

**T.C.**  
**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TÜRKİYE KÖKENLİ BAZI LİGNOSELÜLOZİK MATERYALLERİN LİGNİN VE  
EKSTRAKTİF MADDE İÇERİKLERİNİN ÜST ISITMA DEĞERLERİ ÜZERİNE  
ETKİSİ**

**Metin BİÇİL**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

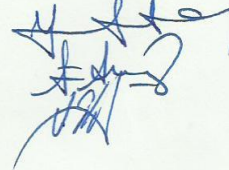
**Danışman**  
**Doç. Dr. Fikret AKDENİZ**

**HAZİRAN-2014**  
**KARS**

## ONAY SAYFASI

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Metin BİÇİL'in Doç. Dr. Fikret AKDENİZ'in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "*Türkiye Kökenli Bazı Lignoselülozik Materyallerin Lignin ve Ekstraktif Madde İçeriklerinin Üst Isıtma Değerleri Üzerine Etkisi*" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy **BİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

  
03/06/2014

	Adı ve Soyadı	İmza
Başkan :	Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK	
Üye :	Doç. Dr. Fikret AKDENİZ	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Füreye Elif ÖZBEK	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ....../.../2014 gün ve ..../  
..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışma, Türkiye doğal olarak yetiştirilen 11 adet odunsu olmayan lignoselülozik materyalin kaba ve temel analiz sonuçlarını ve onların Üst Isıtma Değerleri (ÜİD) üzerine lignin ve ekstraktif madde içeriklerinin ortak etkisini kapsar. Çalışılan odunsu olmayan lignoselülozik materyaller: Pelit (*Quercus ithaburensis*), Fındık Kabuğu (*Corylus avellana*), Ceviz Kabuğu (*Juglans regia* L.), Karaçam Kozalağı (*Pinus nigra* Arnold), Kara Mürver sapı (*Sambucus ebulus*), Çakal Otu sapı (*Conyza canadensis*), Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu (*Prunus cerasifera*), Vişne Çekirdeği Kabuğu (*Prunus cerasus*), Kayısı Çekirdeği Kabuğu (*Prunus armeniaca*), Antep Fıstığı Kabuğu (*Pistacia vera*) ve Kelemen Keçir (*Malabaila dasyantha* (C. Koch) Grossh.) yaprakları ve çekirdeğinin karışımıdır. Öncelikle bütün numuneler toplandı ve laboratuvara taşındı. Kurutma işleminden sonra, bütün numunelere kaba ve temel analiz uygulandı.

İlk olarak, basit doğrusal regresyon analizi uygulanarak bağımsız şekilde üst ısıtma değerleri üzerine lignin ve ekstraktif madde içeriklerinin etkisi araştırıldı. Bu analizlerde; ekstraktif içerikleri için 0,4054 ve lignin için 0,6321 gibi nispeten daha düşük belirleme katsayısı ( $R^2$ ) elde edildi.

Çoklu Regresyon Analizi kullanılarak çalışılan lignoselülozik materyallerin üst ısıtma değerleri üzerine lignin ve ekstraktif madde içeriklerinin ortak etkisi araştırıldı. Bu araştırmalarda, lignoselülozik materyallerin kaba (1) ve temel analizine (2) bağlı 2 regresyon modeli önerildi. Önerilen regresyon modelleri aşağıdaki gibidir:

$$\text{ÜİD (MJ/kg)} = 15,605 + (0,0735 \times \text{Lignin (\%)}) + (0,173 \times \text{Ekstraktif Madde (\%)}) \quad (1)$$

$$\text{ÜİD (MJ/kg)} = 3,802 + (0,395 \times C) - (0,530 \times H) + (0,707 \times N) - (3,198 \times S) \quad (2)$$

Basit doğrusal regresyon modellerinin sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, Eşitlik (1) için 0,822 ve Eşitlik (2) için 0,934 gibi nispeten daha yüksek belirleme katsayısı ( $R^2$ ) elde edildi.

**2014, 81 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Odunsu Olmayan Lignoselülozikler, Kaba ve Temel Analiz, Lignin ve Ekstraktif Madde İçerikleri, Üst Isıtma Değerleri (ÜİD), Çoklu Doğrusal Regresyon Analizi.

## ABSTRACT

This study covers the results of proximate and ultimate analysis of eleven non-wood lignocellulosic materials which are grown naturally in Turkey, and the co-effect of lignin and extractives contents on their Higher Heating Values (HHVs). The studied non-wood lignocellulosic materials was namely: acorns of *Quercus ithaburensis* (Pelit), shells of *Corylus avellana* (Fındık Kabuğu), shells of *Juglans regia* L. (Ceviz Kabuğu), cones of *Pinus nigra* Arnold (Karaçam Kozalağı), stem parts of *Sambucus ebulus* (Kara Mürver), stem parts of *Conyza canadensis* (Çakal Otu), hulls of *Prunus cerasifera* (Kiraz Eriği Çekirdek Kabuğu), hulls of *Prunus cerasus* (Vişne Çekirdek Kabuğu), hulls of *Prunus armeniaca* (Kayısı Çekirdek Kabuğu), shells of *Pistacia vera*, and seeds and leaf mixture of *Malabaila dasyantha* (Kelemen Keçir). All samples once collected were transferred to the laboratory. After grounding procedure, the samples were subjected to proximate and ultimate analysis.

Firstly, the influence of lignin and extractive contents on the HHVs were investigated independently by applying Simple Linear Regression Analysis. In these analyses, relatively lower coefficients of determination ( $R^2$ ) were obtained such as 0,6321 for lignin and 0,4054 for extractive contents.

Using Multiple Linear Regression Analysis, the co-effect of lignin and extractive contents on the HHVs of lignocellulosics studied was also investigated. In these investigations, two regression models were proposed based on proximate (1) and ultimate analysis (2) of the lignocellulosics. Proposed regression models were as followings:

$$HHV (MJ/kg) = 15,605 + (0,0735 \times \text{Lignin} (\%)) + (0,173 \times \text{Extractives} (\%)) \quad (1)$$

$$HHV (MJ/kg) = 3,802 + (0,395 \times C) - (0,530 \times H) + (0,707 \times N) - (3,198 \times S) \quad (2)$$

In comparison with the results of Simple Linear Regression models, relatively higher coefficients of determination ( $R^2$ ) such as 0,822 from Equation (1) and 0,934 from Equation (2) were obtained.

**2014, 81 Pages**

**Key Words:** Non-wood Lignocellulosics, Proximate and Ultimate Analysis, Lignin and Extractive Contents, Higher Heating Values (HHVs), Multiple Linear Regression Analysis.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma; Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Öncelikle yüksek lisans tezimin hazırlanması esnasında beni yönlendirdiği, bilgisini, değerli görüşlerini ve deneyimini bana aktardığı için danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fikret AKDENİZ'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmada kullandığım lignoselülozik materyallerin temeninde yardımcı olan değerli arkadaşlarım yüksek lisans öğrencisi Ali KILIÇLIOĞLU, Nilgün ASAN ve Tuğba ADAK'a, lisans öğrencisi Ferhat AYGÜL'e ve bitkilerin teşhisinde yardımcı olan Karadeniz Teknik Üniversitesi Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Kamil COŞKUNÇELEBİ'ye ve çalışmalarında yardımcı olan Ali Murat TONBUL ve Ferhat AYGÜL'e teşekkür ederim. Çalışmalarında kullandığım materyallerin öğütülmesi esnasında gerekli tüm destekleri sağlayan Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Yakup CEBECİ'ye şükranlarımı sunarım. Elementel analizlerin yapılmasındaki yardımlarından dolayı Uzm. Erbay KALAY, Uzm. Musa ERDOĞAN'a ve doktora öğrencisi Enes Sait BASTEM'e, çalışmalarım esnasında saygı, sevgi ve hoşgörü konusunda desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım doktora öğrencisi İnan DURSUN, Nazlı VURAL'a ve yüksek lisans öğrencisi Rukiye YILDIRIM TEKE'ye, İlknur YAVUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca üzerimden emeklerini esirgemeyen, benim için her türlü fedakarlıkta bulunan, her zorlukta destekçim olan, bana güvenen sevgili anneme, babama, abime, kız kardeşlerime, değerli arkadaşım Sümeyye GÜLEÇ'e ve emeği geçen herkese sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2014

Metin BİÇİL

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Dünya Enerji ve Kimyasal Ham Madde İhtiyacı	3
2.1.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Üretimi	7
2.1.1.1. Dünya Fosil Enerji Kaynakları Üretimi ve Tüketimi	8
2.1.1.2. Türkiye’nin Fosil Enerji Kaynakları Açısından Durumu	9
2.1.1.3. Dünya ve Türkiye’nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli	9
2.2. Enerji ve Kimyasal Ham Madde Kaynağı Olarak Lignoselülozik Materyaller	14
2.2.1. Lignoselülozik Materyallerin Bileşenleri	16
2.2.1.1. Selüloz	18
2.2.1.2. Hemiselüloz	19
2.2.1.3. Holoselüloz	19
2.2.1.4. Lignin	20
2.2.1.5. Ekstraktif Maddeler	20
2.2.1.6. Kül	21
2.2.2. Enerji veya Kimyasal Ham Madde Üretmek Maksadıyla Lignoselülozik Materyallere Uygulanabilen Termal İşlemler	22
2.2.2.1. Piroliz	22

2.2.2.2. Sıvılaştırma	23
2.2.2.3. Fermentasyon	24
2.2.3. Lignin ve Ekstraktif Madde İçeriği ile Üst Isıtma Değeri Arasındaki İlişki	24
<b>3. MATERYAL VE METOD</b>	<b>30</b>
3.1. Çalışmada Kullanılan Lignoselülozik Materyaller ve Çalışmanın Amacı	30
3.2. Çalışma Materyallerinin Toplanması ve Analize Hazırlanması	30
3.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	31
3.3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	32
3.4. Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Standart Analizler	32
3.4.1. Nem Tayini	32
3.4.2. Kül Tayini	33
3.4.3. Uçucu Madde Tayini	33
3.4.4. Ekstraktif Madde Tayini (Alkol-Benzen Ekstraktifleri)	34
3.4.5. Selüloz Tayini	35
3.4.6. Lignin Tayini	36
3.4.7. Üst Isıtma Değeri Tayini (ÜİD)	36
3.4.8. Sabit Karbon Tayini	36
3.5. Elementel Analiz	36
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b>	<b>38</b>
4.1. Numunelerin Öğütülmesi ve Elek Analizlerinden Elde Edilen Bulgular	38
4.2. Numunelere Uygulanan Standart Analizlerden Elde Edilen Bulgular	39
4.2.1. Nem Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular	39
4.2.2. Kül Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular	40
4.2.3. Uçucu Madde Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular	41
4.2.4. Lignin Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular	42
4.2.5. Selüloz Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular	43

4.2.6. Ekstraktif Madde Tayini Denevlerinden Elde Edilen Bulgular	44
4.2.7. Sabit Karbon Tayininden Elde Edilen Bulgular	45
4.3. Elementel Analiz Sonuçları	46
4.4. Numunelerin Üst Isıtma Değeri (ÜİD) Tayini Denevlerinden Elde Edilen Bulgular	47
5. SONUÇ	49
5.1. Çalışmada Kullanılan Lignoselülozik Materyallerin Lignin ve Ekstraktif Madde İçerikleri ile Üst Isıtma Değeri Arasındaki İlişki	51
5.2. Çoklu Doğrusal Regresyon Analizi ile Lignin ve Ekstraktif Madde İçeriklerinin ÜİD Üzerine Etkisinin Gösterilmesi	54
6. KAYNAKLAR	60
7. ÖZGEçMİş	67
8. EKLER	68



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 1.</b> Dünyada 2011 Yılı Birincil Enerji Kullanımı (%)	2
<b>Şekil 2.</b> Türkiye’de Birincil Enerji Üretiminin Kaynaklar Bazındaki Dağılımı	8
<b>Şekil 3.</b> Odunun Yapısal Bileşenleri	17
<b>Şekil 4.</b> Selüloz’un Moleküler Yapısı	19
<b>Şekil 5.</b> Lignin Yüzdesi-Üst Isıtma Değeri (ÜİD) İlişkisi	26
<b>Şekil 6.</b> Ekstraktif Madde Yüzdesi- Üst Isıtma Değeri (ÜİD) İlişkisi	28
<b>Şekil 7.</b> Soxhlet Ekstraksiyonu Düzenegi	35
<b>Şekil 8.</b> Lignin İçerikleri ile Üst Isıtma Değerleri Arasındaki İlişki	52
<b>Şekil 9.</b> Ekstraktif Madde İçerikleri ile Üst Isıtma Değerleri Arasındaki İlişki	52
<b>Şekil 10.</b> Lignoselülozik Materyallere Göre Ekstraktif Madde ve Lignin İçerikleri	54
<b>Şekil 11.</b> HHV (MJ/kg), Lignin (%) ve Ekstraktif Madde (%)	55

## TABLÖLAR DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Tablo 1.</b> Fosil Kaynaklı Yakıtların Dünyadaki Durumu	4
<b>Tablo 2.</b> Dünya Fosil Yakıt Rezervlerinin Kullanılabilme Süreleri (Yıl)	9
<b>Tablo 3.</b> Türkiye'nin Fosil Enerji Kaynaklarındaki Durumu	9
<b>Tablo 4.</b> Çeşitli Lignoselülozik Materyallerin Bileşimleri	17
<b>Tablo 5.</b> Selülozun En Çok Bulunduğu Maddeler ve Bulunma Oranları	18
<b>Tablo 6.</b> Bazı Ağaç Türlerinin Alkol-Benzen Çözünürlük Miktarları	21
<b>Tablo 7.</b> Bazı Lignoselülozik Materyallerin Lignin İçeriği (%) ve Üst Isıtma Değerleri	25
<b>Tablo 8.</b> Bazı Lignoselülozik Materyallerin Ekstraktif Madde İçeriği (%) ve Üst Isıtma Değerleri	27
<b>Tablo 9.</b> Çalışmada Kullanılan Lignoselülozik Materyallere Ait Bilgiler	31
<b>Tablo 10.</b> Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Markaları	31
<b>Tablo 11.</b> Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Marka/Modelleri	32
<b>Tablo 12.</b> Lignoselülozik Materyaller ve Kullanılan Öğütücü Türleri	38
<b>Tablo 13.</b> Elek Analizi Bulguları	39
<b>Tablo 14.</b> Lignoselülozik Materyallerin Nem İçerikleri	40
<b>Tablo 15.</b> Lignoselülozik Materyallerin Kül İçerikleri	41
<b>Tablo 16.</b> Lignoselülozik Materyallerin Uçucu Madde İçerikleri	42
<b>Tablo 17.</b> Lignoselülozik Materyallerin Lignin İçerikleri	43
<b>Tablo 18.</b> Lignoselülozik Materyallerin Selüloz İçerikleri	44
<b>Tablo 19.</b> Lignoselülozik Materyallerin Ekstraktif Madde İçerikleri	45
<b>Tablo 20.</b> Teorik Olarak Hesaplanan Sabit Karbon İçerikleri	46
<b>Tablo 21.</b> Çalışmada Kullanılan Lignoselülozik Materyallerin C, H, N, S ve O İçerikleri	47
<b>Tablo 22.</b> Lignoselülozik Numunelerin ÜİD Verileri (MJ/kg)	48
<b>Tablo 23.</b> Deneysel Analiz ve Kaba Analiz ÜİD Sonuçlarının Uyumu-I	56
<b>Tablo 24.</b> Deneysel Analiz ve Telmo ve Lousada Modeline Göre Kaba Analiz Verilerinden Hesaplanan ÜİD Sonuçlarının Uyumu-II	57
<b>Tablo 25.</b> Deneysel Analiz ve Elementel Analiz ÜİD Sonuçlarının Uyumu-III	58

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Tm<sup>3</sup>:</b>	Trilyon Metreküp
<b>TW:</b>	Tera watt
<b>Mtep:</b>	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
<b>Btep:</b>	Bin Ton Eşdeğer Petrol
<b>TWh:</b>	Tera watt saat
<b>J:</b>	Joule
<b>W/m<sup>2</sup>:</b>	Watt / metrekare
<b>m<sup>2</sup>:</b>	Metrekare
<b>m/s:</b>	Metre/saat
<b>MWe:</b>	Mega watt elektrik
<b>GW:</b>	Giga watt
<b>GWt:</b>	Giga watt termal
<b>MW:</b>	Mega watt
<b>MJ/m<sup>3</sup>:</b>	Mega Joule/metreküp
<b>MJ/kg:</b>	Mega Joule/kilogram
<b>ÜİD:</b>	Üst Isıtma Değeri
<b>HHV:</b>	Higher Heating Value
<b>ASTM:</b>	American Society for Testing and Materials
<b>TAPPI:</b>	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
<b>mm:</b>	Milimetre
<b>µm:</b>	Mikrometre
<b>FV:</b>	Fotovoltaik
<b>Kb. :</b>	Kabuğu
<b>Çek. :</b>	Çekirdeği
<b>Std.:</b>	Standart

## 1. GİRİŞ

Enerjinin insan yaşamında tartışmasız bir önceliği vardır. Enerjisiz bir yaşam, günümüz koşullarında neredeyse mümkün değildir. Gelişen teknoloji ve artan enerji açığı bütün ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de yeni enerji kaynakları üzerinde daha fazla düşünülmesini ve hızlı bir şekilde alternatiflerin üretilmesini gerekli kılmıştır. Yeryüzünde petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların neden olduğu sera gazlarının küresel ısınma ve iklim değişikliklerine yol açması, diğer yandan nükleer enerji kaynaklarının toplumsal, çevresel ve ekonomik açıdan oldukça maliyetli olması, ülkelerin kendi kaynaklarını daha etkin biçimde kullanımının önemini artırmıştır.

Özellikle teknolojik gelişmelere bağlı olarak ortaya çıkan gereksinimlerden dolayı, enerji konusunda çalışan bilim insanları enerji üretimi ile ilgili bilimsel araştırmalara, alternatif, daha ekonomik ve çevreye daha az zarar veren enerji kaynaklarına yönelmiştir. Günümüzde doğal dengenin korunması, sürekli yenilenebilir enerji kaynaklarının işlenmesi ve kullanılmasının önemi giderek artmaktadır.

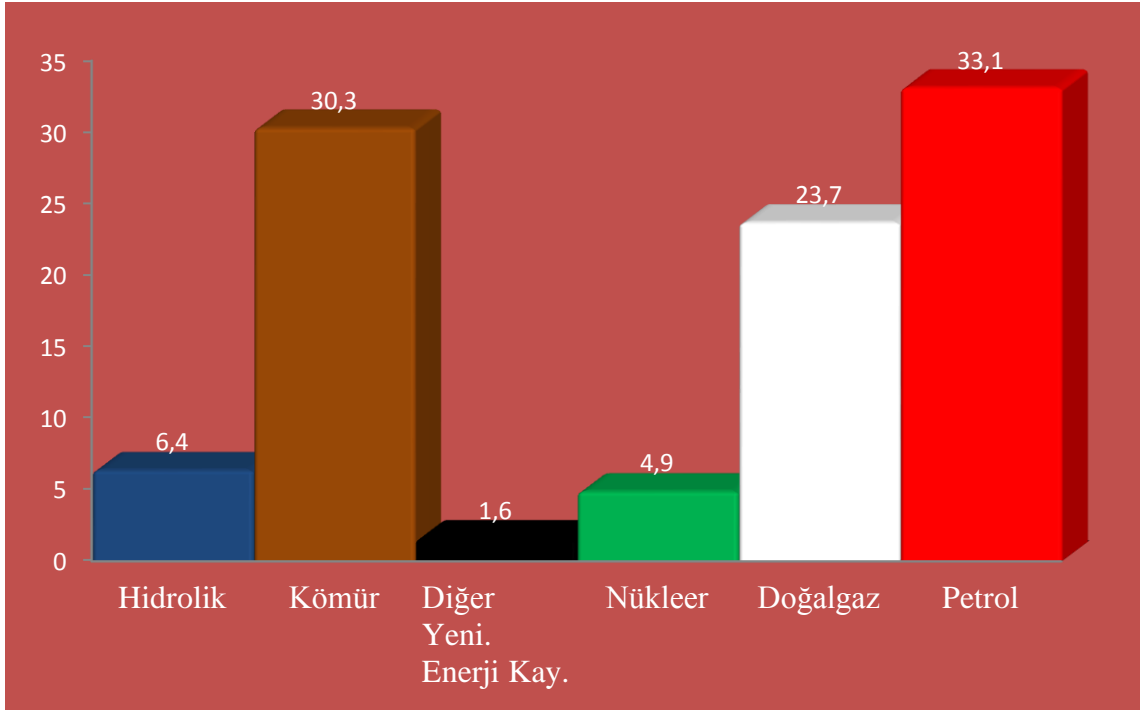
Enerji kaynaklarını kesintisiz, güvenilir, ucuz, temiz ve çeşitlendirilmiş kaynaklardan sağlayabilmek ve verimli kullanmak önemlidir. Kaldı ki bu güne kadar kullandığımız birçok enerji dönüştürme yönteminin çevreye ve insanlara verdiği zarar artık ciddi boyutlara ulaşmıştır. Günümüzde enerji üretimi konusundaki zararların boyutu önemsenmeden daha fazla üretim, daha fazla kar amacı güdülmektedir. Bazı enerji üretim proseslerinin gerek çevreye, gerekse canlılara onarılamaz derecede zarar vermesi, enerji gereksiniminin insana daha yakışır biçimde nasıl karşılanabileceği sorusunu beraberinde getirmiştir.

