

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI EĞİTİMİ  
ANABİLİM DALI

**HERACLEUM PERSICUM BİTKİSİ SAPLARININ ENERJİ HAMMADDESİ  
OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Tefrik AYSU

DANIŞMAN: Prof. Dr. M. Maşuk KÜÇÜK

VAN – 2011

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI EĞİTİMİ  
ANABİLİM DALI

**HERACLEUM PERSICUM BİTKİSİ SAPLARININ ENERJİ HAMMADDESİ  
OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Tefrik AYSU

VAN – 2011

## KABUL ve ONAY SAYFASI

Prof. Dr. M. Maşuk KÜÇÜK danışmanlığında, Tevfik AYSU tarafından hazırlanan “*Heracleum Persicum* Bitkisi Saplarının Enerji Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi” isimli bu çalışma 05/05/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ortaöğretim Fen ve Matematik Eğitimi Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. M. Maşuk Küçük

İmza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Yaşar GENEL

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ...../...../..... gün ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

**Doç. Dr. Fatih Çelen**  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

### HERACLEUM PERSICUM BİTKİSİ SAPLARININ ENERJİ HAMMADDESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

AYSU, Tevfik

Yüksek Lisans Tezi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları  
Eğitimi

Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Maşuk KÜÇÜK

Mart 2011, 64 sayfa

Bu çalışmada otsu bitkilerden olan heracleum persicum bitkisi saplarının bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi için, heracleum persicum sapları öğütüldü. Un haline getirildi ve daha sonra bir otoklav içinde, basınç altında, değişik sıcaklıklar ve değişik organik çözücüler (metanol, etanol, aseton ve 2-bütanol) ve katalizör olarak sodyum karbonat ve sodyum hidroksit kullanılarak katalizörlü ve katalizörsüz dönüşüm işlemleri gerçekleştirildi. Bu çalışmadaki amaç petrol kaynaklı yakıtlara alternatif yakıt elde etmektir.

**Anahtar Kelimeler:** Heracleum persicum sapı, Heracleum persicum sapının dönüşümü, Biyokütle, Süperkritik sıvı ekstraksiyon, Biyokütle kullanımı, Sıvılaştırma, Kimyasal dönüşüm

## ABSTRACT

### UTILIZATION OF HERACLEUM PERSICUM STALKS AS A SOURCE OF ENERGY

AYSU, Tevfik

Msc, Department of Secondary School Science and

Mathematics Branches Education

Supervisor: Prof. Dr. M. Maşuk KÜÇÜK

March 2011, 64 pages

In this study, herbal *Heracleum persicum* stalks were grinded for utilization as a source of energy. They were converted to flour and then in an otoklav, under pressure at different temperatures and by using some organic compounds (methanol, ethanol, acetone and 2-butanol) as catalysts sodium carbonate and sodium hydroxide, transformation activities were realized with and without catalyst. The aim of this study was to obtain an alternative for petroleum derived fuels.

**Key words:** *Heracleum persicum* stalk, Conversion of *heracleum persicum* stalk, Biomass, Supercritical fluid extraction, Biomass usage, Liquefaction, Chemical conversion.

## ÖN SÖZ

Dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve çevre kirliliğinin giderek artması nedenleriyle bilim dünyasında temiz enerji ve yeni yakıt arayışları üzerindeki araştırmalar büyük önem kazanmaktadır. Bu nedenle yeni enerji kaynaklarının araştırılması ve bunların hızla insanlığın hizmetine sunulması büyük gayretleri ve katma değeri yüksek araştırmaları gerektirmektedir. Ülkemizin kullandığı enerjinin % 75 gibi büyük miktarını dışarıdan sağladığı göz önüne alındığında bu yöndeki araştırmaların önemi de o kadar artmaktadır. Bunun için enerji ham maddelerinin belirlenmesi ve enerji ihtiyacına katkı sağlaması önemli önceliklerden biridir. Bu çalışmada ülkemizde yetişen heracleum persicum (karaot) bitkisinin enerji hammaddesi olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışma sırasında her türlü desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. M. Maşuk KÜÇÜK'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. YYÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Arif EYNULLAYEV ile Prof. Dr. Mehmet TUNÇ hocalarıma ve YYÜ Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ ile Yrd. Doç. Dr. Yaşar GENEL hocalarıma yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında her türlü yardımı ve fedakarlıklarını esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

**Van, 2011**

**Tevfik AYSU**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	4
1.1.1 Güneş enerjisi	4
1.1.2. Rüzgar enerjisi	5
1.1.3. Jeotermal enerjisi	6
1.1.4. Dalga enerjisi	7
1.1.5. Gel-Git (Med-Cezir) enerjisi	8
1.1.6. Denizaltı akıntıları enerjisi	8
1.1.7. Deniz suyu sıcaklık farkı enerjisi (Okyanus enerjisi)	8
1.1.8. Hidroelektrik (Akarsu) enerjisi	9
1.1.9. Hidrojen enerjisi	9
1.1.10. Biyokütle enerjisi	10
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	12
2.1. Biyokütle	12
2.1.1. Biyokütle Türleri	15
2.1.1.1. Enerji bitkileri	15
2.1.1.2. Su bitkileri	15
2.1.1.3. Tarımsal atıklar	16
2.1.1.4. Şehirsal atıklar	16
2.1.1.5. Algler	16
2.2. Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm İşlemleri	16
2.2.1. Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri	17
2.2.1.1. Doğrudan yakma işlemi	19
2.2.1.2. Biyokütlenin pirolizi	19
2.2.1.3. Biyokütlenin destilasyonu	20
2.2.1.4. Biyokütlenin gazlaştırılması	20
2.2.1.5. Sıvı ortamda gazlaştırma (Hidrogazifikasyon)	20
2.2.2. Kimyasal Dönüşüm İşlemleri	22
2.2.3. Biyokimyasal Dönüşüm İşlemleri	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	27
3.1. Materyal	27
3.1.1. Deneylede Kullanılan Araç ve Cihazlar	27
3.1.2. Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.2 Yöntem	28
3.2.1. Örnekleme	28

3.2.2. Öğütme ve Eleme	29
3.2.3. Lignin Tayini	29
3.2.4. Selüloz Tayini	30
3.2.5. Holoselüloz Tayini	30
3.2.6. $\alpha$ -Selüloz Tayini	31
3.2.7. Hemiselüloz Tayini	31
3.2.8. Kül Tayini	31
3.2.9. Nem Tayini	32
3.2.10. Ekstraktifler	32
3.2.11. Heracleum Persicum Sapı Ununun Otoklavda 518 K, 538K ve 558K'de Metanol, Etanol, Aseton ve 2-Bütanol ile Katalizörlü ve Katalizörsüz Kimyasal Dönüşümü	32
4. BULGULAR	36
4.1. Heracleum Persicum Ununun Kimyasal Analiz Sonuçları	36
4.2. Heracleum Persicum Ununun Otoklav Sonuçları	36
4.3. Heracleum Persicum Ununun Elementel Analiz Sonuçları	48
4.4. Sıvı Ürünlerin GC-MS Analiz Sonuçları	48
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Selülozun moleküler yapısı.	12
Şekil 2.2. Lignin molekülünün muhtemel kimyasal yapısı.	13
Şekil 2.3. Biyokütleye uygulanan dönüşüm işlemleri	18
Şekil 3.1. Basınç altında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan otoklav	34
Şekil 3.2. Heracleum persicum sapı ununun sıvı ürünlere dönüşümünün şeması	35
Şekil 4.1. Sıcaklık artışıyla verimdeki değişme (katalizörsüz)	40
Şekil 4.2. Sıcaklık artışıyla verimdeki değişme (% 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	40
Şekil 4.3. Sıcaklık artışıyla verimdeki değişme (% 10 NaOH)	41
Şekil 4.4. H.P.S.U.'nun metanol ile yapılan deneylerin yüzde dönüşümünün karşılaştırılması	41
Şekil 4.5. H.P.S.U.'nun etanol ile yapılan deneylerin yüzde dönüşümünün karşılaştırılması	42
Şekil 4.6. H.P.S.U.'nun aseton ile yapılan deneylerin yüzde dönüşümünün karşılaştırılması	42
Şekil 4.7.H.P.S.U.'nun 2-bütanol ile yapılan deneylerin yüzde dönüşümünün karşılaştırılması	43
Şekil 4.8. H.P.S.U.'nun 518 K'de yapılan katalizörsüz deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	43
Şekil 4.9. H.P.S.U.'nun 518 K'de Sodyum Karbonat ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	44
Şekil 4.10. H.P.S.U.'nun 518 K'de Sodyum Hidroksit ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	44
Şekil 4.11. H.P.S.U.'nun 538 K'de yapılan katalizörsüz deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	45
Şekil 4.12. H.P.S.U.'nun 538 K'de Sodyum Karbonat ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	45
Şekil 4.13. H.P.S.U.'nun 538 K'de Sodyum Hidroksit ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	46
Şekil 4.14. H.P.S.U.'nun 558 K'de yapılan katalizörsüz deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	46
Şekil 4.15. H.P.S.U.'nun 558 K'de Sodyum Karbonat ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	47
Şekil 4.16. H.P.S.U.'nun 558 K'de Sodyum Hidroksit ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi	47
Şekil 4.17. H.P.S.U.'nun 558 K'de metanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu	48
Şekil 4.18. H.P.S.U.'nun 558 K'de metanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu	49
Şekil 4.19. H.P.S.U.'nun 558 K'de etanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu	50
Şekil 4.20. H.P.S.U.'nun 558 K'de etanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu	51

Şekil 4.21. H.P.S.U.'nun 558 K'de aseton ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu	53
Şekil 4.22. H.P.S.U.'nun 558 K'de aseton ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu	54
Şekil 4.23. H.P.S.U.'nun 558 K'de 2-bütanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu	55
Şekil 4.24. H.P.S.U.'nun 558 K'de 2-bütanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 1.1. Yakıt cinslerine göre Türkiye'nin 2008 -2009 yılları itibari ile primer enerji tüketimi	2
Çizelge 1.2. Dünyanın 2030'a kadar enerji ihtiyacı(MTEP)	3
Çizelge 2.1. Biyogazın hacimce bileşimi	25
Çizelge 4.1. Heracleum persicum ununun kimyasal analizi	36
Çizelge 4.2. Kullanılan çözücülerin kritik sıcaklık ve basınçları	36
Çizelge 4.3. Süper kritik gaz ekstraksiyon verimi	37
Çizelge 4.4. Süper kritik gaz ekstraksiyonundan elde edilen ürünlerin 518 K'deki sıvı-sıvı ekstraksiyon verimi (% k.k. ağırlık)	38
Çizelge 4.5. Süper kritik gaz ekstraksiyonundan elde edilen ürünlerin 538 K'deki sıvı-sıvı ekstraksiyon verimi (% k.k. ağırlık)	38
Çizelge 4.6. Süper kritik gaz ekstraksiyonundan elde edilen ürünlerin 558 K'deki sıvı-sıvı ekstraksiyon verimi (% k.k. ağırlık)	39
Çizelge 4.7. H.P.S.U.'nun 558 K'de metanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler	48
Çizelge 4.8. H.P.S.U.'nun 558 K'de metanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler	49
Çizelge 4.9. H.P.S.U.'nun 558 K'de etanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler	50
Çizelge 4.10. H.P.S.U.'nun 558 K'de etanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler	52
Çizelge 4.11. H.P.S.U.'nun 558 K'de aseton ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler	53
Çizelge 4.12. H.P.S.U.'nun 558 K'de aseton ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler	54
Çizelge 4.13. H.P.S.U.'nun 558 K'de 2-bütanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler	55
Çizelge 4.14. H.P.S.U.'nun 558 K'de 2-bütanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler	56

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

g	Gram
ml	Mililitre
°C	Santigrat
K	Kelvin
Be	Bome derecesi

### Kısaltmalar

BütOH	Bütanol
EtOH	Etanol
GTEP	Giga ton eşdeğer petrol
H.P.S.U.	Heracleum persicum sapı unu
MeOH	Metanol

## 1.GİRİŞ

Enerji, ülkelerin kalkınma sürecinde önemli bir yer tutmaktadır. Kişi başına düşen enerji tüketiminin artması ve hızlı nüfus artışı gelecek için yeni enerji kaynaklarının araştırılmasını gerektirmektedir. 1850’de dünyada kullanılan enerjinin %5’i kömür, sıvı yakıt ve gaz yakıtlardan sağlanırken, %95’i ise su, insan ve hayvan gücü tarafından sağlanmaktaydı. Bugün ise kullanılan enerjinin yaklaşık %94’ü kömür, sıvı yakıt, doğal gaz ve nükleer kaynaklardan, %1’i ise su gücünden ve geri kalan %5’i ise insan ve hayvan gücünden sağlanmaktadır (Shreve ve Brink, 1983).

Endüstri devrimi ile enerji tüketimi durağan olmaktan çıkıp dinamik bir karakter kazanmıştır. 1750 -1825 yılları arasında yer alan birinci teknik dalgada gerek duyulan enerjinin büyük bir kısmı insan gücüne dayanırken, 1825 -1860 arasındaki ikinci teknik dalgada su, insan ve hayvan gücü ön plana çıkmıştır. 1860 -1910 yılları arasındaki üçüncü teknik dalgada fosil yakıtlardan olan kömür daha çok kullanılırken, 1910 -1970 yılları arasındaki dördüncü teknik dalgada enerji talebi kömür, doğal gaz ve büyük ölçüde petrolden karşılanmıştır. 21. yüzyılda da fosil yakıtların payı % 80-90’lık ağırlığını korumuş, değişen yalnızca fosil yakıtların kombinasyonu olmuştur.

Enerji talebi sanayileşme ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. 1950 yılından önce; odun, kömür ve suya dayanan enerji kaynakları daha çok harcanırken 1950 -1973 yılları arasında petrol fiyatları sabit seyrettiğinden enerji talebi büyük ölçüde petrolden karşılanmıştır. Ancak 1972’de varili 2,5 dolar olan petrol; 1974’de 11 dolara, 1980’de 30 dolara, 2000’de 150 dolara ve 2010’da 100 dolara yükseldiğinden dünya ekonomisinde büyük krizlere yol açmıştır.

Yapılan araştırmalara göre dünya petrol rezervlerinin 2050 doğalgaz rezervlerinin 2070 ve kömür rezervlerinin ise 2150 yılında biteceği tahmin edilmektedir. Halen dünya enerji üretiminin %75’i geleneksel (konvansiyonel) enerji kaynakları olan petrol kömür ve doğalgazdan karşılanmaktadır.

Ülkemizde 2001 yılı itibari ile 27,4 milyon ton petrole eşdeğer enerji üretilmiş, yaklaşık bunun üç katı 78 milyon ton petrole eşdeğer enerji tüketilmiştir. Ne yazık ki tükettiğimiz enerjinin yaklaşık olarak %35’i ithal edilmiştir (Anonim, 2002).

2009 yılında ise bu oran çok daha artmış olup, ülkemizin kullandığı enerjinin %72'si ithal edilmiş ve bu enerjiye yıllık 25 milyar EU (yaklaşık 50 milyar TL) ödenmiştir. Buna rağmen 2009'da kişi başına düşen enerji tüketimi 2565 kWh/y ve 2010'da 2637 dir. Hâlbuki ABD'de bu değer 12320, gelişmiş ülkelerde 8900 ve dünya ortalaması 2500'dür. Ülkemizde enerji talebinin yılda %8 arttığı tahmin edilmektedir. Bu da her yıl daha fazla kaynak ayırmamızı gerektirmektedir.

Çizelge 1.1. Yakıt cinslerine göre Türkiye'nin 2008 -2009 yılları itibari ile primer enerji tüketimi\* (milyon ton petrol eşdeğer, BP 2010 Enerji İstatistikleri)

Yıllar	Petrol	Doğal Gaz	Kömür	Nükleer Enerji	Hidrolik Enerji	Toplam
2008	30.9	32.4	30.9	-	7.5	101.7
2009	28.8	28.9	27.2	-	8.1	93

\*Primer enerji tüketimi ticari yakıtları kapsamaktadır. Gayri ticari yakıtlar; odun, turbiyer, tezek dahil değildir. Ayrıca, güneş, rüzgar ve jeotermal enerji üretimi de enerji tüketimine dahil değildir.

Yapılan çalışmalara göre; birincil enerji tüketimimizin, 2000 yılında 91 milyon TEP, 2010 yılında 175 milyon TEP ve 2020 yılında ise 314 milyon TEP'e ulaşması beklenilmektedir. Birincil enerji üretimimiz dikkate alındığında ise; 2000 yılında 31 milyon TEP, 2010 yılında 53 milyon TEP ve 2020 yılında ise 80 milyon TEP olarak gerçekleşeceği tahmin edilmektedir.

Yerli enerji üretimi toplam birincil enerji talebinin 2000'de % 34'ünü, 2010'da %30'unu ve 2020'de ise % 26'sını karşılayacağı tahmin edilmektedir.

Enerji kaynakları temelde ikiye ayrılmaktadırlar:

- 1- Klasik (fosil, birincil) Kaynaklar,
- 2- Yenilenebilir (yeni, ikincil) Kaynaklar.

Dünya enerji tüketimi halen büyük oranlarda fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bunun nedeni halen fosil yakıtların diğer enerjilere göre ucuz olması ve kullanım kolaylığının olmasıdır. Dünyanın 2030'a kadar enerji ihtiyacı Çizelge 1.2.'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Dünyanın 2030'a kadar enerji ihtiyacı(MTEP)

Enerji Türü	2000	2007	2015	2030
Kömür	2792	3184	3828	4887
Petrol	3665	4093	4324	5009
Gaz	2085	2512	2801	3561
Nükleer	676	709	810	956
Hidro	225	265	317	402
Biyokütle ve Atık	1031	1176	1338	1604
Diğer Yenilenebilir	55	74	160	370
<b>Toplam</b>	<b>10529</b>	<b>12013</b>	<b>13578</b>	<b>16789</b>

Yenilenemeyen enerji kaynaklarından fosil menşeli (ham petrol, kömür, tabii gaz) olanların tükenme problemine karşılık, bunların yerine ikame edilecek kaynakların araştırılması gerekmektedir. Bunun için bilim adamları yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de biyokütledir. Biyokütle, enerji potansiyeli bakımından dördüncü sırada yer almaktadır.

Yenilenebilir selülozik veya lignoselülozik materyallerin, yenilenemeyen fosil materyallerle rekabet edebilecek yakıtlara dönüştürülmesi araştırmalarının yanısıra, lignoselülozik kaynaklardan, farklı amaçlarla kullanılacak, kimyasal ham madde üretimi üzerinde de çalışmalar sürdürülmektedir (Eager ve ark., 1983).

Çiçekli bitkilerden şemsiyegiller familyasından olan *Heracleum persicum* Asya'da Türkiye, İran ve Irak'ta yetişen bir bitkidir. Ekolojik olarak *Heracleum persicum*, nemli dağlık bölgelerde yetişmekte ve halk arasında kara ot adıyla anılmaktadır.

*Heracleum* dünya çapında 70'den fazla tür içeren bir bitkidir (Evans, 1996). *Heracleum persicum* bitkisinin tohumları baharat olarak ve genç gövdeleri de turşu yapımında kullanılmaktadır. İran'da, geleneksel tıpta tohumları ilaç olarak; karın

gazı giderici ve ağrı kesici (antikonsülvan) olarak kullanılmaktadır (Naraghi, 1972; Zargari, 1988; Sayyah ve ark., 2005).

*Heracleum persicum* bitkisinin farklı kısımlarının kimyasal bileşimi bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bu bitkinin köklerinden fumarin'lerden olan pimpinellin, izo pimpinellin, bergapten, izobergapten ve sphondin elde edilmiştir (Aynehchi ve ark., 1978).

*Heracleum persicum* bitkisinin tohumlarında altı fumarin'in bulunduğunu bildirilmektedir (Merijanian ve ark., 1980). Bitkinin çiçek, tohum ve yapraklarının bileşimindeki en önemli maddelerden birisi de uçucu yağdır.

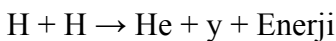
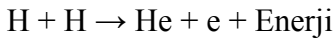
Doğu Anadolu da yemek olarak kullanılan ve şemsiyegiller ailesinden olan *Heracleum persicum* bitkisinin antioksidan özellikleri ve aynı zamanda glutatyon-S-transferaz üzerindeki inhibitör etkileri de incelenmiştir (Çoruh ve ark., 2005).

Ülkemizde tüketilen enerjinin %75'inin ithal edildiği düşünülürse kendi kaynaklarımızdan azami derecede istifade ederek bu değerin düşürülmesi gereği üzerinde çalışmaların yapılması önemlidir. Bu çalışmada otsu bitkilerden olan *heracleum persicum* saplarının bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi için, *heracleum persicum* sapsarı öğütülerek un haline getirilmiş ve daha sonra otoklav içinde, basınç altında, değişik sıcaklıklar ve değişik çözücüler kullanılarak katalizörlü ve katalizörsüz kimyasal dönüşüm işlemleri gerçekleştirilmiştir.

## **1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları**

### **1.1.1 Güneş enerjisi**

Yenilenebilir enerji, sürekli kullanılabilen ve yeniden üretilebilen enerji demektir. 5 milyar yaşında olan güneş, birincil yenilenebilen enerji kaynağı olarak kabul edilmekte ve şu anda sahip olduğu enerji 50 milyar yıl sonra biteceği tahmin edilmektedir. Hidrojenin füzyon reaksiyonu ile helyuma dönüşmesi biçiminde ortaya çıkan güneş enerjisinin oluşumunda güneş bir miktar kütle kaybeder. Güneşte meydana gelen füzyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşir (Mortimer, 1986).





He + He → He + 2H + Enerji

Güneşin bir yılda yaydığı toplam enerji  $2,73 \times 10^{14}$  GTEP kadardır. Dünya izdüşüm alanı bir başka ifadeyle dünya çapındaki disk tarafından alınan güneş enerjisi yılda  $1,23 \times 10^5$  GTEP olup, dünyanın günümüzdeki yıllık enerji tüketiminin 13500 katıdır. Dünyanın yaşanabilir alanlarına günde  $m^2$ 'ye düşen güneş enerjisi 3 ile 30 MJ arasında değişmektedir (Doğanay, 1995).

