

İKİ EUPHORBIA TÜRÜNÜN·
YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI
OLARAK İNCELENMESİ

Serpil BEŞLER

*Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.*

✓

Danışman : Yard. Doç. Dr. Ersan PÜTÜN

Ocak — 1988

Serpil BEŞLER'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "İKİ EUPHORBIA TÜRÜNÜN YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..3./..2./1988

Başkan: Doc.Dr.Ercenqiz YILDIRIM

Üye : Doç.Dr.Tevfik GEDİKBEY

Üye : Yrd.Doc.Dr.Ersan PUTUN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12-2-1988 gün ve 167/2... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Rüstem KAYA

ÖZET

Tükenmekte olan petrole ve kullanımından doğan sakıncalar nedeniyle kömüre alternatif olabilecek yenilenebilir yakıt kaynağı geliştirilmesi konusunda gerçekleştirilen bu çalışmada, kıraç arazilerde yetişen, besin ve endüstri bitkisi olarak kullanılmayan Euphorbia rigida ve Euphorbia macroclada incelenmiştir.

Alternatif yenilenebilir enerji kaynağı adayı olarak seçilen ve İçbatı Anadolu'dan toplanan bu bitkilere başlıca iki dönüşüm süreci uygulanmıştır.

Dönüşüm süreçlerinin ilk bölümünde, bitki örnekleri farklı çözücülerle özütlenmiş, çözücü özütlerinin verim ve ısıl değerlerine çeşitli programlarda kurutmanın etkisi incelenmiştir. Elde edilen ve biyolojik ham petrol olarak tanımlanan materyallerin ısıl değerleri ve elementel analiz sonucu molar gösterimleri saptanmıştır.

İkinci dönüşüm süreci olarak bitki örneklerine piroliz uygulanmıştır. Elde edilen katranların molar gösterimleri, H/C oranları, ısıl değerleri halen kullanılmakta olan katı ve sıvı yakıtlarla, benzetimli damıtma ile çıkarılan kaynama eğrileri de dizel yakıtı ile karşılaştırılmıştır.

SUMMARY

The diminishing trend of the petroleum sources and the environmental problems caused by the other fossil fuels have prompt us to seek other alternative renewable sources of liquid hydrocarbons. For this purpose *Euphorbia rigida* and *Euphorbia macroclada*, the two non-food and non-industrial plants which can be grown on arid lands has been examined.

Two conversion methods have been applied to the plant species which we can propose as candidates for alternative renewable energy sources.

The first studied conversion method in which the plant species were extracted with various solvents was solvent extraction. Biomaterials obtained by this method are usually called biocrude. The yields and the calorific values of the biocrudes have been investigated in this work. Elemental ratios of the biocrude samples were determined by elemental analysis.

The second conversion method studied was pyrolysis the H/C ratios, calorific values and the elemental ratios of the pyrolysis were all compared to other common fuels. The boiling curves of some biocrude samples and diesel fuel were determined using simulated distillation method and obtained fractions of distillation products were compared to each other.

Çalışmalarım süresince ilgisini, desteğini, hoşgörü ve güvenini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Yard.Doç.Dr.Ersan PÜTÜN'e,

Bu çalışma sırasında bana her türlü kolaylığı gösteren Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanı, hocam Prof.Dr.Musa ŞENEL'e ve Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı, hocam Doç.Dr.Mustafa KARA'ya,

Bana laboratuvarlarında çalışma olanağı sağlayan Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi Müdürü Prof.Dr.Kemâl Hüsnü Can BAŞER'e ve İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Öğretim üyesi Doç.Dr.Ekrem EKİNCİ'ye,

IR ve ¹Hnmr spektrumlarının bir kısmının alınmasını sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr.Cemil ÖĞRETİR'e,

Bitkileri teşhis eden Yard.Doç.Dr.Hulusi MALYER'e ve çalışmamızın botanik bölümünün yazılmasına yardımcı olan Yard.Doç.Dr.Fehmiye KOCA'ya,

Çalışmalarımın bir bölümü olan elementel analizlerin yapılmasına yardımcı olan TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü'nden Elek.Yük.Müh.Tanay UYAR'a ve ısı değer tayini konusunda yardımlarını gördüğüm Eskişehir Şeker Fabrikası'ndan Kim.Müh.Nilgün BİNGÖL'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yakın desteklerini gördüğüm Yard.Doç.Dr.Ayşe Eren PÜTÜN'e ve Kim.Yük.Müh.Ö.Mete KOÇKAR'a,

Leeds Üniversitesi'nde kapiler kolon gaz kromatogramlarının alınmasına yardımcı olan Kim.Yük.Müh.Mustafa TOLAY'a,

Manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli büyüğüm Prof.Dr.Halil DİRİMTEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Sorunu	1
1.2. Katı Yakıt Kullanımından Doğan Sorunlar	8
1.3. Alternatif Enerji Kaynakları	16
1.3.1. Fotosentez	16
2. BİYOKÜTLEDEN ALTERNATİF YENİLENEBİLİR ENERJİ ÜRETİMİ. 19	
2.1. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	20
2.1.1. Fiziksel süreçler	21
2.1.1.1. Parçacık boyutu küçülmesi	21
2.1.1.2. Ayırma	22
2.1.1.3. Kurutma	22
2.1.1.4. Birikitleme	22
2.1.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler	22
2.1.2.1. Biyokimyasal parçalama	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.1.2.2. Fermentasyonla alkol eldesi ...	24
2.1.2.3. Biyofotoliz	29
2.1.3. Isıl süreçler	29
2.1.3.1. Yakma	29
2.1.3.2. Piroliz	30
2.1.4. Kimyasal süreçler	33
2.2. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıt Kaynaklarıyla Karşılaştırılması	36
2.3. Biyokütleye İlişkin Hesaplamalar	39
2.4. Biyokütlenin Katalizör Eşliğinde Yapısal Değişikliğe Uğratılması	43
2.5. Biyokütlenin Ekonomik Potansiyeli	45
2.6. Biyokütle Adayı Yeni Bir Cins:Euphorbia	45
2.6.1. Euphorbia türleri ile yapılan çalışmalar.	46
2.6.1.1. Euphorbia Lathyris ile yapılan çalışmalar	46
2.6.1.2. Diğer Euphorbia türleri ile yapılan çalışmalar	50
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
3.1. Bitkinin Seçimi ve Tanıtılması	52
3.2. Bitkilere Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	53
3.2.1. Özütleme	53
3.2.1.1. Hekzan-metanol özütleme sistemi.	54
3.2.1.2. Aseton-metanol özütleme sistemi.	55
3.2.1.3. Aseton-sikloheksan özütleme sistemi	57
3.2.1.4. Sikloheksan-etanol özütleme sistemi	60
3.2.2. Piroliz	61
3.2.2.1. Piroliz deneyi	62
3.3. Deneysel Sonuçlar	64
3.3.1. Hekzan-metanol özütleme sistemi	64

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.2. Aseton-metanol özütleme sistemi	64
3.3.3. Aseton-sikloheksan özütleme sistemi	72
3.3.4. Sikloheksan-etanol özütleme sistemi ile biyokütle ve biyolojik ham petrol üzerine hesaplamalar	77
3.3.5. Piroliz	79
4. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	87
KAYNAKLAR DİZİNİ	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dünya nüfus artışı	2
1.2. Kullanılabilir kömür ve petrol rezervi	6
1.3. A.B.D. ham petrol çıkarımı	7
1.4. Dünya petrol çıkarımı	8
1.5. Ortalama fosil yakıt bedelleri	9
1.6. Dünya atmosferindeki CO ₂ derişimi	10
1.7. Mauna Loa'da gözlenen atmosferik CO ₂ derişimleri..	11
1.8. Atmosferdeki CO ₂ derişimleri	13
1.9. CO ₂ tabakasının oluşturduğu sera etkisi	14
1.10. Okyanus yüzey sıcaklıkları değişimi	15
1.11. Yeşil bitkilerce gerçekleştirilen fotosentez	18
2.1. Biyokütleden enerji eldesi	20
2.2. Biyokütleden elde edilen ürünler	23
2.3. Biyokimyasal parçalanma ile metan gazı eldesi	24
2.4. Alkolden etilen eldesi	26
2.5. Mısırdan etilen elde edilen bir tesisin akım şe- ması	28
2.6. Sentez gazı elde edilen üç bölümlü bir reaktör ...	32
2.7. Odunun pirolizi	33
2.8. Bitkisel kökenli kimyasal maddeler ve petrol ürün- leri arasındaki ilişki	34
2.9. Bitkilerden yakıt eldesi için tasarlanan bir süre- cin akım şeması	36
2.10. Farklı hidrokarbon kaynaklarına ait H/C oranları..	38
2.11. Çeşitli bitkilerin sikloheksan verimi yüzde dağı- lımları	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.12. Toplam bitki özütünün bitki boyuna bağımlılığı	44
2.13. E.Lathyris'in terpenlerinin katalitik parçalanma ürünleri	50
2.14. E.Lathyris için tasarlanan bir pilot tesisin akım şeması	51
3.1. Hekzan-metanol özütleme sistemi	55
3.2. Aseton-metanol özütleme sistemi	56
3.3. Aseton-sikloheksan özütleme sistemi	59
3.4. Sikloheksan-etanol özütleme sistemi	60
3.5. Piroliz deney düzeneği	63
3.6. E.rigida hekzan-metanol özütleme sistemi sonuçları.	65
3.7. E.macroclada hekzan-metanol özütleme sistemi sonuçları	66
3.8. E.rigida aseton-metanol özütleme sistemi sonuçları.	67
3.9. E.macroclada aseton-metanol özütleme sistemi sonuçları	68
3.10. E.rigida hekzan özütü IR spektrumu	70
3.11. E.rigida aseton özütü IR spektrumu	71
3.12. E.rigida hekzan özütü ¹ Hnmr spektrumu	73
3.13. E.rigida kuruma eğrileri	74
3.14. E.macroclada kuruma eğrileri	75
3.15. E.rigida piroliz katranı IR spektrumu	81
3.16. E.rigida piroliz katranı ¹ Hnmr spektrumu	83
3.17. E.rigida piroliz katranı pentan ayırımı kapiler kolon gaz kromatogramı	84
3.18. Kaynama eğrileri	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dünya enerji tüketimi	3
1.2. Dünya enerji tüketimi ve nüfus	4
1.3. Dünya yenilenemeyen enerji kaynakları	5
2.1. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçle- ri	21
2.2. İzooktan ve alkollerin özellikleri	26
2.3. Mısır ve şeker kamışından elde edilen alkol için enerji analizi	27
2.4. Çeşitli bitkilerin yağ içerikleri ve yağ verimleri.	28
2.5. Selülozun piroliz ürünleri üzerine sıcaklığın et- kisi	31
2.6. Odunun pirolizinden elde edilen ürünler	34
2.7. Farklı yakıtların H/C oranları	37
2.8. Bazı yakıt kaynaklarının ısı değerleri	39
2.9. Yenilenebilir enerji kaynağı bitkiler için çeşitli parametreler	41
2.10. Çeşitli bitki gruplarının sikloheksan ve etanol verimleri	42
2.11. E.Lathyris ve farklı bitkilerin karşılaştırılması.	49
3.1. Hekzan-metanol özütleme sistemi verimleri	64
3.2. E.rigida hekzan özütü sütun kromatografisi so- nuçları	65
3.3. E.macroclada hekzan özütü sütun kromatografisi sonuçları	66
3.4. Aseton-metanol özütleme sistemi verimleri	67