Tüm bu gerçekler göz önüne alındığında lignoselülozik materyallerden biyokütle enerjisi ve kimyasal ham madde üretimi, diğer enerji kaynaklarına kıyasla üretimi ve tüketimindeki hem çevreye hem de insanlara verdiği çok az zarardan dolayı dünyada popülerliğini giderek arttırmış ve bilim insanlarını bu alana çekmeyi başarmıştır. Bu kapsamda, lignoselülozik materyallerin kimyasal ve biyolojik yapılarının detaylı olarak çalışılması, aralarındaki ilişkilerin tüm yönleriyle incelenmesi kritik önem arz etmektedir.

## 2. GENEL BİLGİLER

Enerji; en genel ifadeyle iş yapma kapasitesi veya kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Enerjinin ısı enerjisi, ışık enerjisi, mekanik enerji, elektrik enerjisi, kimyasal ve nükleer enerji gibi çeşitli formları vardır. Yenilenebilir enerji, defalarca kullanılabilen, tükenmeyen ve kısa sürede yerine konulan enerjidir [1].

Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, biyokütle ve jeotermal enerji, gelgit enerjisi, dalga enerjisi olarak sıralanabilir [2]. Şekil 1’de 2011 yılında dünyadaki farklı kaynaklardan elde edilen enerjinin tüketimi görülmektedir [3].



**Şekil 1.** Dünyada 2011 Yılı Birincil Enerji Kullanımı (%) [3].

Biyokütle; ana bileşeni karbonhidrat olan karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen toprak üstü ve altında yaşayan bitkisel ve hayvansal maddeler ve tüm atık maddeler olarak tanımlanabilir. Bu kaynaklardan üretilen enerji ise, biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır [4-7].

Bitkisel biyokütle; yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucunda oluşur. Fotosentez, su ve karbondioksitin bir miktar enerji kullanımıyla oksijene ve organik maddelere dönüştürüldüğü, kimyasal tepkimeyi içeren doğal bir olaydır. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır [8-9]. Biyokütlenin toprak altında çok uzun süre kalmasıyla oluşan fosil yakıtlar, aslında yukarıda tanımlanan biyokütle ile başlangıçta aynı özellikleri taşımalarına karşılık yeraltındaki sıcaklık ve basınçla değişime uğramaktadırlar. Ayrıca, milyonlarca yılda oluşan bu birikimin kısa süre içinde yakılması atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulmasına yol açmış ve bunun sonucu olarak küresel ısınma başlamıştır [10].

Biyokütle enerji kaynakları klasik ve modern olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Klasik biyokütle kaynakları normal ormanlardan elde edilen yakacak odun ile bitkiler ve hayvan artıklarından oluşmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise, enerji ormanlarından elde edilen ürünler, enerji ham maddesi üretimi amacıyla yetiştirilen enerji bitkileri (kısa dönemli enerji ormanları), denizlerdeki algler olarak tanımlanmaktadır [11-12].

## **2.1. Dünya Enerji ve Kimyasal Ham Madde İhtiyacı**

Dünyadaki nüfus artışı, sanayileşme ve bilimsel faaliyetlerin gelişmesi ile enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. İhtiyaç duyulan enerjinin büyük bir kısmı fosil yakıtlar olarak nitelendirdiğimiz petrol, kömür ve doğalgazdan karşılanmaktadır. Ancak bu enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri dünya genelinde bu enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanımını ve yeni enerji teknolojilerinin gerekliliğini açıkça ortaya koymuştur. Bu durum, enerjiyi gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler için en önemli ve çözülmesi gereken bir sorun haline getirmiştir.

Dünya genelinde, fosil yakıtlardan kömür, petrol ve doğalgaz dünya enerji gereksiniminin dörtte üçünü karşılamaktadır. Kalan dörtte birini ise nükleer, hidroelektrik, odun, bitki ve hayvan atıkları gibi klasik biyokütle ile yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları

oluşturmaktadır. İçinde bulunduğumuz dönemde dünya enerji ihtiyacının karşılanması açısından, rezerv ya da potansiyel kaynak yetersizliği olmayıp, enerji kaynakları yeterli düzeydedir. Dünya fosil yakıt kaynaklarının 2011 yılı kanıtlanmış değerleri petrol için 225,4 milyar ton, doğalgaz için 208,4 Tm<sup>3</sup>, taş kömürü ve linyit için ise sırasıyla 404,76 ve 456,18 milyar ton düzeyindedir. Tablo 1’de fosil kaynaklı yakıtların dünyadaki durumu gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Fosil Kaynaklı Yakıtların Dünyadaki Durumu [3].

Kaynaklar	Dünya Rezervi (2011)	Dünya Rezervlerinin Kullanılabilir Süreleri (Yıl)	Dünya Fosil Yakıt Değerleri (2011)			
			Üretim (Mtep)	Tüketim (Mtep)	Tüketim Payı (%)	
<b>Petrol</b> (Milyar ton)	225,4	54	3995,6	4059,1	38	
<b>Doğalgaz</b> (Trilyon m <sup>3</sup> )	208,4	64	2954,8	2905,6	27,2	
<b>Kömür</b> (Milyar ton)	<b>Taş Kömürü</b>	404,76	112	3955,5	3724,3	34,8
	<b>Linyit</b>	456,18				
<b>TOPLAM</b>			<b>10905,9</b>	<b>10689</b>	<b>100</b>	

Araştırma sonuçları göstermektedir ki; 112 yılın üzerinde yetebilecek kömür rezervi varken, üretilebilir petrol rezervlerine 54 yıl, üretilebilir doğalgaz rezervlerine 64 yıl ömür biçilmektedir [3]. Bu enerji kaynakları, dünya enerji ihtiyacının karşılanmasında ana kaynakları oluşturmuş olmalarına rağmen, yanma reaksiyonları sonucunda CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> vb. zararlı emisyonları atmosfere vermekte ve çevre sorunları oluşturmaktadırlar. Bugün dünyanın en önemli çevre sorunu olan küresel ısınmanın ana nedeni, artan CO<sub>2</sub> emisyonu ile sera etkisinin güçlenmesidir. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı, dünya ortalama

sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerine ulaştırmış, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyarlarca dolar zarara yol açan sel ve fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür şekilde artmasına neden olmuş ve asit yağmurları yüzünden birçok doğal ekosistem tamamen ölmüştür. En kısa zamanda önlem alınmaması durumunda ise yakın gelecekte buzulların erimesi ile deniz kenarındaki birçok şehrin sular altında kalması kaçınılmaz görünmektedir. Bu nedenle, bu enerji kaynaklarının rezervlerinin bitmesini beklemeden, bu kaynaklara alternatif olabilecek yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması zorunlu bir hale gelmiştir. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler bu konudaki araştırmalarına hız vererek bu konuda yaptıkları çalışmalarda özellikle dört parametreyi göz önünde bulundurmuşlardır. Bunlar sırasıyla, üretilen enerjinin ekonomik olması, çevreye en az seviyede zarar vermesi, uzun vadede enerji açığını kapatması ve ülkeyi enerji açısından dışa bağımlılıktan kurtarmasıdır.

Yenilenebilir elektrik güç kapasitesi bakımından yenilenebilir enerjiden en fazla yararlanan ülkenin Çin (282 GW) olduğu görülmektedir. Çin, 212 GW'lık hidrolik enerji kapasitesiyle ve 62 GW'lık rüzgar enerji kapasitesiyle hidrolik enerji ve rüzgar enerjisinden en fazla faydalanan ülke konumundadır. Ayrıca enerji üretiminde fotovoltaik panellerden en fazla faydalanan ülkenin Almanya (25 GW); biyoyakıtlardan en fazla faydalanan ülkenin ise ABD (13,7 GW) olduğu belirlenmiştir. Dünyanın, Avrupa Birliği'nin ve Türkiye'nin yenilenebilir elektrik güç kapasiteleri sırasıyla; 1360 GW, 294 GW ve 19 GW olarak tespit edilmiştir [13].

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan hidrolik enerjinin en yaygın kullanım şekli nehirler üzerinde barajlar inşa ederek suyu büyük rezervuarlarda biriktirmek ve suyun potansiyel enerjisinden yararlanarak elektrik enerjisi üretmektir. Bunun için hidroelektrik santrallerden faydalanılır.

2011 yılı itibarıyla dünyanın toplam hidrolik kurulu gücü 970 GW olup kurulu gücü en yüksek olan ülkeler sırasıyla; Çin, ABD, Brezilya ve Kanada'dır. Ayrıca aynı yıl hidrolik santrallerde gerçekleşen toplam 3498 TWh'lik elektrik enerjisi üretimiyle bu santraller dünya elektrik enerjisi üretiminin % 14'ünü karşılamıştır. Türkiye'nin hidrolik enerji potansiyeli 36603 MW/yıl olarak öngörülmektedir. Ülkemizin 2011 yılı hidrolik enerji



üretimi 53 TWh olup aynı yıl elektrik enerjisi ihtiyacımızın % 22,8'i hidrolik enerjiden karşılanmıştır [3, 13].

Dünya atmosferinin dışında güneş enerjisinin şiddeti  $1370 \text{ W/m}^2$  değerindedir. Ancak yeryüzünde  $0-1100 \text{ W/m}^2$  değerleri arasında değişim göstermektedir. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminden kat kat fazladır. Güneş enerjisinden güneş kolektörleri, güneş santralleri ve güneş pilleri (fotovoltaik piller) olmak üzere üç şekilde yararlanılmaktadır. Güneş kolektörleri genelde sıcak su temininde kullanılmaktadır. 2011 yılı dünya güneş kolektörü kapasitesi 182 GWt olup kapasitesi yüksek olan ülkeler; Çin (118 GWt), Türkiye (9,3 GWt), Almanya (9,2 GWt) ve Japonya (4,0 GWt)'dir. Ayrıca elektrik enerjisi üretiminde kullanılan dünya toplam güneş pili (fotovoltaik pil) kapasitesi 70 GW olup kapasitesi yüksek olan ülkeler; Almanya (24,8 GW), İtalya (12,8 GW), Japonya (4,9 GW) ve ABD (4,0 GW)'dir [13].

Dünyada artan talep nedeniyle giderek ağırlığı hissedilen jeotermal, güneş, rüzgar ve biyokütle gibi kaynaklar ile deniz ısı, deniz dalga, gel-git (med-cezir) enerjileri alanındaki gelişmeler kayda değer olup bu enerjilerin uygulamaları yaygınlaşmaktadır.

Biyokütle enerjisi yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu, yerli ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır. Biyokütle enerji kullanımı klasik ve modern olmak üzere iki grupta ele alınır. Ağaç kesiminde elde edilen odun ve hayvan atıklarından oluşan tezeğin basit şekilde yakılması klasik biyokütle enerjisi olarak tanımlanırken, enerji bitkileri, enerji ormanları ve ağaç endüstrisi atıklarından elde edilen biyodizel, metanol gibi çeşitli yakıtlar modern biyokütle enerjisinin kaynağı olarak tanımlanır [14]. Biyokütle doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerle yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlar) elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir. Bu yakıtlar biyokütleden fiziksel süreçler (boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, süzme, ekstraksiyon ve briketleme) ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal ve termokimyasal süreçler) ile elde edilebilmektedir [15]. Termokimyasal süreçler içerisinde yer alan ve biyokütlenin şekline, cinsine ve yapısına bağlı olmaksızın yüksek verimde sıvı ürün elde edilmesine olanak sağlayan yöntemlerden biri pirolizdir. Bu yöntem ile elde edilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonucunda ısıt

değeri yüksek, kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir özellikleriyle petrol türevi sıvı yakıtlar için bir alternatif oluşturmaktadır [16].

Piroliz, organik maddelerin katı, sıvı ve gaz ürün elde etmek amacıyla, oksijensiz ortamda ısıtılarak bozundurulması işlemidir. Pirolizde teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddelerin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak miktarda olmalıdır. Bu ısı işlem katı ürün açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ürün açısından değerlendirildiğinde piroliz, gaz ürün açısından değerlendirildiğinde ise gazlaştırma olarak adlandırılmaktadır [17].

Biyokütleden, piroliz yöntemi ile motorin, fuel-oil ve türbin yakıtı alternatifi sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir. Böylece bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstriyel atıklar enerji kaynağı olarak değerlendirilmekte, özellikle piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün ham petrol eşdeğeri olması, biyokütlenin diğer kullanım alanları yanında bir üstünlük sağlamaktadır. Bunların yanı sıra piroliz sonucu elde edilen sıvı yakıt (bio-oil, bio-yakıt) kimyasal ham madde girdisi olarak da kullanım alanı bulabilmektedir [18].

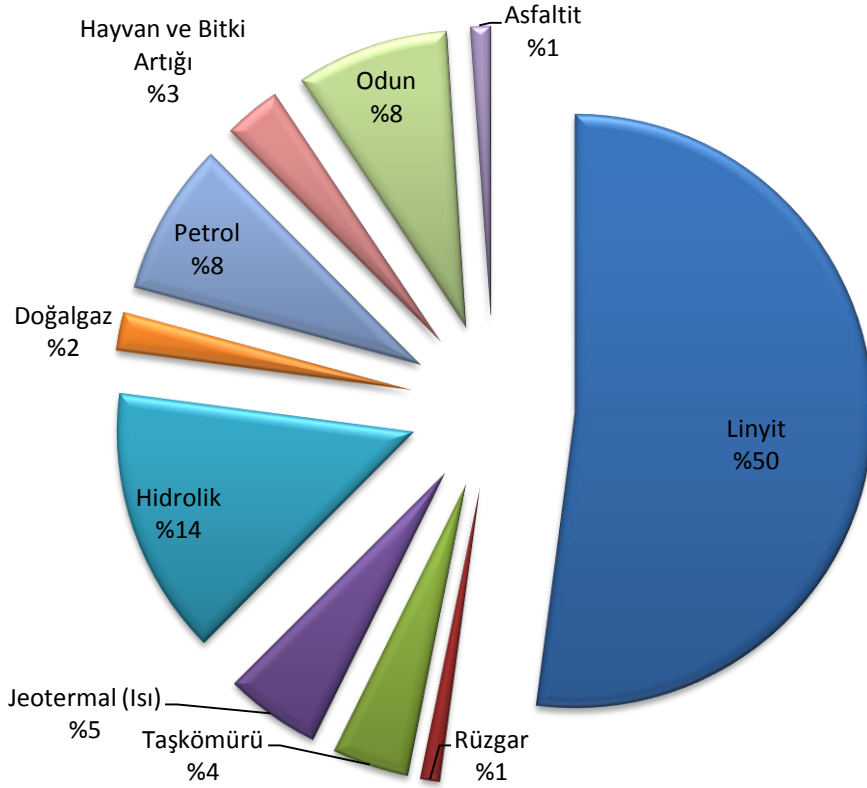
Biyokütle kaynakları arasında bitkisel, hayvansal, şehirsal ve endüstriyel atıklar yer almakta olup bu atıkların çoğu değerlendirilememektedir. Bunun başlıca nedeni bu atıkların taşıma ve işçilik maliyetleri gelmektedir.

Bitkisel atıklar içerisinde yağlı tohum bitkilerinden yağ alındıktan sonra kalan küspeler önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Dünya genelinde, gerek yemeklik yağ gerek diğer endüstriyel kullanım alanları için çeşitli yağlı tohum bitkileri yetiştirilmekte ve bu tohumlardan bitkisel yağ üretimlerinde yan ürün olarak küspe elde edilmektedir. Bu küspeler ise sadece hayvan yemi olarak kullanım alanı bulabilmektedir [19].

### **2.1.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Üretimi**

Dünyada kullanılmakta olan enerjinin çoğu birincil enerji kaynaklarından elde edilmektedir. 2011 yılı verilerine göre dünyada birincil enerji kullanım miktarı 12274,6 Mtep olarak gerçekleşmiştir. Birincil enerji kullanımında en büyük paya sahip olan kaynaklar sırasıyla; petrol (% 33,1), kömür (% 30,3) ve doğalgaz (% 23,7)’dir. Kalan % 12,9’lık pay diğer yenilenebilir enerji kaynakları olan; rüzgar, güneş, biyoyakıt ve jeotermal enerji kaynaklarına aittir [3].

2011 yılı Türkiye birincil enerji üretimi 32228,9 Btep olarak gerçekleşmiştir. Aynı yıl birincil enerji üretiminin kaynaklar bazındaki dağılımı sırasıyla; linyit (% 50), hidrolik (% 14), odun (% 8), petrol (% 8), jeotermal-ısı (% 5) ve taşkömürü (% 4) şeklindedir (Şekil 2). 2011 yılında 2010 yılına göre; linyit, jeotermal, rüzgar, güneş gibi kaynaklardan birincil enerji üretimi artarken; odun, hayvan ve bitki artığından birincil enerji üretiminin azaldığı tespit edilmiştir [20].



Şekil 2. Türkiye’de Birincil Enerji Üretiminin Kaynaklar Bazındaki Dağılımı [20].

#### 2.1.1.1. Dünya Fosil Enerji Kaynakları Üretimi ve Tüketimi

Rezervlerin kullanılabilme süreleri, herhangi bir yılın sonunda rezerv olarak geride kalan fosil yakıt miktarının, o yıl içinde yapılan üretim miktarına bölünmesi ile elde edilen değerdir. Buna göre hesaplanan rezervlerin kullanılabilme süreleri Tablo 2’de verilmiştir [21].

**Tablo 2.** Dünya Fosil Yakıt Rezervlerinin Kullanılabilir Süreleri (Yıl) [21].

<b>Bölge</b>	<b>Petrol</b>	<b>Doğalgaz</b>	<b>Kömür</b>
Avrupa	20	55	>100
Kuzey Amerika	44	11	>100
Güney ve Merkez Asya	27	94	>100
Latin Amerika & Karayipler	>100	36	>100
Afrika	47	75	>100
Ortadoğu & Kuzey Afrika	79	144	32,9
Güneydoğu Asya ve Pasifik	20	33	>100
Doğu Asya	12	29	33,8
<b>Toplam Dünya</b>	<b>56</b>	<b>60</b>	<b>&gt;100</b>

#### 2.1.1.2. Türkiye'nin Fosil Enerji Kaynakları Açısından Durumu

Tablo 3; Türkiye'deki fosil enerji kaynaklarının durumunu göstermektedir. Tablo 3'ten de görüldüğü gibi Türkiye özellikle taş kömürü, petrol ve doğalgazda enerji ithal eden bir ülke konumundadır [22].

**Tablo 3.** Türkiye'nin Fosil Enerji Kaynaklarındaki Durumu [22].

<b>Fosil Enerji Kaynağı</b>	<b>Tüketim</b>	<b>Üretim</b>
Taş Kömürü (Bin ton)	11,039	2,367
Linyit (Bin ton)	64,883	64,883
Doğalgaz (Milyon m <sup>3</sup> )	16,339	312
Petrol (Bin ton)	29,661	2,551

#### 2.1.1.3. Dünya ve Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli

Üzerinde ortak bir terminolojinin oluşmadığı, aslında yeryüzünde hep var olan enerji kaynaklarını “yenilenebilir” olarak ifade etmek için, aşağıdaki öğelerin mevcut olması gerekmektedir [23]:

- \* Kaynak, doğal ortamda sürdürülebilir veya tekrarlanabilir olmalı,
- \* Kaynakta, birim zamanda üretilen enerji, birim zamanda kaynaktan çekilen enerjiye eşit olmalı,
- \* Enerjinin kaynağı; Güneş, Dünya'nın dönüşü ve yer çekimi olmalıdır.