Yenilenebilir bir kaynak olan güneş enerjisi, insanlığın gelecekteki enerji problemini çözebilecek bir potansiyel oluşturmaktadır. Çok az çevresel probleme sebep olması, ilk yatırım yaptıktan sonra tekrar yatırım masraflarının olmaması, hem termik, hem de elektrik enerjisi olarak kullanılabilmesi güneş enerjisine yönelik çalışmaları giderek yoğunlaştırmaktadır. Güneş enerjisinden yararlanma, doğrudan veya dolaylı olarak elektrik üretimi ve termal uygulama şeklinde olmaktadır. Doğrudan elektrik üretimi, güneş pillerinin fotovoltaiik çevrim yolu ile elektrik üretimini, dolaylı elektrik üretimi ise, güneş enerjisinin çeşitli teknolojilerle yoğunlaştırılarak oluşan termal enerjinin konvansiyonel yollarla elektriğe dönüştürülmesini içermektedir.

Günümüzde solar elektrik sistemleri konusunda yapılan çalışmalar büyük umut taşımaktadır. Bugün 400 Mw gücünde fotovoltaiik elektrik kolayca üretilmektedir. 10 Mw'lık enerjinin 10 bin evin ihtiyacını karşıladığı göz önüne alınırsa, yapılan çalışmaların olumlu sonuç verdiği anlaşılmaktadır (Atagündüz, 1996).

Türkiye, bulunduğu coğrafi konumu nedeni ile güneş enerjisinden yararlanmada son derece uygun koşullara sahip olmasına rağmen, bu alanda ciddi çalışmalar yapılmamıştır. Ülkemiz yılda  $m^2$ 'ye 1300 Kwh elektrik enerjisi eşdeğeri güneş enerjisi almaktadır. Bu potansiyelin ekonomik olarak değerlendirilmesi mümkündür. Ancak şimdilik yurdumuzda güneş enerjisinden daha çok Ege, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerimizde sıcak su sağlamak amacıyla istifade edilmektedir (Doğanay, 1995)

### 1.1.2 Rüzgar enerjisi

Alternatif yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında hızlı bir atılım

rüzgar enerjisinde görülmektedir. Dünya üzerinde devamlı hareket halinde olan rüzgar, büyük boyutta ancak dağınık bir enerjiye sahiptir. Dünyadaki tüm rüzgarların enerjilerinin kuramsal olarak 1/50'si ile dünya enerji ihtiyacının karşılanabileceği ileri sürülmektedir (Garrad, 1997).

1970'lerdeki petrol bunalımlarının ardından rüzgar enerjisi yeni bir biçimde dünya gündemine gelmiştir. Geçmişte elektrik üretiminde kullanılan rüzgar türbinlerinin yerini daha modern olan rüzgar enerjisi çevirim sistemleri almıştır. 1994 yılında dünya genelinde 742 Mw'lık rüzgar tesisi kurulmuş olup 1995'de bu değer 2000 Mw'a yükselmiştir. 1996 verilerine göre dünyanın kurulu rüzgar gücü 4991 Mw'tır. Bunun 1872 Mw'ı ABD'nde, 2311 Mw'ı Avrupa'da, 601 Mw'ı Hindistan'da ve 207 Mw'ı diğer ülkelerdedir. Dünyanın toplam kurulu rüzgar gücünün 2000 yılında 13803 Mw'a çıkması hedeflenmektedir. Avrupa Birliği'nin yeni ve yenilenebilir kaynakların geliştirilmesine yönelik olarak uyguladığı Thermie ve Joule programlarının sonucu olarak, 2005 yılında Avrupa'da kurulu rüzgar gücü 12000 Mw'a, 2030 yılında 100000 Mw'a çıkması beklenmekte, bu rüzgar santrallerinin deniz üstü payının %25'den az olmayacağı hesaplanmaktadır (Ültanır, 1996).

Deniz üstü rüzgar santralleri ve rüzgar türbinleri, bir iç deniz olan Marmara dışında, kıyıları 8210 km'yi bulan Türkiye açısından çok önemlidir. Türkiye'nin ortalama rüzgar hızı 2,5 m/s ve rüzgar gücü yoğunluğu  $24 \text{ W/m}^2$ 'dir (Ültanır, 1996). Türkiye'de rüzgar enerjisince zengin yörelerin başında Marmara'nın yanı sıra Ege kıyıları, Karadeniz (özellikle Sinop) kıyıları, Akdeniz (özellikle İskenderun) kıyıları gelmektedir. Ege Denizi'ndeki çeşitli Yunan adalarında kurulmuş ve çalışmakta olan rüzgar türbinleri vardır. Ülkemizde rüzgar enerjisi potansiyelinin oldukça olumlu olduğu tespit edilmiş olmasına rağmen, henüz önemli ölçüde yararlanıldığı söylenemez. Türkiye'nin ilk rüzgar enerjisi santrali 1998'de Çeşme Alaçatı'da açılmıştır. Bu santral 72 Mw kapasite ile üretimdedir. Bu santrallerin yaygınlaşması ile enerji darboğazına doğru giden ülkemiz için bir ümit ışığıdır.

### **1.1.3 Jeotermal enerji**

Bir yandan dünya enerji kaynaklarının kısıtlı oluşu ve üretilen enerjinin pahalı oluşu, diğer yandan da çevre sorunlarının getirdiği kısıtlamalar tam anlamı ile doğal, yenilenebilir ve çevre dostu bir enerji türü olan jeotermal enerjiyi uzun zamandır

gündeme getirmiştir. Jeotermal enerji her geçen gün daha fazla değerlendirilmekte ve ülke ekonomisine daha fazla katkıda bulunmaktadır.

Jeotermal enerji, yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş, basınç altındaki sıcak su, buhar veya sıcak kuru kayaların içerisindeki ısı enerjisidir. Bir başka deyişle, jeotermal enerji yerküre ısısı olarak tanımlanabilir. Jeotermal enerji merkezi ısıtma, sera ısıtması, sıcak su ihtiyacının karşılanması, kaplıçalarda, kimyasal madde ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Bu enerji türü yenilenebilir, ucuz, düşük teknoloji ile üretilebilmekte ve çevreyi kirletmeme gibi avantajlara sahiptir.

Türkiye jeotermal kaynak zenginliğinde dünyanın 7. ülkesi olmasına rağmen bu büyük potansiyelin ancak binde bir-ikisini değerlendirebilmektedir (Anonim, 1996). MTA (Maden Teknik Arama)'nın 1996 yılında yayınlamış olduğu rapora göre Türkiye'de jeotermal enerji potansiyeli; işletmeye alınmış jeotermal merkezi ısıtma sistemlerinin kapasitesi 159,41 Mw (137 milyon kcal/h veya 23 bin konut eşdeğeri), halen inşaat halinde olan jeotermal merkezi ısıtma sistemlerinin kapasitesi 121,10 Mw (104,2 milyon kcal/h veya 17 bin 300 konut eşdeğeri), fizibilite ve projesi tamamlanmış olan merkezi ısıtma sistemlerinin kapasitesi 552,26 Mw (475 milyon kcal/h veya 79 bin konut eşdeğeri)'dir. Türkiye'de 2000 yılında ısı üretimi 2520 Mw, elektrik üretimi 125 Mw, 2010 yılında ısı üretimi 6500 Mw ve elektrik üretimi ise 258 Mw olarak tahmin edilmektedir.

#### **1.1.4 Dalga enerjisi**

Dünyadaki denizlerde gizli olarak bulunan dalga enerjisi kullanma tekniği henüz tam gelişmemiştir. Maliyetinin fazla oluşunun yanı sıra açık denizde üretilecek dalga enerjisinin kıyıya taşınma sorunları da henüz tam çözümlenmemiştir. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir.

Bazı tahminler ve hesaplamalar, özellikle okyanuslarda, dalgaların oluşturduğu, yüksek bir potansiyel enerji miktarı bulunduğunu göstermektedir. Hatta bunun, yılda 30 milyon Mw dolayında olabileceğine ilişkin hesaplamalar yapılmaktadır (Çetinçelik, 1977). Ülkemizde özellikle Karadeniz bu enerji üretimi için elverişli potansiyele sahiptir. Ancak bu alanda yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

### 1.1.5 Gel-Git (Med-Cezir) enerjisi

Kaynağı gel-git olaylarının kinetik gücü olan gel-git enerjisi, yakın bir geçmişte yararlanılmaya başlanan ve kendi kendine yenilenen bir kaynak olması nedeniyle, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunmaktadır.

Gel-git olayının nedeni, ay ve güneşin dünya üzerinde etkili olan çekim gücü ile ilgilidir. Bu olay da, okyanus suları 24 saat içinde, yaklaşık 6 saat 20 dakika ara ile iki kez kabararak (med veya gel) karalara doğru hücum eder, iki kez de geriye doğru çekilerek (git veya cezir) normal haline döner.

Okyanuslardaki med yani gel olayı sırasında, büyük su kütleleri normal şartlardaki kıyı çizgisini aşarak karalara doğru ilerler. Cezir yani git olayı sırasında ise, yükselen sular yavaş-yavaş geriye çekilir. İşte bu gitme-gelme olayı sırasında, okyanusların kıyılarındaki belirli konumlarda inşa edilecek olan hidroelektrik santrallerde, su türbini (dinamo) çalıştırma suretiyle, elektrik enerjisi elde etmek mümkün olacaktır. Bu yolla gel-git hareketlerinden yılda 400 milyar Kwh elektrik enerjisi eşdeğeri bir enerji elde edilebileceği tahmin edilmektedir (Çetinçelik, 1977).

Gel-git enerjisinden Fransa 2400 Mw, Rusya 600 Mw, ABD ise 15 Mw enerji sağlamaktadır (Çetinçelik, 1977). Türkiye için, mevcut bilgilere göre bu tür bir alternatif enerji kaynağı yoktur.

### 1.1.6. Denizaltı akıntıları enerjisi

Denizaltı akıntılardan enerji kazanılarak, yararlı enerjiye dönüştürülmekte ve bu amaçla denizaltı akıntı santralleri kurularak, volkan, pervane ya da paraşüt adı verilen ekipmanlar kullanılmaktadır. Bu sistem henüz gelişme evresinde olup çalışmalar devam etmektedir.

### 1.1.7. Deniz suyu sıcaklık farkı enerjisi (Okyanus enerjisi, OTEC)

Okyanuslar dünyaya gönderilen güneş enerjisinin %75'ini absorbe ederler. Okyanus enerjisi, ılık yüzey suları ile soğuk okyanus dip suları arasındaki 1000m'de 25 °C'ye varan (+4 °C dip suyu, 29 °C de yüzey suyu) sıcaklık farkının oluşturduğu

enerjiden yararlanma işlemidir. Bu fikir ilk kez, bir Fransız fizikçi tarafından 1881'de ileri sürülmüş, 1919'da da Küba'da 22 Kw'lık bir tesiste üretime başlanmıştır. Okyanus enerjisi fikri, en iyi şekilde, yüzey sularının en sıcak olduğu tropik bölgelerde işlemektedir. Bu sistem içinden sıcak, daha doğrusu ılık su, düşük kaynama noktasına sahip bir sıvı yaymaktadır. Bu sıvıdaki buharlaşma elektrik üretecek bir türbini çevirmektedir. 1000m derinliğinde pompalanan soğuk su ise, buharı sıvı şekilde dönüştürmektedir. Bu durumda meydana gelen enerjinin bir kabloyla kıyıya taşınması gerekir, ya da oluşturulan tesisin kendisi yakıt için hidrojen yada denizlerden kimyasal maddeler elde eden, maden çıkarımı yapan bir yüzer fabrika olarak hizmet görebilir (Tümertekin, 1994).

### **1.1.8. Hidroelektrik (Akarsu) enerjisi**

Beyaz kömür de denilen hidrolik enerji, akarsular üzerinde barajlar kurularak, biriken suyun potansiyel enerjisinin türbinlerde mekanik enerjiye dönüştürülerek, hidrolik enerji biçiminde elektrik enerjisi üretiminde alternatörler kullanılmasıyla elde edilmektedir. Dünyada yaygın olarak bu yolla enerji üretilmektedir. Ülkemizde hidroelektrik santrallerden yılda 3 milyon 57 bin ton petrol eşdeğeri enerji üretilmektedir (Anonim, 1995).

### **1.1.9. Hidrojen enerjisi**

Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı oluşu ve gelecek 50 yılda üretimin azalma trendine girecek olması, yeni enerji kaynaklarını gündeme getirmektedir. Bu fosil yakıtlarının yerine konulacak, onların oluşturduğu çevre sorunlarını ortadan kaldıracak, karbondioksit emisyonunu engelleyecek, sera etkisi ile iklim değişikliği tehlikesini yok edecek temiz yakıt hidrojenidir.

Hidrojen hammadde olarak sudan ve fosil yakıtlardan çeşitli enerji girdileri ile üretilebilmektedir. Üzerinde en çok durulan üretim yöntemi ise, fotovoltaiik güneş enerjisi uygulamalarından elde edilecek elektrikle suyun direkt elektrolizidir. Kısaca güneş-hidrojen sistemi denilen bu sistem için geliştirilmekte olan teknolojiler vardır. Yapılan bu çalışmaların 2000'li yılların başlarında sonuç vererek hidrojenin yakıt olarak piyasada yer alması beklenmektedir. 21.yüzyıl hidrojen çağı olmaya adaydır.

Hidrojen kullanımının 2000 yılından başlayarak 2025 yılında dünya enerji bütçesinde 2,85 GTEP pay alması, 2050 yılında bu payın 18,18 GTEP düzeyine çıkması, 2075 yılında 27,28 GTEP ve 2100 yılında yaklaşık 31,82 GTEP olması beklenmektedir (Ültanır, 1994).

Gelişmiş ülkelerde bu alanda çok ciddi çalışmalar yapılırken ne yazık ki Türkiye'nin gündeminde şimdilik böyle bir konu yoktur.

### **1.1.10. Biyokütle enerjisi**

1970'lerin başlarında petrol krizinden sonra, rezervlerin azalması ve fosil yakıt fiyatlarındaki dalgalanma petrolün yerini alabilecek alternatif, yenilenebilir hammadde kaynaklarına olan gereksinimi acilen ortaya koymaktadır. Ülkeler bu sorunu kendi öz kaynaklarıyla çözmeyi hedeflemişler, böylelikle de biyokütle dünya gündemine girmiştir.

Biyokütle, lignoselülozik madde ihtiva eden ve enerjiye çevrilebilen bitki ve hayvan atıkları olarak tanımlanabilir. Bunlar; ağaçlar, çalılıklar, orman atıkları ve otsu bitkiler, hayvan dışkıları, katı atıklar (çöpler), endüstriyel atıklar, atık su ve insan atıklarıdır (Coombs, 1992).

Lignoselülozik maddelerin esas yapıları holoselüloz ve ligninden meydana gelmiştir. Bu maddelerin yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılması oldukça önemlidir. Çünkü fotosentez yoluyla devamlı bir çevrim meydana geldiğinden atmosferin karbondioksit artışına etki etmemektedir. Burada karbondioksit ve su yanabilen bileşkelere indirgenir, bu reaksiyonlar için gerekli enerji ise güneş ışınlarından sağlanmaktadır. Bitkilerin, bu yolla biriktirdikleri güneş enerjisi önemli alternatif enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir (Küçük, 1994).

Yenilenebilir selüloz veya lignoselülozik materyallerin, yenilenemeyen fosil materyallerle (ham petrol, kömür, doğalgaz) rekabet edebilecek yakıtlara dönüştürülmesi araştırmalarının yanı sıra lignoselülozik kaynaklardan farklı amaçlarla kullanılacak kimyasal hammadde üretimi üzerinde de araştırmalar sürdürülmektedir (Eager ve ark., 1983).

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, enerji potansiyeli bakımından dördüncü sırada yer almaktadır. Bugün dünya topla enerji üretiminin %14'ü biyokütleden karşılanmaktadır. Bu oran gelişmemiş ülkelerde daha fazladır.

Gelişmekte olan ülkelerin enerji üretiminin %35'i biyokütleden sağlanmaktadır (Küçük, 1994).

Biyokütleye enerji kaynağı olarak bakılması 1970'li yıllarda başlamıştır. Bugün 22 ülke bu yönde enerji santrali kurmuştur (Simionescu ve ark., 1987). Sanayileşmiş ülkelerin enerji üretiminin %3-4'ü biyokütleden sağlanmaktadır. Gelişmiş ülkelerden İsveç ürettiği enerjinin %14'ünü, ABD %4'ünü, Avusturya %10'unu, Portekiz %17'sini ve ülkemiz %4,5'ini biyokütleden karşılamaktadır (Hall ve ark., 1992). Bu ülkeler biyokütle enerji ürünlerinin çevresel, ekonomik ve sosyal avantajlarını fark ettikleri için bu ürünleri önemli ölçüde artırmayı ve kullanmayı planlamaktadırlar.

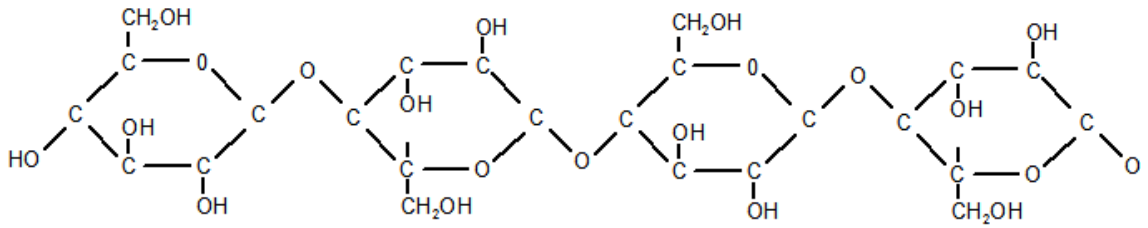
## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

### 2.1. Biyokütle

Biyokütle lignin ve selüloz ihtiva eden, bitki ve hayvan atıkları olarak tanımlanabilir. Bunlar; ağaçlar, çalılıklar, orman atıkları odunsu ve otsu bitkiler, hayvan dışkıları, katı atıklar (çöpler), endüstriyel atıklar, atık su ve insan atıklarıdır (Coombs, 1992; Demirbaş, 1996; Demirbaş, 2001; Ganesh ve Banerjee, 2001; Komiya ve ark., 2001).

Lignoselülozik maddelerin esas yapıları holoselüloz (selüloz-hemiselüloz) ve ligninden meydana gelmiştir. Bu maddelerin yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılması oldukça önemlidir. Çünkü fotosentez yoluyla devamlı bir çevrim meydana geldiğinden hem kaynak tükenmemekte hem de atmosferin karbondioksit artışına etki etmemektedir. Burada karbondioksit ve su yanabilir bileşiklere indirgenir, bu reaksiyonlar için gerekli enerji ise güneş ışınlarından sağlanmaktadır. Bitkilerin, bu yolla biriktirdikleri güneş enerjisi önemli alternatif enerji kaynaklarından biri olarak gösterilmektedir (Küçük, 1992).

Bitkilerin bileşenlerinden olan selüloz; heksoz ile pentozlardan müteşekkil polimerik yapıda bir maddedir. Polimerleşme derecesi 3000-6000'dir. Selülozun hidrolizi sonucu, depolimerleşme ürünleri olarak, polimeri meydana getiren heksozlar ve pentozlar elde edilebilmektedir.

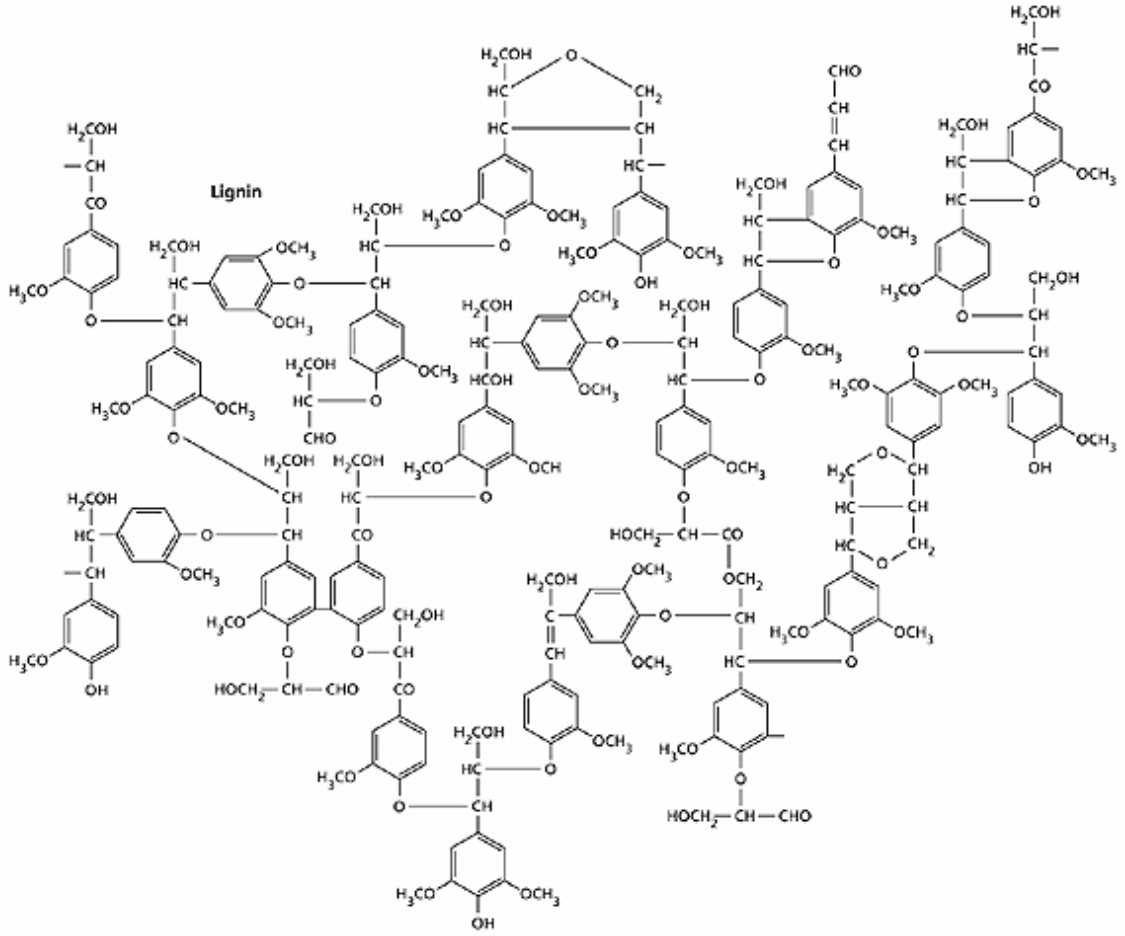


Şekil 2.1. Selülozun moleküler yapısı.