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.5. E.rigida aseton özütü sütun kromatografisi sonuçları	69
3.6. E.macroclada aseton özütü sütun kromatografisi sonuçları	69
3.7. E.rigida aseton-sikloheksan özütleme sistemi verimleri	76
3.8. E.macroclada aseton-sikloheksan özütleme sistemi verimleri	76
3.9. E.rigida aseton-sikloheksan özütleme sistemi ürünlerinin ısı değerleri	77
3.10. E.macroclada aseton-sikloheksan özütleme sistemi ürünlerinin ısı değerleri	77
3.11. E.rigida ve E.macroclada'ya ait sikloheksan-etanol özütleme sistemi verimleri ve ısı değerleri.	78
3.12. E.rigida piroliz katranı sütun kromatografisi sonuçları	80
3.13. E.macroclada piroliz katranı sütun kromatografisi sonuçları	80
3.14. E.rigida piroliz katranı hidrokarbon dağılımı....	82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
acre	0,404 hektar.
bbl	Varil.
CH	Sikloheksan ile özütleme verimi, % .
EtOH	Etanol ile özütleme verimi, %.
GJ	Giga jul, 10^9 Jul.
¹ Hnmr	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi.
IR	Kırmızıötesi spektroskopisi.
lb	Pound, 0,454 kg.
MJ	Mega jul, 10^6 Jul.
SRC	Çözücü ile temizlenmiş kömür.
ppm	Milyonda kısım.
§	Amerikan doları.

Kısaltmalar

A.Ü.	Anadolu Üniversitesi.
İ.T.Ü.	İstanbul Teknik Üniversitesi.
T.M.M.O.B.	Türkiye Mimarlar Mühendisler Odası Birliği.
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu.

1. GİRİŞ

Ülkemiz'de ve Dünya'da 1970'lerde başlayan fosil yakıt kaynaklarının azalmasına bağlı olarak gittikçe artan bir enerji sıkıntısı gözlenmektedir .

Milyonlarca yıl öncesinde yaşayan yeşil bitkilerin bugüne ulaşan kalıntıları olan fosil yakıtlar büyük bir hızla tüketilirken , bunların yerine yenileri konamaz ise yakın gelecekte Dünya fosil yakıt kaynakları -gereksinim artarken- daha da azalıp tükenme tehlikesiyle karşı karşıya kalacaktır .

1973 petrol krizi üretici ülkeler tarafından politik ve ekonomik amaçlarla bir anlamda yapay olarak yaratılmış olsa da petrole bağımlılığın boyutlarının farkedilmesine yol açarak , dikkatleri kaynakların uzun dönemde nasıl kullanılması gerektiğine ve tükenen kaynakların yerine alternatif kaynaklar geliştirme konusuna çektiğinden yararlı olmuştur .