Bu açıdan, yenilenebilir enerji kaynaklarının büyük bir çoğunluğu enerjisini doğrudan veya dolaylı olarak Güneş'ten almakta, dolayısıyla bu kaynaklar sürekli olarak yenilediğinden tükenmemektedir. Potansiyeli olan ve teknolojik gelişmeler doğrultusunda son yıllarda yararlanılan enerji kaynakları “yeni”; tükenmeyen, eksilmeyen kaynakları da “yenilenebilir” enerji kaynakları olarak ifade edilmektedir [24].

Yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgar, güneş, jeotermal, gelgit, hidroelektrik, dalga ve biyokütle gibi fosil olmayan enerji kaynaklarıdır.

*Rüzgar Enerjisi*, yenilenebilir enerji kaynakları içinde en gelişmiş ve ticari açıdan en elverişli türüdür. Bütünüyle doğa ile uyumlu, çevreye zarar vermeyen ve tükenme ihtimali olmayan enerji kaynağıdır. Rüzgar enerjisi, güneş radyasyonunun yer yüzeylerini farklı ısıtmasından kaynaklanır. Yer yüzeylerinin farklı ısınması, havanın sıcaklığının, neminin ve basıncının farklı olmasına, bu farklı basınç da havanın hareketine neden olur. Güneş ışınları olduğu sürece rüzgar olacaktır. Rüzgar güneş enerjisinin dolaylı ürünüdür. Dünyaya ulaşan güneş enerjisinin yaklaşık % 2 kadarı rüzgar enerjisine çevrilmektedir [25].

Rüzgar enerjisi, 1990'larda ekonomik olarak görülmeye başlanmasından sonra dünyada en hızlı gelişen enerji kaynağı olmuştur. Almanya'da 1990 yılında Elektrik Besleme Kanunu (Electricity Feed Law) ile rüzgar enerjisini desteklemiştir. Almanya rüzgar gücü geliştirmedeki dünya liderliğini 1997'de A.B.D.'ye vermiştir. Rüzgar enerjisi kaynağı doğal olsa da, rüzgarın tutularak enerjiye dönüştürülmesi için bir maliyet gereklidir. Rüzgardan verimli enerji elde edilmesi rüzgarın hızına, esme süresine, seçilecek bölgenin meteorolojik özelliklerine ve seçilecek türbin tasarımına bağlıdır [26].

Türkiye’de rüzgar enerjisi bakımından en zengin olan bölgelerimiz Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz kıyılarıdır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü’nün 113 istasyonunun saatlik rüzgar kayıtlarını temel olarak Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü tarafından yapılan değerlendirme çalışmasına göre Türkiye’nin ortalama rüzgar hızı 2,5 m/s, yıllık ortalama rüzgar gücü yoğunluğu 24 W/m<sup>2</sup>’dir [27].

Türkiye rüzgar enerji potansiyeli, belirlenmiş kriterlerin ışığında rüzgar sınıfı iyi ile sıra dışı arasında 47849,44 MW olarak belirlenmiştir. Bu araziler Türkiye toplamının %1,30’una denk gelmektedir. Türkiye toplam rüzgar enerjisi potansiyelinin 37386,16 MW’ı karasal alanlarda ve 10463,28 MW’ı ise denizlerde bulunmaktadır [28].

*Güneş Enerjisi*, güneş çekirdeğinde hidrojen gazının helyuma dönüşmesi sırasında açığa çıkan enerji ile açıklanır. Dünya atmosferinin dışında güneş enerjisinin şiddeti, yaklaşık olarak sabit ve 1370 W/m<sup>2</sup> değerindedir, ancak yeryüzünde 0-1100 W/m<sup>2</sup> değerleri arasında değişim gösterir. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminden kat kat fazladır. Güneş enerjisinden yararlanma konusundaki çalışmalar özellikle 1970’lerden sonra hız kazanmış, güneş enerjisi sistemleri teknolojik olarak ilerleme ve maliyet bakımından düşüş göstermiş, çevresel olarak temiz bir enerji kaynağı olarak kendini kabul ettirmiştir.

Güneş enerjisi birçok uygulamada kullanılır. En çok ilgi çekenler, düşük maliyetli solar fırınlar, su ve alan ısıtıcıları, fotovoltaiik (ışıl elektriksel/FV) pillerdir. 1972 ile 1992 arasında FV modüllerin fiyatları oldukça düşmüştür. Japonya ve Almanya 400 ve 250 MW’ın üzerinde fotovoltaiiklerle öncü olmuşlardır. Japonya ayrıca dünyanın en ileri gelen ev tipi solar termal kollektörleri kullanıcılarıdır. Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye’de de mevcut güneş enerjisi sistemlerinin çoğu Akdeniz ve Ege Bölgelerinde kullanılmakta olan sıcak su üretme sistemleridir. Halen ülkemizde kurulu olan güneş kollektörü miktarı yaklaşık olarak 12 milyon m<sup>2</sup> olup, yıllık üretim hacmi 750 bin m<sup>2</sup>’dir. Bu üretimin bir miktarı da ihraç edilmektedir. Bu haliyle ülkemiz dünyada kayda değer bir güneş kollektörü üreticisi ve kullanıcıları durumundadır [25].

*Jeotermal Enerji*, yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde bulunan ve yeryüzündeki havzalardan beslenen sularla potansiyelini oluşturan, birikmiş ısının meydana getirdiği sıcaklıkları bölgesel olarak değiştirebilen ve bünyesinde daha çok çözülmüş mineral tuzlar ve gazlar içeren su ve buharından oluşan bir hidrotermal küttür [29]. Jeotermal kaynaklar; elektrik üretimi, ısıtma, seracılık, termal, kuru buz üretimi gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [30, 31].

Türkiye, jeotermal enerji potansiyeli açısından dünyadaki zengin ülkeler arasında yer almaktadır. Türkiye'de toplam 1000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağı bulunmaktadır. Bilinen jeotermal alanların % 95'i ısıtmaya ve kaplıca kullanımına uygundur.

Ancak, ülkemizde jeotermale dayalı elektrik üretimi düşük seviyede kalmıştır. Günümüzde 20,4 MWe brüt kurulu güce sahip Denizli-Kızıldere Santrali ve Aydın Salavatlı'da 167°C ile yaklaşık 10 MWe Binary Cycle santrali işletilmektedir. 48 MWe kapasiteli Germencik Jeotermal Elektrik Santrali yatırımının çalışmaları devam etmektedir. Kızıldere Jeotermal Santralinin atığı olan 140°C'lik jeotermal sudan 6,85 MWe kapasiteli jeotermal santral kurulmaktadır. Bunların yanında, Çanakkale-Tuzla jeotermal santrali ile 10 MWe kapasiteli Simav Jeotermal Elektrik Üretim Santrali proje aşamasındadır [32].

*Gelgit Enerjisi*, ortaçağdan beri kullanılmakta olan bir enerji çeşididir. Ortaçağda İngiltere ve Fransa'da mısır öğütmek için nehirlerin üzerine küçük gelgit değirmenleri kurulmaktaydı. Gelgit olayı ayın ve daha az ölçüde güneşin denizler üzerine uyguladıkları yerçekimi etkilerinden kaynaklanmaktadır. Gelgit enerjisi bu çekim kuvvetlerinden dolayı suların alçalması ve yükselmesine bağlı olarak kullanılabilinen bir enerji çeşididir [30].

*Hidroelektrik Enerji*, Dünyadaki en geniş ve ucuz yenilenebilir elektrik kaynağıdır. Bununla birlikte, hidrogücün çevresel etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Büyük ölçekli uygulamaların, biyolojik çeşitliliğin kaybolması, toprak erozyonu, serbest akan akarsuların kesilmesi ve çok sayıda insanın yer değiştirmesi gibi önemli ekolojik zararlara yol açtığı iyi bilinmektedir. Bunlara rağmen, hidroelektrik güç direkt olarak sera gazı emisyonu salmaz ve Dünyanın birçok yerinde önemli bir enerji kaynağıdır. Çin, Kanada, Brezilya, Amerika Birleşik Devletleri (A.B.D.) önde gelen hidroelektrik üreticileridir [33].

Hidroelektrik Őu anda dũnya elektriğinin yaklaşık % 20'sini karşılamaktadır. Eski barajları tekrar gũçlendirmek, daha çok enerji ũretebilen modern donanımlarla donatmak iyi bir ozũmdũr ve çevreye olan etkilerini azaltabilir. Toplam katkı kũuk de olsa (+30 GW), barajların yeniden gũlendirilmesi hızlı gerçekleŐebilir ve sivil toplum, finans mekanizmaları, sanayi ve hũkũmetler arasında daha geniş bir diyaloga zemin hazırlayabilir. 30 GW'lık katkı, Uluslararası Bũyũk Barajlar Komitesi kayıtlarındaki sadece 20 yaŐ ve ũzeri hidro enerji barajlarının sayısına dayanarak tahmin edilmiştir ve bugũn (~20 GW) ile 2025 yılı (+10 GW) arasındaki ılımlı bir % 10'luk ũretim artışı tahmini, hafif, orta ve tam yenileme olanakları karıŐımına dayanmaktadır [34].

Tũrkiye'nin brũt teorik hidroelektrik potansiyeli 433 TWh'tir ve bu rakam teorik kũresel potansiyelin neredeyse % 1'i ve Avrupa potansiyelinin % 14'ũ kadardır. Genel hidrolik enerji potansiyeli ise yıllık 216 TWh'dir. Yetkili kuruluŐlar değerlendirilebilir potansiyeli 140 TWh olarak belirlemiŐtir [32].

*Dalga Enerjisi*, dalgaların sahip olduğu enerji de yenilenebilir enerji eŐidedir. Dalga suyun yũzeyinden rũzgârın geçmesiyle oluşmaktadır. Dalgalar uzunlukları, yũkselikleri ve periyotları ile aydınlatılmaktadır. Daha geniş dalgalar kũuk dalgalardan daha fazla enerji taŐımaktadır. Fakat bu teknoloji henũz tam anlamıyla ticari bir kullanım seviyesine ulaŐamamıŐtır. Sadece birkaç ũlke özellikle İngiltere bũyũk bir potansiyele sahiptir [30].

*Biyokũtle Enerjisi*, biyokũtle kaynakları odun ve odun atıkları, zirai mahsul ve atık yan ũrũnleri, kentsel katı atıklar, hayvan atıkları, gıda işleme sũrelerinin atıkları, suda yaşayan bitkiler ve algleri kapsar. Biyokũtle genelde tũkenen fosil yakıt kaynakları yerine kullanılabilir yenilenebilir enerji için potansiyel kaynak olarak kabul gũrmũŐtũr. Biyokũtle çoğunlukla odun ve odun atıklarından (% 64), kentsel katı atıklardan (% 24), tarımsal atıklardan (% 5) ve atık gazlardan (% 5) ũretilir. Birçok biyokũtle; hemiselũloz, selũloz, lignin ve önemli derecede diğer organik maddelerden oluşur [35].

Klasik biyokũtle enerjisi, ormanlardan elde edilen odun ve yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından oluşur. Klasik biyokũtle enerjisi, diğer enerji kaynaklarının yetersiz olduğu bŕlgelerde, ilkelden geliŐmiŐe kadar kullanılabilen doğrudan yakma teknikleriyle



elde edilen enerjidir. Bu tip biyoküteller genellikle pişirme ve ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise, enerji ormancılığı, ağaç ve orman endüstrisi atıkları, hayvansal atıklar ve kentsel atıklardır. Modern biyokütle kaynakları, pazar işlemleri ile aydınlatılmakta, sanayi, ulaştırma ve ticaret sektöründe kullanılmaktadırlar [36].

Endüstride küçük ve büyük ölçekli biyokütle yanma tesislerinde 100-3000 MW enerji üretimi yapılmaktadır. Yüksek verimlilik sağladığı için biyokütle ile kömürün birlikte yakıldığı tesisler ise oldukça ilgi çekici uygulamalardır. Biyokütlenin yakılmasıyla güç üretim tesislerinde verim % 20-40 arasında değişmektedir. Eğer biyokütle ile kömür birlikte yakılırsa, daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla elde edilen düşük kalorifik değerli gaz (4-6 MJ/m<sup>3</sup>) gaz motorları ve gaz türbinlerinde yakıt olarak veya kimyasal üretimde (metanol) kullanılabilir. Umut verici diğer bir yöntem bütünleşmiş gazlaştırma döngüsüdür. Burada gaz türbinleri yüksek verimle gaz yakıttan elektrik enerjisi üretmektedir. Böyle bir tesis yaklaşık % 40-50 verimle çalışarak, 30-60 MW elektrik üretmektedir. Biyokütleden sentez gazı üretimi gelecekte yakıt olarak kullanılması düşünülen metanol ve hidrojenin üretilmesine yol açmaktadır [37].

## **2.2. Enerji ve Kimyasal Ham Madde Kaynağı Olarak Lignoselülozik Materyaller**

Biyokütle dünya enerji ihtiyacının % 14'ünü sağlarken, gelişmekte olan ülkelerde yenilenebilir, ucuz ve bol olması nedeniyle bu oran % 40'lara çıkmaktadır. Çevreye karşı duyarlı bir enerji kaynağı olduğu için büyük öneme ve dünya çapında gittikçe artan bir ilgiye sahiptir [38].

Yüksek nem içeriği ve düşük enerji içeriği nedeniyle, biyokütlenin enerji kaynağı olarak direkt kullanımı uygun değildir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu taşınabilir sıvı yakıtı dönüştürülerek kullanılması daha uygun bir yöntemdir [39].

Biyokütle, yenilenebilir bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğalgaz gibi tükenmekte olan birincil

enerji kaynaklarının kısıtlı olması, ayrıca bunların çevre kirliliği oluşturması nedeni ile biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmek için giderek önem kazanmaktadır [10].

Piroliz sırasında odun kömürü ile birlikte asetik ve formik asit, metanol, aseton ve formaldehit gibi ürünler de elde edilmektedir. Katı yüzdesi fazla olan atıklardan piroliz ile gaz yakıt ve aktif karbon üretimi yapılmaktadır.

Lignoselülozik materyalden elde edilen etanol ve metanol alternatif yakıt çeşitleri olarak özellikle gelişmekte olan ülkelerde, petrol ürünleri yerine kullanılmaya başlamıştır. Metanolün üretimi ve kullanılmasında bazı sorunlar olduğu için etanol tercih edilmektedir. Etanol; alkollü içkilerde, kimya sanayiinde, fuel-oil ile birlikte kazan yakıtı veya benzin yakıtı olarak kullanılmaktadır. Etanol üç farklı biyokütleden üretilmektedir.

Bunlar sırasıyla:

1. Karbonhidratlar ( şeker kamışı, melas, sorgum )
2. Nişastalar ( mısır, patates )
3. Selülozlu bitkiler ( odun, zirai artıklar )

Etanolün otomobil yakıtı olarak en yaygın kullanıldığı ülke Brezilya'dır. Etanol, şeker kamışından fermentasyon ve damıtma sonucunda % 94-96 saf alkol alınacak şekilde üretilmektedir. Biyokütle kökenli sentetik akaryakıt kapsamında yer alan alkol karışımlı benzin ve bitkisel yağ karışımlı motorin dışında, bazı enerji bitkilerinden elde edilen yağlar, dizel yakıtı yerine kullanılabilir [40].

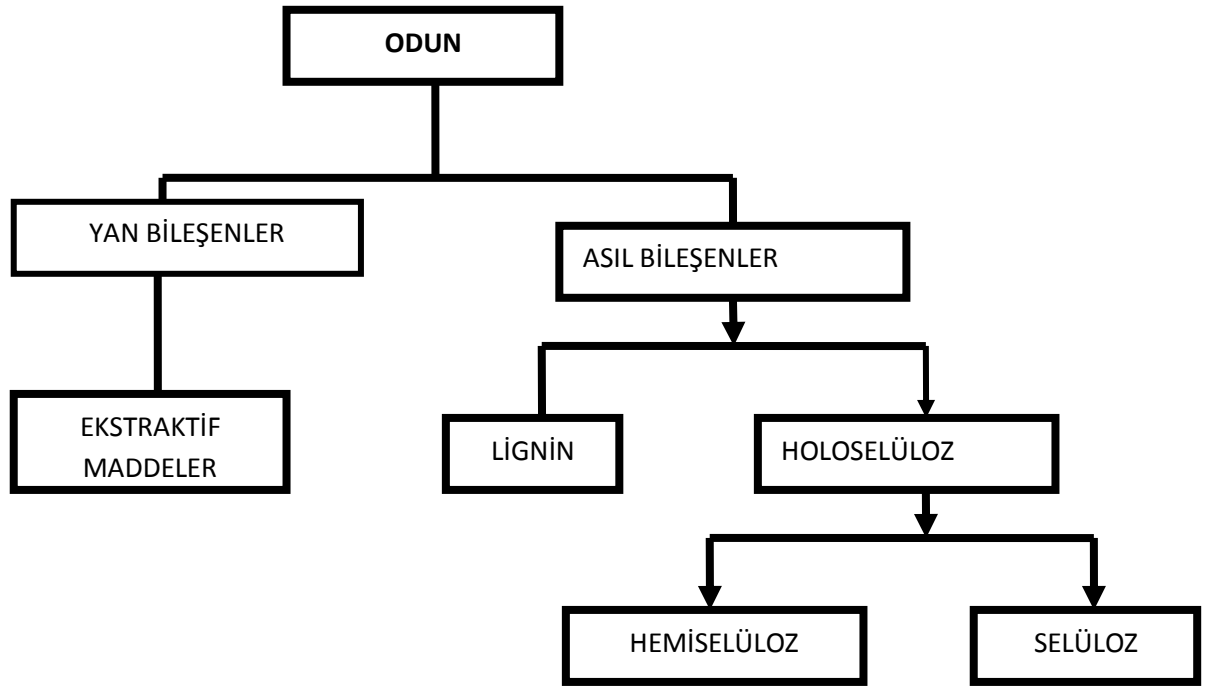
Çağlar boyunca biyokütlenin doğrudan yakılması ısıl değerı nedeniyle kullanılmıştır fakat nem içeriğinin yüksek olması kararlı yanmayı engellemektedir. Sonuç olarak; biyokütle, yüksek oranda değişen yanma oranlarına sahiptir. Diğer bir yandan ise birçok biyokütle türü için yoğunluğu kömürünki ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük olduğu için biyokütlenin nakliyesi sorun olmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için biyokütlenin yakılmadan önce briket haline getirilerek kullanılması tercih edilmektedir. Dahası, değişik oranlarda biyokütle ile kömürü karıştırarak kömür-biyokütle briketleri

hazırlamak da mümkündür. Biyokütleden elde edilen briketlerin toplam uçucu madde içerikleri (biyobriket) biyokütle içerikleriyle doğru orantılıdır. Biyobriket içerisindeki biyokütle kömürün düşük alev alma özelliğine sahip olması nedeniyle bu durumu ortadan kaldırır ve briketin daha kolay alev alarak yanmasını sağlar. Genellikle yanma işlemi iki evrede gerçekleşir. Birincisi biyokütle içerisindeki uçucuların yayılması ve daha sonra sabit karbon içeriğinin yanmasıdır. Bu noktaya kadar biyokütlenin yanma işlemi için bir destekleyici olarak davrandığı gözlenmiştir. Biyobriketlerin hem mekanik dayanıklılığı hem de yanma karakteristikleri büyük oranda briketlenme şartlarına bağlıdır. Mekanik olarak kuvvetli biyobriketleri elde etmek için briketleme basıncı ve zamanı operasyon süresince özel olarak ayarlanmalıdır. Uygun değerler altındaki basınçlarda briketleme işlemi gerçekleşmemektedir. Fakat aşırı yüksek basınçlar mekanik dayanıklılığına negatif etki göstermektedir [41].

### **2.2.1. Lignoselülozik Materyallerin Bileşenleri**

Bitkisel biyokütle olarak da adlandırılan lignoselülozik materyallerden biri olan odunun moleküler bileşenleri aşağıda verilmiştir.

Şekil 3'ten görüldüğü üzere odun asıl ve yan bileşenler olmak üzere iki temel kısımdan oluşmaktadır. Asıl bileşenler lignin, hemiselüloz ve selülozdan (holoselüloz) oluşurken; yan bileşenler ekstraktif maddelerden oluşmaktadır.



Şekil 3. Odunun Yapısal Bileşenleri [42].