Hemiselüloz da heksoz ve pentozlardan meydana gelen polimerik bir maddedir. Ancak, selüloza nazaran, hemiselülozun polimerleşme derecesi çok düşük olduğundan hidrolizi kolayca başarılabilmektedir.

Lignin ise bitkiye sertliği ve mukavemeti veren, yapısı henüz aydınlatılmamış polimerik bir maddedir. Odunsu bitkilerde miktarı daha fazladır.





Şekil 2.2. Lignin molekülünün muhtemel kimyasal yapısı.

Biyokütle stoklarının potansiyel olarak hesaplanmasında aşağıda verilen faktörler dikkate alınmaktadır:

- a-Atık faktörü
- b-Enerji muhtevası veya ısı değeri,
- c-Atık üretim potansiyeli,
- d-Mineral ve biyokimyasal madde muhtevası,
- e-Selüloz, lignin ve ham protein muhtevası,
- f-Nem miktarı,
- g-Kül miktarı,

Tarımsal atıkların potansiyeli, mevsimlere göre bulunabilirliği, kimyasal bileşenleri gibi özellikleri tespit edildikten sonra; uygun bir işlemlerle, enerji kaynağı olarak kullanılmaya elverişli bir materyal haline getirilmesi gerekmektedir.

Yenilenemeyen enerji kaynaklarından fosil menşeli (ham petrol, kömür, tabii

gaz) olanların tükenme problemine karşılık, bunların yerine ikame edilecek kaynakların araştırılması gerekmektedir. Bunun için bilim adamları yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çok sayıda çalışma yapmaktadırlar.

Yenilenebilir selülozik veya lignoselülozik materyallerin, yenilenemeyen fosil materyallerle rekabet edebilecek yakıtlara dönüştürülmesi araştırmalarının yanı sıra, lignoselülozik kaynaklardan farklı amaçlarda kullanılabilen kimyasal ham madde üretimi üzerinde de araştırmalar sürdürülmektedir (Eager ve ark.,1983).

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle, enerji potansiyeli bakımından dördüncü sırada yer almaktadır. Dünya toplam enerji üretiminin %14'ü biyokütleden karşılanmaktadır. Bu oran gelişmemiş ülkelerde daha fazladır. Gelişmekte olan ülkelerin enerji üretiminin %35'i biyokütleden sağlanmaktadır (Küçük, 1994).

Biyokütle enerji kaynaklarını klasik ve modern olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Klasik kaynaklar; normal ormanlardan elde edilen yakacak odun ile bitki ve hayvan artıklarından oluşmaktadır. Modern kaynaklar ise, enerji ormanlarından elde edilen ürünler, enerji hammaddesi üretimi amacıyla yetiştirilen enerji bitkileri ve denizlerdeki algler olarak tanımlanmaktadır (Mahlia ve ark., 2001; Meier ve ark., 1986).

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımında olumlu ve olumsuz yönler vardır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Demirbaş, 2001; Küçük ve Demirbaş, 1997; Meier ve ark., 1986).

Olumlu Yönler:

a- Hemen hemen her yerde yetiştirilebilir.

b- Tutuşma sıcaklığı düşüktür ve yakılması kolaydır.

c- 5–35°C arasındaki geniş bir sıcaklık aralığında yeni biyokütle gelişmesi meydana gelmektedir.

d- Kırsal kesimin sosyal ve ekonomik gelişmesi için önemlidir.

e- Çöplerin uzaklaştırılması ve imha edilmesinde kullanılabilir.

f- Çevre kirliliği oluşturmaz.

g- Sera etkisi meydana getirmez.

h- Asit yağmurlarına sebep olmaz.

Olumsuz Yönler:

a- Nem içeriği yüksektir.

b- Yoğunluğu düşüktür. Hacminin fazla olması nedeniyle taşıma ve depolama sorunlarına neden olur.

c- Homojen bir yapıya sahip değildir.

d- Enerji içerikleri düşüktür.

Biyokütle enerji kaynağı olarak bakılması 1970'li yıllarda başlamaktadır. Yirmi iki ülke bu yönde enerji santral kurmuşlardır (Simionescu ve ark., 1987). Sanayileşmiş ülkelerin üretiminin %3-4'ü biyokütleden sağlanmaktadır. Gelişmiş ülkelerden İsveç ürettiği enerjinin %14'ünü, Amerika Birleşik Devletleri %4'ünü, Avusturya %10'unu, Portekiz %17'sini ve ülkemiz %4,5'ini biyokütleden karşılamaktadır (Hall ve ark., 1992).

### **2.1.1. Biyokütle Türleri**

#### **2.1.1.1. Enerji bitkileri**

(Bektaş., 2006) tarafından bildirildiğine göre hammadde ve enerji kaynaklarının kısıtlı olmasına karşın, bunlara olan gereksinimin sürekli ve hızlı bir şekilde artış göstermesi, insanlığı enerji bitkileri gibi geleneksel olmayan yeni kaynaklar bulmaya zorlamaktadır. (Sawayama ve ark., 1999; Thring ve Breau, 1996). Enerji bitkileri, özellikle enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bitkilerdir. Bunlara örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler, sorgum, şeker kamışı, enginar ile soya, ayçiçeği, pamuk gibi yağ içeren bitkiler gösterilebilir (Crofcheck ve ark., 2005; Di Blasi ve ark., 1999; Demirbaş, 2000a).

#### **2.1.1.2. Su bitkileri**

(Bektaş., 2006) tarafından bildirildiğine göre biyokütle kaynağı olarak kullanılan diğer bir tür de suda yetişen bitkilerdir. Bu bitkilerin yetişme hızlarının ve üretkenlik seviyelerinin yüksek olması, enerji kaynağı olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Mahlia ve ark., 2001). Enerji uygulamalarında kullanılacak en güçlü su biyokütlesi "hyacinth" (*eichhomia crassipes*)'dir. Diğer su bitkileri ise "spartina alterniflora, arundo donax ve cattail" dir ( Rezzoug ve Capart, 2002).

### **2.1.1.3. Tarımsal atıklar**

(Bektaş., 2006) tarafından bildirildiğine göre Tarımsal bitki atıkları, tarlalarda bırakılan veya bitkilerin ayıklanması ve temizlenmesi sırasında toplanan atıklardır (Crofcheck ve ark., 2005). Her yıl Dünyada büyük miktarlarda tarımsal bitki atıkları oluşmakta ve büyük bölümü kullanılmamaktadır. En çok bilinen tarımsal atıklar, pirinç kabukları (bunlar pirincin ağırlığının %25' ini oluşturmaktadır), şeker kamışı küspesi, hindistan cevizi kabukları, yer fıstığı kabukları ve samandır (Çağlar ve Demirbaş, 2001). Tarımsal atıkların içine hayvan gübreleri de girmektedir. Hayvansal atıklar gelişmiş ülkelerde ısı ve gaz üretiminde kullanılmaktadır ( Di Blasi ve ark., 1999).

### **2.1.1.4. Şehirsal atıklar**

(Bektaş., 2006) tarafından bildirildiğine göre atık giderilmesinde ve bu atıklardan enerji eldesinde kullanılan iki çeşit şehirsal atık vardır. Bunlar şehirsal katı atıklar (şehirsal atıklar, çöpler) ve biyokatılardır (kanalizasyon suyu, çamur). Çeşitli proseslerle bu atıkların değerlendirilmesi yönünde çalışmalar sürdürülmektedir (Yaman ve ark., 2000).

### **2.1.1.5. Algler**

(Bektaş., 2006) tarafından bildirildiğine göre mikroalgler uzun süredir yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak araştırılmaktadır. Alg türleri, tamamen bakterilerle ayrışabilen, algil ve selülozu yüksek oranda içerdikleri için, anaerobik dönüşüm verimleri oldukça yüksektir (Sawayama ve ark., 1999).

## **2.2. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm İşlemleri**

Çevre kirliliği ve enerji problemlerinden dolayı biyokütle dönüşüm metodları üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak değerlendirilme aşamaları Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Bunlar;

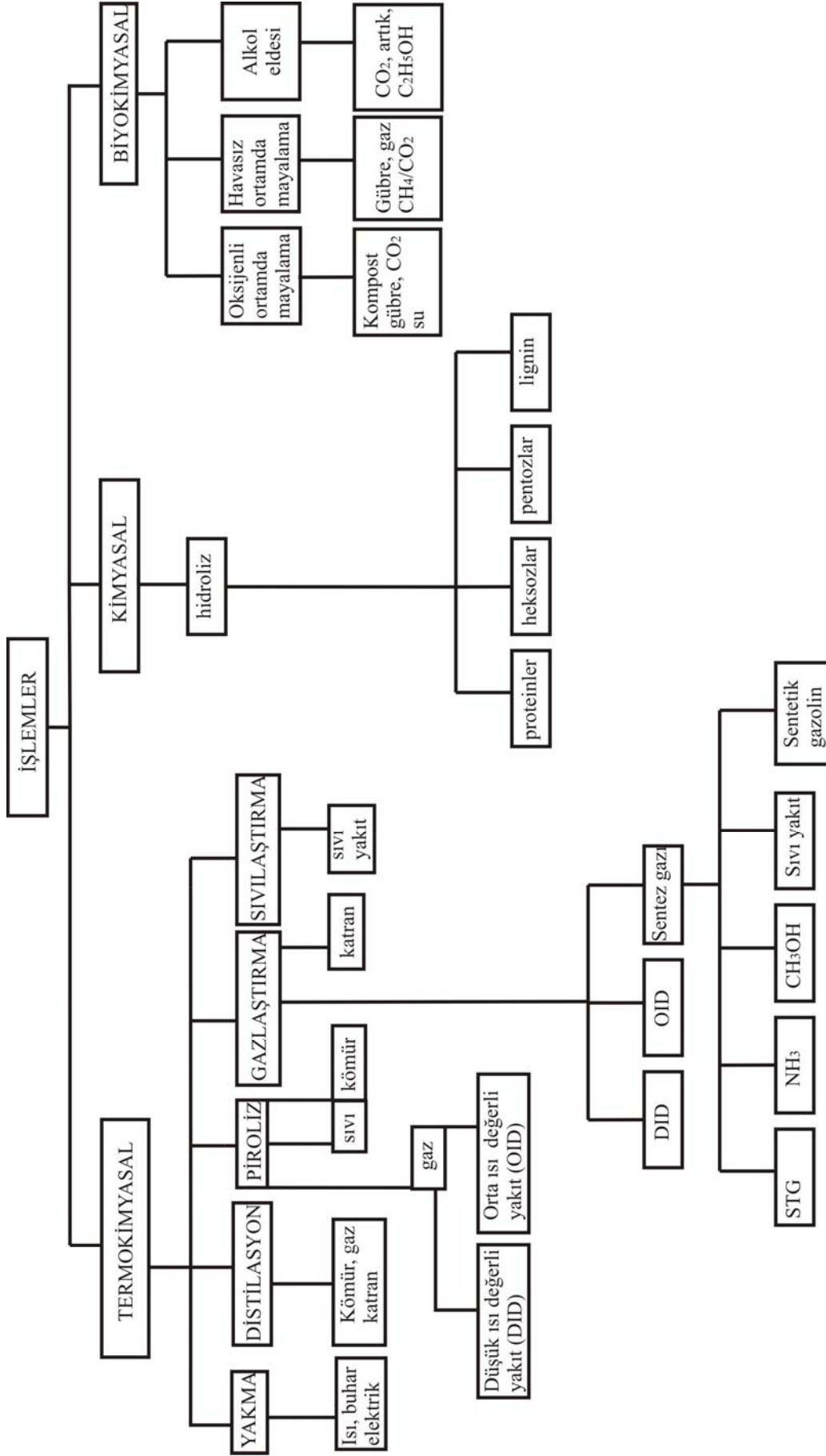
- 1-Termokimyasal dönüşüm işlemleri
- 2-Kimyasal dönüşüm işlemleri
- 3-Biyokimyasal dönüşüm işlemleri

### 2.2.1. Termokimyasal dönüşüm işlemleri

Termokimyasal işlemler; yakma, distilasyon, piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma yöntemlerini içerir. Termokimyasal işlemler sonucu; içerisinde gazların, buharların ve katranın bulunduğu buharlaşabilen ve kısmen yoğunlaşabilen bir fraksiyon ve karbon açısından zengin katı artı maddeler oluşur (Chen ve ark., 1997). Aslında, termokimyasal dönüşüm teknolojileri, nem içeriği yüksek ve ısıl değeri düşük biyokütle kaynaklarından yüksek ısıl değerli yakıtların eldesi amacıyla uygulanmaktadır (Demirbaş, 2000c; Demirbaş, 2000b). Biyokütle kaynağı ile kıyaslandığında, ısıl dönüşüm işlemleri sonucu elde edilen yakıtların taşınması, dağıtımı ve yakılması daha kolaydır; bununla beraber yüksek verimle, külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanmaları da diğer önemli üstünlükleridir (Ganesh ve Banerjee, 2001).

Biyokütlenin enerjiye dönüşümü üzerine ilk çalışmalar Appell ve arkadaşları (1971) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada saman, talaş, çöp, şehir atıkları ve buna benzer lignoselülozik maddeler, yüksek sıcaklık ve basınç altında CO/H<sub>2</sub> kullanılarak, su ve krezol içinde Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> katalizörleriyle işleme tabi tutulmuştur. Burada amaç, katı atıkları sıvı ve gaz ürünlere dönüştürmektir. Bunların taşınması ve külsüz olmaları büyük bir önem arz etmektedir. Termokimyasal biyokütle dönüşüm metodları yüksek kalitede ürünlerin sentezini buna ilaveten geleneksel ve modern ulaşım yakıtları elde edilmesini sağlar (Demirbaş, 1985; Grassi, 1992). Termokimyasal biyokütle dönüşüm işlemleri aşağıda sıralanan yöntemleri içermektedir;

- 1-Doğrudan yakma işlemleri
- 2-Biyokütlenin pirolizi
- 3-Biyokütlenin destilasyonu
- 4-Biyokütlenin gazlaştırılması
- 5-Sıvı ortamda gazlaştırma(Hidro gazifikasyon)



Şekil 2.3. Biyokütleye uygulanan dönüşüm işlemleri

### 2.2.1.1. Doğrudan yakma işlemi

Biyokütle özel yakma sistemlerinde yakılmak suretiyle başlıca ısı, buhar ve elektrik üretiminde doğrudan enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Bu tür yakıtların su muhtevası genellikle yüksek olduğundan alt ve üst ısı değerleri arasındaki fark büyük olmaktadır. Bu sebeple doğrudan yakma işlemlerinde en önemli problem yaş biyokütleyi, oksidasyona maruz bırakmaksızın kurutabilmektedir (Demirbaş, 1985; Grassi, 1992).

### 2.2.1.2. Biyokütlenin pirolizi

Oksijensiz (veya havasız) ortamda termal parçalanma yoluyla cereyan eden kimyasal değişmelere piroliz adı verilmektedir. Piroliz işlemi, hava veya oksijenli ortamda cereyan eden gazlaştırma ve oksijensiz ortamda sadece uçucu bileşenleri uzaklaştırmak için uygulanan koklaştırma işlemlerinden farklıdır.

Bitkisel maddelerin bileşenlerinden olan selülozun piroliz mekanizmasının üç basamakta cereyan eden reaksiyonlar sonucu gerçekleştiği kabul edilmektedir (Trand ve Rai, 1978; Longley ve ark., 1980). Birinci basamakta, sıcaklığın yükselmesiyle selülozun polimerleşme derecesi azalmakta ve daha sonra düşük sıcaklıklarda, dehidrasyonla birlikte CO ve CO<sub>2</sub> ayrılması sonucu kömür oluşmaktadır. İkinci basamakta, kömürleşmeyi müteakiben, daha yüksek sıcaklıklarda (523 K'de) selüloz başlıca levoglukosan ihtiva eden uçucu maddelere bozulmaktadır. Son basamakta, çok yüksek sıcaklıklarda (873 K'de) ise maddeler parçalanmaya maruz kalarak hidrokarbonca zengin bir sentez gazına dönüşmektedir (Antal, 1983).

Isıtılan odunda, 373 K'in üzerinde, yavaş olmakla beraber, hissedilir derecede bozunma başlamakta ve 473 K'in üzerindeki sıcaklıklarda şiddetlenmektedir. Asıl en şiddetli termal bozunma reaksiyonlarının yaklaşık 543 K'de ekzotermik olarak cereyan ettiği ve ekzotermik bozunmanın 623 K'e kadar devam ettiği bir çok araştırmacı tarafından rapor edilmektedir (Bore, 1970). Odunun hidroliz hızı 523 K'den itibaren düşmekte ve nihayet 873 -973 K arasında çok azalmaktadır.

Lignoselülozik materyalin türü reaksiyon şartları değiştiğinde, elde edilen piroliz ürünü fraksiyonlarında büyük farklılıklar meydana geldiği gözlenmiştir. GC-MS birleşik sistemi kullanılarak, ayrılan ve teşhis edilen odun piroliz ürünleri

yayınlanmıştır (Niemi, 1981; Nguyen ve ark., 1981).

### **2.2.1.3. Biyokütlenin destilasyonu**

Havasız ortamda kuru kuruya damıtma yapılır, elde edilen ürünler bir soğutucudan geçirilerek gaz ve sıvı ürünlere ayrılır. Bu ürünler su, asetik asit, aseton, organik bileşikler, karbon monoksit, karbondioksit, metan ve katrandır, geriye koka benzeyen katı kısım kalmaktadır. Bazı araştırmacılar kömürün oluşumunun böyle başladığını ileri sürmektedir (Hauser, 1994). Bu işlem bugün sadece odun kömürü eldesinde kullanılmaktadır.

### **2.2.1.4. Biyokütlenin gazlaştırılması**

Son yıllarda pamuk, odun, ağaç ve mısır kabuğu gibi lignoselülozik maddelerin gazlaştırılması dikkat çekmektedir. Biyokütle, yüksek sıcaklıklarda (867 - 1033 K) doğrudan gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Bu işlemde kısmi oksidasyon, gazlaştırma ve yanma olayları normal olarak aynı anda meydana gelmektedir. (Burton, 1972; Walawender ve ark., 1981).

Gazlaştırmada meydana gelen ürünler üç temel karışımdan ibarettir. Bunlar; (1)hidrojen, karbon monoksit, karbondioksit ve metan ihtiva eden bir gaz karışımı, (2)katı kısım, (3) katran. Gaz ürünün bileşimi; ya düşük ısı değerli, ya orta değerli, ya da sentez gazı ihtiva etmektedir.

### **2.2.1.5. Sıvı ortamda gazlaştırma (Hidrogazifikasyon)**

Hidrogazifikasyon dönüşüm işleminin amacı biyokütleyi maksimum sıvı ürünlere dönüştürmektir. Genel olarak odun ya da biyokütle, sıvı katı karışımı olan bir süspansiyon haline getirilerek bir reaktöre konulur, yüksek sıcaklık ve basınçta biyokütlenin sıvı ürünlere dönüşmesi sağlanır. Su ya da sentetik bir sıvı taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 623-693 K ve basınç 5-28 MPa arasında değişmektedir. Katalizör olarak sodyum karbonat veya nikel karbonat kullanılmaktadır. Gaz fazı ya inert ya da indirgendir (Küçük, 1994). Diğer bir bakış açısı da biyokütlenin süper kritik ekstraksiyonudur. Bu proste kullanılan süper kritik çözücüye göre % 20-30 arasında ürün elde edilmektedir (Demirbaş, 1991;



Küçük, 1994). Bu konuda ilk çalışma 1971 yılında Appell ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada lignoselülozik maddelerin, su, karbon monoksit ve katalizör olarak sodyum karbonat kullanılarak yüksek sıcaklıklarda kısmen sıvı ürünlere dönüştürülebileceği ortaya konmuştur. Daha sonraki çalışmalar, ya hidrojen veya hidrojen ve karbon monoksit karışımı mevcudiyetinde metalik katalizörlerin kullanılmasını içermektedir.

Dönüşüm işlemleri tamamlandıktan sonra, lignoselülozik madde, bu ortamda, üç fraksiyona ayrılabilir. Bunlar, yağ fraksiyonu, suda çözünenler fraksiyonu ve atık gaz fraksiyonudur. Odundan % 35-45 oranında siyah, orta viskozitede olan yağ kısmı elde edilir. Suda çözünen sıvı dönüşüm ürünleriyle bu ürünlerin oksijen muhtevası arasında bir ilişki vardır. Bu iki faktör; çözünme ve oksijen muhtevası, sıvı ürünün enerji muhtevasını da etkiler. Oksijen muhtevasının artışı aynı zamanda yağ kısımlarının polarite artışına da neden olduğundan, suda çözünürlüğüne de aynı zamanda neden olmaktadır. Bu nedenle bu tür ürünler yandıklarında daha az enerji açığa çıkmaktadır. Yanma esnasında sudan dolayı çözünen kısım yanmamaktadır. Bu iki faktörden dolayı; düşük basınçlarda elde edilen sıvılaştırma ürünü, tipik olarak büyük miktarda oksijen ihtiva etmekte, aynı zamanda suda daha fazla çözünmekte ve düşük ısı değerine sahiptir.

