraction pres. NTIS Document No.Conf. 8010302,U.S. Department of Commerce, Springfield, VA.
- White, L. P., Plaskett, L. G. (1981). Biomass as fuel London; *Academic World Renewable Energy Congress.* Pergamon Pres, Vol:3, 1192-1193. Press, 211. New York.
- Wise, E.L., Karl, H.L. (1962). Cellulose and hemicelluloses in pulp and paper science and technology. Vol. 1, Pulp, Earl, C.L. (Ed.), New York: *McGraw Hill-Book Co.*

Xianwen, D., Chuangzhi, W., Haibin, L., Yong, C. (2000). *The fast pyrolysis of biomass in cfb reactor. Energy Fuels*, , 552-557.

Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45, 651–671.

Yılmaz, S. (2007). *Alternatif besin yan ürünlerinden bakteriyel selüloz üretimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.

Yin, S., Tan, Z. (2012). Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions. *Applied Energy*, 92:234–239.



EKLER

EK 1. Özgeçmiş

ÖZ GEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Adı Soyadı : Erkan ÇAKIN
Doğum Yeri ve Tarihi : 23.05.1984 Merkez/VAN

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilgisi Öğretmenliği.
Yüksek Lisans Öğrenimi : Yüzüncü yıl üniversitesi Kimya eğitimi bilim dalı.

Yabancı Diller : İngilizce



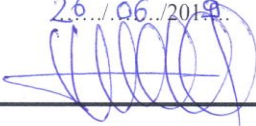

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-2019	Milli Eğitim Bakanlığı.	Öğretmen

İletişim

E-Posta Adresi : erkan_ckn@hotmail.com

Ek 2. Tez orijinallik raporu

	VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ Eğitim Bilimler Enstitüsü
	LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ Eğitim Bilimler Enstitüsü
24/06/2019	
Tez Başlığı / Konusu	
Sığırkuyruğu bitkisi (Carboscum) saplarından elde edilen ligninin farklı sıcaklık ve çözücülerdeki dönüşümü	
Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 66 ... sayfalık kısmına ilişkin, 26.06.2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin ...intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 15 (Orbes) dir.	
Uygulanan Filtreler Aşağıda Verilmiştir:	
- Kabul ve onay sayfası hariç, - Teşekkür hariç, - İçindekiler hariç, - Simge ve kısaltmalar hariç, - Gereç ve yöntemler hariç, - Kaynakça hariç, - Alıntılar hariç, - Tezden çıkan yayımlar hariç, - 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)	
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi İnceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içemediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.	
Gereğini bilgilerinize arz ederim.	
 26.06.2019. Erkan ÇAKIN Adı, Soyadı, İmza	
Adı Soyadı : Erkan ÇAKIN Öğrenci No : 10911810163 Anabilim Dalı : Ortaöğretim Fen ve Matematik alanları Eğitimi Programı : Kimya eğitimi Statüsü : Y. Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>	
DANIŞMAN Prof. Dr. Hasan GENÇ 26.06.2019 	ENSTİTÜ ONAYI UYGUNDUR 26.06.2019  Servet CAN Enstitü Sekreteri