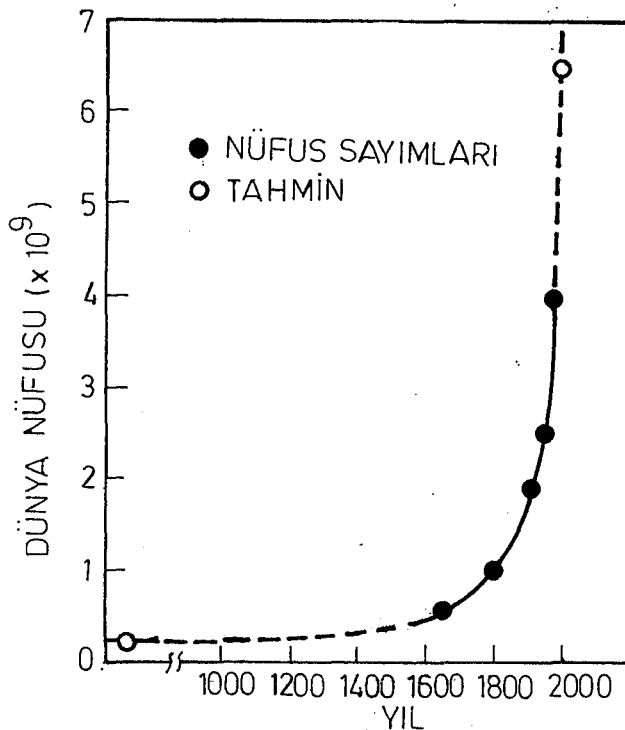
1.1. Enerji Sorunu

Üretimi , taşınması ve kullanımındaki kolaylıklar nedeniyle petrol 1950'lerden bu yana gerek enerji kaynağı , gerekse petrokimya endüstri girdisi olarak kısıtlı rezervlerine göre büyük bir hızla tüketilmektedir (Şenatalar, 1984) .

Petrolün Dünya enerji tüketimindeki payı , 1950'de %32,9 iken 1970'te bu oran %48,3'e yükselmiştir (Güneyman, 1986) .

Petrol ürünlerinin büyük bir bölümü güç santrallerinde, endüstride, ısınmada ve ulaşım sektöründe sıvı yakıt olarak kullanılmaktadır. Kimya endüstrisi petrol ürünlerinin küçük bir bölümünü tüketmekteyse de, 1979 yılında Dünya'daki organik kimyasal madde üretiminin yaklaşık %95'inin petrol ve doğal gaz kökenli olduğu ve 1980'lerde geçerli olan tüketim hızı sürerse mevcut petrol rezervlerinin ancak 35-40 yıl daha dayanabileceği, petrol isteminin artmaya devam etmesi halinde ise yüzyılın sonunda şiddetli bir petrol sıkıntısı başlayacağı ve önümüzdeki yüzyılın sonunda ise petrolün tamamen tükeneceği varsayılmaktadır.

Dünya enerji tüketimi, kaynaklar ve uluslar bazında Çizelge 1.1 ve Çizelge 1.2'de, Dünya yenilenemeyen enerji kaynakları rezervi de ülkeler bazında Çizelge 1.3'te açıklanmıştır (Serim, 1979). Çizelge 1.2'de de görüleceği gibi Dünya nüfusunun artışı ile enerji tüketimi de artmaktadır. Yapılan varsayımlara göre Dünya nüfusu yüzyılın sonunda yaklaşık yedi milyara ulaşacaktır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Dünya nüfus artışı (Çulfaz, 1983).

Çizelge 1.1. Dünya enerji tüketimi (Serim, 1979). ($\times 10^{18}$ Jul)

KAYNAK	1960	1965	1970	1972	1980	1985	1990
KÖMÜR	64,9(%47)	66,0	70,5	69,9	83,6	90,4	97,1(%28)
PETROL	47,7(%37)	67,9	102,2	113,4	139,6	155,3	174,1(%40)
DOĞAL GAZ	19,0(%28,1)	28,1	42,8	48,3	59,9	71,0	81,3(%18)
HİDROLİK GÜÇ VE JEOTERMAL ENERJİ	7,3(%5)	10,1	12,4	13,6	16,2	18,0	19,8(%5)
NÜKLEER	-	0,2	0,8	1,5	13,3	35,4	67,1(%15)
TOPLAM	139,0(%100)	172,3	228,7	246,7	312,6	370,1	439,4(%100)

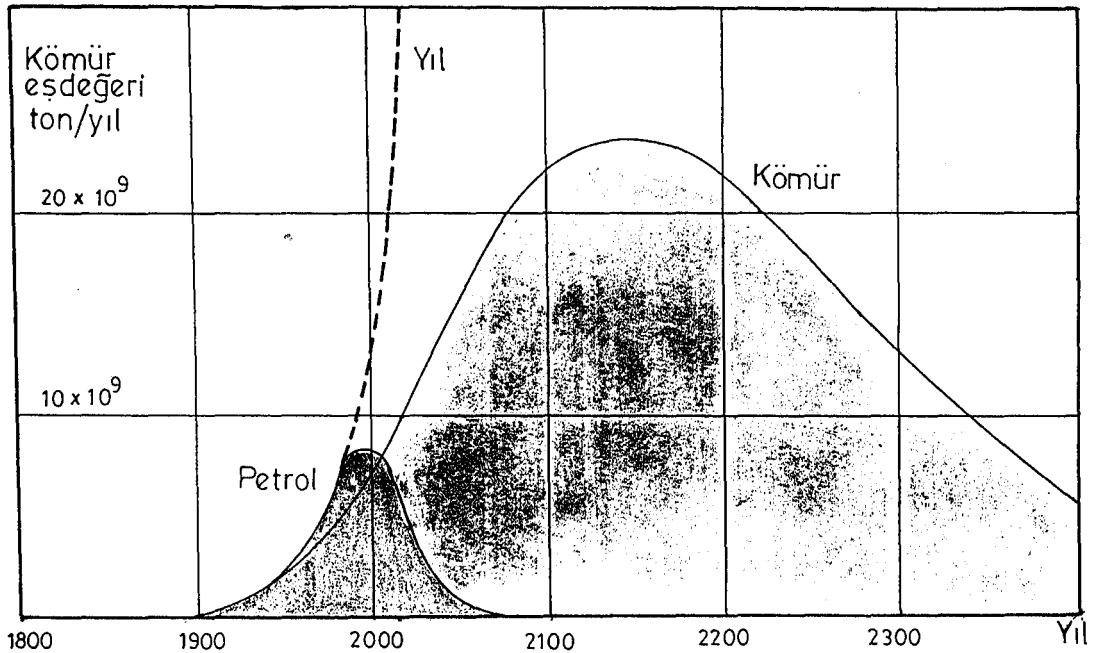
Çizelge 1.2. Dünya enerji tüketimi ve nüfus (Calvin, 1978)