Bir hidrokarbon oksijenlendirildiğinde erime, kaynama noktaları ve viskozitesi benzer molekül kütlesine sahip olan saf hidrokarbondan daha yüksek olmaktadır. Mesela etan ile etil alkolde olduğu gibi bu farklılık elektronik çekimlere atfedilmektedir. Karbon-oksijen bağları polar olduğundan benzer çekimler hidrojen bağları olarak etkin olmaktadır. Bu tip kuvvetlerin, biyokütlenin sıvılaştırma ürünlerinin fiziksel özellikleri üzerinde büyük etkiye sahip olduğu kabul edilmektedir. İlave olarak, düşük molekül asitler, aldehitler ve ketonlar büyük oranda düşük basınçlı sıvılaştırma ürünleri içinde bulunmuştur (Elliot, 1984). Bu bileşikler yüksek molekül kütleye sahip bileşenler için bir çözücü gibi davranır ve toplam ürünün viskozitelerini düşürmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip bileşenlerin miktarı yüksek basınç nedeniyle düşük olmaktadır. Bu parçalanma ya gaz ürünler meydana getirmekte ya da bunlar kondenzasyona uğrayarak yüksek molekül bileşenler meydana getirmektedirler. Kondenzasyon yüksek basınçtan dolayı olmaktadır. İlk sıcaklıklarda biyokütledeki, başlangıçta ligninle assosiyasyon olan,

hemiselülozlar ayrılmakta ve serbest hale geçmektedirler. Yeniden düzenlemeler veya birleşmeler olmakta ve yüksek sıcaklıklarda serbest hale geçen ligninin hareketliliği artmaktadır. Oluşan asitlerde otohidrolyze uğrayan hemiselülozlar ligninin parçalanmasını arttırmakta, sıcaklığın yükselmesi ile parçalanma da ilerlemekte, kondenzasyonda artış olmakta ve termal bozunma buharlaşmaya yol açmaktadır. Asetonda çözünenlerin miktarındaki ve toplam çözünen fraksiyondaki güç azalması sıcaklığın (473-523 K) yükselmesiyle ardışık olaylar olarak vukua gelmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda selüloz ve lignin parçalanması esnasında oluşan serbest radikaller rastgele makro moleküller oluşturmak eğilimindedirler ve asetonda çözünmeyen fraksiyonu oluştururlar. Çoğu durumlarda bu kondensasyonu önlemek ve serbest radikalleri kararlı hale getirmek için hidrojen kullanılmaktadır. Hidrogazifikasyon dönüşüm mekanizması çok değişik olmakla beraber, genel olarak biyokütle primer ürünlere dönüştürülmekte ve bundan sonra değişen derecelerde son ürünlere dönüştürülmektedir. Hidrogazifikasyonda sıcaklık, kullanılan çözücü ve reaktantlar veya katalizörler önem arz eden faktörlerdir.

### **2.2.2. Kimyasal dönüşüm işlemleri**

Kimyasal dönüşüm işlemleri; temel olarak heksozların, pentozların ve ligninin asitle hidroliz edilmesini kapsamaktadır.

Biyokütlenin birçok çeşidi, örneğin, zirai ve orman atıklarının bir çoğu kullanılmamaktadır. Biyokütleye bu yönde bakılarak, şekere, furfurala, etanole ve diğer ürünlere dönüştürmek için önemli bir potansiyel kaynak olmaktadır. Bu dönüşümü gerçekleştirmek için genellikle ya enzim ya da asit katalizör olarak kullanılmaktadır. Biyokütlenin enzimlerle hidroliz reaksiyonları, asitlerle hidroliz reaksiyonlarına oranla oldukça yavaştır. Bu nedenle, enzim hidrolizi için, biyokütlenin daha küçük tanecikli olması gerekmektedir ve bu reaksiyonlar lignin ve lignin türevleri tarafından inhibe edilmektedir. Aynı zamanda enzimleri geri kazanmak çok zor olmaktadır. Biyokütlenin derişik asit hidrolizi korozyon ve asidi geri kazanmanın pahalı olması gibi problemlerden dolayı sınırlandırılmıştır.

Biyokütlenin kimyasal işlemlerle dönüşümü üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Hidrolizde kullanılan asitler genellikle iki kısımda ele alınmaktadır.

Seyreltik asit ortamında hidroliz ve sülfirik asit kullanılmaktadır. Özellikle 2. Dünya savaşı sırasında yakıt kıtlığı nedeniyle bu konudaki çalışmalara başvurulmuş, çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. 2. Dünya harbi sırasında Almanlar derişik hidroklorik asit kullanarak odunun hidrolizi üzerine birçok çalışma yapmışlardır (Bergius, 1987).

Biyokütle hidroliz edildikten sonra elde edilen şekerler parçalanma ürünleriyle kirlenmektedir. Parçalanma ürünleri, indirgen şekerlerin etanole fermantasyonunu inhibe ederler. Fermantasyon esnasında karışımında furfural veya hidroksimetil furfural gibi maddelerin olduğu tespit edilmiştir ve inhibisyona bu maddelerin sebep olduğu bulunmuştur. Bunun için şeker çözeltisini toluen ya da eterle ekstrakte ederek furfuralı ayırmak mümkün olmaktadır. Biyokütle ya tek kademedede ya da iki kademedede hidroliz edilebilmektedir. Tek kademedede hidroliz etmenin şu zorlukları vardır;

1. Hücrenin koruyucu etkisi,
2. Lignin ve hemiselülozların koruyucu etkisi,
3. Ligninin hidrofobik yapıya sahip olması,
4. Selülozun kristal yapısı,
5. Tannin, nişasta gibi ikincil bileşenlerin meydana getirdiği interferensler.

Bu zorlukların üstesinden gelmek için iki kademedede biyokütleyi hidrolizlemek önerilmektedir. Buradaki amaç, hemiselülozlar selülozdan daha kolay hidroliz edildiklerinden, ön hidrolizle (düşük sıcaklık, seyreltik asitli ortam) hemiselülozları selülozdan ayırmak daha sonra da biyokütleyi (yüksek sıcaklık, derişik kuvvetli asitli ortamda) hidroliz etmektir. Burada, iki kademeli asit hidrolizinde, asıl amaç glikoz ve pentoz miktarını maksimum değere çıkarmak ve kirlenmeyi oluşturan maddelerin miktarını azaltmaktır.

Ön hidrolizde, seyreltik mineral asitler (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), asetik asit ve su kullanılmaktadır. Ön hidrolizle hemiselülozların uzaklaştırılması, hem selülozun kristalin özelliğini azaltmakta hem de hemiselülozların furfurala dönüşümü önlenmektedir. Bu iki nedenden, glikozun etanole dönüşümü kolaylaşmakta, furfuraldan gelen inhibisyon etkisi de ortadan kaldırılmaktadır.

Asit hidrolizinden geriye kalan lignin benzen, toluen, ksilen ve diğer aromatik maddeleri elde etmek için hammadde olarak kullanılabilir. Bu nedenle iki kademedede hidroliz metoduyla elde edilen ürünler hiç kaybolmamakta hepsi değişik

yerlerde kullanılabilir. Hidroliz mekanizması glikozun parçalanması nedeniyle karmaşıktır. Bu şartlarda, glikozun parçalanmasından sonra takip eden reaksiyonlar çok farklı olmaktadır. Genel olarak reaksiyonlar iki temel grupta incelenmektedir. Birinci grup, glikozun hızlı ve tersinir reaksiyonlarıdır. Birkaç saniyede meydana gelmektedir. İkinci grup oldukça yavaş ve tersinir olmayan reaksiyonları ihtiva etmektedir. Bu reaksiyonlarda hidroksimetilfurfural oluşmaktadır (Wayman, 1980; Goldstein, 1981).

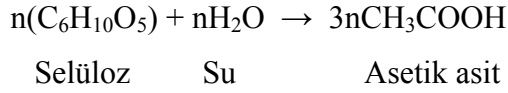
### 2.2.3. Biyokimyasal dönüşüm işlemleri

Biyokimyasal dönüşüm işlemleri, mikroorganizmalar yardımıyla, biyokütlenin gaza ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ), atık maddelere (toprak ıslah edici veya gübre) ve suya (su veya  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) dönüştürülmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır.

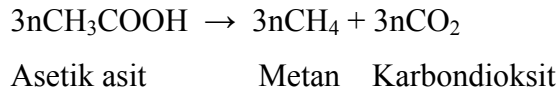
Biyokimyasal dönüşüm işlemi, çevre kirliliği oluşturmaz ve enerji sarfiyatı da düşük olmaktadır. Bu amaçla biyokütleden biyogaz, etil alkol, gübre ve protein elde etmek için çalışmalar yapılmaktadır.

Yeryüzündeki bütün hayatın enerji kaynağı olan güneş ışınları yardımıyla bitkilerin fotosentezle besin yapmaları düşünülürse, biyokimyasal dönüşüm işlemleri bunun tersi bir işlem olarak ele alınmaktadır. Yıllık olarak yeryüzünde, 150-200 milyar ton kuru organik madde yetişmektedir. Bu kadar madde, ormanlar, çimenler, bataklıklar, okyanuslar, göller, nehirler ve tundralarda yetişen bütün bitkileri ihtiva etmektedir (Woodwell, 1970).

Anaerobik fermantasyon biyogaz üretiminde kullanılmaktadır. Anaerobik fermantasyonda atık (özellikle ahır gübresi), oksijensiz ortamda yaklaşık olarak 2-8 hafta, 310 K'de bekletilmekte, bu esnada biyogaz oluşmaktadır. Bu işlemle yalnız çevre kirliliği çözümlenmiş olmaz, bununla birlikte yenilenebilir kaynaklardan enerji ve organik gübre üretilmiş olur. Bu işlemin reaksiyon kademeleri ve mekanizması sistematik olarak bilinmemekle birlikte, genel olarak anaerobik fermantasyonun iki safhada gerçekleştiği belirtilmektedir. Birinci basamakta (ortam asidik  $\text{pH}=4.0-6.5$ ) kompleks organik maddelerin, heterotropik bakteriler yardımıyla uçucu yağ asitleri meydana gelmektedir.



İkinci safhada (pH=7.0 - 7.8), metanlaştırıcı anaerobik bakterilerin yardımıyla yağ asitleri dekarboksilasyona maruz kalmaktadır;



Selüloz ve hemiselüloz ihtiva eden organik maddeler yeterli miktarda azot ihtiva eden bir ortamda hızla parçalanırken, lignin ile bazı parafanik ve pektinik gruplar selülozca zengin maddelerle karışık olduğu takdirde parçalanabilmektedir.

Anaerobik fermantasyon sonucu normal şartlar altında bir ton gübreden ortalama olarak 40-60 m<sup>3</sup> biyogaz üretildiği kabul edilmektedir. Üretilen gaz miktarına; selüloz hammaddesi miktarı, selüloz türü, ortamın pH'sı, çevrenin sıcaklığı, sıcaklık değişimleri, metanlaştırıcı bakterilerin tipleri gibi faktörler etki etmektedir. Biyogazın hacimce bileşeni Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Biyogazın hacimce bileşimi

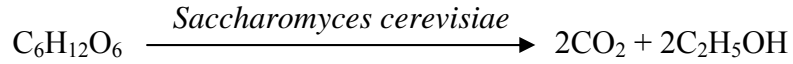
Gazın Cinsi	% Miktarı
Metan (CH <sub>4</sub> )	55-65
Karbondioksit (CO <sub>2</sub> )	30-40
Azot (N <sub>2</sub> )	0-3
Oksijen (O <sub>2</sub> )	0-1
Hidrojen Sülfür (H <sub>2</sub> S)	0-1
Diğer gazlar	1-5

Biyogaz renksiz, parlak mavi alevle yanan, ısı değeri yüksek (21.0-25.1 MJ/m<sup>3</sup>), bileşimindeki hidrojen sülfürden dolayı hafif çürük yumurta kokulu bir gazdır. Doğrudan yakılabildiği gibi, biyogazdaki CO<sub>2</sub> uzaklaştırılarak hem yakmada hem de sentetik tabii gaz olarak kullanılabilir (Hobson ve ark., 1981; Richards

ve ark., 1992; Kivaisi ve Eliapenda, 1992).

Diğer bir anaerobik biyokimyasal işlem, landfill (yer altı) gazının oluşumudur. Yeraltında belli bir sıcaklıkta, havasız bir ortamda, yeterince su ihtiva eden lignoselülozik atıklar belli bir süre sonra bozularak landfill gazı meydana getirmektedirler. Bu süreç, bugün büyük bir problem olarak görülen şehir atıklarının enerjiye dönüşümü için çok büyük bir önem arz etmektedir. Oluşan gazın %50'den fazlasının metan olduğu kaydedilmektedir (Demirbaş, 1991).

Ayrıca biyokütleden elde edilen şeker veya nişastanın fermantasyonla alkole dönüştürülmesi de biyokimyasal dönüşüm işlemleri içinde önemli bir yer almaktadır. Biyokütlenin hidrolizi sonucu elde edilen şekerler; mayalar, bakteri veya mantarimsı mikroorganizmalar yardımıyla anaerobik olarak alkole dönüştürülebilmektedir;



Tahıllardan alkol üretimi dünya literatüründe üç dönemde gündeme gelmiştir; 1930 ekonomik krizini müteakip, Dünya savaşından sonra ve 1973 OPEC petrol ambargosundan sonra araştırmalar sonucu benzine % 12-15 oranında alkol ilavesinin uygun olduğu anlaşılmış ve bu yeni oto motoru yakıtına gasohol adı verilmiştir. Ancak ticari olarak üretim reaktörleri ve ayırma sistemleri henüz gelişmediğinden pilot tesis seviyesinde seyretmektedir.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar**

1. Analitik terazi (SHIMADZU LIBROR AEG-220)
2. Ayırma hunisi
3. Baget
4. Balon joje
5. Beher
6. Cam kroze
7. Desikatör
8. Ekstraksiyon krozesi (kartuj)
9. Elek (40 ve 60 mesh'lik)
10. Elek Sarsma Cihazı
11. Erlenmayer
12. Etüv (NÜVE FN 400)
13. Geri soğutucu
14. Isıtıcı (YELLOW LINE MSH BASIC)
15. Kantitatif huni
16. Kül fırını (NABETHERM)
17. Maket bıçağı
18. Mavi bant süzgeç kağıdı
19. Mezür
20. Naylon torba
21. Nuçe erleni
22. Otoklav
23. Öğütücü (PERTEN INSTRUMENTS LM120)
24. Petri kabı
25. Pipet
26. Porselen kroze
27. Rotary Evaporatör (HEIDOLPH)

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

### **3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler**

1. Asetik Asit
2. Aseton
3. 2- Bütanol
4. Benzen
5. Etil Alkol
6. Dietil eter
7. Hidroklorik Asit
8. Metanol
9. Nitrik Asit
10. Petrol Eteri
11. Sodyum Karbonat
12. Sodyum Hidroksit
13. Sodyum Klorit
14. Sodyum Sülfat
15. Sülfürik Asit

### **3.2. Yöntem**

#### **3.2.1. Örnekleme**

Kimyasal analizlerde kullanmak amacıyla alınan örnek ana kütleyi yani örneğin alındığı materyalin tamamını temsil etmelidir. Analizi yapılacak heracleum



persicum sapları, Aydın'ın Bozdoğan ilçesinden alındı ve açık havada kurutuldu.

### 3.2.2. Öğütme ve Eleme

Kimyasal analizler için kullanılacak olan numunenin örneklenmesi ve hazırlanması TAPPI T11 m-45 standardına göre yapıldı. Örnek Willey tipi bir değirmende öğütüldü. 40 ve 60 mesh'lik elek takımında eleme yapıldı. Kaba kısımlar 40 mesh'lik üzerinde çok ince kısımlar ise 60 mesh'lik elekten geçerek elenmiş oldu. Dolayısıyla 60 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımlar test amacıyla kullanıldı. Burada 40 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımlar tekrar öğütmeye tabi tutuldu. Böylece hazırlanmış olan örnek yapılacak kimyasal analizlerde kullanmak için hava geçirmeyen siyah naylon torbalara kondu. Örneğin konulduğu naylon torbaların ağızları bir süre açık tutularak örneğin rutubetinin açık hava koşullarına gelmesi sağlandı ve daha sonra örnek torbalarının ağızları kapatıldı.

### 3.2.3. Lignin Tayini

Lignin tayini TAPPI T13 m-54 standardına göre yapıldı. Odun kuvvetli asitlerle muamele edildiğinde, karbonhidratlar hidrolize olur ve böylece lignin ile birlikte çözünmeden kaldığı için önce uygun çözücü kullanarak ekstraktiflerin ayrılması sağlanmalıdır. Bu deneyde çözücü olarak petrol eteri kullanıldı ve ekstraksiyon işlemi soxhlet ekstraksiyon cihazında yapıldı.

Heracleum persicum sapı unundan 1 g alınarak bir behere aktarıldı ve 12-15 °C'deki 15 ml % 72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildikten sonra 18-20 °C'de zaman zaman karıştırılarak iki saat süre ile bekletildi. Bu sürenin sonunda beherdeki materyal yıkanarak bir litrelik erlen mayer içine alındı. Asit konsantrasyonu % 3'e düşene kadar, yani erlendeki sıvı miktarı 560 ml olana kadar destile su ile seyreltildi. Daha sonra bu karışım bir soğutucu altında dört saat süre ile kaynatıldı. Çözünmeyen maddeyi çökelttikten sonra ağırlığı 105±3 °C'de belirlenmiş porozitesi 3 olan krozeden karışım süzüldü. Serbest asit artıkları 500 ml sıcak su ile yıkandı ve 3 nolu kroze ile 105±3 °C'de kurutulup bir desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartıma getirildi.

### 3.2.4. Selüloz Tayini

Selüloz tayini TAPPI 05-2C3 71 standardına göre yapıldı. Heracleum persicum sapı unundan 2 g alınarak selüloz tayini için kullanıldı. Bir beher içine 10 ml 40° Be'lik HNO<sub>3</sub> ile 40 ml 96°'lik etil alkol kondu. Elde edilen bu karışım heracleum persicum sapı ununun bulunduğu balon içine döküldü ve geri soğutucu altında yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. HNO<sub>3</sub>'in etkisiyle yağlı maddeler çözünmekte, hemiselülozlar hidroliz olmakta ve lignin nitrofenolik bileşiklere dönüşmektedir. Burada alkol, selülozu HNO<sub>3</sub>'den korumaktadır. Bir saatlik kaynamadan sonra 2 nolu kroze yardımcı ile balondaki sıvı süzüldü ve 10 ml HNO<sub>3</sub> ile 40 ml etil alkolden oluşan yeni bir karışım ile kroze üzerinde kalan numune yıkanıp balona alındı. Tekrar bir saat süreyle kaynatmaya devam edildi ve aynı işlem üç defa tekrarlandı. Bu tekrarlardan sonra krozeden süzme yapıldı, sıcak su ile kroze üzerinde kalan numune yıkandı ve 105±3°C'de kurutulup bir desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartıma getirildi.

### 3.2.5. Holoselüloz Tayini

Holoselüloz tayini Wise' nin klorit metoduna (Wise ve Karl, 1962) göre yapıldı. NaClO<sub>2</sub> Seyreltik asit etkisiyle ClO<sub>2</sub>'yi serbest bırakır. Bu durumda lignin çözülmüş ürünler şekline dönüşür. Karbonhidratlar ise bu koşullar altında değişmez ve holoselüloz olarak elde edilir.

Ön ekstraksiyona uğratılmış 5 g heracleum persicum sapı unu, 160 ml su, 1,5 g NaClO<sub>2</sub> ve 10 damla (0,5 ml) buzlu asetik asit ile 250 ml'lik bir erlen mayere kondu ve bir saat süre ile 78-80°C'deki su banyosunda tutuldu. İçine numune koyduğumuz erlenin ağzı, tersine çevrilmiş 50 ml'lik bir erlen mayer ile kapatıldı ve reaksiyon süresince zaman zaman erlen çalkalanarak karıştırıldı. Bir saat sonra karışıma 1,5 g NaClO<sub>2</sub> ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edilerek bir saat süreyle ısıtmaya devam edildi. Aynı işlem üç defa tekrar edildi. Klorlanma tamamlandıktan sonra kalan kısım beyaz olmalı ve orijinal yapısını korumalıdır. Süspansiyon bir buz banyosunda derhal soğutuldu ve 3 no'lu cam krozeden süzüldü. Kalıntı önce asetonla daha sonra soğuk destile su ile tekrar tekrar yıkandı, 105±3°C'de kurutulup bir desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartıma getirildi.

### 3.2.6. $\alpha$ -Selüloz Tayini

$\alpha$ -Selüloz tayini TAPPI T203 os-71 standardına göre yapıldı.  $\alpha$ -selüloz tayininde kullanılacak olan numune önce holoselüloz tayinine uğratılmış olmalıdır.  $\alpha$ -selüloz tayininde kullanılacak % 17,5'lik NaOH çözeltisi 20 °C'deki su banyosunda bekletilerek sıcaklığının 20° C'ye gelmesi sağlandı. Daha sonra holoselülozdan elde edilen 2 g numune bir behere konarak sıcaklığının 20 °C'ye gelmesi sağlandı. Daha sonra üzerine 10 ml % 17,5'lik NaOH çözeltisinden ilave edildi ve iyice karıştırıldı. İki dakika sonra bir baget yardımı ile beherdeki numune bastırıldı. Bu işlemde üç dakika sonra yani başlangıçtan 5 dakika sonra 5 ml % 17,5'lük NaOH çözeltisinden ilave edilip karıştırıldı. Beş dakika sonra yani başlangıçtan 10 dakika sonra 5 ml % 17,5'lik NaOH çözeltisinden daha ilave edilip karıştırıldı. Yine beş dakika sonra yani başlangıçtan 15 dakika sonra 5 ml % 17,5'lik NaOH çözeltisinden konulup karıştırıldı. Karışım 20 °C'deki su banyosunda 30 dakika süre ile bekletildi. Bu sürenin sonunda karışıma 33 ml destile su ilave edilip, karıştırıldı ve bir saat süre ile 20°C'de bekletildi. Bu sürenin sonunda cam krozedden süzüldü. Krozedeki kalıntı üzerine 100 ml % 8.3'lük NaOH çözeltisi konularak yıkandı ve sonra yıkamaya destile su ile devam edildi. Daha sonra da %10'lük 15 ml asetik asit 3 dakika süre ile krozede bekletilerek emme yapıldı. Yıkamaya 250 ml destile su ile devam edildi. Süzüntünün mavi turnusolla asit mevcudiyeti arandı. Nötürleşme sağlandıktan sonra yıkamaya son verildi. Kroze ve içindeki kalıntı 105±3 °C'de kurutulup bir desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartıma getirildi.