Tablo 4’te yumuşak ağaç, sert ağaç, çam kabuğu, saman, pirinç kabuğu ve turba gibi lignoselülozik materyallerin yüzde bileşimleri verilmiştir:

**Tablo 4.** Çeşitli Lignoselülozik Materyallerin Bileşimleri [43].

Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktif Madde (%)
Yumuşak ağaç	41	24	28	2
Sert ağaç	39	35	20	3
Çam kabuğu	34	16	34	14
Saman	40	28	17	11
Pirinç kabuğu	30	25	12	18
Turba	10	32	44	11

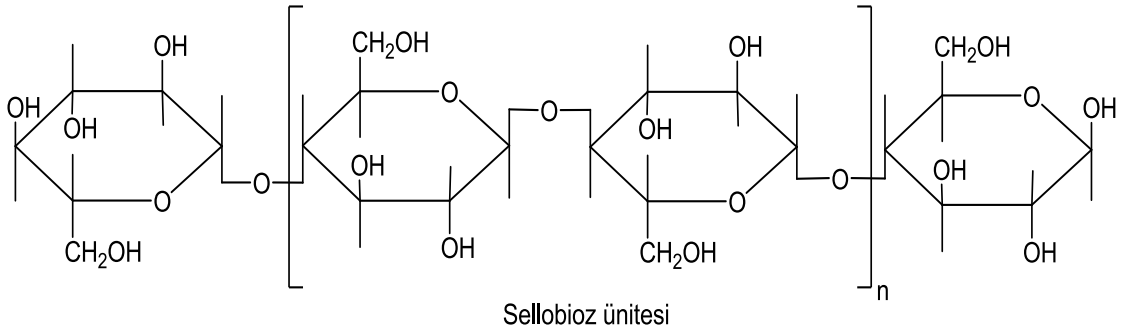
### 2.2.1.1. Selüloz

Molekül yapısı bakımından lineer bir polimer olan selüloz zincir biçimindeki moleküllerden oluşur. Selüloz molekülünün yapı taşları 1,4-β-glikozidik bağlarla birleşmiş glukoz anhidrit birimleridir. Doğal selüloz molekülünde yapı taşlarının sayısı (polimerleşme derecesi = DP) 20.000'e kadar ulaşır. Böylece molekül ağırlığı 1.500.000'i aşar. Pişirme ve ağartma gibi işlemler sonucunda selülozun polimerleşme derecesi oldukça düşer. Örneğin; ağartılmış sülfat selülozunun DP'si 1000–1400, sülfat selülozunun DP'si 1200–1800 arasındadır [44, 45].

**Tablo 5.** Selülozun En Çok Bulunduğu Maddeler ve Bulunma Oranları [46].

Selüloz Kaynağı	Oran (%)
Pamuk	95–99
Romie	80–90
Bambu	40–50
Kabuk	20–30
Küf mantarı	25–30
Atkuyruğu	20–25
Odun	40–50
Bakteri	20–30

Önceleri selüloz  $C_6H_{10}O_5$  kapalı formülü ile gösterilen ve D- Glukoz birimlerinin zincir şeklinde 1–4 glikozidik bağlarla bağlanarak oluşturduğu bir bileşik olarak biliniyordu. Ancak 1920'lerden sonra selülozun anhidro β-glukopranoz ünitelerinden oluşan lineer makro molekül olduğu görülmüştür. Selüloz molekülü kısaca iki mol glukoz ünitesinden bir mol suyun çıkması ve ardışık olarak dizilen birimlerin her birinin  $180^\circ$  dönmesi ile oluşur [47]. Selülozun moleküler yapısı Şekil 4'te görülmektedir.



**Şekil 4.** Selüloz'un Moleküler Yapısı [47].

### 2.2.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alır. Selülozdan daha kısa zincir yapısına sahip ve farklı tipte şeker yapılarından oluşan dallanmış bir polimerdir. Bitki yapısındaki oranı % 15-40 arasında değişmektedir. Çoğunlukla ksilen yani D-ksilozun,  $\beta$ -1,4 bağlarıyla bağlanmış polimerlerini içermektedir.

Hemiselüloz suda çözünmez. Hidrolizi sonucunda yapısında pentozlar, heksozlar, üronik asit, D-glikoz, D-galaktoz, L-arabinoz gibi bileşiklerin olduğu saptanmıştır. Bir başka deyişle, hidrolizi sonucu sadece glikoz veren selülozun aksine, hemiselüloz hidroliz olduğunda pek çok sakkarit birimi vermektedir yani hemiselüloz, selülozdan daha heterojen bir yapıya sahiptir. Aynı zamanda, molekül ağırlığı selüloza göre daha düşüktür. Hemiselülozun genel formülü  $(C_5H_8O_4)_n$ 'dir. Genellikle 50–200 monomerik birim taşır ve şeker atığında bulunur. Hemiselüloz da selüloz ve lignin gibi odun ve bitkisel biyokütlenin türüne bağlı olarak değişim gösterir [7].

### 2.2.1.3. Holoselüloz

Bir bitkinin dokusunda bir arada bulunan selüloz ve hemiselüloz birimlerinin tamamına Latince "Tüm Selüloz" anlamına gelen holoselüloz adı verilmektedir. Hemiselüloz ve selüloz adı verilen alt birimlerden oluşur [42].

#### **2.2.1.4. Lignin**

Lignin bitki dünyasında selülozdan sonra en fazla rastlanan ve en önemli organik polimerik maddedir. Lignin terimi ilk kez Schulze (1856) tarafından odunsu anlamına gelen “Ligneuse” sözcüğünden türetilmiş ve böylece bu tanım odun kimyasına girmiştir [48].

Lignin, hücreleri birbirine yapıştıran, basıncı sabitleyen, şişmeyi önemli ölçüde önleyen odun maddesidir. Farklı türlerde değişik oranlarda olmakla beraber, odunun yaklaşık % 25’ini oluşturmaktadır. Lignin miktarı iğne yapraklı ağaç odunlarında % 23–33 arasında değişirken; bu oran yapraklı ağaç odunlarında % 16-25’lere kadar düşmektedir [48].

Ağacın farklı kısımlarında lignin dağılımının farklı olması yanı sıra bir tek hücre çeperinde bile lignin dağılımı farklı olmaktadır. Örneğin; iğne yapraklı ağaçların dalları, kabukları ve basınç odununda, gövdenin en yüksek, en alçak ve iç kısımları için yüksek lignin değerleri karakteristiktir. İbreler ve yaprakların lignin içerikleri ise muhtemelen gelişimin hangi basamağında olduklarına bağlı olarak, yüksek veya düşük olmak üzere değişkendir [49].

#### **2.2.1.5. Ekstraktif Maddeler**

Odun ana bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin dışında az miktarda düşük ve yüksek moleküler yapıda, bazı çözücülerde kolaylıkla çözünebilen bileşikler de içerir. Bunlar ekstraktifler ve mineral bileşenlerdir. Bu bileşenlerin miktarı ve çeşidi odun türüne göre değişmektedir. Bu bileşikler odunda çok az miktarda olmasına rağmen odunun kullanılabilirliğini ve özelliklerini büyük oranda etkilemektedir [49, 50]. Odun ekstraktifleri olarak adlandırılan bileşikler petrol eteri, dietileter, diklorometan, aseton, metanol ve su gibi nötral çözücülerde çözünebilirler. Odunun tüm özelliklerinde önemli etkileri olan ekstraktif maddelerin ayrıntılı biçimde araştırılması, önemli ağaç türlerinin ekstraktif bileşimlerinin ortaya konması gerekir [46].

Ekstraktif maddeler, genellikle odun ağırlığının % 3–8’ini oluşturur ve sıvı yağ, reçine, vaks, yağ, tanen, şeker, nişasta, boya maddeleri, pektin, protein, zank ve organik asitler içerirler. Ekstraktif maddeler hücre çeperinde değil, daha çok hücre boşluklarında bulunurlar [45].

Odunda bulunan ekstraktiflerin büyük kısmını epitel hücrelerinden salgılanan maddelerle, parankima hücrelerinin bileşiminde bulunan maddeler oluşturur. Odundaki ekstraktif madde miktarını en iyi şekilde gösteren ölçü alkol-benzen karışımında çözünen madde miktarıdır. Tablo 6’da bazı ağaç türlerinin alkol-benzen çözünürlük miktarları verilmiştir:

**Tablo 6.** Bazı Ağaç Türlerinin Alkol-Benzen Çözünürlük Miktarları [51].

Odun Türü	Alkol-Benzende Çözünen
	Ekstraktifler (%)
Kızılçam	5,8
Sarıçam	3,7
Doğu Karadeniz Göknarı	2,9
Doğu Kayını	1,5
Doğu Ladini	0,7–1,3
Duglas Göknarı	3,7
Adi Gürgen	2,4
Adi Kızılağaç	3,0–5,0
Yalancı Akasya	6,7
Aksöğüt	3,2

#### 2.2.1.6. Kül

Kül, lignoselülozik materyallerdeki inorganik maddeler bütünü olarak tanımlanabilir. Kül miktarı genel olarak; yapraklı ağaçların odunlarında iğne yapraklı ağaçlara oranla, diri odunda öz oduna kıyasla ve ilkbahar odununda yaz odununa oranla daha fazla miktarlarda bulunmaktadır [48].



## 2.2.2. Enerji veya Kimyasal Ham Madde Üretmek Maksadıyla Lignoselülozik

### Materyallere Uygulanabilen Termal İşlemler

#### 2.2.2.1. Piroliz

Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak pirolizi; geleneksel, hızlı ve flash piroliz olmak üzere üç alt sınıfa ayırabiliriz.

*Geleneksel Piroliz;* Geleneksel yavaş piroliz binlerce yıldır uygulanan bir yöntemdir ve genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmektir. Odunun yavaş pirolizinde biyokütle yaklaşık olarak 500 °C'ye ısıtılır ve buhar alıkonma zamanı 5-30 dakika arasında değişmektedir. Hızlı pirolizde olduğu gibi buhar hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaşmaz, böylece buhar fazındaki bileşenler tamamen odun kömürü olana kadar veya ortamda oluşacak herhangi bir sıvı ürün kalmayana kadar birbirleriyle reaksiyona girmeye devam ederler. Geleneksel pirolizde kullanılan bu ısıtma hızı, hızlı pirolizde kullanılan ısıtma hızından daha yavaştır. Biyokütle ya yavaş olarak ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. Biyokütle tamamen odun kömürüne dönüşene kadar buharın ortamdan uzaklaştırılmasına izin verilir. Yavaş ve hızlı ısıtma hızında vakum piroliz ayrı bir değişkendir. Yavaş ısıtma hızı ve hızlı ısıtma hızları çoğu açıdan keyfidir [41, 51, 52].

*Hızlı Piroliz;* Yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin oksijen yokluğunda hızlı bir şekilde ısıtılarak buharları, aerosoller ve bazı odun kömürü gibi katıları oluşturmak için uygulanan bir parçalanma işlemidir. Bu işlemde buhar ve aerosollerin soğutulup yoğunlaştırılmasından sonra ısı değeri yaklaşık olarak fuel-oil'in ısı değerinin yarısına eşit olan koyu kahverengi bir sıvı oluşur. Hızlı piroliz sürecinde kullanılan biyokütle türüne bağlı olarak ağırlıkça % 60-75 oranında sıvı ürün, % 25 oranında odun kömürü ve % 10-20 arasında gaz ürünler elde edilmektedir. Atık üretilmez, çünkü biyoyakıt ve odun kömürü kullanılabilir ve gaz ürünler ise sürece yeniden ilave edilebilir. Hızlı pirolizde geleneksel pirolize göre çok daha hızlı ısıtma yapılır. Piroliz süreçleri daha yüksek verimle sıvı ürün verebilmesi için dikkatli bir şekilde kontrol edilmektedir. Hızlı bir piroliz sürecinde kontrol edilmesi gereken dört

farklı özellik vardır. İlk olarak çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları kullanılır, ikincisi iyi bir şekilde kontrol edilen piroliz sıcaklığı bu sıcaklık genellikle 425–500 °C'dir. Üçüncü olarak ise kısa buhar alıkonma zamanı yaklaşık olarak 2 saniyeden daha düşük ve son olarak da piroliz buharları ve aerosoller bio-oili oluşturmak için hızlı bir şekilde soğutulmalıdır. Hızlı ısıtma ve hızlı soğutma piroliz sıvı ürünlerini oluşturur aksi takdirde bunlar yapılmazsa, uzun süre ısıyla muamele olan sıvı buharları içerisindeki yüksek molekül ağırlıklı türlerin parçalanarak gaz ürünlere dönüşmesine neden olmaktadır. Yüksek reaksiyon hızı odun kömürü oluşumunu en aza indirmektedir. Bazı şartlar altında ise hiç odun kömürü oluşmamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklardaki hızlı piroliz işleminde ana ürün gaz olmaktadır [41, 51-54].

*Flash Piroliz;* Bu işlem, orta sıcaklıklar (400-600°C) ve yüksek ısıtma hızları (>2°C /sn) ile aydınlatılır. Buharın alıkonma zamanı genellikle 2 saniyeden azdır. Geleneksel piroliz ile karşılaştırıldığında sıvı ürün en yüksek seviyededir [55]. Maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık olarak ıslak temelde % 85, kuru temelde % 70'dir. Flash piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre, oksijenlenmiş hidrokarbonların karmaşık bir karışımıdır. Lignin, selüloz ve hemiselülozların bozunması ile bu karışıklık daha da artar. Ürün bileşimi, sıcaklık, reaksiyon hızı, buharın reaktör içerisindeki alıkonma süresi, soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden sürece son verme süresi ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ürün genellikle katran, biyoyakıt ya da biyo ham yakıt olarak adlandırılır ve hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Buradan elde edilen sıvı ürünler kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilir [56].

#### **2.2.2.2. Sıvılaştırma**

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık, yüksek basınç ve katalizör varlığında gerçekleştirilen bir ısılı süreç olup maksimum miktarda sıvı ürün verir [57]. Ham maddelerin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmadan elde edilen sıvı ürün, % 15 oksijen içeriği ve 35-40 MJ/kg ısı değeri ile yaklaşık % 35 oksijen içeriğine ve 20-25 MJ/kg ısı değere sahip olan piroliz sıvı ürününden daha kararludur ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur

[56]. Yöntemin olumlu yönü, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu arttırıcı rol oynaması, olumsuz yönü ise kullanılan çözücü ve katı ürünün sıvı üründen ayrılmasının zorluğudur [58].

### **2.2.2.3. Fermentasyon**

Fermentasyon özel bir bozundurma yöntemidir. Bu özel bozundurma yönteminin önemli ürünlerinden biri etanoldür. Etanol esas olarak şeker kamışı ya da tahıl nişastasından çıkarılan şekerlerden geleneksel fermentasyon/damıtma işlemi ile elde edilir. Artan çevre bilinci ve sera gazlarını azaltma taahhüdü etanol üretiminin arttırılması ihtiyacını desteklemektedir. Mısır ya da tahıldan yapılmış etanolün yanmasından çıkan sera gazları, benzine kıyasla % 30-40 arasında daha az olurken, selüloz içerikli biyokütleden yapılan etanolde ise bu değer yaklaşık % 60-80 daha az olmaktadır [59].

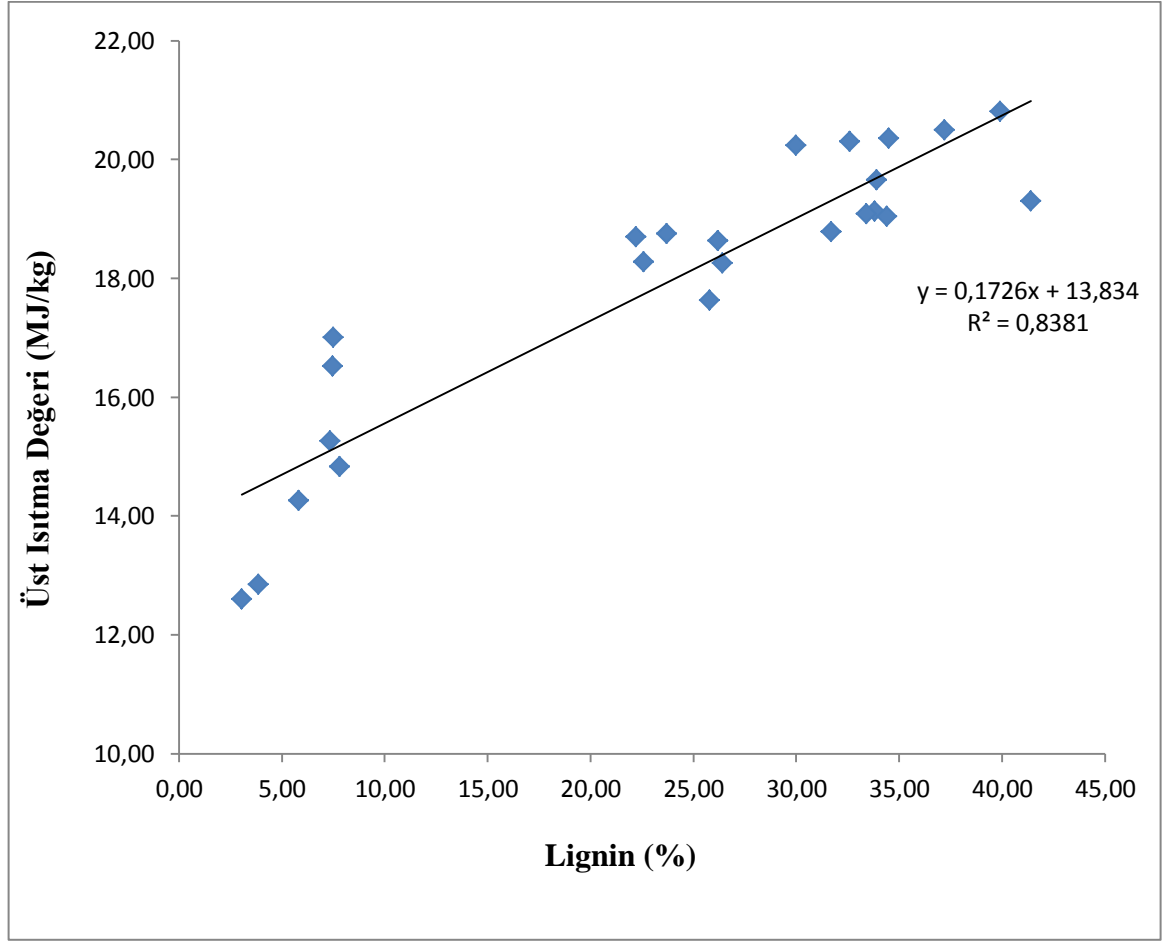
### **2.2.3. Lignin ve Ekstraktif Madde İçeriği ile Üst Isıtma Değeri Arasındaki İlişki**

Literatürde, lignoselülozik materyallerin lignin ve ekstraktif madde içeriklerinin üst ısıtma değerini nasıl etkilediğine ilişkin çok sayıda çalışma bulunmaktadır [60-65]. Bu çalışmalarda genellikle bu iki değişkenin ÜİD'yi olumlu etkilediği, ancak karbon içeriği daha yüksek olan lignin için bu ilişkinin daha belirgin olduğu rapor edilmektedir. Bu durum, literatürden [63, 65] elde edilen verilerle çizilen aşağıdaki Tablo 7 ve 8 ile Şekil 5 ve 6'dan da açıkça görülmektedir.

**Tablo 7.** Bazı Lignoselülozik Materyallerin Lignin İçeriği (%) ve Üst Isıtma Değerleri [63, 65].

<b>Materyal</b>	<b>Lignin (%)</b>	<b>Üst Isıtma Değeri (MJ/kg)</b>
Pinus pinaster	30,00	20,24
Pseudotsuga menziesii	33,90	19,66
Cedrus atlantica	34,50	20,36
Castanea sativa	23,70	18,75
Eucalyptus globulus	25,80	17,63
Fagus sylvatica	33,80	19,13
Quercus robur	22,20	18,70
Fraxinus angustifolia	33,40	19,09
Prunus avium	26,40	18,26
Salix babilonica	22,60	18,28
Populus euro-america	31,70	18,79
Acer pseudoplatanus	26,20	18,64
Chlorophora excelsa	32,60	20,31
Entandrophragma cyli	34,40	19,05
Gossweilerodendron b	37,20	20,50
Bowdichia nitida	39,90	20,81
Hymenaea courbaril	41,40	19,30
Cucurbita pepo L.	3,86	12,85
Cucumis sativus L.	3,04	12,60
Solanum melongena L.	7,47	16,53
Solanum lycopersicum L.	7,82	14,83
Phaseolus vulgaris L.	7,51	17,01
Capsicum annum L.	7,35	15,26
Citrillus vulgaris Schrad	5,81	14,26

Tablo 7'deki bazı lignoselülozik materyallerin lignin içeriği (%) ve üst ısıtma değeri verilerinden yararlanılarak çizilen lignin yüzdesi-üst ısıtma değeri ilişkisi grafiği ise Şekil 5'te verilmiştir.