BÖLGE	1950		1960		1970	
	NÜFUS (Milyon)	Nüfus Başına Tüketim (10 ¹⁰ Jul)	Nüfus (Milyon)	Nüfus Başına Tüketim (10 ¹⁰ Jul)	Nüfus (Milyon)	Nüfus Başına Tüketim (10 ¹⁰ Jul)
KUZEY AMERİKA	166,1	23,3	198,7	25,8	226,2	34,7
KANADA	13,7	20,8	17,9	22,8	21,4	34,6
A.B.D.	152,4	23,6	180,8	26,1	204,8	34,7
BATI AVRUPA	302,4	6,09	326,5	8,4	356,4	14,2
OKYANUSYA	12,2	7,7	15,4	9,6	19,2	13,5
LATİN AMERİKA	161,9	1,6	212,4	2,5	282,0	3,42
ASYA	1375,2	0,5	1647,9	0,9	2026,9	1,8
JAPONYA	82,9	2,2	93,2	4,2	103,4	22,0
DİĞER ÜLKELER	1292,3	2,9	1554,7	0,6	1923,5	0,9
AFRİKA	217,0	0,6	276,0	0,8	349,5	1,1
S.S.C.B ve Doğu AVRUPA	269,8	5	312,9	8,8	348,4	13,5
S.S.C.B	180,0	5	214,4	8,8	242,8	13,9
DOĞU AVRUPA	89,8	5,2	98,5	8,6	105,6	12,7
DÜNYA	2504,5	3,2	2989,9	4,4	3608,6	6,3

Çizelge 1.3. Dünya yenilenemeyen enerji kaynakları (Serim, 1979)

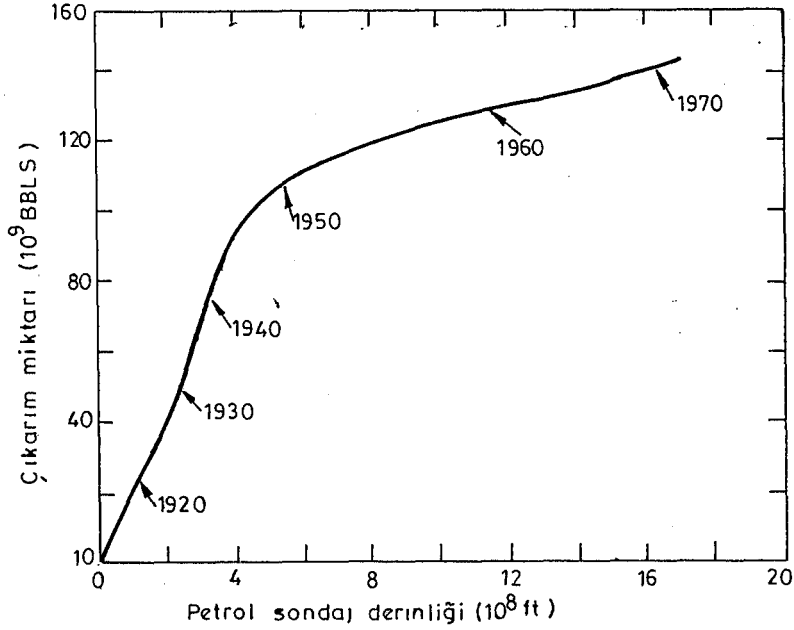
BÖLGE	KATI YAKIT (10 ¹⁸ Jul)	HAM PETROL (10 ¹⁸ Jul)	TABİİ GAZ 10 ¹⁸ Jul)	URANYUM (10 ¹⁸ Jul)	TOPLAM 10 ¹⁸ Jul)
AFRİKA	379,8	553,9	213,1	211,0	1357,8
ASYA	2753,6	2332,8	456,8	3,2	5546,1
AVRUPA	2771,9	60,1	162,5	52,8-295,1	2997,3-3239,9
S.S.C.B	3507,9	352,4	609,8	Bilinmiyor	4470,0
K.AMERİKA	5348,9	317,6	402,0	379,8-443,1	6448,2-6511,5
G.AMERİKA	52,8	329,2	64,4	12,7	458,9
OKYANUSLAR	485,3	9,5	26,4	105,5	626,7
TOPLAM	15.250,2	3955,3	1935,0	765,0-1070,9	21.905-22.210,9