### 3.2.7. Hemiselüloz Tayini

Hemiselüloz miktarı aşağıda verilen formüle göre bulunur.

$$\% \text{Hemiselüloz} = \% \text{Holoselüloz} - \% \alpha\text{-selüloz}$$

### 3.2.8. Kül Tayini

Kül tayini TAPPI T211 om-85 standardına göre yapıldı. Kül tayini için iki adet yüksek ısıya dayanıklı kroze kullanıldı. Önce krozeler, 575±25 °C'de sabit tartıma getirildi ve üzerlerine kül tayini yapılacak heracleum persicum sapı unundan 2'şer g

alınarak krozelere kondu. Daha sonra krozeler kül fırınına yerleştirildi, sıcaklık  $575\pm 25$  °C olarak ayarlandı, 2 saat sonra fırından örnek alındı, sabit bir tartım elde edilinceye kadar işleme devam edildi.

### 3.2.9. Nem Tayini

1 g ağırlığında iki adet heracleum persicum sapı unu örneği dikkatlice tartıldı. Her biri önceden rutubeti tayin edilmiş petri kaplarına kondu. Etüvde iki saat süre ile kurutuldu, desikatörde soğutuldu ve tartılarak nem oranı bulundu.

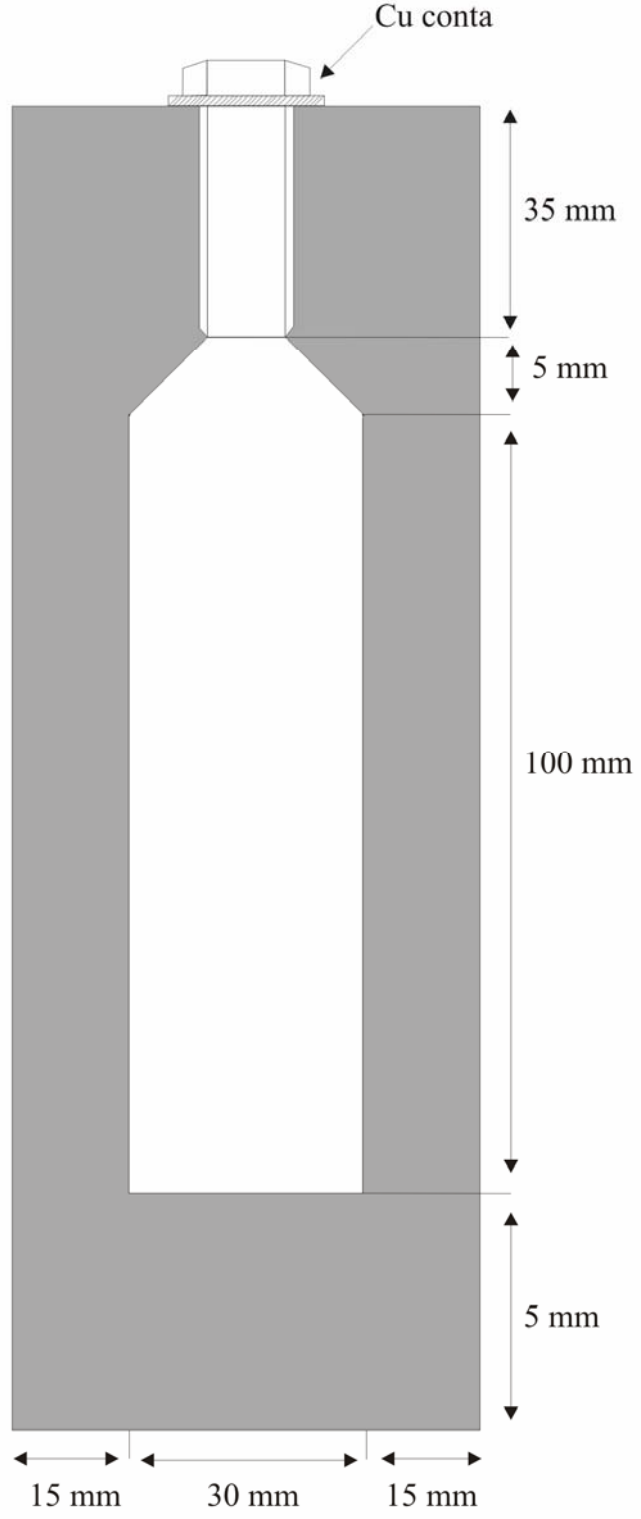
### 3.2.10. Ekstraktifler

40 mesh'lik elekten geçen ve 60 mesh'lik elek üzerinde kalan heracleum persicum sapı unundan 10 g alındı ve ekstraksiyon krozesi (kartuj) içine yerleştirildi. Daha sonra bu kroze Soxhlet ekstraksiyon cihazına yerleştirildi ve petrol eteri ile kroze içindeki heracleum persicum sapı unu 4 saat süre ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Ekstraksiyon sıcaklığı 10 dakikada bir sifon yapacak şekilde ayarlandı. Ekstraksiyondan sonra krozeden çıkarılan heracleum persicum sapı unu açık havada bırakıldı.

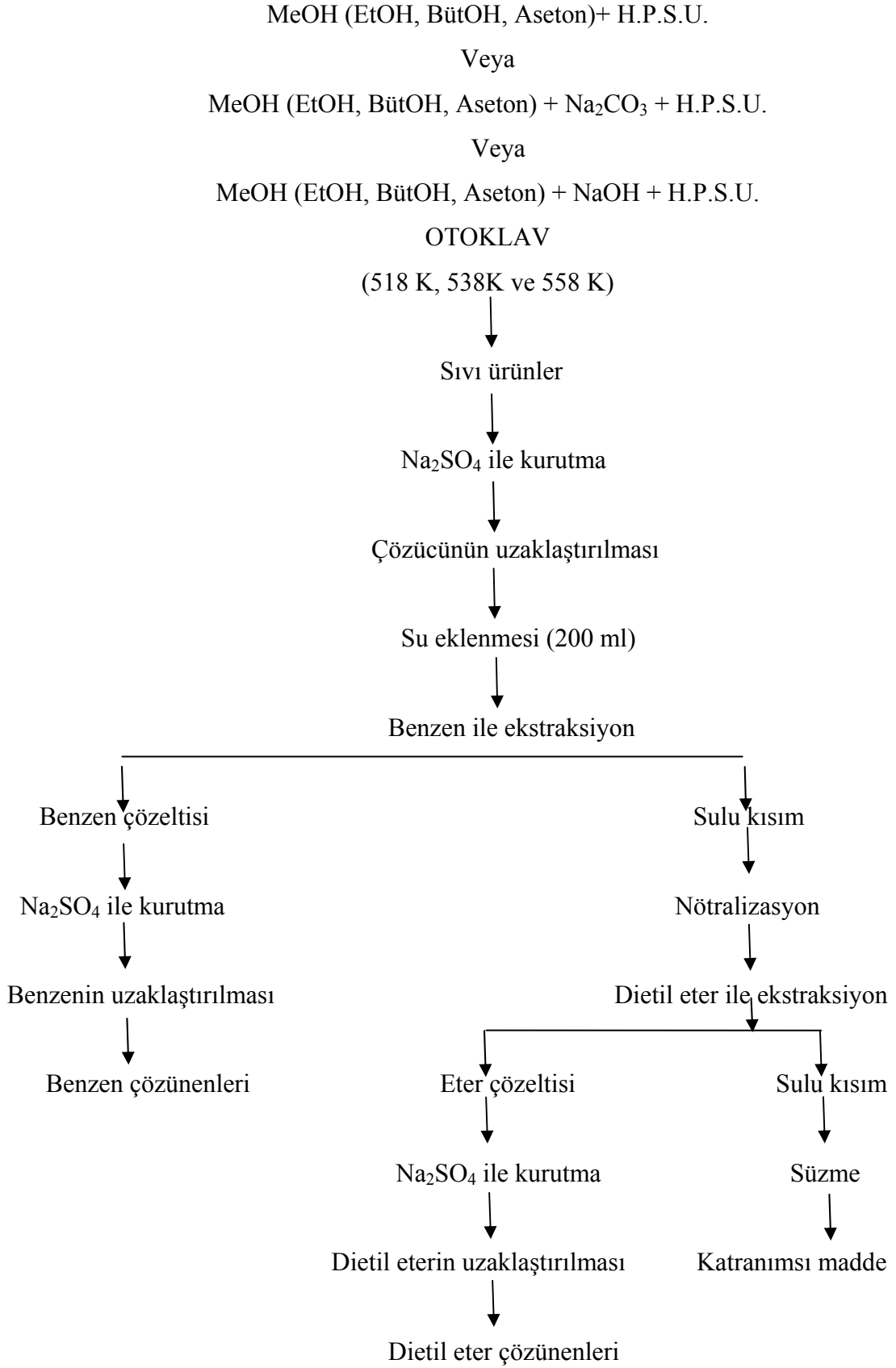
### 3.2.11. Heracleum Persicum Sapı Ununun Otoklavda 518 K, 538K ve 558K'de Metanol, Etanol, Aseton ve 2-Bütanol ile Katalizörlü ve Katalizörsüz Kimyasal Dönüşümü

Bu deneylerde üç ayrı sıcaklıkta, 518 K, 538 K ve 558 K'de dört değişik çözücü metanol, etanol, aseton ve 2-bütanol kullanıldı. Katalizörlü deneylerde ise katalizör olarak sodyum karbonat ve sodyum hidroksit kullanıldı. Reaksiyonlar otoklavda gerçekleştirildi. Her bir deneyden önce boş kül fırını 75 dakika civarında çalıştırıldı ve sıcaklık kontrolü yapıldı. Otoklavın içi her deneyden önce deneyde kullanılacak olan çözücü ile temizlendi. Bütün deneylerde, heracleum persicum sapı unundan 5'er g alınarak otoklava yerleştirildi. Katalizörlü deneylerde ise alınan heracleum persicum sapı ununun %10'u kadar sodyum karbonat ve sodyum hidroksit reaksiyon ortamına ilave edildi. Daha sonra otoklav, deneyde kullanılacak çözücü ile, otoklavın içinde hiç hava kalmayacak şekilde ağzına kadar dolduruldu. Meydana gelebilecek sızıntıların önüne geçebilmek için, otoklavın civatasının etrafı teflon bant

ile sarıldı ve bu civata dikkatli bir şekilde otoklavın ağzına yerleştirildi. Bu şekilde hazırlanan otoklav, 518 K, 538 K ve 558 K'de 1 saat 15 dakika süre ile kül fırında bırakıldı. Bu sürenin sonunda, otoklav kül fırınından çıkarıldı ve derhal soğuk su altına tutularak soğutuldu. Daha sonra otoklavın civatası çıkarılarak içindeki materyal bir behere aktarıldı, otoklavın içinde az miktarda kalan kısım ise kendi çözücüsü ile aynı behere transfer edildi. Beherdeki karışım, daha önceden  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilmiş olan 3 nolu cam krozedden, nuçe erleni vasıtası ile süzüldü. Kroze ve içindeki kalıntı 2 saat süre ile  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulup, bir desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Nuçe erleninde kalan süzüntü ise  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulup mavi bant filtre kağıdında süzüldü. Daha sonra bu süzüntünün çözücüsü rotary evaporatörde uzaklaştırılarak sıvılaşmış ürün elde edildi. Sıvılaşmış ürüne 200ml destile su ilave edildi ve bu karışıma 20 ml benzen eklenerek ayırma hunisi vasıtasıyla sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapıldı. Bu işlem 4 defa tekrar edildi, yani  $4 \times 20$  ml benzen kullanıldı. Ayırma hunisinden, önce yoğunluğu büyük olan sulu kısım bir behere, daha sonra yoğunluğu düşük olan benzen çözeltisi de bir erlene alındı. Benzen çözeltisi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulup mavi bant filtre kağıdından süzüldü. Daha sonra rotary evaporatörde benzen çözünenleri elde edildi. Ayırma hunisinden elde edilen sulu kısım ise, eğer katalizör kullanılmışsa, HCl veya  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılarak nötralizasyona tabi tutuldu. Bu karışıma 20 ml dietil eter eklenerek ayırma hunisi vasıtasıyla sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemi yapıldı. Bu işlem 4 defa tekrar edildi. Daha sonra ayırma hunisinden sulu kısım ve dietil eter çözeltisi ayrı ayrı kaplara alındı. Sulu kısım mavi bant filtre kağıdından süzüldü, filtre kağıdı ve üzerindeki kalıntılar kurutulup tartıldı. Dietil eter çözeltisi ise  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulup mavi bant filtre kağıdından süzüldü. Daha sonra rotary evaporatörde dietil eter uzaklaştırılarak eter çözünenleri elde edildi.



Şekil 3.1. Basınç altında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan otoklav.



Şekil 3.2. Heracleum persicum sapı ununun sıvı ürünlere dönüşümünün şeması.

## 4. BULGULAR

### 4.1. Heracleum Persicum Ununun Kimyasal Analiz Sonuçları

Selüloz, lignin, holoselüloz, kül, nem ve ekstraktiflerin sonuçları çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Heracleum persicum ununun kimyasal analizi

Bileşenler	% k.k. ağırlık
Lignin	24.70
Selüloz	36.32
Holoselüloz	67.81
Nem (% Ağırlık)	5.60
Kül (% Ağırlık)	2.71
Soxhlet ekstraktifleri ( % e.k.k ağırlık) (Petrol eteri, k.n.40-60 °C kullanarak)	0.74

Not: e.k.k: ekstraktifleri alınmış, külsüz ve kuru.

### 4.2. Heracleum Persicum Ununun Otoklav Sonuçları

Kullanılan çözücülerin kritik sıcaklıkları ve kritik basınçları çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Kullanılan çözücülerin kritik sıcaklık ve basınçları

Çözücü	Kritik sıcaklık (K)	Kritik Basınç (MPa)
Aseton	508.0	4.76
Etanol	516.1	6.39
Metanol	513.1	7.97
2-Bütanol	536.1	4.18



Heracleum persicum sapı ununun otoklavda 518 K, 538 K ve 558 K'de katalizör kullanarak ve katalizör kullanmadan elde edilen sıvı ürünlere dönüşüm yüzdeleri çizelge 4.3'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Süper kritik gaz ekstraksiyon verimi

Çözücü	Dönüşüm*(% e.k.k)		
	518 K	538 K	558 K
Metanol	31.28	40.51	49.05
Etanol	43.95	49.32	55.73
Aseton	43.09	54.25	71.01
2-Bütanol	26.85	47.41	58.70
<b>Çözücü + Katalizör</b>			
Metanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	34.98	45.64	53.42
Etanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	47.52	55.23	62.05
Aseton + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28.36	39.21	62.49
2-Bütanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21.06	39.11	51.04
Metanol + % 10 NaOH	39.22	48.27	57.53
Etanol + % 10 NaOH	51.68	60.08	70.52
Aseton + % 10 NaOH	22.37	33.74	51.77
2-Bütanol + % 10 NaOH	14.23	34.66	45.54

\* Kullanılan numunenin yüzdesi olarak

Süper kritik şartlarda elde edilen sıvı ürünün, sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla, benzende çözünenler, dietil eterde çözünenler, katranımsı maddeler ve suda çözünenler fraksiyonu çizelge 4.4, çizelge 4.5 ve çizelge 4.6'de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Süper kritik gaz ekstraksiyonundan elde edilen ürünlerin 518 K'deki sıvı-sıvı ekstraksiyon verimi (% k.k. ağırlık)

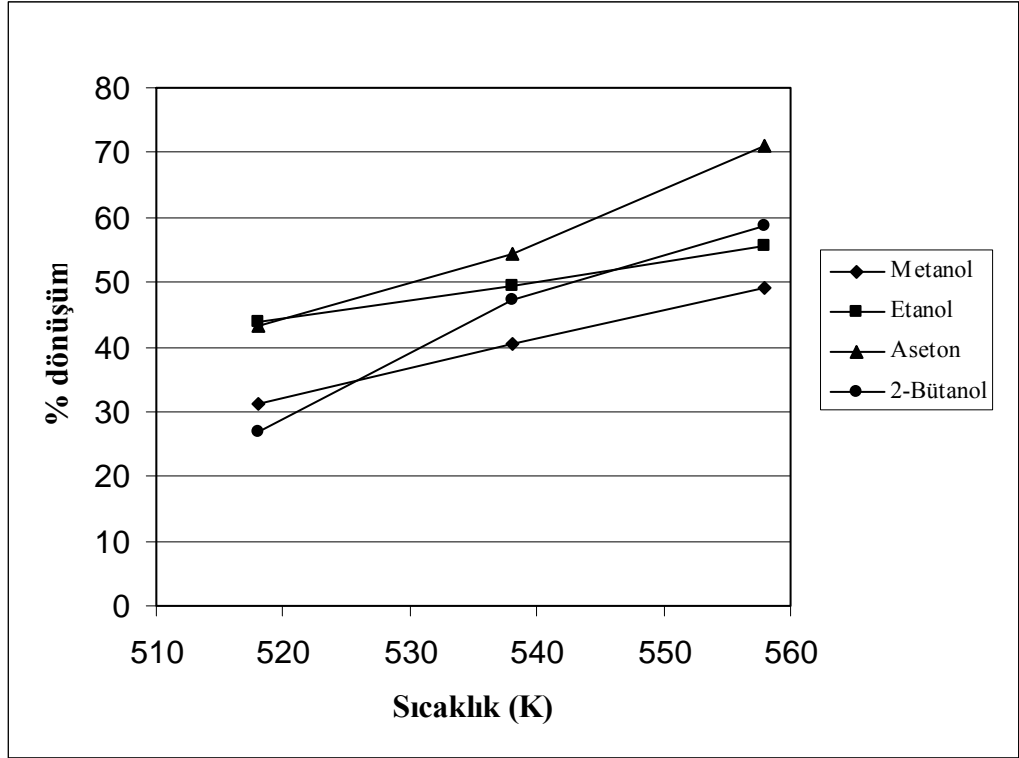
Dönüşüm* (% k.k)				
Çözücü	Benzen	Dietil eter	Katranımsı	Su
	Çözünenleri	Çözünenleri	Madde	Çözünenleri
Metanol	3.14	0.78	11.62	15.74
Etanol	3.62	0.89	16.51	22.93
Aseton	3.61	0.90	23.18	15.40
2-Bütanol	3.02	0.60	15.34	7.89
Çözücü + Katalizör				
Metanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.20	0.80	14.52	16.46
Etanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.65	1.02	18.24	24.61
Aseton + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.05	0.66	17.23	7.42
2-Bütanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.88	0.19	12.05	5.94
Metanol + % 10 NaOH	3.42	0.87	15.04	19.89
Etanol + % 10 NaOH	3.68	1.22	22.36	24.42
Aseton + % 10 NaOH	2.90	0.21	13.01	6.25
2-Bütanol + % 10 NaOH	2.30	0.16	6.84	4.93

Çizelge 4.5. Süper kritik gaz ekstraksiyonundan elde edilen ürünlerin 538 K'deki sıvı-sıvı ekstraksiyon verimi (% k.k. ağırlık)

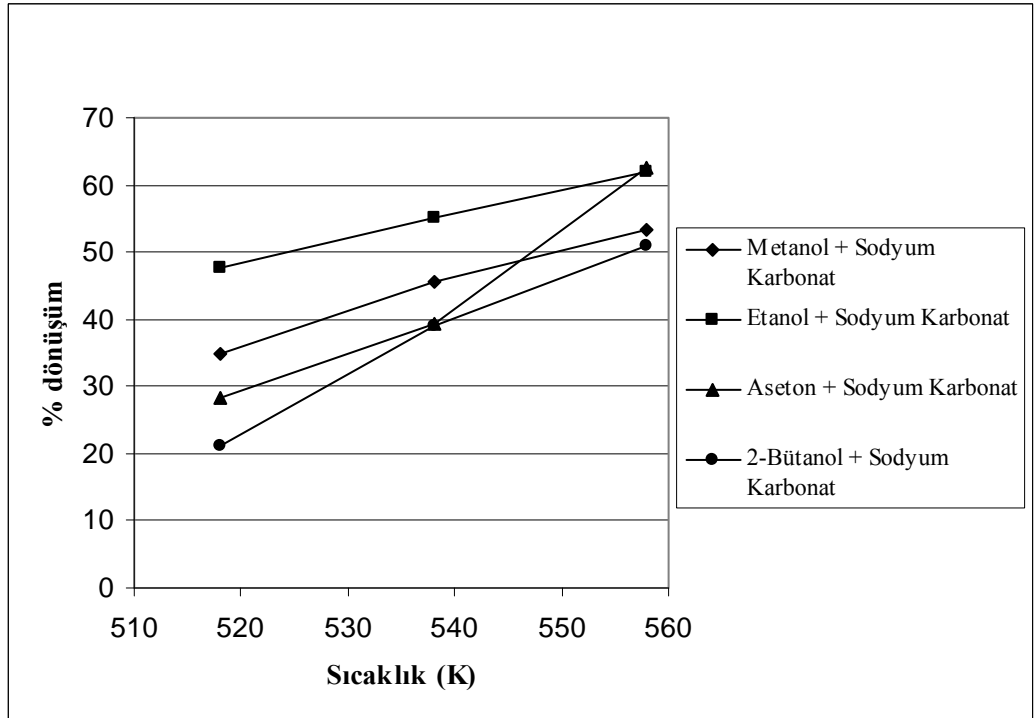
Dönüşüm* (% k.k)				
Çözücü	Benzen	Dietil eter	Katranımsı	Su
	Çözünenleri	Çözünenleri	Madde	Çözünenleri
Metanol	3.44	0.95	17.03	19.09
Etanol	3.67	1.15	21.58	22.92
Aseton	3.62	1.21	32.13	17.29
2-Bütanol	3.71	1.12	29.21	13.37
Çözücü + Katalizör				
Metanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.60	1.00	18.34	22.70
Etanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.84	1.43	24.93	25.03
Aseton + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.45	1.01	25.32	9.43
2-Bütanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.48	0.98	24.32	10.33
Metanol + % 10 NaOH	3.66	1.14	21.48	21.99
Etanol + % 10 NaOH	4.01	1.51	26.76	27.80
Aseton + % 10 NaOH	3.22	0.82	20.72	8.98
2-Bütanol + % 10 NaOH	3.18	0.82	17.43	13.23