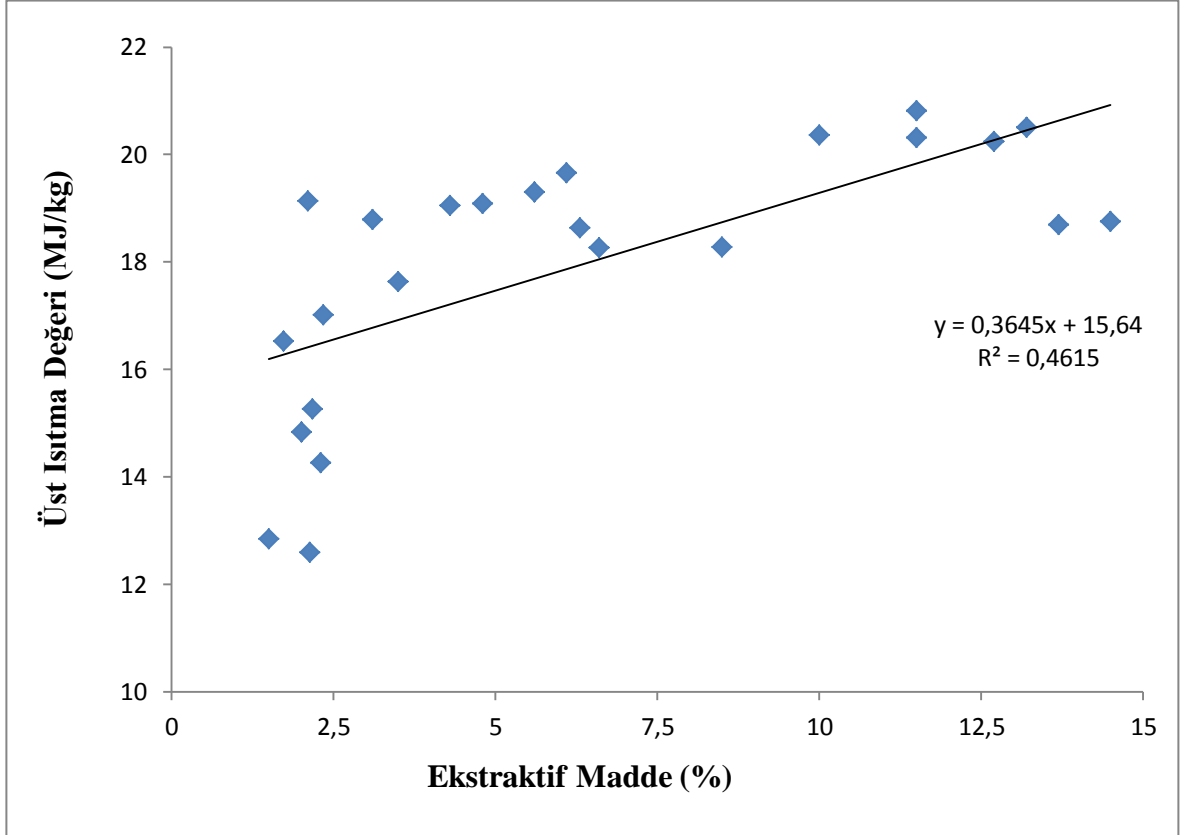
**Şekil 5.** Lignin Yüzdesi-Üst Isıtma Değeri (ÜİD) İlişkisi

Şekil 5'ten görüldüğü gibi; çeşitli lignoselülozik materyallerin lignin içerikleri ile üst ısıtma değerleri arasındaki ilişkinin % 83,81 oranında doğrusallıkla açıklanabileceği söylenebilir. Yani lignin içeriği fazla olan lignoselülozik materyalin üst ısıtma değerinin yüksek olması beklenmelidir.

**Tablo 8.** Bazı Lignoselülozik Materyallerin Ekstraktif Madde İçeriği (%) ve Üst Isıtma Değerleri [63, 65].

<b>Materyal</b>	<b>Ekstraktif Madde (%)</b>	<b>Üst Isıtma Değeri (MJ/kg)</b>
Pinus pinaster	12,70	20,24
Pseudotsuga menziesii	6,10	19,66
Cedrus atlantica	10,00	20,36
Castanea sativa	14,50	18,75
Eucalyptus globulus	3,50	17,63
Fagus sylvatica	2,10	19,13
Quercus robur	13,70	18,70
Fraxinus angustifolia	4,80	19,09
Prunus avium	6,60	18,26
Salix babilonica	8,50	18,28
Populus euro-america	3,10	18,79
Acer pseudoplatanus	6,30	18,64
Chlorophora excelsa	11,50	20,31
Entandrophragma cyli	4,30	19,05
Gossweilerodendron b	13,20	20,50
Bowdichia nitida	11,50	20,81
Hymenaea courbaril	5,60	19,30
Cucurbita pepo L.	1,50	12,85
Cucumis sativus L.	2,13	12,60
Solanum melongena L.	1,73	16,53
Solanum lycopersicum L.	2,01	14,83
Phaseolus vulgaris L.	2,34	17,01
Capsicum annuum L.	2,17	15,26
Citrillus vulgaris Schrad	2,30	14,26

Tablo 8’deki lignoselülozik materyallerin ekstraktif madde içeriği (%) ve üst ısıtma değeri verilerinden yararlanılarak çizilen ekstraktif madde yüzdesi-üst ısıtma değeri ilişkisi grafiği ise Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. Ekstraktif Madde Yüzdesi-Üst Isıtma Değeri (ÜİD) İlişkisi

Şekil 5 ve 6’dan da görüleceği üzere, lignin ile ÜİD arasındaki ilişki nispeten yüksek bir doğrusallık gösteriyorken, ekstraktif madde-ÜİD ilişkisinin doğrusallığı çok daha düşük bir düzeyde kalmaktadır. Ancak son yıllarda bazı araştırmacılar, ÜİD üzerine lignin ve ekstraktif madde içeriğinin etkisinin birlikte değerlendirildiği “Çoklu Doğrusal Regresyon Modelleri” önermektedirler [63, 65]. Bu şekilde lignin ve ekstraktif madde veya diğer herhangi bir yapısal bileşenin ÜİD üzerine etkisinin daha yüksek bir ilişki katsayısıyla ortaya konulabileceği ifade edilmektedir.

Ayrıca literatürde bu ilişkinin ortaya konulması için yapılan çalışmaların daha büyük bir kısmı odunsu biyokütleyle aitken, odunsu olmayan çalışmalar için nispeten daha az kayıt bulunmaktadır.

Bu çalışmada da, Türkiye kökenli 11 adet odunsu olmayan lignoselülozik materyalin lignin ve ekstraktif madde içeriğinin ÜİD üzerine etkisinin, önce ayrı ayrı ele alınması, daha sonra da “Çoklu Doğrusal Regresyon Analizi” yapılarak, birlikte değerlendirilmesi planlanmıştır.



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Çalışmada Kullanılan Lignoselülozik Materyaller ve Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada; Pelit (*Quercus ithaburensis*), Fındık Kabuğu (*Corylus avellana*), Ceviz Kabuğu (*Juglans regia* L.), Karaçam Kozalağı (*Pinus nigra* Arnold), Kara Mürver (*Sambucus ebulus*), Çakal Otu (*Conyza canadensis*), Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu (*Prunus cerasifera*), Vişne Çekirdeği Kabuğu (*Prunus cerasus*), Kayısı Çekirdeği Kabuğu (*Prunus armeniaca*), Antep Fıstığı Kabuğu (*Pistacia vera*) ve Kelemen Keçir (*Malabaila dasyantha* (C. Koch) Grossh.) olmak üzere toplam 11 adet lignoselülozik materyal kullanıldı.

Bu lignoselülozik materyallere nem, kül, uçucu madde, lignin, selüloz, ekstraktif madde, sabit karbon, üst ısıtma değeri (ÜİD) tayini ve elementel analiz uygulandı. Deneysel olarak ölçülen ÜİD dışında elementel analizden ve kaba analizden teorik ÜİD'leri hesaplandı. Deneysel analiz sonucu ölçülen ÜİD, elementel analiz ve kaba analiz verilerinden teorik olarak hesaplanan ÜİD'leri ile karşılaştırıldı. Çalışmada Türkiye kökenli bazı odunsu olmayan lignoselülozik materyallerin lignin ve ekstraktif madde içeriklerinin üst ısıtma değeri (ÜİD) üzerine katkısı doğrusal regresyon modelleri ile incelendi.

#### 3.2. Çalışma Materyallerinin Toplanması ve Analize Hazırlanması

Çalışmada kullanılan materyaller Sivas, Trabzon, İzmir, Gaziantep, Giresun, Kars ve Tokat'tan temin edildi. Havada kurumaya bırakılan lignoselülozik materyaller, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Elek Analiz Laboratuvarı'nda halkalı, çubuklu ve bilyeli titreşimli öğütücülerde (Ünal Mühendislik ve Makine Sanayi) öğütüldü. Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda RETSCH AS 200 model titreşimli elekte 60 Hertz şiddetinde 10 dakika boyunca eleme işlemine tabi tutuldu. Eleğin +2 mm, +1 mm, +500 µm, +250 µm, +125 µm ve -125 µm boyut aralıklarında kalan numuneler tartılıp, yüzdeleri hesaplandı ve ışık görmeyecek şekilde ambalajlanarak analize hazır hale getirildi.

Analizlerde 250 µm-125 µm elek arası kısım kullanıldı. Tablo 9’da lignoselülozik materyallerin Latince, Türkçe adları ile toplandıkları yerler verilmiştir.

**Tablo 9.** Çalışmada Kullanılan Lignoselülozik Materyallere Ait Bilgiler

Latince Adı	Türkçe Adı	Toplandığı Yer
<i>Quercusithaburensis</i>	Pelit	İzmir
<i>Corylus avellana</i>	Fındık Kabuğu	Giresun
<i>Juglans regia</i> L.	Ceviz Kabuğu	Tokat
<i>Pinus nigra</i> Arnold	Karaçam Kozalağı	Sivas
<i>Sambucus ebulus</i>	Kara Mürver	Trabzon
<i>Conyza canadensis</i>	Çakal Otu	Trabzon
<i>Prunus cerasifera</i>	Kiraz Eriği Çekirdeği Kb.	Sivas
<i>Prunus cerasus</i>	Vişne Çekirdeği Kabuğu	Sivas
<i>Prunus armeniaca</i>	Kayısı Çekirdeği Kabuğu	Sivas
<i>Pistacia vera</i>	Antep Fıstığı Kabuğu	Gaziantep
<i>Malabaila dasyantha</i>	Kelemen Keçir	Kars

### 3.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

#### 3.3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve bu kimyasal maddeler ve satın alındıkları yerler Tablo 10’da verilmiştir:

**Tablo 10.** Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Markaları

Kullanılan Kimyasal	Marka
HNO <sub>3</sub>	Riedel-de Haën (Almanya)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck (Almanya)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Riedel-de Haën (Almanya)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Tekkim/Teksoll (Türkiye)

### 3.3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar ve bunlara ait marka/model bilgisi Tablo 11’de verilmiştir:

**Tablo 11.** Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Marka/Modelleri

<b>Kullanılan Cihaz</b>	<b>Marka/Model</b>
El Değirmeni	IKA A11 BASIC
Elek	RETSCH AS 200
Analitik Terazı	SARTORIUS CP 224s
Titreşimli Öğütücü (Halkalı, Çubuklu, Bilyeli)	Ünal Mühendislik ve Makine Sanayi
Kül Fırını	WiseTherm/F-03
Etüv	BINDER ED Series
Kalorimetre Cihazı	IKA WERKE C2000 BASIC
Ceketli Isıtıcı	Barnstead/Electrothermal EM0500/CE
Elementel Analiz Cihazı	LECO CHNS-932

### 3.4. Lignoselülozik Materyallere Uygulanan Standart Analizler

Çalışmada kullanılan lignoselülozik materyallere nem, kül, uçucu madde, ekstraktif madde, selüloz, lignin, üst ısıtma değeri ve sabit karbon tayinleri uygulandı. Tayinlerin hangi metoda ya da standarda göre yapıldığı aşağıda verildi. Her materyal için 3’er paralel numune çalışılmış olup, sonuçlar “ortalama değeri ± standart sapma” olarak verildi.

#### 3.4.1. Nem Tayini

Nem miktarı tayini, ASTM D 2016-74’den faydalanılarak yapıldı [66]. Havada kurutulmuş ve öğütülmüş örneklerden bir petri kabı üzerine % 0,2 duyarlılıkta 5 g alınarak, 103±2 °C’ye ayarlanmış etüvde bekletildi. Desikatörde soğutulularak tartıldı. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar iki saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlandı. Nem miktarı örneğin ağırlığından faydalanılarak aşağıdaki 1 nolu eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Nem Miktarı (\%)} = \left[ \frac{G_1 - G_2}{G_1} \right] \times 100 \quad (1)$$

Burada;  $G_1$ : Örneğin başlangıç ağırlığı (g),

$G_2$ : Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

### 3.4.2. Kül Tayini

Kül tayini ASTM D 1102-84'ten [67] faydalanılarak yapıldı. Hammaddeden, ~ 2 g tartıldı ve sabit tartıma getirilmiş kroze konuldu, üzeri örtülerek tekrar tartıldı. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutuldu. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutuldu ve tartıldı. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edildi ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulundu. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580-600 °C arasında ayarlanmış kül fırınında yakıldı. Örneğin alev almaması için ısıtma işlemi yavaş bir şekilde gerçekleştirildi. Yakma işleminden sonra kül fırınından çıkartılan krozenin, kapağı kapatılıp desikatörde soğuması sağlandı. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlandı. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki 2 nolu eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Kül Miktarı (\%)} = \left[ \frac{G_1}{G_2} \right] \times 100 \quad (2)$$

Bu eşitlikte;  $G_1$ : Kül ağırlığı, (g)

$G_2$ : Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

### 3.4.3. Uçucu Madde Tayini

Uçucu madde miktarı tayini ASTM E 897-82'den faydalanılarak yapıldı [68]. Bunun için sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartıldı ve kroze kapağı ile örtülerek 950±20 °C'deki kül fırınına konuldu.

Burada örneğin yanmamasına dikkat edilmek suretiyle kül fırınında tam olarak 7 dakika bekletildi. Daha sonra kül fırınından çıkartılan kroze desikatörde bekletilerek soğutuldu ve tartıldı. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki 3 nolu eşitlikten hesaplandı;

$$Uçucu\ Madde\ Miktarı\ (\%) = \left[ \frac{G_1 - G_2}{G_1} \right] \times 100 - M \quad (3)$$

Bu eşitlikte;  $G_1$ : Kullanılan örneğin ağırlığı (g)

$G_2$ : Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M: Kullanılan örneğin nem miktarı (%)

#### 3.4.4. Ekstraktif Madde Tayini (Alkol-Benzen Ekstraktifleri)

Numunelerin alkol-benzen ekstraktif madde içerikleri TAPPI T 204-om88 [69] standardına göre belirlendi. Nem içeriği belirlenmiş 5 gram biyokütle örneği, hacimce 2:1 oranında benzen-etanol karışımıyla Şekil 7'de verilen Soxhlet ekstraksiyon düzeneğinde sabit sıcaklıkta 4 saat boyunca özütlendi. Ekstraktın çözücüsü 20-25 mL hacme kadar bir döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra, küçük miktarda taze çözücü ile yıkanarak darası alınmış bir tartım kabına boşaltıldı. Yaklaşık 1 saat boyunca  $105 \pm 3$  °C sıcaklığındaki bir etüvde bekletildi ve daha sonra da oda sıcaklığına gelene kadar bir desikatörde soğutuldu. Aynı işlemler, numune kullanılmadan sadece çözücü ile tekrarlanan bir kör deneme için de yapıldı. Hassas terazide 0,1 mg hassasiyetle tartılan ekstraktiflerin miktarı (%) aşağıdaki 4 nolu eşitlikten hesaplandı.

$$Ekstraktif\ Madde\ Miktarı\ (\%) = \left[ \frac{G_1 - G_2}{G_3} \right] \times 100 \quad (4)$$

Burada;  $G_1$  = Etüvde kurutulan ekstraktiflerin ağırlığı

$G_2$  = Etüvde kurutulmuş kör kalıntısı ağırlığı

$G_3$  = Etüvde kurutulmuş lignoselülozik materyalin ağırlığı



**Şekil 7.** Soxhlet Ekstraksiyon Düzenegi

### **3.4.5. Selüloz Tayini**

Selüloz miktarının belirlenmesinde Kurschner ve Hoffer'in "Nitrik asit" yöntemi [70] kullanıldı. Bu yöntemde alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış yaklaşık 2 g örnek bir balona konularak üzerine 10 mL 40° Be'lik (% 60) HNO<sub>3</sub> ile 40 mL % 96'lık C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH karışımı eklendi ve soğutucu altında bir saat süreyle kaynatıldı. Bu süre sonunda balondaki sıvı kısım, kroze yardımıyla süzüldü ve 10 mL HNO<sub>3</sub> ile 40 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH'dan oluşan 50 mL'lik yeni karışım kroze üzerindeki deney örnekleri ile birlikte tekrar balona konularak bir saat süreyle daha kaynatıldı. Bu işlem 3 defa tekrarlandı. Süzme işleminden sonra krozede kalan deney örnekleri sıcak su ile yıkandı ve 105±3 °C'de sabit tartıma gelene dek kurutulup tartıldı. Sonuç tam kuru ağırlığa oranla yüzde olarak hesaplandı.

### 3.4.6. Lignin Tayini

Lignin tayininde TAPPI T-222 om-02 standardı kullanıldı [71]. Ekstraktif maddelerin uzaklaştırıldığı yaklaşık 1 g örnek 50 mL'lik bir behere konularak üzerine % 72'lik 15 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek 12-15 °C sıcaklıkta 2 saat bekletildi. Bu sürenin sonunda beher içerisindeki karışım 1 litrelik erlene aktarıldı ve asit konsantrasyonu % 3 olacak şekilde erlendeki sıvı miktarı 560 mL olana kadar saf su ile seyreltildi. Daha sonra bu karışım bir soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatıldı. Bu işlemden sonra kalıntı krozeden süzülerek sıcak saf su ile yıkandı, elde edilen kalıntı 103±2 °C'de etüvde kurutuldu. Sonrasında desikatörde soğutulup tartılan kroze ve içindekiler üzerinde dara hesaplamaları yapılarak lignin kütlesi hesaplandı, başlangıçta kullanılan örnek ağırlığına oranlanarak lignin yüzdesi bulundu.

### 3.4.7. Üst Isıtma Değeri (ÜİD) Tayini

Çalışmada kullanılan 11 farklı lignoselülozik materyalin üst ısıtma değeri tayini Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda IKA WERKE C2000 Basic Kalorimetre Cihazında DIN 51900-2 standardına göre yapıldı [72].

### 3.4.8. Sabit Karbon Tayini

Lignoselülozik materyallerin sabit karbon miktarı, ASTM E 870-82 standardına göre aşağıdaki 5 nolu eşitlikten hesaplandı [73].

$$\text{Sabit Karbon Miktarı (\%)} = [100 - (\text{Nem (\%)} + \text{Kül (\%)} + \text{Uçucu Madde (\%)})] \quad (5)$$

## 3.5. Elementel Analiz

Çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyalin karbon, oksijen, hidrojen, kükürt ve azot içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan LECO CHNS-932 elementel analiz cihazında gerçekleştirildi. Bu analiz için ham madde özel bir kapsüle yerleştirildi ve miktarı mg mertebesinde hassas olarak ölçüldü. Analiz sırasında hammaddenin bulunduğu kapsül,

yanma reaktörü içerisine otomatik olarak aktarıldı ve oksijen ile 1700–1800 °C sıcaklıkta yakıldı. Elementlerin oranına gore elementel pikler oluşturularak lignoselulozik materyallerin bileşimindeki C, H, N ve S yüzdeleri belirlendi. Oksijen yüzdesi ise; farktan hesaplandı.



#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verildi. Öncelikle, deneylerde kullanılan lignoselülozik materyallerin nem, kül, uçucu madde içeriklerini belirlemek için kaba analizleri yapıldı ve bu değerlere bağlı olarak sabit karbon değerleri hesaplandı. Elementel analiz ile karbon, oksijen, hidrojen, kükürt ve azot içerikleri belirlendi. Hem kaba analiz ve elementel analiz verilerinden teorik olarak üst ısıtma değeri hesaplandı hem de kalorimetre cihazı ile üst ısıtma değeri ölçüldü. Ayrıca selüloz, lignin ve alkol-benzen ekstraktiflerini belirlemek için kimyasal bileşen analizleri yapılarak ham maddeler hakkında temel bilgiler elde edildi.