Yeryüzü bilinen kaynaklarına göre gittikçe azalmakta olan petrolün kullanımı eski hızında olmamakla birlikte bugün de artmaktadır. "Birleşik Devletler Jeolojik Araştırma Kurumu"ndan Jeolog King HUBBERT petrol ve kömürün Dünya'da daha ne kadar süre kullanılabilceğini oldukça güvenilir yöntemlerle hesaplamış ve bunları grafik şeklinde ifade etmiştir (Şekil 1.2). Hubbert'a göre 1800'lü yıllarda enerji kaynağı olarak odun kullanılırken sonraları kömür de kaynak olarak önemli rol oynamaya başlamış, 20.yüzyılda ise petrol kullanımı kömür kullanımını geçmiştir. Şekilde görüldüğü gibi petrolün gelecek yüzyılın sonunda tükeneceği varsayılmaktadır. Şekildeki koyu renkli çan şeklindeki eğrinin altında kalan alan halen Dünya'da bulunabilecek petrolü, daha açık renkli çan eğrisinin altında kalan alan ise kömür rezervini göstermektedir. Kömür rezerv eğrisi altında kalan alan petrole oranla oldukça büyüktür (Calvin, 1979). Ayrıca toprak



Şekil 1.2. Kullanılabilir kömür ve petrol rezervi (Calvin, 1979).

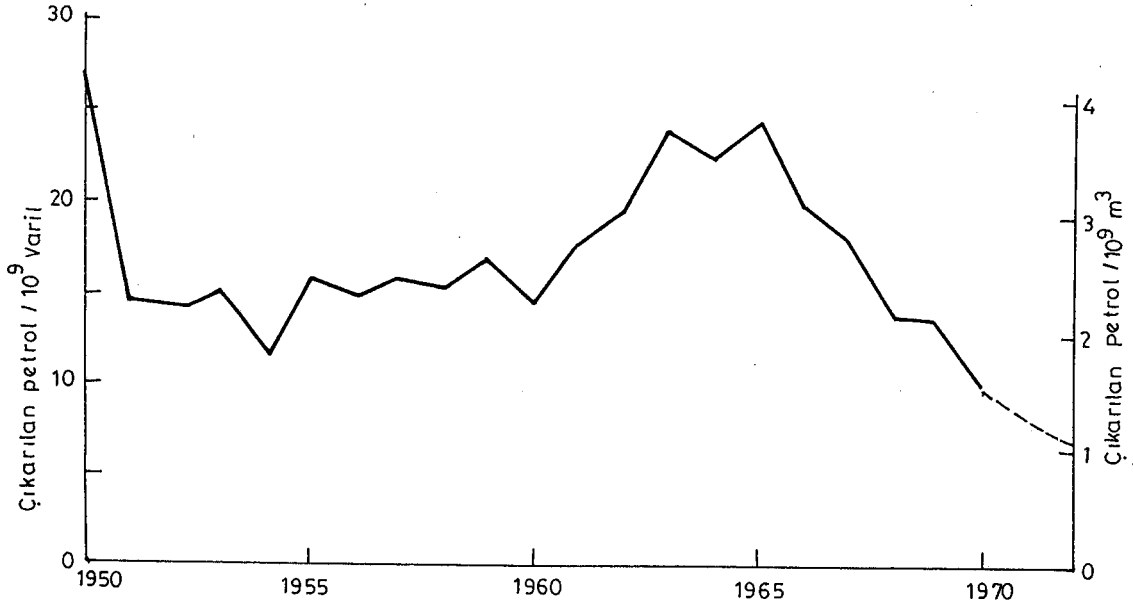
altında bulunan petrolün çıkarılması için artık daha derinlere sondaj yapılması gerekmektedir. Şekil 1.3'te Amerika Birleşik Devletleri ham petrol çıkarım hızının, sondaj derinliği ve çıkarım miktarı bazında yıllara göre değişimi görülmektedir (Calvin, 1978).



Şekil 1.3. A.B.D. ham petrol çıkarımı (Calvin, 1978).

Petrol çıkarım hızı 1920-1950 yılları arasında sabit bir oranda artmaktadır. Ancak 1950'den sonra çıkarım artışı eski hızında değildir ve örneğin petrol sondaj derinliği 1950'ler de $4-5 \times 10^8$ ft ($1,22-1,52 \times 10^8$ m) dolaylarında iken bu derinlik 1970'lerde $16-18 \times 10^8$ ft ($4,9-5,5 \times 10^8$ m)'e ulaşmıştır (Calvin, 1980).

Petrol çıkarımının Dünya genelinde de aynı olduğu Şekil 1.4 incelendiğinde görülecektir. Çıkarılan petrol miktarı yıldan yıla azalma göstermektedir.