Çizelge 4.6. Süper kritik gaz ekstraksiyonundan elde edilen ürünlerin 558 K'deki sıvı-sıvı ekstraksiyon verimi (% k.k. ağırlık)

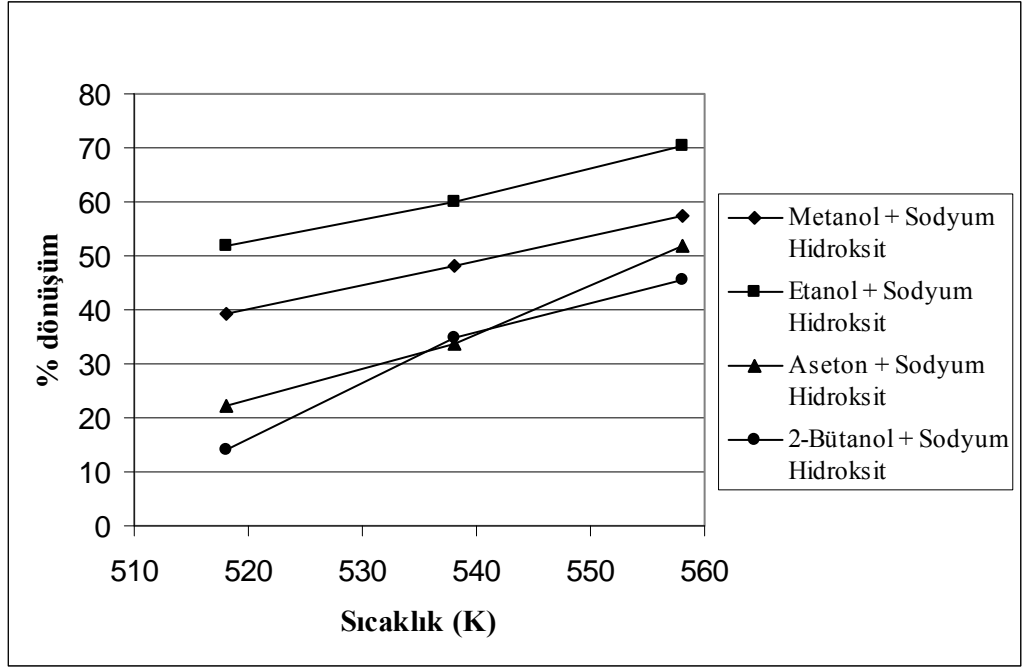
Dönüşüm* (% k.k)				
Çözücü	Benzen	Dietil eter	Katranımsı	Su
	Çözünenleri	Çözünenleri	Madde	Çözünenleri
Metanol	3.59	1.12	19.86	24.48
Etanol	3.85	1.40	27.82	22.66
Aseton	4.18	2.03	48.07	16.73
2-Bütanol	3.94	1.44	32.55	20.77
Çözücü + Katalizör				
Metanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.77	1.39	20.21	28.05
Etanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.10	1.53	33.56	22.86
Aseton + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.12	1.51	43.16	13.70
2-Bütanol + % 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.71	1.24	27.66	18.43
Metanol + % 10 NaOH	3.91	1.45	22.55	29.62
Etanol + % 10 NaOH	4.12	2.01	39.07	25.32
Aseton + % 10 NaOH	3.72	1.19	35.36	11.50
2-Bütanol + % 10 NaOH	3.58	1.03	24.19	16.74



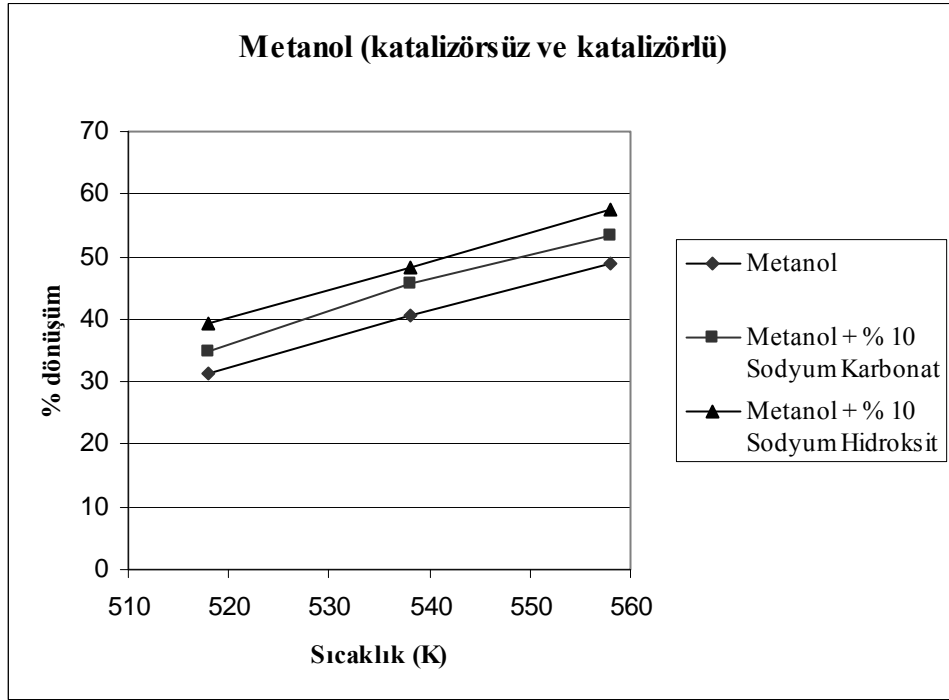
Şekil 4.1. Sıcaklık artışıyla verimdeki değişme (katalizörsüz).



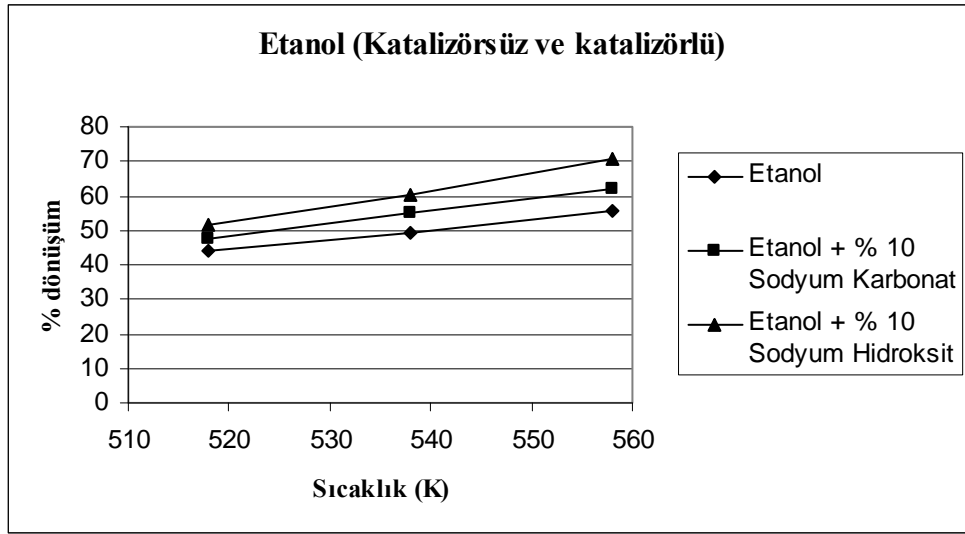
Şekil 4.2. Sıcaklık artışıyla verimdeki değişme (% 10 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).



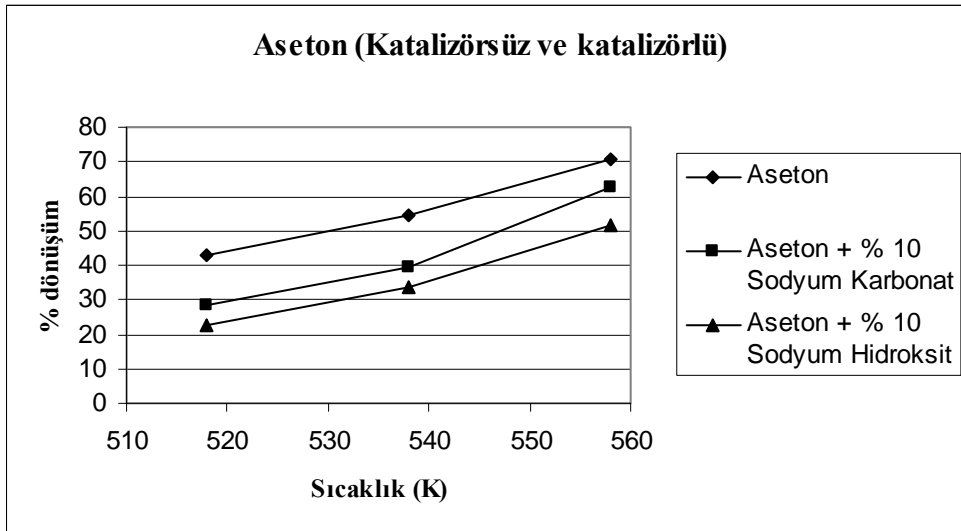
Şekil 4.3. Sıcaklık artışıyla verimdeki değişme (% 10 NaOH).



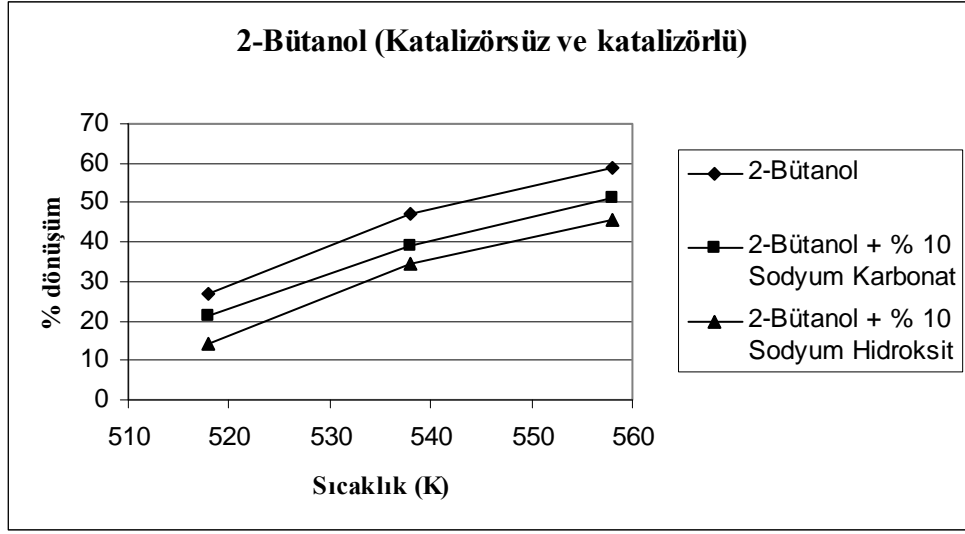
Şekil 4.4. H.P.S.U.'nun metanol ile yapılan deneylerin yüzde dönüşümlerinin karşılaştırılması.



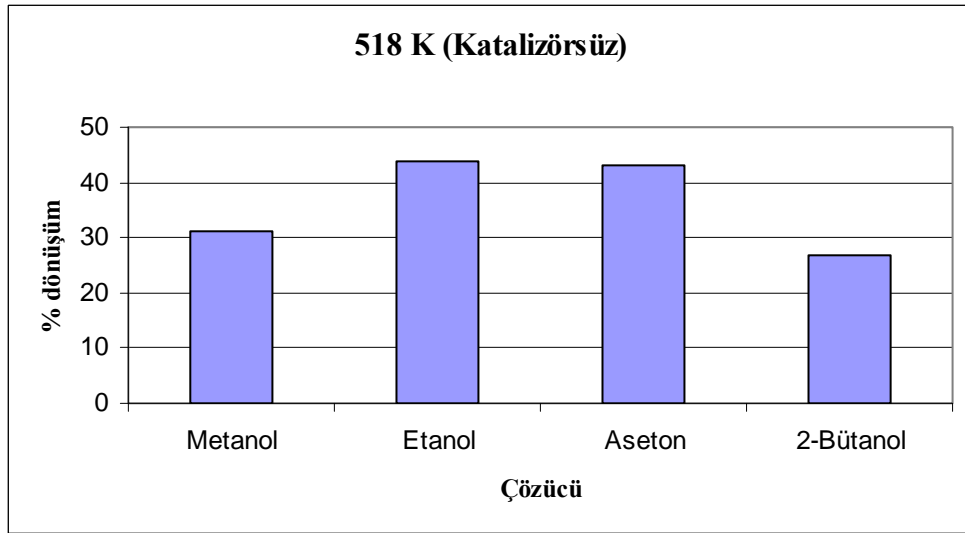
Şekil 4.5. H.P.S.U.'nun etanol ile yapılan deneylerin yüzde dönüşümünün karşılaştırılması.



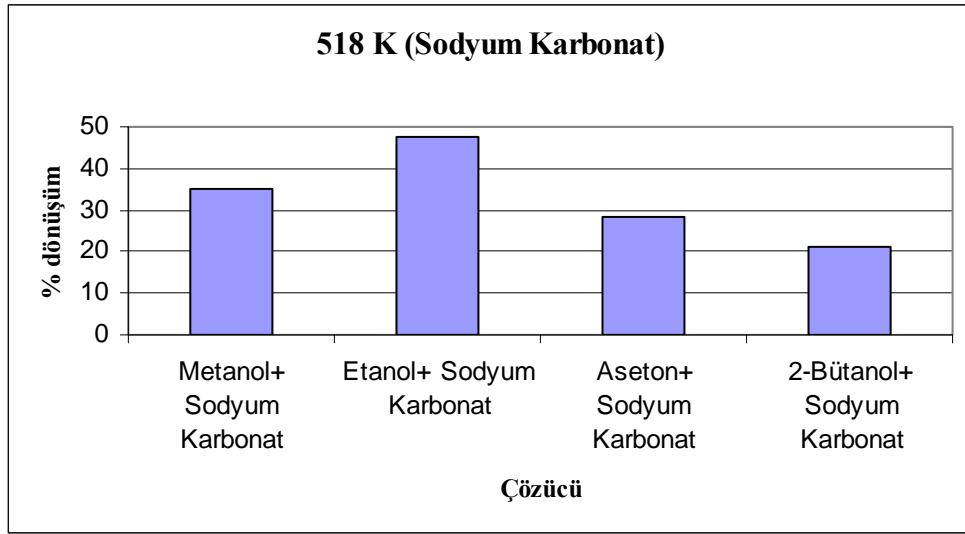
Şekil 4.6. H.P.S.U.'nun aseton ile yapılan deneylerin yüzde dönüşümünün karşılaştırılması.



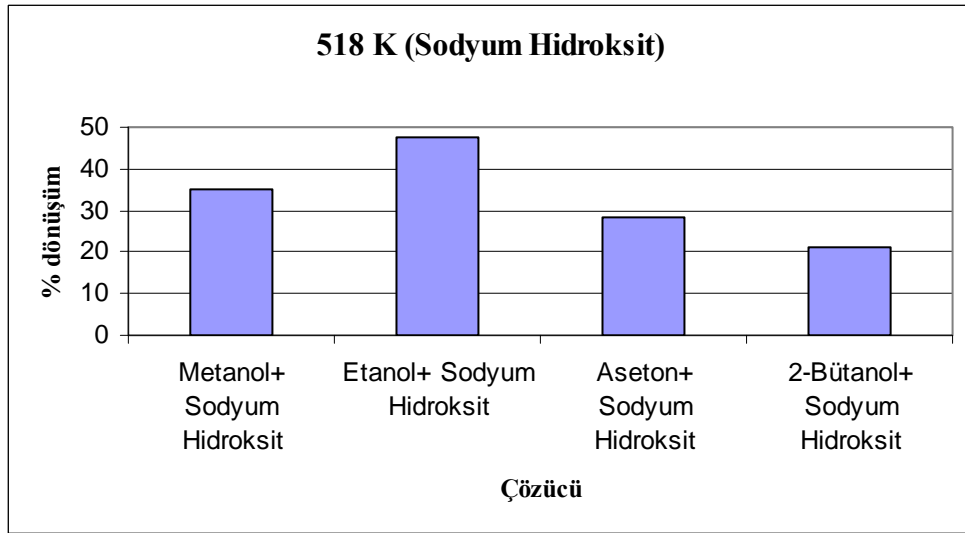
Şekil 4.7. H.P.S.U.'nun 2-bütanol ile yapılan deneylerin yüzde dönüşümlerinin karşılaştırılması.



Şekil 4.8. H.P.S.U.'nun 518 K'de yapılan katalizörsüz deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.

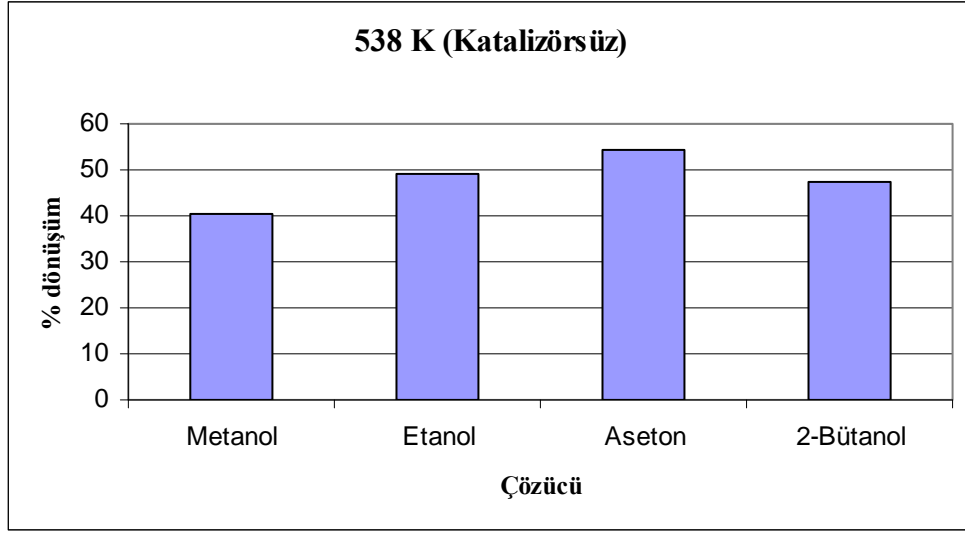


Şekil 4.9. H.P.S.U.'nun 518 K'de Sodyum Karbonat ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.

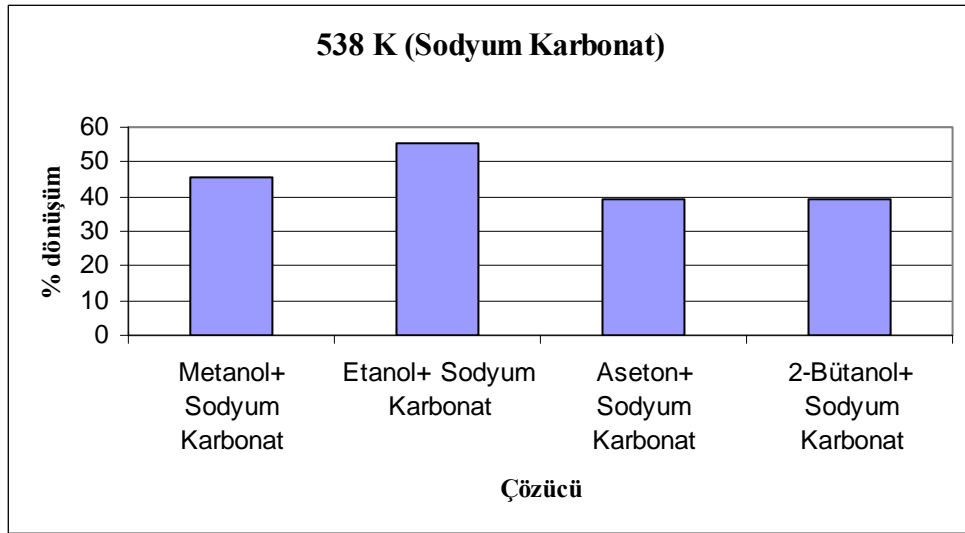


Şekil 4.10. H.P.S.U.'nun 518 K'de Sodyum Hidroksit ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.