##### 4.1. Numunelerin Öğütülmesi ve Elek Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

Çalışmada kullanılan lignoselülozik materyaller sertlikleri esas alınarak halkalı, çubuklu ve bilyeli titreşimli öğütücülerde toz haline getirildi. Lignoselülozik materyaller titreşimli elek aracılığıyla +2 mm, +1 mm, +500 µm, +250 µm, +125 µm ve -125 µm boyutlarında elenerek, elek kabının üstünde kalan numuneler uygun koşullarda saklanmak üzere ambalajlandı.

Lignoselülozik materyallerin hangi tür öğütücülerde öğütüldüğü Tablo 12’de gösterilmiştir.

**Tablo 12.** Lignoselülozik Materyaller ve Kullanılan Öğütücü Türleri

<b>Çubuklu Titreşimli Öğütücü</b>	<b>Halkalı Titreşimli Öğütücü</b>	<b>Bilyeli Titreşimli Öğütücü</b>
Karaçam Kozalağı	Antep Fıstığı Kabuğu	Ceviz Kabuğu
Kara Mürver	Vişne Çekirdeği Kabuğu	Fındık Kabuğu
Çakal Otu	Kiraz Eriği Çekirdeği	
Kelemen Keçir	Kabuğu	
Pelit	Kayısı Çekirdeği Kabuğu	

Tablo 13'te elek analizinden elde edilen bulgular yüzde olarak verilmiştir.

**Tablo 13.** Elek Analiz Bulguları (%)

Lignoselülozik Materyal	TNK* (g)	Parça Boyutu						Toplam (%)
		+2 mm	+1 mm	+500 µm	+250 µm	+125 µm	-125 µm	
Antep Fıstığı Kb.	430,73	0,00	9,28	45,15	25,28	10,01	10,26	100,00
Ceviz Kabuğu	371,17	39,29	39,16	11,64	6,54	3,37	0,00	100,00
Fındık Kabuğu	140,00	26,23	40,48	19,10	6,61	4,79	2,79	100,00
Vişne Çek. Kb.	300,19	0,00	30,60	53,92	15,49	0,00	0,00	100,00
Kiraz Eriği Çek. Kb.	185,86	0,00	17,35	50,37	29,51	2,77	0,00	100,00
Kayısı Çek. Kb.	474,70	0,00	2,05	17,90	42,78	20,52	16,75	100,00
Karaçam Kozalağı	247,16	0,00	6,55	24,82	27,80	21,77	19,06	100,00
Kara Mürver	220,37	0,00	13,56	26,54	26,29	15,84	17,78	100,00
Çakal Otu	159,40	0,00	42,16	24,00	18,54	9,13	6,17	100,00
Pelit	140,00	11,17	39,16	22,50	17,26	9,44	0,46	100,00
Kelemen Keçir	186,00	25,41	30,59	24,22	10,12	9,66	0,00	100,00

\*: Toplam Numune Kütlesi (g)

## 4.2. Numunelere Uygulanan Standart Analizlerden Elde Edilen Bulgular

### 4.2.1. Nem Tayini Deneylelerinden Elde Edilen Bulgular

Çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyale ait nem içeriği standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 14'te verildi.

**Tablo 14.** Lignoselülozik Materyallerin Nem İçerikleri (% Kuru Temel Üzerinden)

<b>Materyal</b>	<b>Nem</b>	<b>Std. Sapma</b>
Antep Fıstığı Kabuğu	6,80	±0,09
Ceviz Kabuğu	5,71	±0,04
Fındık Kabuğu	6,31	±0,04
Vişne Çekirdeği Kabuğu	3,97	±0,02
Kiraz Eriği Çek. Kb.	3,87	±0,06
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	5,34	±0,05
Karaçam Kozalağı	5,11	±0,08
Kara Mürver	5,65	±0,03
Çakal Otu	3,74	±0,08
Pelit	11,29	±0,29
Kelemen Keçir	5,32	±0,08

Nem tayini deneylerinde en yüksek değeri pelit numunesi sergiledi (% 11,29±0,29). En düşük değer ise çakal otu numunesinden elde edildi (% 3,74,±0,08). Pelit numunesinin nem içeriğinin yüksek olmasının temel nedeni, bu numunenin tohum olması ve bu nedenle de sahip olduğu yumuşak iç doku ve sert dış kabuk nedeniyle nemini diğer numunelere nazaran daha zor kaybetmesidir. Ölçümün standart sapmasının büyüklüğünden de bu durum gözlenebilmektedir.

#### **4.2.2. Kül Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular**

Çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyale ait kül içeriği standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 15’te verilmiştir.

**Tablo 15.** Lignoselülozik Materyallerin Kül İçerikleri (% , Kuru Temel Üzerinden)

<b>Lignoselülozik Materyal</b>	<b>Kül</b>	<b>Std. Sapma</b>
Antep Fıstığı Kabuğu	0,56	±0,001
Ceviz Kabuğu	0,92	±0,002
Fındık Kabuğu	1,58	±0,002
Vişne Çekirdeği Kabuğu	0,42	±0,001
Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu	1,26	±0,002
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	1,04	±0,001
Karaçam Kozalağı	1,93	±0,002
Kara Mürver	1,53	±0,002
Çakal Otu	1,42	±0,001
Pelit	1,36	±0,002
Kelemen Keçir	1,71	±0,001

Bu deneylerde numunelerin kül içeriklerinin % 0,42 (Vişne Çekirdeği Kabuğu) ile % 1,93 (Karaçam Kozalağı) arasında değiştiği görülmektedir. Numunelerin kül içerikleri genel olarak birbirine yakın değerler sergilemişlerdir.

#### **4.2.3. Uçucu Madde Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular**

Çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyale ait uçucu madde içeriği standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 16’da verilmiştir.

**Tablo 16.** Lignoselülozik Materyallerin Uçucu Madde İçerikleri (% , Kuru Temel Üzerinden)

<b>Lignoselülozik Materyal</b>	<b>Uçucu Madde</b>	<b>Std. Sapma</b>
Antep Fıstığı Kabuğu	83,07	±0,46
Ceviz Kabuğu	67,37	±0,22
Fındık Kabuğu	68,14	±0,26
Vişne Çekirdeği Kabuğu	80,48	±0,23
Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu	80,16	±0,43
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	80,23	±0,24
Karaçam Kozalağı	73,31	±0,29
Kara Mürver	71,10	±0,47
Çakal Otu	75,33	±0,35
Pelit	73,04	±0,32
Kelemen Keçir	70,84	±0,15

Antep fıstığı kabuğu en yüksek uçucu madde değerini ortaya koyuyorken (% 83,07±0,46), bunu sırasıyla vişne çekirdeği kabuğu (% 80,48±0,23), kayısı çekirdeği kabuğu (% 80,23±0,24) ve kiraz eriği çekirdeği kabuğu (% 80,16±0,43) takip ettiler. En düşük uçucu madde içeriğini ceviz kabuğu (% 67,37±0,22) ve fındık kabuğu (% 68,14±0,26) sergiledi.

#### **4.2.4. Lignin Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular**

Çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyale ait lignin içeriği standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 17’de verilmiştir.

**Tablo 17.** Lignoselülozik Materyallerin Lignin İçerikleri (% , Ekstraktifsiz Kuru Temel Üzerinden)

<b>Lignoselülozik Materyal</b>	<b>Lignin</b>	<b>Std. Sapma</b>
Antep Fıstığı Kabuğu	25,93	±0,02
Ceviz Kabuğu	49,50	±0,02
Fındık Kabuğu	57,36	±0,02
Vişne Çekirdeği Kabuğu	52,73	±0,02
Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu	53,73	±0,01
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	29,79	±0,02
Karaçam Kozalağı	41,57	±0,03
Kara Mürver	29,14	±0,01
Çakal Otu	22,02	±0,02
Pelit	14,66	±0,01
Kelemen Keçir	28,01	±0,02

En yüksek lignin değeri fındık kabuğunda bulunmuştur (% 57,36±0,02). Bunu kiraz eriği çekirdeği kabuğu ve vişne çekirdeği kabuğu takip etmiştir (sırasıyla % 53,73±0,01 ve % 52,73±0,02). En düşük lignin değeri pelit'te elde edilmiştir (%14,66±0,01).

#### **4.2.5. Selüloz Tayini Deneylerinden Elde Edilen Bulgular**

Çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyale ait selüloz içeriği standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 18'de verilmiştir.

**Tablo 18.** Lignoselülozik Materyallerin Selüloz İçerikleri (% , Ekstraktifsiz Kuru Temel Üzerinden)

<b>Lignoselülozik Materyal</b>	<b>Selüloz</b>	<b>Std. Sapma</b>
Antep Fıstığı Kabuğu	32,51	±0,03
Ceviz Kabuğu	26,85	±0,02
Fındık Kabuğu	41,44	±0,02
Vişne Çekirdeği Kabuğu	34,10	±0,06
Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu	40,80	±0,03
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	33,79	±0,05
Karaçam Kozalağı	27,12	±0,02
Kara Mürver	39,78	±0,02
Çakal Otu	45,99	±0,06
Pelit	67,10	±0,04
KelemenKeçir	69,68	±0,04

Bu tayinlerde en yüksek selüloz değerini kelemen keçir (% 69,68±0,04) ve pelit (% 67,10±0,04) ortaya koydular. Ceviz kabuğu ve karaçam kozalağı ise en düşük değerleri sergilediler (sırasıyla % 26,85±0,02 ve % 27,12±0,02).

#### **4.2.6. Ekstraktif Madde Tayini Sonuçları**

Çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyale ait ekstraktif madde içeriği standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 19’da verilmiştir.

**Tablo 19.** Lignoselülozik Materyallerin Ekstraktif Madde İçerikleri (% , Kuru Temel Üzerinden)

<b>Lignoselülozik Materyal</b>	<b>Ekstraktif Madde</b>	<b>Std. Sapma</b>
Antep Fıstığı Kabuğu	2,74	±0,19
Ceviz Kabuğu	2,43	±0,23
Fındık Kabuğu	1,23	±0,11
Vişne Çekirdeği Kabuğu	14,39	±0,24
Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu	5,72	±0,03
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	1,69	±0,09
Karaçam Kozalağı	4,52	±0,33
Kara Mürver	1,51	±0,19
Çakal Otu	1,84	±0,58
Pelit	5,51	±0,32
Kelemen Keçir	2,45	±0,52

Vişne çekirdeği kabuğunun ekstraktif madde içeriği oldukça yüksek bir değerdedir (% 14,39±0,24). % 1,23±0,11'lik ekstraktif madde içeriği ile fındık kabuğu bu 11 lignoselülozik materyal içerisinde son sırada yer almaktadır.

#### **4.2.7. Sabit Karbon Tayininden Elde Edilen Bulgular**

Sabit karbon yüzdeleri, standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 20'deki gibidir.



**Tablo 20.** Fark Olarak Hesaplanan Sabit Karbon İçerikleri

<b>Lignoselülozik Materyal</b>	<b>Sabit Karbon</b>	<b>Std. Sapma</b>
Antep Fıstığı Kabuğu	9,59	±0,54
Ceviz Kabuğu	26,07	±0,17
Fındık Kabuğu	23,91	±0,24
Vişne Çekirdeği Kabuğu	15,12	±0,24
Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu	14,58	±0,33
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	13,43	±0,17
Karaçam Kozalağı	19,60	±0,33
Kara Mürver	21,63	±0,43
Çakal Otu	19,62	±0,24
Pelit	14,42	±0,34
Kelemen Keçir	22,11	±0,22

Sabit karbon içeriği en yüksek olan numuneler sırasıyla ceviz kabuğu (% 26,07±0,17) ve fındık kabuğu (% 23,91±0,24) iken, Antep fıstığı kabuğu % 9,59±0,54 ile en düşük değeri ortaya koymuştur.

#### **4.3. Numunelerin Elementel Analiz Sonuçları**

Çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyalin elementel analiz sonuçlarına göre yüzdece C, H, N, S ve O içerikleri Tablo 21'deki gibidir.

**Tablo 21.** Çalışmada Kullanılan Lignoselülozik Materyallerin C, H, N, S ve O İçerikleri\*

Materyal	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	*O (%)
Antep Fıstığı Kabuğu	44,220	5,874	0,000	0,000	49,906
Ceviz Kabuğu	45,420	5,644	0,596	0,058	48,282
Fındık Kabuğu	48,230	5,776	0,190	0,000	45,804
Vişne Çek. Kb.	51,090	6,460	1,542	0,000	40,908
Kiraz Eriği Çek. Kb.	49,800	6,276	0,847	0,068	43,009
Kayısı Çek. Kb.	48,630	6,217	0,034	0,000	45,119
Karaçam Kozalağı	50,130	5,983	0,371	0,228	43,288
Kara Mürver	41,770	5,656	1,807	0,179	50,588
Çakal Otu	43,410	6,076	0,726	0,000	49,788
Pelit	41,060	6,583	0,549	0,006	51,802
Kelemen Keçir	40,000	5,381	1,166	0,253	53,200

\*Elementel analiz verileri kuru temel kullanılarak hesaplanırken; O (%) değeri farktan hesaplandı.

Burada bir katı yakıtın enerji içeriğinin en temel göstergelerinden biri olan karbon içeriklerine bakıldığında [74], vişne çekirdeği kabuğu (% 51,090), karaçam kozalağı (% 50,130) ve kiraz eriği çekirdeği kabuğu (% 49,800) ilk sıraları almaktadırlar. Hiçbir numune % 40'ın altına düşmezken, kelemen keçir en düşük karbon içeriğini (% 40,000) sergilemiştir.

#### 4.4. Numunelerin Üst Isıtma Değeri (ÜİD) Tayini Deneylelerinden Elde Edilen Bulgular

Lignoselülozik materyallerin ÜİD tayinlerinden elde edilen sonuçlar MJ/kg cinsinden aşağıdaki Tablo 22'de standart sapmalarla birlikte verilmiştir.

**Tablo 22.** Lignoselülozik Numunelerin ÜID Verileri (MJ/kg)

<b>Materyal</b>	<b>ÜID (MJ/kg)</b>
Antep Fıstığı Kabuğu	18,44±0,06
Ceviz Kabuğu	19,36±0,04
Fındık Kabuğu	19,57±0,14
Vişne Çek. Kb.	22,02±0,09
Kiraz Eriği Çek. Kb.	20,85±0,09
Kayısı Çek. Kb.	19,49±0,12
Karaçam Kozalağı	19,73±0,02
Kara Mürver	17,28±0,08
Çakal Otu	17,99±0,04
Pelit	16,92±0,08
Kelemen Keçir	17,36±0,03

Numunelerin üst ısıtma değerlerinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmada en yüksek değeri Vişne Çekirdeği Kabuğu sergilerken (20,85±0,09 MJ/kg), bunu Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğu (20,85±0,09 MJ/kg) takip etti. En düşük ÜID ise Pelit numunesinden elde edildi (16,92±0,08 MJ/kg). Pelit numunesinin oldukça yüksek nem içeriğinin (% 11,20±0,29) ÜID'ye olumsuz etki yaptığı buradan rahatça görülebilir. Vişne Çekirdeği Kabuğu ve Kiraz Eriği Çekirdeği Kabuğunun yüksek ÜID sergilemeleri, bu iki numunenin diğerlerine kıyasla sahip oldukları yüksek lignin ve ekstraktif madde içeriğine atfedilmiştir (sırasıyla % 52,73±0,02 ve 53,73±0,01 lignin ve % 14,39±0,24 ve 5,72±0,03 ekstraktif madde).

## 5. SONUÇ

Çalışmada Türkiye kökenli 11 adet odunsu olmayan lignoselülozik materyalin kimyasal ve elementel analizleri yapılmış olup, deneysel olarak hesaplanan üst ısıtma değerleri (ÜİD), materyallerin lignin ve ekstraktif madde içerikleri kullanılarak önerilen “çoklu doğrusal regresyon modeli” ile hesaplanan teorik ÜİD’ler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca elde edilen deneysel ve teorik ÜİD’ler, literatürde yer alan bir çoklu doğrusal regresyon modeli [65] kullanılarak da değerlendirilmiştir. Buna göre;

- Yapılan tayinler sonucunda lignoselülozik materyallerin nem içeriğinin %  $3,74 \pm 0,08$  ile  $11,29 \pm 0,29$  arasında olduğu, en yüksek nem içeriğinin Pelit’e ait olduğu ve en düşük nem içeriğinin ise Çakal Otu’na ait olduğu tespit edilmiştir.
- Kül içeriği; %  $0,42 \pm 0,001$  ile  $1,93 \pm 0,002$  arasında değişirken; en düşük kül içeriği Vişne Çekirdeği Kabuğu’na aittir. En yüksek kül içeriği ise; Karaçam Kozalağı’na aittir.
- Uçucu madde tayininden elde edilen sonuçlara göre en yüksek uçucu madde içeriği %  $83,07 \pm 0,46$  ile Antep Fıstığı Kabuğu’na aittir, en düşük uçucu madde içeriği ise; %  $67,37 \pm 0,22$  ile Ceviz Kabuğu’na aittir.
- Lignoselülozik materyallere ilişkin yüzde lignin içerikleri %  $14,66 \pm 0,01$  ile %  $57,36 \pm 0,02$  arasında olup; en düşük lignin içeriği Pelit’te gözlenmiştir. En yüksek lignin içeriği ise Fındık Kabuğu’na aittir.
- Lignoselülozik materyallerin selüloz içerikleri ise; %  $26,85 \pm 0,02$  ile  $69,68 \pm 0,04$  arasında değişmektedir. En düşük selüloz yüzdesi Ceviz Kabuğu’nda, en yüksek selüloz yüzdesi ise Kelemen Keçir’de gözlenmiştir.
- Çalışmada kullanılan lignoselülozik materyallerin ekstraktif madde içerikleri (Alkol-Benzen Ekstraktifleri) ise; %  $1,23 \pm 0,11$  ile  $14,39 \pm 0,24$  arasındadır. En düşük ekstraktif madde içeriği Fındık Kabuğu’nda, en yüksek ekstraktif madde içeriği ise Vişne Çekirdeği Kabuğu’nda görülmüştür.
- Lignoselülozik materyallerin sabit karbon içerikleri ise; %  $9,59 \pm 0,54$  ile  $26,07 \pm 0,17$  değerleri arasında değişkenlik göstermektedir. En düşük sabit karbon içeriği Antep Fıstığı Kabuğu’na aitken; en yüksek sabit karbon içeriği ise; Ceviz Kabuğu’na aittir.