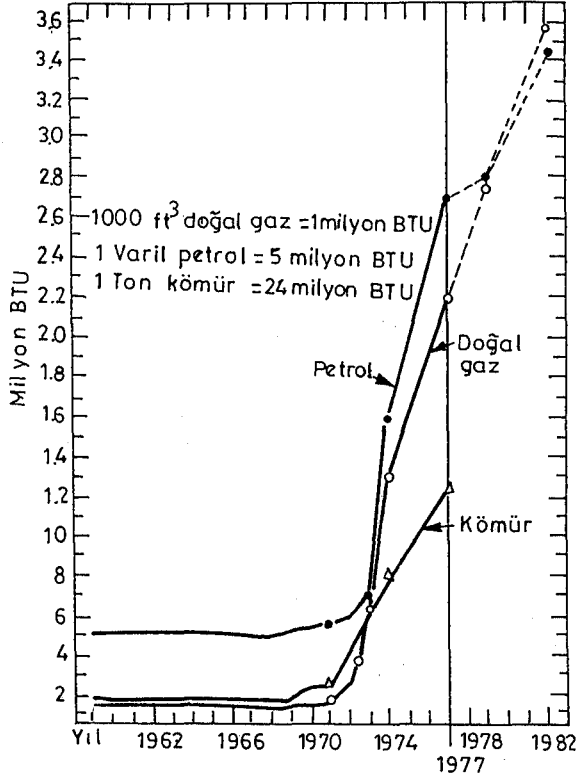
Şekil 1.4. Dünya petrol çıkarımı (S.S.C.B., Doğu Avrupa ve Çin Halk Cumhuriyeti Hariç) (Calvin, 1978).

Dünya'da petrol rezervlerinin azalması ve petrol çıkarım hızının yavaşlaması, politik, ekonomik ve teknik nedenlerle petrol bedellerinin artmasına da neden olmaktadır. (Şekil 1.5). Ambargo yıllarından sonra günümüzde bedel artışı yavaşlamış olmasına rağmen yeni bir hızlanma her an olası görünmektedir.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı Dünya'nın dik-kati bir başka bilinen enerji kaynağına yönelmektedir. Bu kaynak da kullanımı oldukça yaygın olan, petrole göre daha ucuz ve rezervi daha fazla olan kömürdür.

1.2. Katı Yakıt Kullanımından Doğan Sorunlar

Günümüzden milyonlarca yıl önce yaşamış fotosentez ya-



Şekil 1.5. Ortalama fosil yakıt bedelleri(Calvin, 1978).

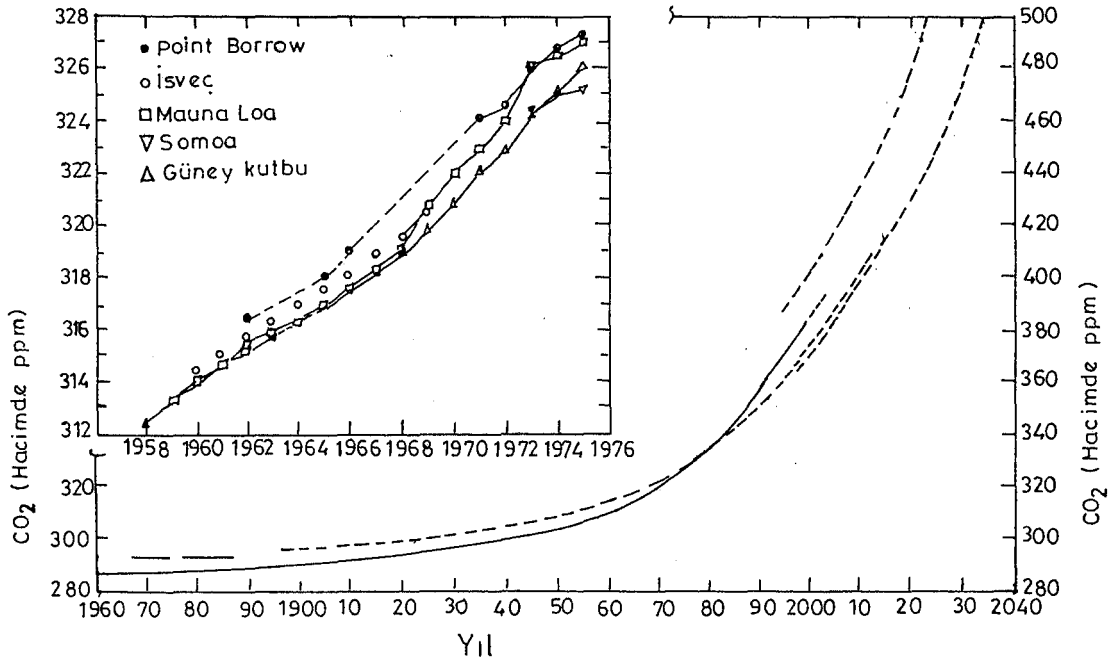
pan yeşil bitki kalıntılarının bir bölümü katı yakıt olarak toprak altında fazla miktarda bulunmaktadır. Ancak petrole oranla rezervi daha fazla olan ve petrol yerine yakıt olarak daha yaygın biçimde kullanılan kömür, beraberinde pek çok sorunu da getirmektedir. Eğer kömür kullanımı sürdürülecek olursa, bu sorunlar göz önüne alınmalı ve giderilmesine çalışılmalıdır.