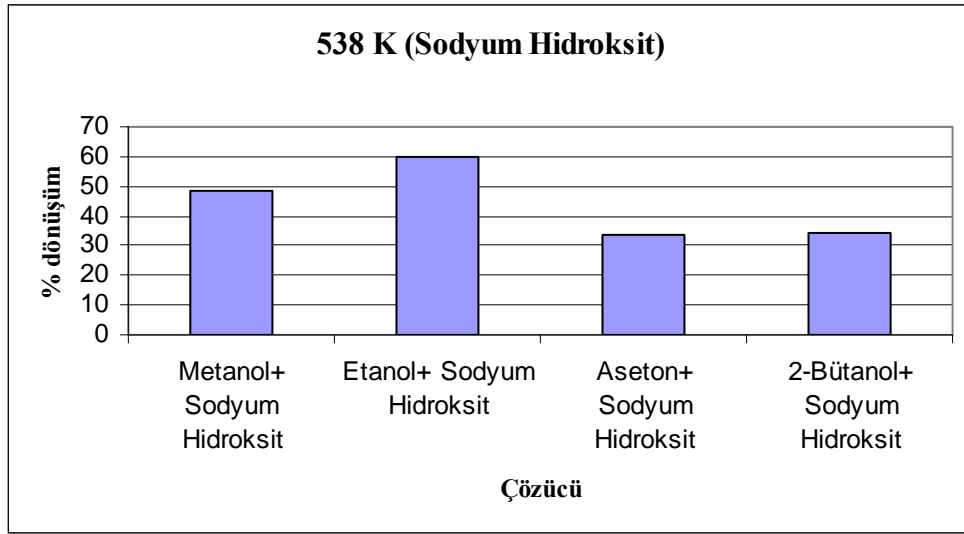




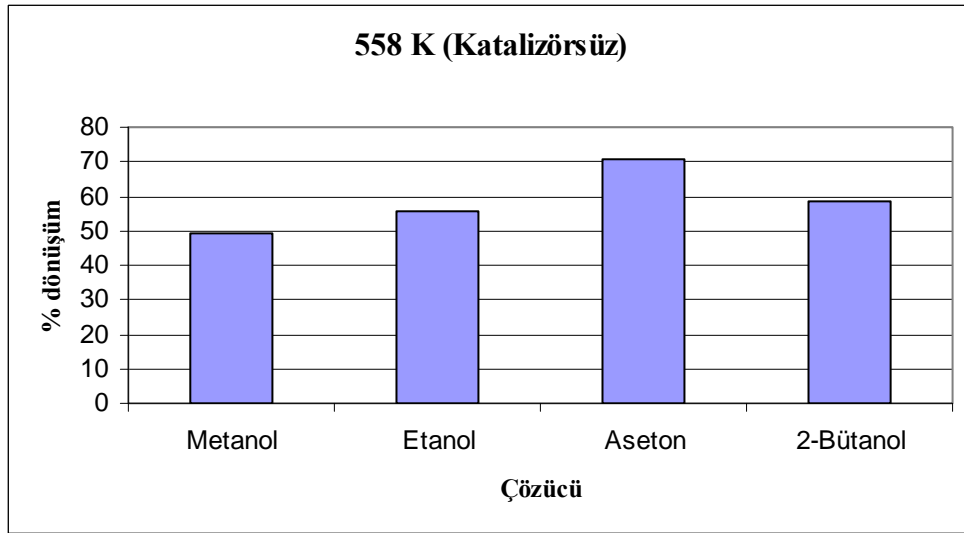
Şekil 4.11. H.P.S.U.'nun 538 K'de yapılan katalizörsüz deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.



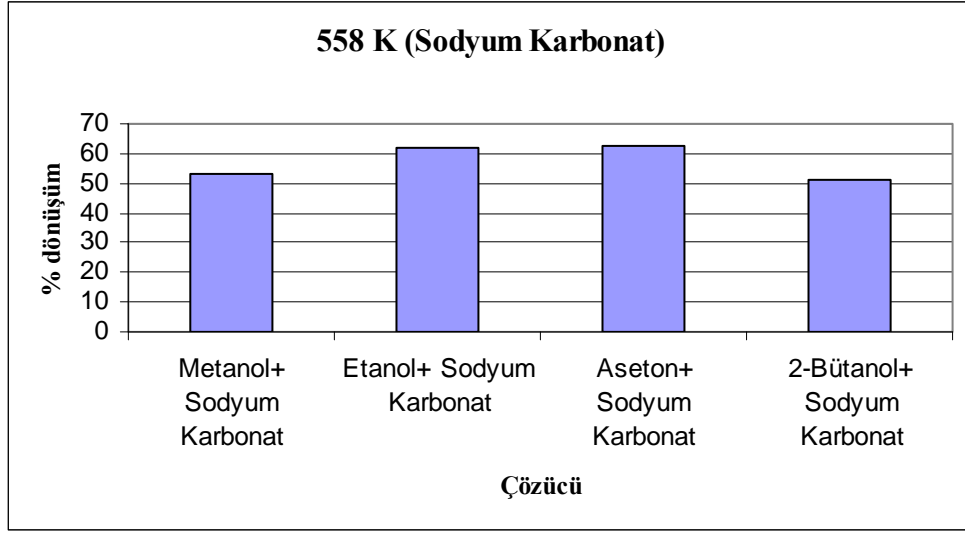
Şekil 4.12. H.P.S.U.'nun 538 K'de Sodyum Karbonat ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.



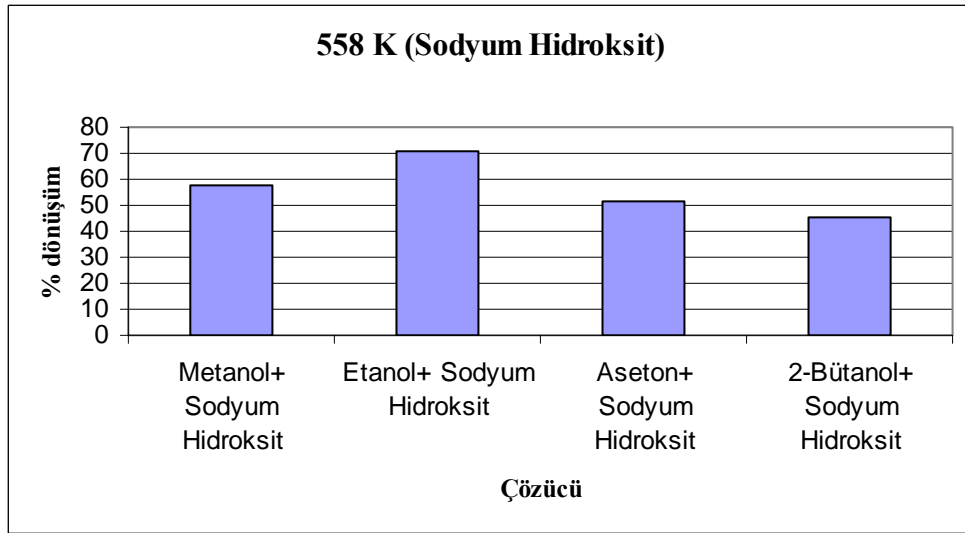
Şekil 4.13. H.P.S.U.'nun 538 K'de Sodyum Hidroksit ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.



Şekil 4.14. H.P.S.U.'nun 558 K'de yapılan katalizörsüz deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.



Şekil 4.15. H.P.S.U.'nun 558 K'de Sodyum Karbonat ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.

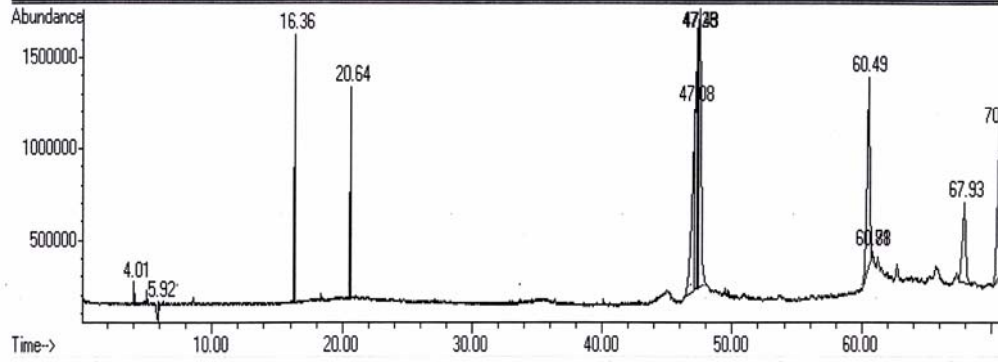


Şekil 4.16. H.P.S.U.'nun 558 K'de Sodyum Hidroksit ile yapılan deneylerde çözücünün dönüşüme etkisi.

### 4.3. Heracleum Persicum Ununun Elementel Analiz Sonuçları

Heracleum persicum ununun elementel analizinde %44.16 karbon, %5.86 hidrojen, %16.45 azot, %0.049 kükürt ve %33.48 oksijen bulunmuştur.

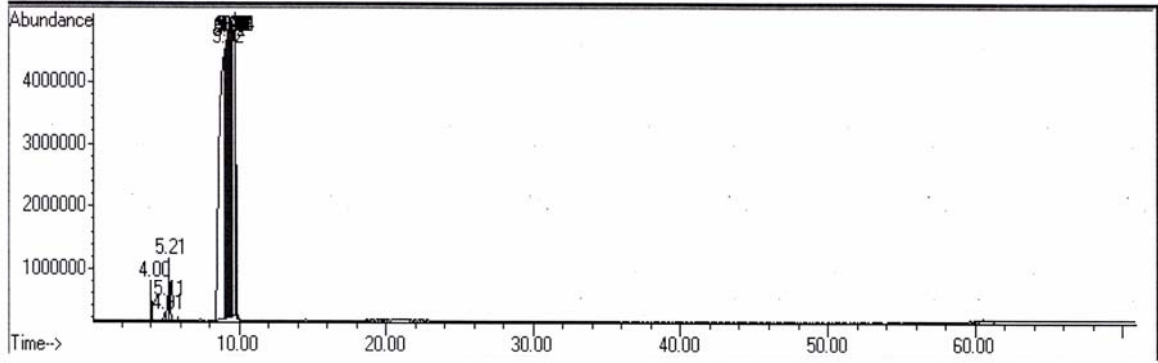
### 4.4. Sıvı Ürünlerin GC-MS Analiz Sonuçları



Şekil 4.17. H.P.S.U.'nun 558 K'de metanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu.

Çizelge 4.7. H.P.S.U.'nun 558 K'de metanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler

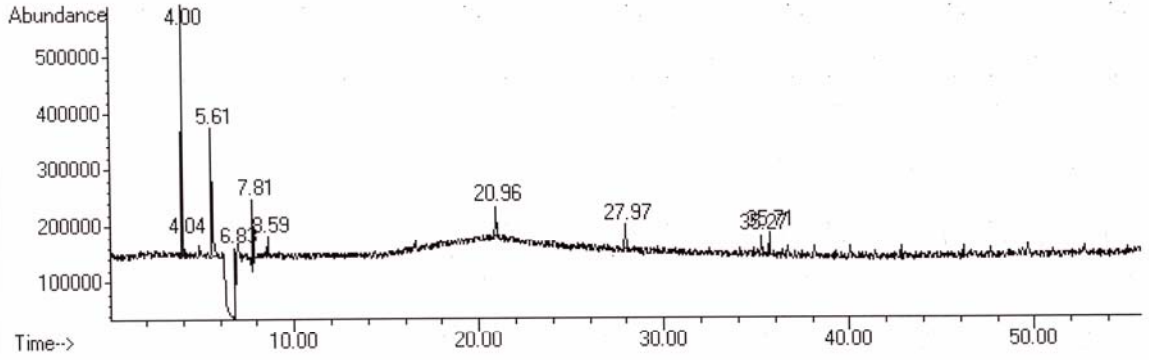
Sıra No	Alıkönme Süresi (dk)	Bileşik	Bulunma Yüzdesi
1	4.02	Trichloroethylene	0.15
2	6.92	Benzene, 1-chloro-3-fluoro-	0.09
3	16.35	1-NONAFLUOROBUTYLSULFONYLIMINO-1	0.58
4	20.64	Cyanoacetylene	0.44
5	47.08	Tridecanoic acid	16.74
6	47.28	n-Hexadecanoic acid	18.00
7	47.35	n-Hexadecanoic acid	5.08
8	47.44	n-Hexadecanoic acid	19.09
9	60.49	9-Eicosyne	15.88
10	60.78	Ethene, trichloro-	0.07
11	60.81	Ethene, trichloro-	0.06
12	67.93	Ethene, trichloro-	8.45
13	70.61	Octadecanoic acid	15.38



Şekil 4.18. H.P.S.U.'nun 558 K'de metanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu.

Çizelge 4.8. H.P.S.U.'nun 558 K'de metanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler

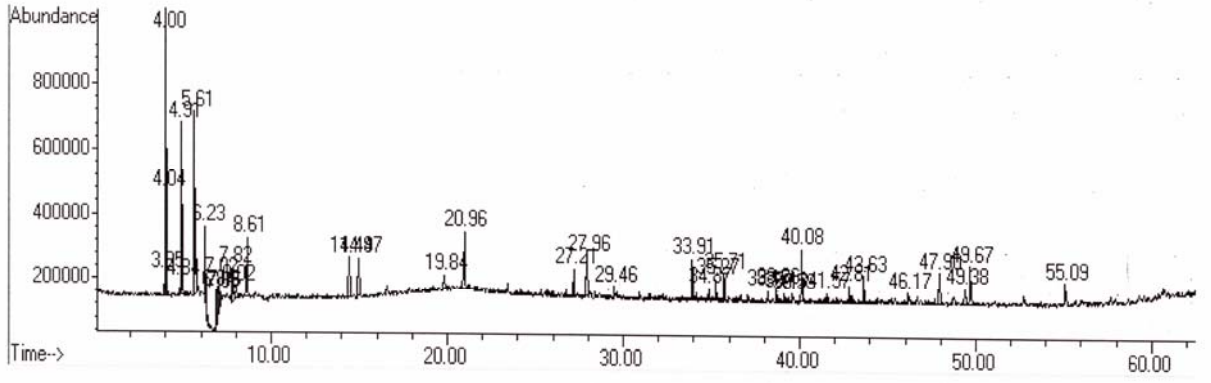
Sıra No	Alıkonma Süresi (dk)	Bileşik	Bulunma Yüzdesi
1	4.00	Hexane	0.26
2	4.91	2-Propanone	0.07
3	5.10	Di-sec-butyl ether	0.37
4	5.21	Propandioic acid	1.70
5	9.02	2-Butanol	34.57
6	9.12	Pentanamide	9.15
7	9.20	2-Hydroxybutane	5.10
8	9.25	4-Methylvaleramide	4.13
9	9.26	1-Methyl-1-propanol	3.01
10	9.38	Hydoxybutane	9.23
11	9.44	2-Butanol	4.42
12	9.49	1-Methylpropyl alcohol	5.53
13	9.68	Pentanamide	15.64
14	9.71	sec-Butyl alcohol	3.79
15	9.74	Ethyl methylcarbinol	3.05



Şekil 4.19. H.P.S.U.'nun 558 K'de etanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu.

Çizelge 4.9. H.P.S.U.'nun 558 K'de etanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler

Sıra No	Alikonma Süresi (dk)	Bileşik	Bulunma Yüzdesi
1	4.00	Hexane	22.71
2	4.04	Trichloroethylene	1.84
3	5.61	Acetic acid ethyl ester	35.84
4	6.83	Benzene, 1-chloro-2-fluoro-	6.39
5	7.82	4-Chloro-6-fluoro-pyrimidine	12.41
6	8.59	Benzene, 1-chloro-3-fluoro-	3.79
7	20.95	5-Hepten-2-ol, 6-methyl-	5.77
8	27.96	Ethene	3.84
9	35.28	Benzene, 1-chloro-4-fluoro-	3.09
10	35.71	Trichloroethylene	4.32

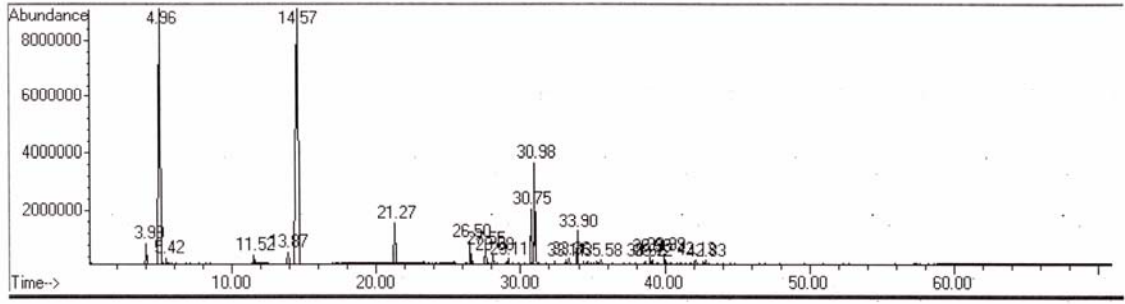


Şekil 4.20. H.P.S.U.'nun 558 K'de etanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu.

Çizelge 4.10. H.P.S.U.'nun 558 K'de etanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler

Sıra No	Alıkonma Süresi (dk)	Bileşik	Bulunma Yüzdesi
1	3.95	Ethene, trichloro-	0.70
2	4.00	Hexane	7.47
3	4.04	Ethane	3.12
4	4.85	Trichloroethylene	0.47
5	4.90	Acetone	8.23
6	5.61	Acetic acid	16.02
7	6.23	Methane, dichloro-	2.37
8	6.84	Benzene, 1-chloro-2-fluoro-	3.45
9	7.01	Benzene, 1-chloro-2-fluoro-	5.38
10	7.09	Benzene, 1-chloro-2-fluoro-	0.90
11	7.16	4-Chloro-2-fluoro-pyrimidine	0.88
12	7.82	Trichloroethylene	2.65
13	8.02	4-Chloro-6-fluoro-pyrimidine	1.13
14	8.61	2-Hydroxy-2-methyhept-6-en-3-one	3.91
15	14.44	Ethene, trichloro-	4.84
16	14.97	1-Butanol	4.06
17	19.84	Trichloroethylene	1.10
18	20.97	Ethene, trichloro-	4.63
19	27.21	Trichloroethylene	1.61
20	27.96	Ethene	2.12
21	29.46	2,3-dimethyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiine	0.29
22	33.91	1H-Pyrazole	2.51
23	34.87	Trichloroethylene	0.84
24	35.27	Trichloroethylene	1.13
25	35.71	Ethene, trichloro-	1.34
26	38.17	Trichloroethylene	0.50
27	38.66	Trichloroethylene	0.89
28	39.13	Trichloroethylene	0.51
29	39.58	Trichloroethylene	0.76
30	40.08	Trichloroethylene	2.81
31	41.57	Trichloroethylene	0.45
32	42.81	Trichloroethylene	1.17
33	43.62	Trichloroethylene	1.65
34	46.17	Trichloroethylene	0.58
35	47.90	1 (2H) -Naphthalenone	2.62
36	49.38	Oxirane, (trichloromethyl)-	1.70
37	49.67	Phenol, 2,6-dimethoxy-	3.10
38	55.09	Trichloroethylene	2.11

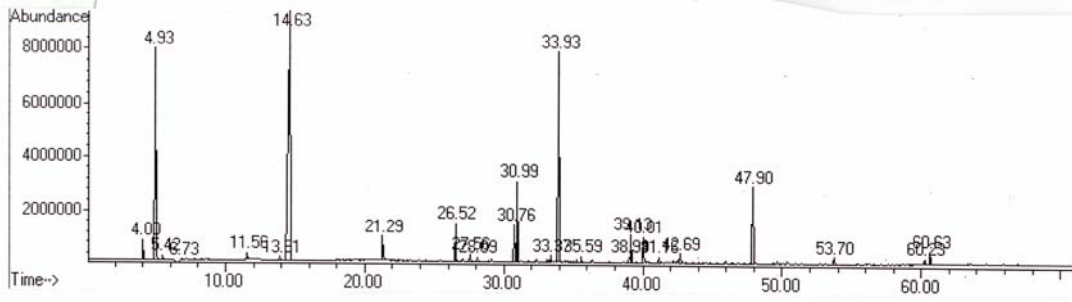




Şekil 4.21. H.P.S.U.'nun 558 K'de aseton ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu.

Çizelge 4.11. H.P.S.U.'nun 558 K'de aseton ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler

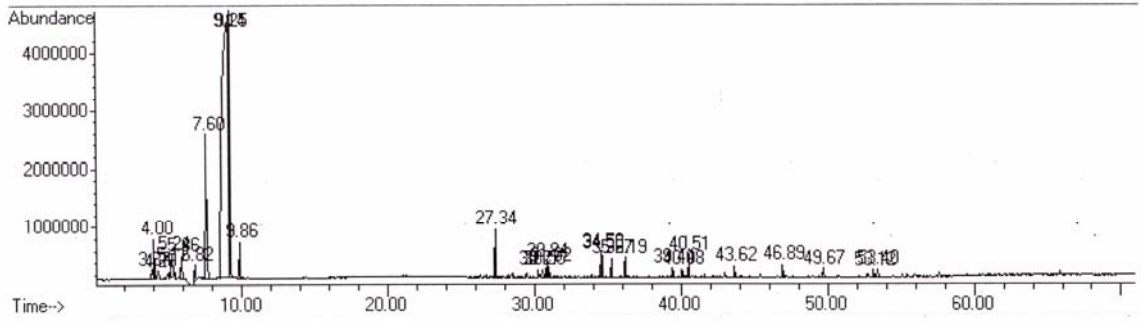
Sıra No	Alıkonma Süresi (dk)	Bileşik	Bulunma Yüzdesi
1	3.99	Hexane	0.44
2	4.96	Methanamine	32.06
3	5.42	Furan	0.17
4	11.52	5,6-dihydro-4-methyl-2H-pyran	0.62
5	13.86	Benzene	1.24
6	14.57	3-Penten-2-one	48.60
7	21.27	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	2.95
8	26.50	2-Pentanone	1.02
9	27.55	1,5-Heptadien-4-one	0.75
10	28.08	Ethanone	0.45
11	29.11	Ethene	0.23
12	30.74	2-Pyrimidinamine	2.53
13	30.98	2,5-Heptadien-4-one	5.00
14	33.11	Ethene	0.14
15	33.36	Ethene	0.25
16	33.90	2-Cyclohexen-1-one	1.49
17	35.58	2,6-Dimethyl-6-nitro-2-hepten-4-on	0.16
18	38.62	Ethene	0.18
19	38.98	Ethene	0.41
20	39.12	2-Propanone	0.19
21	40.00	Ethene	0.43
22	42.13	Ethene	0.45
23	42.83	Ethene	0.24



Şekil 4.22. H.P.S.U.'nun 558 K'de aseton ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu.