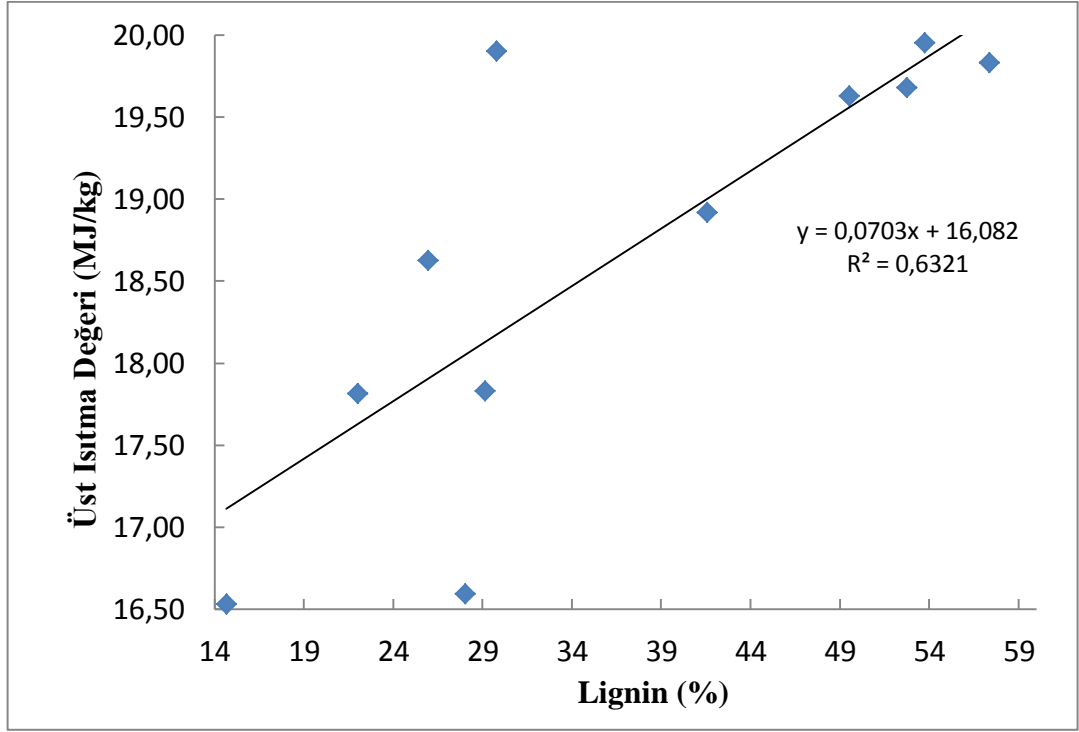
- Çalışmada kullanılan lignoselülozik materyallerin elementel analizinden elde edilen verilere göre; en düşük C içeriği % 40,00 ile Kelemen Keçir'e, en yüksek C içeriği ise; % 51,09 ile Vişne Çekirdeği Kabuğu'na aittir.
- En düşük H içeriği % 5,381 ile Kelemen Keçir'e, en yüksek H içeriği ise; % 6,583 ile Pelit'e aittir.
- Lignoselülozik materyallerin N içeriği ise; % 0,00 ile 1,807 arasında değişmektedir. En düşük içerik Antep Fıstığı Kabuğu'na, en yüksek içerik ise Kara Mürver'e aittir.
- Materyaller S içeriği bakımından incelendiğinde ise; Antep Fıstığı Kabuğu, Fındık Kabuğu, Vişne Çekirdeği Kabuğu, Kayısı Çekirdeği Kabuğu ve Çakal Otu'nda kükürt içeriği % 0,00 olarak gözlenmiştir. En yüksek kükürt içeriği ise % 0,253 ile Kelemen Keçir'e aittir.
- Lignoselülozik materyallerin O içeriği ise; % 40,908 ile 53,200 arasındadır. En yüksek O içeriği; Kelemen Keçir'de gözlenirken, en düşük O içeriği ise Vişne Çekirdeği Kabuğu'nda gözlenmiştir.
- Deneysel analiz sonuçlarına göre üst ısıtma değerleri (ÜİD) 16,92±0,08 MJ/kg ile 22,02±0,09 MJ/kg arasında olup; en yüksek ÜİD Vişne Çekirdeği Kabuğu'na, en düşük ÜİD ise Pelit'e aittir.
- Çalışmada kullanılan lignoselülozik materyallerin lignin ve ekstraktif madde içerikleri ile üst ısıtma değerleri arasındaki ilişkinin doğrusallığı ayrı ayrı araştırılmıştır. Lignin içeriği ile ÜİD arasındaki ilişkinin % 63,2 oranında doğrusallık ifade ettiği, ekstraktif madde içeriği ile üst ısıtma değeri arasında ise aynı ilişkinin % 40,5 düzeyinde kaldığı gösterilmiştir. Bu doğrusallık yüzdeleri özellikle ekstraktif madde içeriği açısından oldukça düşük bulunmuş ve lignin ile ekstraktif maddenin ÜİD'leri üzerine ortak etkisi araştırılmıştır.
- Kaba analiz sonuçlarından yola çıkılarak uygulanan Çoklu Doğrusal Regresyon Analizinden elde edilen modelle hesaplanan ÜİD'leri 17,54±0,10 MJ/kg ile 21,97±0,04 MJ/kg arasında olup; en yüksek ÜİD Vişne Çekirdeği Kabuğu'na, en düşük ÜİD ise Çakal Otu'na aittir. Deneysel analiz ve Çoklu Doğrusal Regresyon Analiz modelinden hesaplanan ÜİD'ler arasındaki bağıl yüzde hata ise -4,23 ile 7,20 arasındadır.

- Elementel analiz sonuçlarının Çoklu Doğrusal Regresyon Analizine tabi tutulmasıyla elde edilen modelden hesaplanan ÜID'ler, 16,77 MJ/kg ile 21,65 MJ/kg arasında olup; en yüksek ÜID Vişne Çekirdeği Kabuğu'na, en düşük ÜID ise Kelemen Keçir'e aittir. Deneysel analiz ve Çoklu Doğrusal Regresyon Analiz modelinden hesaplanan ÜID'ler için bağıl yüzde hata ise -4,22 ile 3,41 arasındadır.
- Elde edilen deneysel veriler (kaba analiz verileri), literatürde yer alan benzer modellemelere uygulanarak, bu çalışmada önerilen Çoklu Doğrusal Regresyon modelinden elde edilen sonuçlarla da karşılaştırıldı. Bu çalışmadaki deneysel verilere en yakın sonuçların elde edildiği modellemelerden biri, Telmo ve Lousada'ya [65] aittir. Kaba analiz sonuçlarının bu modele uygulanmasıyla elde edilen ÜID'ler  $16,88 \pm 0,04$  MJ/kg ile  $22,76 \pm 0,03$  MJ/kg arasında olup; en yüksek ÜID Vişne Çekirdeği Kabuğu'na, en düşük ÜID ise Pelit'e aittir. Deneysel analiz ve Telmo ve Lousada modelinden elde edilen ÜID'ler için bağıl yüzde hata ise -10,11 ile 6,49 arasında değişmektedir.

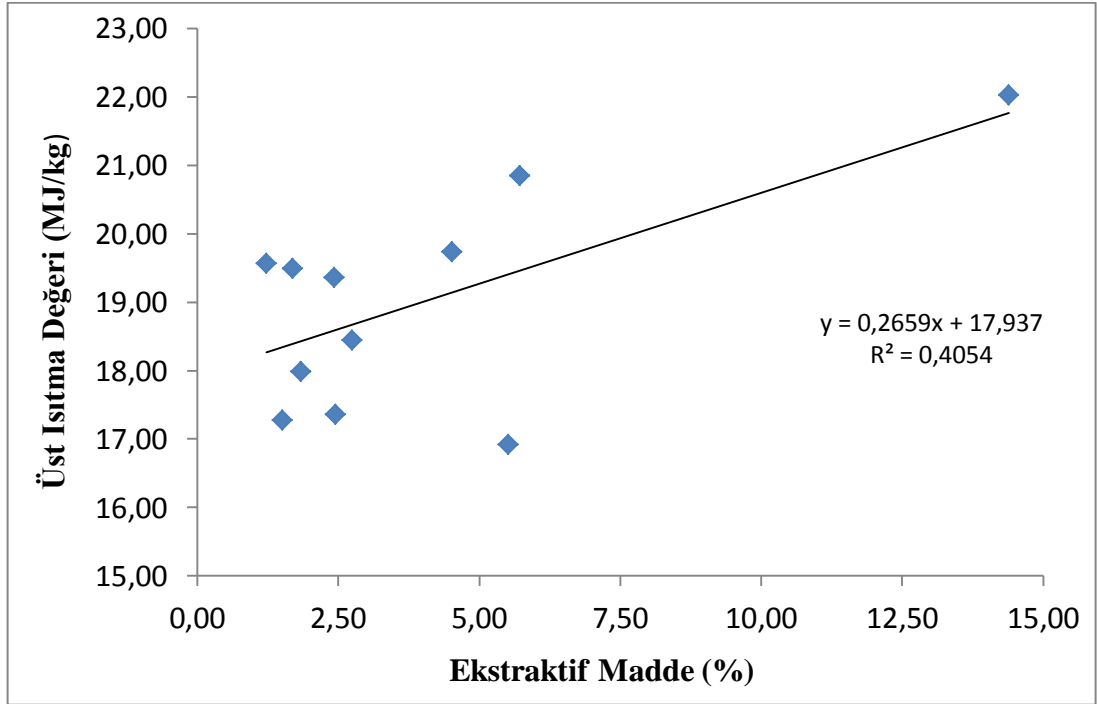
## **5.1. Çalışmada Kullanılan Lignoselülozik Materyallerin Lignin ve Ekstraktif Madde**

### **İçerikleri ile Üst Isıtma Değeri Arasındaki İlişki**

Lignin ve ekstraktif maddenin ÜID'leri ayrı ayrı nasıl etkilediğini görmek için Tablo 17, 19 ve 22'deki verilerden aşağıdaki Şekil 7 ve 8 çizilmiş, doğru denklemleri ile regresyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri verilmiştir.



Şekil 7. Lignin İçerikleri ile Üst Isıtma Değerleri Arasındaki İlişki



Şekil 8. Ekstraktif Madde İçerikleri ile Üst Isıtma Değerleri Arasındaki İlişki

Lignoselülozik materyallerin lignin içeriklerinin, bu materyallerin üst ısıtma değerlerine olumlu katkı yaptığı literatürde belirtilmiştir. Ligninin  $N_H/N_C$  ve  $N_O/N_C$  (Hidrojen Atomu Sayısı/Karbon Atomu Sayısı ve Oksijen Atomu Sayısı/Karbon Atomu Sayısı) oranları da selüloza ve oduna göre daha düşüktür, yani kömürleşme indeksi her ikisine göre daha büyüktür. (Kömürleşme indeksi 0–1 arasında değerler alır ve bu değer odun için yaklaşık 0 ve grafit için 1'dir. Yakıtın kömürleşme indeksi ne kadar büyükse, o kadar iyi yakıt olduğu anlamına gelir.). Bu açıdan bakıldığında, ligninin karbon içeriği % 65 civarında iken, odunun diğer bir bileşeni olan selülozunki ise % 44'tür. Bu durumda aynı nem oranına sahip iki odun numunesinden lignin oranı daha yüksek olanın üst ısıtma değerinin de daha yüksek olması beklenir [74].

Şekil 7 değerlendirildiğinde; çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyalin lignin içeriği ile üst ısıtma değeri arasındaki ilişki % 63,2 oranında doğrusallık ortaya koymaktadır. Nispeten düşük bir değer olmasına rağmen, lignin içeriğinin ÜID üzerine etkisi olduğuna işaret etmektedir. Bu nedenle lignoselülozik materyallerinin analizleri yapılırken, lignin içeriğinin yeterli doğrulukta belirlenmesi, hem yakıt olarak materyalin kalitesi hakkında yorum yapabilmek, hem de ileri aşama analizler için bir veri teşkil etmesi açısından önem arz etmektedir.

Odunun üst ısıtma değerini etkileyen başlıca etmenler, ağaç türü, özgül ağırlık, rutubet, kül ve ekstraktif madde miktarlarıdır. Yanma sonucunda oluşan ısının bir kısmı odun içerisindeki suyun buharlaşmasına harcadığı için, rutubet miktarının artmasıyla kalori değeri azalmaktadır. Ekstraktif madde miktarının artmasıyla da kalori değeri artmaktadır [75].

Şekil 8 değerlendirildiğinde; çalışmada kullanılan 11 adet lignoselülozik materyalin ekstraktif madde içeriği ile üst ısıtma değeri arasındaki ilişkinin % 40,5 oranında doğrusallıkla açıklanabileceği söylenebilir. Bu değer oldukça düşük bir değer olup, ekstraktif madde içeriğinin tek başına bu doğrusal ilişkiyi açıklamaya yetmeyeceği ifade edilebilir. Ancak ekstraktif madde içeriğinin lignoselülozik maddelerin diğer bileşenleriyle

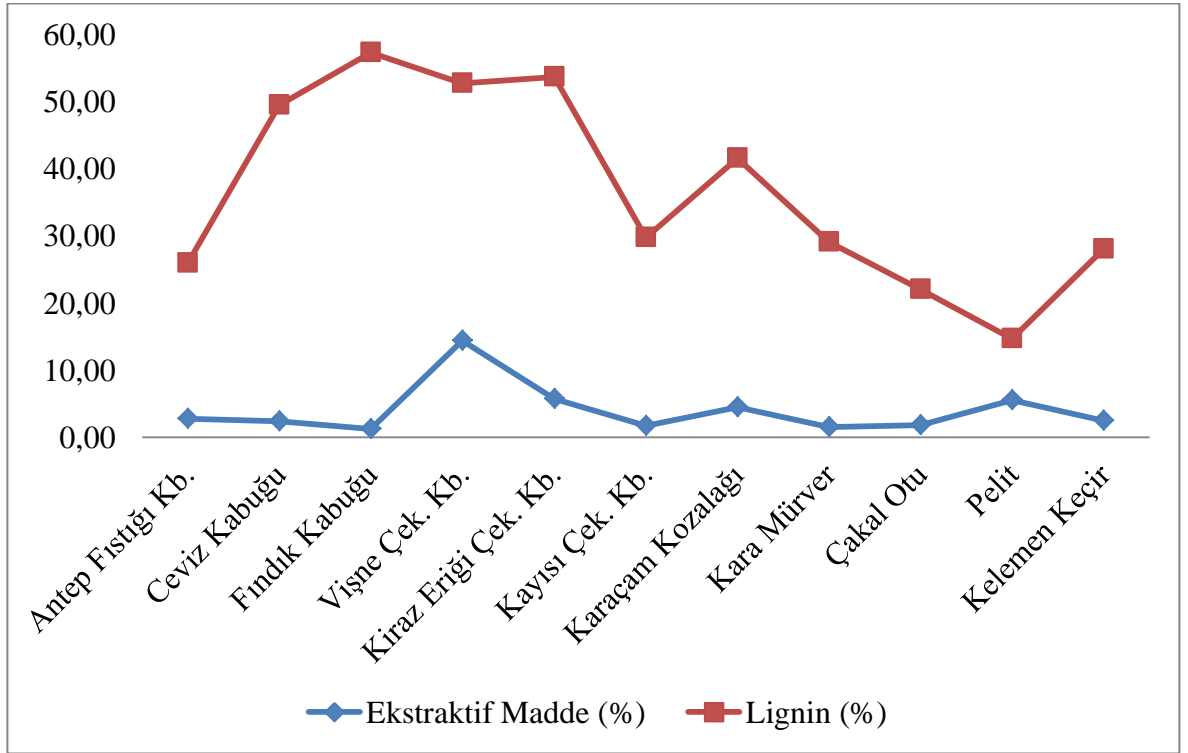


birlikte değerlendirilmesinin, bu ilişkinin doğrusallıkla açıklanabilirliğini artırdığı literatürde belirtilmektedir [65, 75]. Bu durum, bu çalışmanın sonuçlarından da görülmektedir.

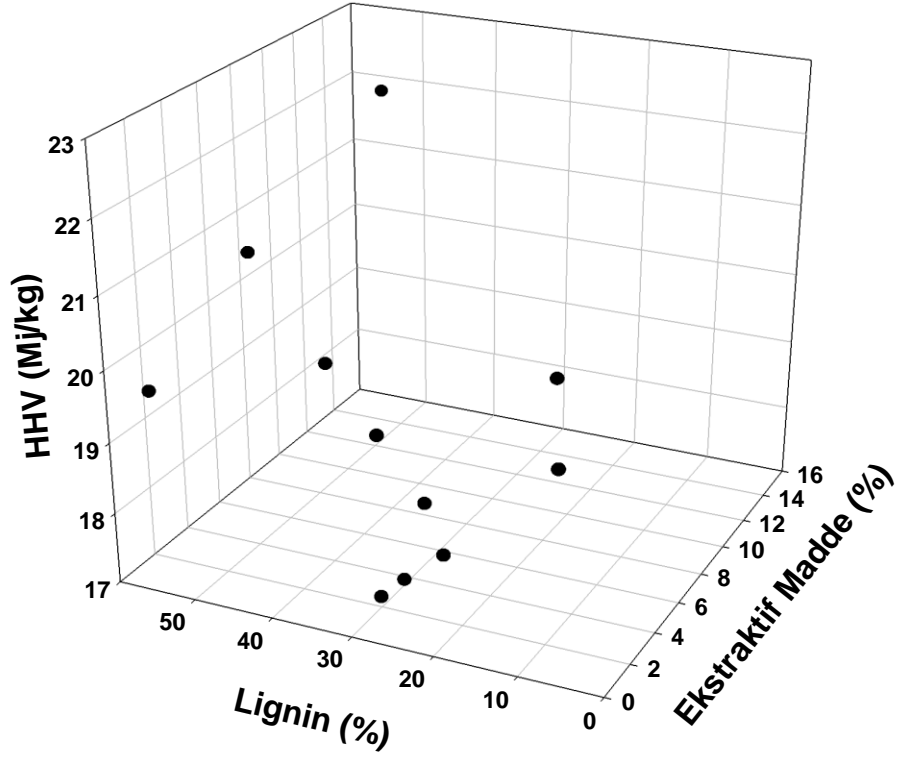
## 5.2. Çoklu Doğrusal Regresyon Analizi ile Lignin ve Ekstraktif Madde İçeriklerinin

### ÜİD Üzerine Etkisinin Gösterilmesi

Lignin ve ekstraktif madde içeriği bir yakıtın ve tabii ki bir lignoselülozik materyalin ÜİD'sini etkilemektedir. Ancak bu iki bitki bileşenin lignoselülozik materyallerde değişen oranlarda yer bulunmaları, tek başlarına düşünüldüklerinde etkilerini sınırlandırmaktadır. Çalışmada kullanılan materyallere ait lignin-ekstraktif madde içeriği grafiği ve bu grafik baz alınarak çizilen lignin-ekstraktif madde içeriğine karşı ÜİD grafiği aşağıdaki Şekil 9 ve 10'da verilmiştir.



Şekil 9. Lignoselülozik Materyallere Göre Ekstraktif Madde ve Lignin İçerikleri



Şekil 10. Lignin ve Ekstraktif Madde içeriğine karşı ÜİD (HHV) Grafiği

Deneysel üst ısıtma değerleri (ÜİD), kaba analiz verilerinden çoklu doğrusal regresyon analizi ile oluşturulan ÜİD modelinden (EK-1: Çoklu Doğrusal Regresyon Analiz Hesaplamaları- Hesaplama 1) elde edilen üst ısıtma değerleri (ÜİD) ile karşılaştırılmış ve sonuçlar standart sapmalar ve bağıl yüzde hata değerleri ile birlikte Tablo 23'te verilmiştir.

**Tablo 23.** Deneysel Analiz ve Kaba Analiz Verilerinden Hesaplanan ÜID'lerin Uyumu-I

Materyal	ÜID Sonuçları (MJ/kg)		
	Deneysel Analizden	Kaba Analiz Verilerinden	Bağlı Yüzde Hata
Antep Fıstığı Kb.	18,44±0,06	17,99±0,03	2,46
Ceviz Kabuğu	19,36±0,04	19,66±0,04	-1,57
Fındık Kabuğu	19,57±0,14	20,03±0,02	-2,37
Vişne Çek. Kb.	22,02±0,09	21,97±0,04	0,22
Kiraz Eriği Çek. Kb.	20,85±0,09	20,54±0,00	1,47
Kayısı Çek. Kb.	19,49±0,12	18,09±0,01	7,20
Karaçam Kozalağı	19,73±0,02	19,44±0,06	1,46
Kara Mürver	17,28±0,08	18,01±0,03	-4,22
Çakal Otu	17,99±0,04	17,54±0,10	2,49
Pelit	16,92±0,08	17,64±0,06	-4,23
Kelemen Keçir	17,36±0,03	18,09±0,09	-4,19

Tablo 23'ten görüldüğü üzere her iki veri grubu arasındaki farklılıklara ait bağlı yüzde hata -4,23 ile 7,20 arasında değişmektedir. Kaba analiz verileri kullanılarak önerilen yeni ÜID çoklu doğrusal regresyon modeli aşağıdaki gibidir.

$$\text{ÜID (MJ/kg)} = 15,605 + (0,0735 \times \text{Lignin (\%)}) + (0,173 \times \text{Ekstraktif Madde (\%)})$$

Bu regresyon için  $R^2$  değeri 0,822, tahminin standart hatası 0,746, sabit değer için standart hatası 0,635, lignin için 0,0170 ve ekstraktif madde için 0,0658 olarak elde edilmiştir.

Deneysel üst ısıtma değeri (ÜID), Telmo ve Lousada çoklu doğrusal regresyon modeline [65] göre kaba analiz verilerinden elde edilen ÜID'ler ile de karşılaştırılmış ve standart sapma değerleri, bağlı yüzde hata değerleri Tablo 24'te verilmiştir.

Telmo ve Lousada [65] regresyon modeli;

$$\text{ÜID (MJ/kg)} = 14,3377 + (0,1228 \times \text{Lignin (\%)}) + (0,1353 \times \text{Ekstraktif Madde (\%)})$$

şeklindedir.

**Tablo 24.** Deneysel Analiz ve Telmo ve Lousada Modeline Göre Kaba Analiz Verilerinden Hesaplanan ÜID Sonuçlarının Uyumu-II

Materyal	ÜID Sonuçları (MJ/kg)		
	Deneysel Analizden	Kaba Analiz Verilerinden	Bağlı Yüzde Hata
Antep Fıstığı Kabuğu	18,44±0,06	17,89±0,03	2,97
Ceviz Kabuğu	19,36±0,04	20,75±0,03	-7,16
Fındık Kabuğu	19,57±0,14	21,55±0,02	-10,11
Vişne Çek. Kb.	22,02±0,09	22,76±0,03	-3,36
Kiraz Eriği Çek. Kb.	20,85±0,09	21,71±0,00	-4,12
Kayısı Çek. Kb.	19,49±0,12	18,22±0,01	6,49
Karaçam Kozalağı	19,73±0,02	20,05±0,05	-1,64
Kara Mürver	17,28±0,08	18,12±0,02	-4,87
Çakal Otu	17,99±0,04	17,29±0,08	3,88
Pelit	16,92±0,08	16,88±0,04	0,22
Kelemen Keçir	17,36±0,03	18,11±0,07	-4,31

Tablo 24'ten görüldüğü gibi, deneysel ÜID sonuçları ile literatürdeki [65] regresyon modeli kullanılarak kaba analiz verilerinden elde edilen teorik ÜID sonuçları arasındaki farklar -0,11 ile 6,49 MJ/kg bağlı yüzde hata arasında değişmektedir.

Bu değerler; deneysel analizle ölçülen ÜID ve kaba analiz verileri kullanılarak oluşturulan yeni ÜID modeliyle hesaplanan değerler arasındaki farkların, literatürdeki modellerden yola çıkılarak yapılan hesaplamalarda elde edilen farklara göre daha düşük bir % bağlı hatayla dağılım gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Deneysel üst ısıtma değeri (ÜİD), elementel analiz verileriyle çoklu doğrusal regresyon analizi yapılarak oluşturulan ÜİD modelinden (EK-2: Çoklu Doğrusal Regresyon Analiz Hesaplamaları-Hesaplama 2) elde edilen üst ısıtma değerleri (ÜİD) ile de karşılaştırıldı ve standart sapma değerleri, bağıl yüzde hata değerleri Tablo 25’de verildi.

**Tablo 25.** Deneysel Analiz ve Elementel Analiz Verilerinden Hesaplanan ÜİD

Sonuçlarının Uyumu-III

Materyal	ÜİD Sonuçları (MJ/kg)		
	Deneysel Analizden	Elementel Analizden	Bağıl Yüzde Hata
Antep Fıstığı Kb.	18,44±0,06	18,16	1,55
Ceviz Kabuğu	19,36±0,04	18,99	1,90
Fındık Kabuğu	19,57±0,14	19,93	-1,84
Vişne Çek. Kb.	22,02±0,09	21,65	1,66
Kiraz Eriği Çek. Kb.	20,85±0,09	20,53	1,53
Kayısı Çek. Kb.	19,49±0,12	19,74	-1,26
Karaçam Kozalağı	19,73±0,02	19,97	-1,18
Kara Mürver	17,28±0,08	18,01	-4,22
Çakal Otu	17,99±0,04	18,24	-1,40
Pelit	16,92±0,08	16,90	0,14
Kelemen Keçir	17,36±0,03	16,77	3,41

Tablo 25’ten görüldüğü üzere bağıl yüzde hata 3,41 ile -4,22 arasındadır. Bu karşılaştırma, elementel analiz sonuçlarından elde edilen ÜİD’lerle deneysel ÜİD’ler arasındaki farkların, kaba analiz sonuçlarından elde edilen ÜİD’lere göre (Tablo 23 ve 25) daha düşük bir bağıl yüzde hata ile dağılım gösterdiğini ortaya koymaktadır. Yani elementel analiz sonuçları ÜİD’leri hesaplamada kaba analiz sonuçlarına göre daha başarılı sonuçlar ortaya koymuştur.

Elementel analiz verileri kullanılarak oluşturulan yeni ÜİD regresyon modeli;

$$\ddot{U}ID (MJ/kg)=3,802 + (0,395\times C) - (0,530\times H) + (0,707\times N) - (3,198\times S)$$

şeklindedir.

Bu regresyon için  $R^2$  değeri 0,934, tahminin standart hatası 0,523, sabit değerın standart hatası 3,525, C için 0,0464, H için 0,597, N için 0,315 ve S için 2,259 olarak elde edilmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu olmakla birlikte, lignoselülozik materyallerin yapısal bileşenlerinin ÜİD'leri nasıl etkilediğinin daha iyi anlaşılması için tek bileşenli modeller yerine, en az iki veya daha çok bileşenin ortak etkisinin çalışıldığı modellerin daha iyi sonuçlar vereceği düşünülmektedir. Ayrıca çok daha fazla sayıda ve çeşitlilikte lignoselülozik materyalin çalışmalarda dikkate alınması, hem hesaplamalardaki hata oranını düşürecek, hem de daha çok odunsu materyallerin tercih edildiği çalışmalara daha farklı bir katkı sağlayabilecektir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1]. Satman, A., “Dünyada Enerji Kaynakları”, Türkiye’de 1. Enerji ve Kalkınma Sempozyumu, TASAM, Ankara, 26 Nisan 2006.
- [2]. Akkoyunlu, A., “Türkiye’de Enerji Kaynakları ve Çevreye Etkileri”, Türkiye’de Enerji ve Kalkınma Sempozyumu, TASAM, Ankara, 26 Nisan 2006.
- [3]. BP Statistical Review of World Energy, British Petroleum (BP), London, UK, 2012.
- [4]. Ganesh, A. and Banerjee, R., “Biomass Pyrolysis for Power Generation-A Potential Technology”, *Renewable Energy*, 22:9–14 (2001).
- [5]. Komiyama, H., Mitsumori, T., Yamaji, K. and Yamada, K., “Assessment of Energy Systems by Using Biomass Plantation”, *Fuel*, 80:707-715 (2001).
- [6]. Çağlar, A. ve Demirbaş, A., “Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Supercritical Fluid Extraction and Low Pressure Pyrolysis in the Presence of Alkalis”, *Energy Conversion and Management*, 42:1095-1104 (2001).
- [7]. Demirbaş, A., “Yields of Oil Products From Thermochemical Biomass Conversion Processes”, *Energy Conversion and Management*, 39:685-690 (1996).
- [8]. H. M., Groscurth *et al*, “Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union”, *Energy*, 25:1081-1095 (2000).
- [9]. Jimenez, L., Bonilla, L. and Ferrer, J.L., “Exploitation of Agricultural Residues as a Possible Fuel Source”, *Fuel*, 70:223-226 (1991).
- [10]. Klass, D.L., “Biomass for Renewable Energy”, *Fuels and Chemicals*, Academic Press, New York 1998.
- [11]. T.M.I., Malüia *et al*, “An Alternative Energy Source from Palm Wastes Industry for Malaysia and Indonesia”, *Energy Conversion and Management*, 42:2109-2118 (2001).
- [12]. Meier, D., Larimer, D.R. and Faix, O., “Direct Liquefaction of Different

- Lignocellulosics and Their Constituents”, Fuel, 65:910-915 (1986).
- [13]. REN21, Renewables 2012 Global Status Report, Renewables Energy Policy Network for the 21<sup>st</sup> Century, Paris, France, (2012).
- [14]. Sayigh, A., “Renewable Energy-the Way Forward”, Applied Energy, 64:15-30 (1999).
- [15]. Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F., “Türkiye Enerji Profili ve Hidrojen”, II. Ulusal Hidrojen Kongresi, 25-40, Ankara, 2003.
- [16]. Soltes, E.J., “Of Biomass, Pyrolysis and Liquids Therefrom”, ACS Symposium Series 376, Denver, Colorado, 1988.
- [17]. Soltes, E.J. and Elder, T.J., “Pyrolysis, Organic Chemicals from Biomass”, I.S. Goldstein (Eds.), CRC Pres, Inc., Florida, 1981.
- [18]. Bridgwater, A.V., “Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass”, Chemical Engineering Journal, 91:87-102 (2003).
- [19]. McNew, K. and Bixley, S., “Safflower: Production, Uses and Exports, Agricultural Marketing Policy Center”, Briefing No: 26, Montano State University, Bozeman, 2001.
- [20]. Enerji Tabii ve Kaynaklar Bakanlığı, “2011 Yılı Enerji Dengesi,” [http://www.enerji.gov.tr/EKLENTI\\_VIEW/index.php](http://www.enerji.gov.tr/EKLENTI_VIEW/index.php) (Erişim tarihi: Nisan 2014).
- [21]. World Energy Council, 2013. “World Energy Resources 2013 Survey”, London, :[www.worldenergy.org](http://www.worldenergy.org) (Erişim tarihi: Mayıs 2014).
- [22]. Tuğrul, A.B., “Türkiye’nin Enerji Açılımları”, 15. Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Bildiriler Kitabı, 15-17, İstanbul, Mayıs 2009.
- [23]. Onbaşıoğlu, S., “Neden Yenilenebilir Enerji”, Termodinamik Dergisi, 128:59 (2005).
- [24]. Enis, A., “Enerji Politikaları; Yerli, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları”,



- TMMOB Türkiye 5. Enerji Sempozyumu Bildiriler Kitabı, TMMOB Yayınları, 2005.
- [25]. Kıncay, O., Utlu Z., Ağustos H., Akbulut U. ve Açıkgöz Ö., “Yenilenebilir Enerji Kaynaklarında Birleşme Eğilimi”, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 27:60-8 (2009).
- [26]. Erdoğan, S., “Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye Enerji Potansiyeli”, 3e Electrotech Dergisi, 110 (2003).
- [27]. Altın, V., “Yeni Ufuklara Enerji”, Bilim ve Teknik, Ocak (2002).
- [28]. Türkyılmaz, O., “Türkiye’nin Yerli ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları”, Mühendis ve Makine Dergisi, 576:52-64 (2008).
- [29]. Külekçi, Ö.C., “Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Jeotermal Enerjinin Yeri ve Türkiye Açısından Önemi”, Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi, 2:83-91 (2009).
- [30]. Boyle, G., “Renewable Energy; Power for a Sustainable Future”, Oxford Universty Press, United Kingdom, 1996.
- [31]. Eren, E., “Jeotermal Enerji Bugün ve Yarın”, 15. Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Bildiriler Kitabı, 28:125-138, İstanbul, Mayıs 2009.
- [32]. Akpınar A., Kömürcü M. ve Filiz M., “Türkiye’de Enerji Kaynakları ve Çevre”, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 12-24, İstanbul, Aralık 2008.
- [33]. Cleveland, C., “Encyclopedia of Energy”, Elsevier Academic Press, Boston, 2004.
- [34]. C., Ayas vd., “İklim Çözümleri: 2050 Türkiye Vizyonu”, X-Press Baskı, İstanbul, 2009.
- [35]. Demirbaş, A., “Green Energy and Technology, Biohydrogen Future For Engine Fuel Demands”, Springer, London, (2009).

- [36]. Çukurçayır, M.A. ve Sağır, H., “Enerji Sorunu, Çevre ve Alternatif Enerji Kaynakları”, Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 20:257-278 (2008).
- [37]. McKendry, P., “Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies”, Bioresource Technology, 83:47-54 (2002).
- [38]. Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang, Y.M., “Fast Pyrolysis of Rice Husk: Product Yields and Compositions”, Bioresource Technology, 98:22-28 (2007).
- [39]. Zhong, C. and Wei, X., “A Comparative Experimental Study on The Liquefaction of Wood”, Energy, 29:1731-1741 (2004).
- [40]. Balat, M., “Production of Bioethanol from Lignocellulosic Materials via the Biochemical Pathway: A Review”, Energy Conversion and Management, 52:858–875 (2011).
- [41]. Yaman, S., “Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks”, Energy Conversion and Management, 45:651-671 (2004).
- [42]. Browning, B.L., “Methods of Wood Chemistry”, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967.
- [43]. Meier, D., Larimer, D.R. and Faix, O., “Direct Liquefaction of Different Lignocellulosics and Their Constituents”, Fuel, 65:910-915 (1986).
- [44]. Eroğlu, H. ve Usta, M., “Lif Levha Üretim Teknolojisi”, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No: 30, Trabzon, 2000.
- [45]. Casey, J.P., “Cellulose and Paper Chemistry and Chemistry Technology”, Interscience Publishers, INC, New York, 1960.
- [46]. Hafizoğlu, H., “Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları”, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No: 52, Trabzon, 1982.

- [47]. Nikitin, N. I., "The Chemistry of Cellulose and Wood", Israel Program for Scientific Translations JerruSalem, 1966.
- [48]. Uçar, G., "Odun Kimyası Ders Notları I", Basılmamış, Sayı:77, 1980.
- [49]. Fengel, D. and Wegener, G., "Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions", 3-11-008481-3, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1984.
- [50]. Kırıcı, H., "Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları", K.T.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No: 63, Trabzon, 2000.
- [51]. Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. and Steele, P.H., "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review", Energy and Fuels, 20:848-889 (2006).
- [52]. Bridgwater, T., "Review Biomass for Energy, Journal of the Science of Food and Agriculture", 86:1755-1768 (2006).
- [53]. Fagbemi, L., Khezami, L. and Capart, R., "Pyrolysis Products from Different Biomasses", Applied Energy, 69:293-306 (2001).
- [54]. Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M. ve Yüksel, M., "Fast Pyrolysis of Agricultural Wastes: Characterization of Pyrolysis Products", Fuel Processing Technology, 88:942-947 (2007).
- [55]. Sadaka, P.E., "Pyrolysis", Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies, Iowa State University, Nevada, 2009.
- [56]. Bridgwater, A.V., "Catalysis in Thermal Biomass Conversion, Applied Catalysis A: General", 116:5-47 (1994).
- [57]. Matthew, R. J., "Biomass for Energy", Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, 1989.
- [58]. Meier, D. and Rupp, M., "Direct Catalytic Liquefaction Technology of Biomass:

- Status and Review”, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, A., V., Bridgwater and G., Grassi, (Eds), Elsevier Applied Science, London, 155-176 (1991).
- [59]. <http://web.ogm.gov.tr/diger/iklim/Sayfalar/BiyoeneryjiveBiyok%C3%BCtle.aspx> (Erişim tarihi: Nisan 2014).
- [60]. Demirbaş, A., “Relationships Between Lignin Contents and Heating Values of Biomass”, Energy Conversion and Management, 42:183-188 (2001).
- [61]. Demirbaş, A., Güllü, D., Çağlar, A. and Akdeniz, F., “Estimation of Calorific Values of Fuels from Lignocellulosics”, Energy Sources, 19 (8):765-70 (1997).
- [62]. Cordedo, T., Marquez, F., Rodriguez-Mirasol, J. and Rodriguez, J.J., “Predicting Heating Values of Lignocellulosics and Carbonaceous Materials from Proximate Analysis”, Fuel, 80 (11):1567-71 (2001).
- [63]. Callejón-Ferre, A.J., Carreño-Sánchez, J., Suárez-Medina, F.J., Pérez-Alonso and J., Velázquez-Martí, B., “Prediction Models for Higher Heating Value Based on the Structural Analysis of the Biomass of Plant Remains from the Greenhouses of Almería (Spain)”, Fuel, 116:377-87 (2014).
- [64]. Kataki, R. and Konwer, D., “Fuelwood Characteristics of some Indigenous Woody Species of North-East India”, Biomass Bioenergy, 20 (1):17–23 (2001).
- [65]. Telmo, C., and Lousada, J., “The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood”, Biomass and Bioenergy, 35:1663-1667 (2011).
- [66]. ASTM D 2016–74, Standart Test Method for Moisture Content of Wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standarts, Easton, M. D., USA, 1983.

- [67]. ASTM D 1102-84, Standart Test Method for Ash in Wood, in ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, 1983.
- [68]. ASTM E 897-82, Standart Test Method for Volatile Matter in Analysis Sample Refuse Derived Fuel-3, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, 1983.
- [69]. TAPPI T 204 om-88, “Solvent Extractives Wood and Pulp”, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Tappi Pres, Atlanta, GA, USA. 1987.
- [70]. K. Kurschner *et al*, “Cellulose and Cellulosederivative”, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 92 (3):145-154 (1933) (Almanca)
- [71]. TAPPI T 222 om-02, “Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp”, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Tappi Pres, Atlanta, GA, USA. 2002.
- [72]. DIN 51900-2, Testing of Solid and Liquid Fuels-Determination of the Gross Calorific Value by the Bomb Calorimeter and Calculation of the Net Calorific Value-Part 2: Method Using Isoperibol ot Static, Jacket Calorimeter, German Institute for Standardization, Berlin, Germany, 2003-05.
- [73]. ASTM E 870–82, Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, (2013).
- [74]. Telli, Z. K., “Yakıtlar ve Yanma”, Palme Yayıncılık, 3. Baskı, Ankara, 1998.
- [75]. Gorder, E.S., “Properties and Uses of Bark as an Energy Source”, Research Paper 31. Forest Research Laboratory School of Oregon State University, Carvallis, Oregon, (1976).

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Metin Biçil

Doğum Tarihi: 03.02.1989

Doğum Yeri: Sivas/Kangal

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu;

### ***Lise:***

Sivas Halil Rıfat Paşa (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi (2003–2007)

### ***Lisans:***

Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2007–2012)

### ***Yüksek Lisans:***

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2012–)

### ***Yayınlar:***

1.P., Filiz, L., Çavlan, L., Arı, Ö., Samancı, K., Tepebaş, İ., Dursun, N., Vural, M., Biçil, F., Akdeniz, “Tırşik Otundan (*Arum dioskoridis* Sm) Elde Edilen Ekstraktların Fenolik Madde İçeriğinin ve Antioksidan Aktivitelerinin Tayini”, XI. Analitik Kimya Kongresi, Hatay, (2012).

## 8. EKLER

### Hesaplama 1: Multiple Linear Regression for HHV Calculation from Proximate Analysis

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 15,605 + (0,0735 \times \text{Lignin (\%)}) + (0,173 \times \text{Ekstraktif Madde(\%)})$$

N = 11 Missing Observations = 1 R = 0,907 Rsqr = 0,822 Adj Rsqr = 0,778

Standard Error of Estimate = 0,746

	<b>Coefficient</b>	<b>Std. Error</b>	<b>t</b>	<b>P</b>	<b>VIF</b>
Constant	15,605	0,635	24,591	<0,001	
Lignin	0,0735	0,0170	4,330	0,003	1,118
Eks. Md.	0,173	0,0658	2,630	0,030	1,118

Analysis of Variance:

	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regression	2	20,585	10,292	18,493	0,001
Residual	8	4,452	0,557		
Total	10	25,037	2,504		

<b>Column</b>	<b>SSIincr</b>	<b>SSMarg</b>
Lignin	16,736	10,432
Eks. Md.	3,849	3,849

The dependent variable HHV (MJ/kg) can be predicted from a linear combination of the independent variables:

	<b>P</b>
Lignin	0,003
Eks. Md.	0,030

All independent variables appear to contribute to predicting HHV (MJ/kg) ( $P < 0.05$ ).

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed ( $P = 0,196$ )

Constant Variance Test: Passed ( $P = 0,102$ )

Power of performed test with  $\alpha = 0,050$ : 0,989

**Hesaplama 2: Multiple Linear Regression for HHV Calculation from Elemental Analysis**

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 3,802 + (0,395 \times C) - (0,530 \times H) + (0,707 \times N) - (3,198 \times S)$$

There are independent variables in the regression model that appear to be highly correlated with other independent variables or have no variability. These variables have been removed from the regression model. The specific variables are:

Removed O (%) because it is collinear.

N=11 Missing Observations=1 R=0,967 Rsqr=0,934 Adj Rsqr=0,891

Standard Error of Estimate = 0,523

	<b>Coefficient</b>	<b>Std. Error</b>	<b>t</b>	<b>P</b>	<b>VIF</b>
Constant	3,802	3,525	1,079	0,322	
C	0,395	0,0464	8,517	<0,001	1,238
H	-0,530	0,597	-0,888	0,409	1,788
N	0,707	0,315	2,242	0,066	1,273
S	-3,198	2,259	-1,416	0,207	1,845

Analysis of Variance:

	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regression	4	23,394	5,848	21,356	0,001
Residual	6	1,643	0,274		
Total	10	25,037	2,504		



Column	SSIncr	SSMarg
C	21,940	19,863
H	0,00444	0,216
N	0,901	1,377
S	0,549	0,549

The dependent variable HHV (MJ/kg) can be predicted from a linear combination of the independent variables:

	P
C	<0,001
H	0,409
N	0,066
S	0,207

Not all of the independent variables appear necessary (or the multiple linear model may be underspecified).

The following appear to account for the ability to predict hhv(MJ/kg) ( $P < 0.05$ ): C %

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed ( $P = 0,452$ )

Constant Variance Test: Passed ( $P = 0,673$ )

Power of performed test with  $\alpha = 0,050$ : 1,000