Çizelge 4.12. H.P.S.U.'nun 558 K'de aseton ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler

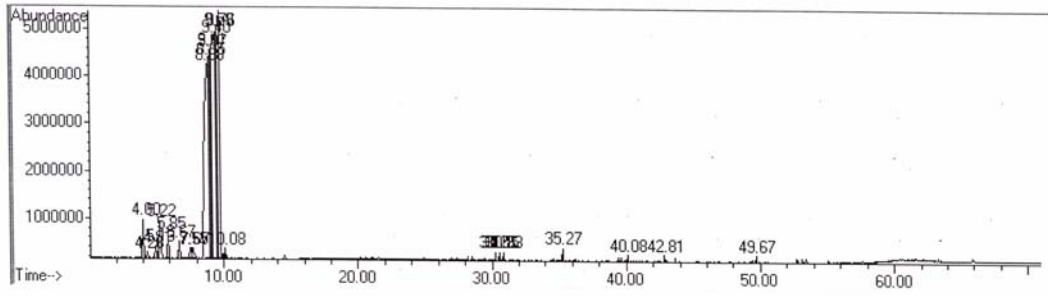
Sıra No	Alikonma Süresi (dk)	Bileşik	Bulunma Yüzdesi
1	4.00	Hexane	0.44
2	4.93	Propanal	15.93
3	5.42	Furan	0.15
4	6.73	Trichloroethylene	0.05
5	11.56	3-Penten-2-one	0.48
6	13.92	Ethene	0.58
7	14.63	Tert-Butlyketene	49.14
8	21.29	Benzene	1.93
9	26.52	2-Pentanone	1.85
10	27.56	1,5-Heptadien-4-one	0.40
11	28.09	Ethene	0.20
12	30.76	2-Ethylimino-4-methyl-pentanenitrile	1.85
13	30.98	2,5-Heptadien-4-one	4.02
14	33.37	Piperidine	0.41
15	33.93	2-Cyclohexen-1-one	10.19
16	35.59	7-Oxabicyclo [4.1.0] heptane	0.23
17	38.99	Ethene	0.41
18	39.13	2-Propanone	1.43
19	40.01	2-Propanone	1.46
20	41.16	Ethene	0.40
21	42.69	5, 5-Dimethyl-3-(2-methyl-1-propen-1-yl)-2-cyclohexen-1-one	0.43
22	47.90	1 (2H) -Naphthalenone	5.65
23	53.70	Ethene	0.66
24	60.24	1-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6,7-methylenedioxyquinoline	0.60
25	60.64	5-Amino-2-(p-methoxymethyl)-2-methyl-2H-[1,2,4] triazolo[1,5-a] [1,3,5] triazine	1.10



Şekil 4.23. H.P.S.U.'nun 558 K'de 2-bütanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu.

Çizelge 4.13. H.P.S.U.'nun 558 K'de 2-bütanol ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler

Sıra No	Alikonma Süresi (dk)	Bileşik	Bulunma Yüzdesi
1	3.87	1-Propene	0.24
2	4.00	Hexane	0.45
3	4.26	Butane	0.14
4	5.12	Di-sec-butyl ether	0.51
5	5.24	Di-sec-butyl ether	1.57
6	5.86	1-Propene	0.86
7	6.81	Formic acid	0.80
8	7.60	Acetic acid	4.71
9	9.14	Pentanamide	66.77
10	9.25	Pentanamide	16.53
11	9.86	Propanoic acid	0.94
12	27.35	Furan, 2-hexyl-	1.18
13	30.26	2,3-dimethyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiine	0.15
14	30.55	2,3-dimethyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiine	0.17
15	30.84	2-Heptanethiol	0.34
16	31.01	2-Furanmethanol	0.27
17	34.55	Pentane	0.51
18	34.59	Pentane	0.56
19	35.27	2-Furanmethanol	0.40
20	36.19	4-METHYLAMINOBUTANOIC ACİD	0.42
21	39.44	Butandioic acid	0.23
22	40.08	Ethene	0.20
23	40.51	Thiophane	0.42
24	43.62	Phenol	0.26
25	46.89	Ethene	0.40
26	49.67	Ethene	0.32
27	53.12	Ethene	0.36
28	53.40	Ethene	0.36



Şekil 4.24. H.P.S.U.'nun 558 K'de 2-bütanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz spektrumu.

Çizelge 4.14. H.P.S.U.'nun 558 K'de 2-bütanol ve NaOH ile yapılan deneylerde elde edilen sıvı üründe bulunan bileşikler

Sıra No	Alınma Süresi (dk)	Bileşik	Bulunma Yüzdesi
1	4.00	Hexane	0.34
2	4.26	Butane	0.06
3	4.91	1,1-Dimethylamino-1-butene	0.16
4	5.13	Butanoic acid	0.34
5	5.22	2-ethyl-1-thia-cyclohexane	1.85
6	5.85	1-Propene	0.55
7	6.67	Formic acid	0.49
8	7.55	Ethene	0.34
9	7.67	Ethene	0.86
10	8.88	Pentanamide	22.23
11	8.95	Pentanamide	5.11
12	9.07	2-Butanol	9.06
13	9.11	2-Butanol	3.39
14	9.41	2-Butanol	23.44
15	9.59	2-Butanol	15.79
16	9.76	2-Butanol	15.01
17	10.08	Propanoic acid	0.13
18	30.26	2, 3-dimetyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiine	0.11
19	30.54	2, 3-dimetyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiine	0.12
20	30.84	E-10-Dodecen-1-ol propionate	0.11
21	35.27	2-Furanmethanol	0.17
22	40.08	Phenol, 2-methoxy	0.09
23	42.81	Trichloroethylene	0.10
24	49.67	Ethene	0.16

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Heracleum persicum sapı ununun otoklavda 518 K, 538 K ve 558 K'de değişik çözücülerle ve değişik katalizörlerle elde edilen dönüşüm yüzdeleri çizelge 4.3'de verilmiştir. Katalizörsüz deneylerde dönüşüm yüzdesinde metanolden asetona doğru bir artış söz konusudur. Bunun nedeninin asetonun süperkritik şartlarda bitkinin bünyesindeki selüloz, lignin ve pentozların bozunmasından dolayı ortaya çıkan maddeleri daha iyi çözmesinden ileri geldiği tahmin edilmektedir. 558 K'de metanolde dönüşüm % 49.02, etanolde % 55.73, 2-bütanolde % 58.70 iken asetonda % 71.01 olmaktadır. Birçok organik madde asetonda daha iyi çözünmektedir. Burada da en yüksek dönüşüm yüzdesi 558 K'de aseton kullanılarak elde edilmiştir. Sıcaklık, katalizör ve çözücü değişkenleri ele alındığında, aseton ve 2-bütanolün kolayca biyokütleyi dönüştürdüğü görülür (Çizelge 4.3).

Yapılan deneylerde parametrelerin değişmesinde sıcaklığın önemli bir değişken olduğu ve sıcaklık artışıyla dönüşüm yüzdelerinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 518 K'den 558 K'e çıkarıldığında dönüşüm yüzdesi katalizörsüz deneyler için, metanollü ortamda % 31.28'den % 49.05'e, etanollü ortamda % 43.95'den % 55.73'e, 2-bütanollü ortamda % 26.85'den % 58.70'e, asetonlu ortamda da % 43.09'den % 71.00'e kadar çıkmaktadır. Katalizör kullanıldığında (NaOH) ise bu değerler, metanollü ortamda % 39.22'den % 57.53'e, etanollü ortamda % 51.68'den % 70.52'ye, 2-bütanollü ortamda % 14.23'den % 45.54'e, asetonlu ortamda da % 22.37'den % 51.77'ye kadar çıkmaktadır (Çizelge 4.3). Sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) kullanıldığında ise bu değerler, metanollü ortamda % 34.98'den % 53.42'ye, etanollü ortamda % 47.52'den % 62.05'e, 2-bütanollü ortamda % 21.06'den % 51.04'e, asetonlu ortamda da % 28.36'den % 62.49'a kadar çıkmaktadır (Çizelge 4.3).

Sıcaklık artışıyla birlikte lignin ve selüloz arasındaki bağlar gevşemekte, selüloz ve asidik yapıda olan lignin sodyum karbonat ve sodyum hidroksit ile parçalanmaya uğramaktadırlar. Bu reaksiyonların yüksek sıcaklıklarda daha şiddetli olduğu kabul edilebilir. Dönüşüm yüzdesinin artması buna bağlanabilir.

Diğer bir parametre olan katalizör için iki durum söz konusudur. Metanol ve etanol ile yapılan deneylerde katalizör eklenmesinin yüzde dönüşümleri arttırdığı;

aseton ve 2-bütanol ile yapılan deneylerde ise azalttığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak metanol ve etanol'de katalizörlerin (sodyum karbonat ve sodyum hidroksit) daha iyi çözümleri buna karşılık aseton ve 2-bütanol'de ise çok az çözümleri gösterilebilir. Bütün bu durumlar grafiklerde de açıkça görülmektedir (Şekil 4.4-4.7).

Selüloz oksijen ihtiva eden polimerik bir maddedir. Yüksek sıcaklık ve basınçta meydana gelen parçalanma ürünleri de oksijen ihtiva ettiğinden bu maddeler polar yapıdadırlar. Polar olmaları nedeniyle suda çözünlükleri fazladır ve suda çözünenler çoğunlukla, küçük molekül ağırlıklı asitler, ketonlar ve benzeri bileşikleri ihtiva ettiği tahmin edilmektedir. Bu değerlerin literatüre uygunluğu vardır (Küçük ve Demirbaş, 1997).

Bunların dışında dikkat çekici başka bir sonuç göze çarpmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5) metanol ve etanol ile yapılan deneylerde suda çözünenlerin miktarı katranımsı maddelerden daha fazla olduğu, buna karşın 2-bütanol ve aseton ile yapılan deneylerde ise katranımsı madde miktarı suda çözünenlerden fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca sıcaklık artışıyla birlikte katranımsı madde oranı da artmaktadır. Burada, daha yüksek sıcaklıklarda polar ve küçük molekül ağırlıklı maddeler meydana geldiği tahmin edilmektedir. Bunun nedeni muhtemelen yüksek sıcaklıklarda serbest radikallerin oluşması ve oluşan bu radikallerin polimerleşmesindedir. Eğer bu polimerleşme serbest hidrojen veya hidrojen transfer eden maddeler (tetralin vb.) kullanılarak önlenbilirse benzen ve dietil eter çözünenleri olan apolar maddelerin yüzdeleri artabilir (Küçük ve Demirbaş, 1997).

Kimyasal dönüşüm sonucu elde edilen maddeler hem doğrudan yakılabilmekte hem de kimyasal hammadde stoku olarak kullanılabilirler.

Sonuç olarak *heracleum persicum* (karaot) sapı ununu sıvı ve gaz ürünlere dönüştürebilmek için aseton, 2-bütanol ve sodyum hidroksit katalizörü optimum şartları sağlamaktadır. Ancak apolar fraksiyonlar olan benzen ve dietil eter çözünenlerinin yüzdesini artıran optimum şartların bulunması gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 1995. *Avrupa Enerji Stratejisi*. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayınları, Ankara 1996.
- Anonim, 1996. *Dünya Enerji Raporu*. Dünya Enerji Komitesi Yayınları, Ankara 1997.
- Anonim, 2002. *Türkiye Enerji İstatistikleri Yıllığı*. Ankara. 940s.
- Antal, M.J., 1983. Biomass Pyrolysis a of the Literature. *Adv.in Solar Energy* 1, 61.
- Antal, M.J., 1983. Effects of Reactor Severity on the Gas Phase Pyrolysis of Cellulose and Kraft Lignin Derived Volatile Matter. *Ind. Eng. Chem Prod. Rec. Dev.* 22:336.
- 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.
- Atagündüz, G., 1996. *Temiz Enerji Teknolojilerinde Güneş Enerjisi Uygulamalarının Yeri*. Güneş Enerjisi ve Çevre Sempozyumu. İzmir.
- Aynehchi, Y., Aliabadi, Z., Salehi-Surmaghi, M.H., 1978. Furanocoumarines in roots of Heracleum persicum. *Acta Horticulture* 73, 103–107.
- Bektaş, İ., 2006. *Antep Fıstığı Kabuklarının Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi* (yüksek lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bore, M., 1970. *TGA of Wood and It's Components*, thesis (in Finnish), 1-56
- Bergius, F., 1987. *Ind. Eng. Chem*, 29, 247.
- Burton, R.S., 1972. *Fluidzed Bed Gazification of Solid Waste Materials*, M.S.Report, West Virginia University, USA.
- Coombs, J., 1992. *A Strategy for Commercial Exploitation of Biomass in Europe 2nd World Renewable Energy Congress*. Pergamon Pres, Vol:3, 1192-1193.
- 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 Converison & Management*, 42:1095-1104.
- Çetinçelik, M., 1977. Yeni Enerji Kaynakları. Reishan Matbaası, İstanbul.

- Chen, C., Gao, J.S., Yan, Y.J., 1997. Original preasphaltenes and asphaltenes in coals. *Fuel Processing Technology*, **55**:143-151.
- Çoruh, N., Sagdıçoğlu Celep, A.G., Özgökçe, F., 2005. Antioxidant properties of *Prangos ferulacea* (L.) Lindl., *Chaerophyllum macropodum* Boiss. and *Heracleum persicum* Desf. from Apiaceae family used as food in Eastern Anatolia and their inhibitory effects on glutathione-S-transferase. *Food Chemistry* **100**, 1237–1242
- 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.
- Doğanay, H., 1995. *Türkiye Ekonomik Coğrafyası Özel Eğitim Yayınları*, 6, 380.
- Demirbaş, A., 1985. *Chim.Acta Turc.*13, 363.
- Demirbaş, A., 1991. *Fuel Sci.and Technol.Int'l* 9, 425.
- Demirbaş, A., 1991. *Holzforshunf*, 45, 5, 337.
- Demirbaş, A., 1996. Yields of oil products from thermochemical biomass conversion Processes. *Energy Conversion & Management*, **39**:685-690.
- Demirbaş, A., 2000a. Liquefaction of olive husk by supercritical fluid extraction. *Energy Conversion & Management*, **41**:1875-1883.
- Demirbaş, A., 2000b. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion & Management*, **41**:633-646.
- Demirbaş, A., 2000c. Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass. *Energy conversion & Management*, **41**: 1601-1607.
- Demirbaş, A., 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, **42**:1357-1378.
- Di Blasi, C., Signorelli, G., Russo, C.D., Rea, G., 1999. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Ind. Eng. Chem. Res*, **38**: 2216-2224.
- Eager, R.L., Papper, J.M., Roy, J.C., 1983. Chemical Studies on Oils Derived from Apsen Poplar Wood, *Cellulose and an Isolated apsen poplar Lignin.Can.J.Chem*, 61, 2010-2015.
- Elliot, D.C., 1984. *Analysis and Upgrading of Biomass Liquefaction Products*, V.4,IEACooperative Project D-1.Biomass Liquefaction Test Facility,National



- Energy Administration, Sweden.
- Evans, W.C., 1996. *Trease and Evans Pharmacognosy*, 14th ed. W.B. Saunders Company, London, p. 45.
- Ganesh, A., Banerjee, R., 2001. Biomass Pyrolysis for Power Generation - A Potential Technology. *Renewable Energy*, **22**:9-14.
- Garrad, A., 1997. *Off-shore Wind Energy*. European Renewable Energy, James and James, London.
- Goldstein, I.S., 1981. *Organic chemicals from Biomass*, CRC press, Cleveland.
- Grassi, G., 1992. R and D Biomass programme of the C.E.C., *Renexable Energy and the Environment*, Pergamon Press, New York, V.3, 12-55.
- 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 et al., *Island Press* Washington, D.C.
- Hauser, E., 1994. *The Chemistry of Cellulose*, John Wiley and Sons Inc., New York, N.Y.
- Hobson, P.N., Bousfield, S. And Summers, R. 1981. *Methane Generation from Human, Animal and Agricultural Wastes*, *Applied Sci.* Publisher, London
- Kivaisi, A.K., Eliapenda, S., 1992. Conversion of Some Agro Industrial Residues into Volatile Fatty Acids and Methane by Ruman Microorganisms, *Renexable Energy Technology and The Enviroment*, 1300.
- Komiyama, H., Mitsumori, T., Yamaji, K., Yamada, K., 2001. Assessment of Energy Systems by Using Biomass Plantation. *Fuel*, **80**:707-715.
- Küçük, M. M., 1992. *Fuel Science and Technology Int'l*, 12, 6, 845-871.
- Küçük, M.M., 1994. Liquefaction of Hazelnut Seed Coat By Supercritical Gas Extraction, *Energy Conversion and Management*, Vol.36, No.2, pp.145-148.
- Küçük, M. M., Demirbaş, A., 1997. Biomass Conversion Processes. *Energy Conversion and Management*, **38**(2):151-165.
- Longley, J.T., Derevus, M.J., Barker, R.H., 1980. Pyrolysis and Combustion of Cellulose, *J.App.Polym. Sci.*, **25**, 243-362.
- Mahlia, T.M.I., Abdulmuin, M.Z., Alamsyah, T.M.I., Mukhlisshien, D., 2001. An Alternative Energy Source from Palm Wastes Industry for Malaysia and Indonesia. *Energy Conversion and Management*, **42**:2109-2118.

- Meier, D., Larimer, D.R., Faix, O., 1986. Direct Liquefaction of Different Lignocellulosics and Their Constituents. *Fuel*, **65**:910-915.
- Merijanjan, A., Colasurdo, T., Samtak, P., Ullrich, J., Spagnuolo, J., 1980. The furanocomarins of *Heracleum persicum* L. *Revista Latinoamericana de Química* **11**, 51–53.
- Mortimer, E.C., 1986. *Chemistry*. Sixth Edition. England.
- Naraghi, M., 1972. *Medicinal Flowers and Plants*. Amir Kabir Publications, Tehran, p.185.
- Nguyen, T., Zavarin, E., Barrall, E.M., 1981. II. Thermal Analysis of Lignocellulosic Materials, *J.J. Macromol.Sci.Rev.Macromol.Chem.*, C (20):1.
- Niemelä, R., 1981. *Mass Spectrometry of Phenols and Phenolic Polymers*, Thesis (in Finnish), 1-140, Helsinki.
- Richards, K.M., Maunder, D.H., Gorman, J.F. 1992. Landfill Gas: The Energy Environment Paradox, *Renewable Energy Technology and The Environment*, Pergamon Press, New York, 1200-1219.
- Rezzoug, S.-A., Capart R.R., 2002. Liquefaction of Wood in Two Successive Steps: Solvolysis in Ethylene-glycol and Catalytic Hydrotreatment. *Applied Energy*, **72**(3/4):631-644.
- Sawayama, S., Minowa, T., Yokoyama, S.Y., 1999. Possibility of renewable energy production and CO<sub>2</sub> mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae. *Biomass & Bioenergy*, **17**:33-39.
- Sayyah, M., S. Moaied and M. Kamalinejad, 2005. Anticonsvulant activity of *Heracleum persicum* seed. *J. Ethnopharmacol.*, (1-2): 209-211.
- Shreve, R.N., Brink, J.R., 1983. *Chemical Process Industries*, Translated from English to Turkish by A.İ.Çataltaş, İnkılap ve Aka Publisher, Ankara.
- Simionescu, Cr.I., Rusan, V., Popa, V.I., 1987. *Cellulose Chem. Technol.*, 21, 3.
- Tappi Standards, *Standard Methods Related in Pulp and Paper Technical Ass.*, Pulp and Paper Ind. Atlanta, Georgia, U.S.A., 1972
- Thring, R.W., Breau, J., 1996. Hydrocracking of Solvolysis Lignin in a Batch Reactor. *Fuel*, **75**(7):795-800.
- Trand, D.O., Rai, C., 1978. *A Chinetics Model for Pyrolysis of Douglas Fir Bark* *Fuel*, Vol. **57**, 293-298.

- Tümertekin, E., 1994. *Ekonomik Coğrafya*. İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Yayınları No:2926. Sayfa No:370.
- Ültanır, M.Ö., 1994. *Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’de Hidrojene Geçiş Sorunları*. Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir.
- Ültanır, M.Ö., 1996. *Yel Değirmenlerinden Günümüze Rüzgar Enerjisi*. Bilim ve Teknik 341, Tübitak Ankara.
- Walawender, W.P., Ganesan, S., Fan, L.T., 1981. *Symposium Papers Energy From Biomass and Wastes V.*, 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. Dept.of Commerce, Springfield, VA.
- Wise, E.L., Karl, H.L., 1962. *Cellulose and Hemicelluloses in Pulp and Paper Science and Technology*, Vol. 1, Pulp, Earl, C.L. (Ed.). McGraw Hill-Book Co., New York.
- Woodwell, G.M., 1970. *The Energy Cycle of the Biosphere American*, Vol. 223, No:3.
- Yaman, S., Şahan, M., Haykiri-Açma, H., Şeşen, K., Küçükbayrak, S., 2000. Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste. *Fuel Processing Technology*, 68:23-31.
- Zargari, A., 1988. *Medicinal Plants*, vol. 2. Tehran University Publications, Tehran, p.619.

## ÖZ GEÇMİŞ

1976 yılında Aydın'da dünyaya geldi. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Aydın'da tamamladı. Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünden 1998 yılında mezun oldu. 1998 -2009 yılları arasında Kimya Öğretmenliği yaptı. Ağustos 2009'da Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakülte'sinde Uzman olarak göreve başladı. Kasım 2009'da Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakülte'sinde Araştırma Görevlisi oldu. Halen bu görevine devam etmektedir. Evli ve 2 çocuk babasıdır.