Kömürün doğrudan veya dolaylı olarak yakılması sonucu insan ve çevre sağlığı için zararlı pek çok madde (CO_2 , SO_2 , kül, vb.) çevreye ve atmosfere dağılmaktadır. Bu etkenler ve rezervinin fazla olması kömür bedellerinin düşük seviyede kalmasına neden olmaktadır (Calvin, 1979).

Kullanılan kömürün kükürt içeriği fazla ise atmosfere

atılan kükürtdioksit havanın nemi ile birleşecek ve yeryüzüne asit yağmurları şeklinde dönecektir. Yine kül, insan ve çevre için çok zararlı bir kirleticidir.

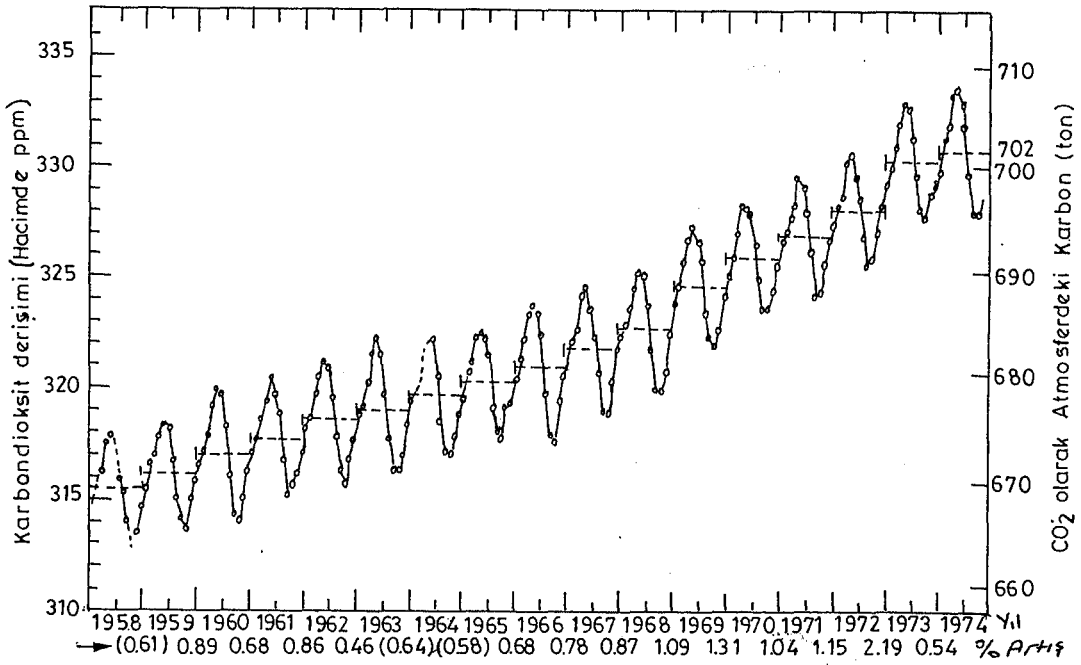
Kömürün yakılması sonucu atmosfere gönderilen diğer bir önemli gaz karbondioksittir. Atmosferde karbondioksit derişimi yıldan yıla artmakta ve birçok araştırmacı bu artışı gözlemektedir. Önce 1958-1978 yılları arasındaki yirmi yıllık bir sürede Dünya'nın çeşitli bölgelerindeki beş araştırma istasyonunda atmosferdeki karbondioksit derişimleri ölçülmüştür. Ölçümler, Point Barrow (Alaska), İsveç, Mauna Loa (Pasifik okyanusu), Samoa ve Güney Kutbu'nda yapılmış, gözlenen sonuçlar grafik olarak ifade edilmiştir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Dünya atmosferindeki CO₂ derişimi (Calvin, 1980).

Yirmi yıl süren gözlemler sonucu yapılan ekstrapolas-

yonla atmosferdeki karbondioksit derişiminin geçmiş yıllarda ne olduğu ve gelecekte hangi düzeye ulaşacağı tahmin edilebilmektedir. Örneğin 1860 yılında atmosferdeki karbondioksit derişimi 290 ppm iken, yüz yıllık bir süre içinde yaklaşık %15 artarak 330 ppm'e ulaşmıştır (Calvin, 1979). Ölüm yapılan beş istasyondan biri olan Pasifik Okyanusu'nda Mauna Loa'daki sonuçlar ayrıca incelenecek olursa durum daha iyi anlaşılacaktır (şekil 1.7).



şekil 1.7. Mauna Loa'da gözlenen atmosferik CO₂ derişimleri (2500 m). (Calvin, 1978).

Sonuçlar "Mauna Loa" dağı zirvesindeki istasyonda kaydedilmiştir. Bu istasyonun gözlem için seçiliş nedeni yerleşim bölgelerinden ve atmosferi kirleten diğer etkenlerden uzak oluşudur.

şekilde grldğu gibi atmosferdeki karbondioksit seviyesi yaz aylarında düşmekte, kış aylarında yükselmekte ve

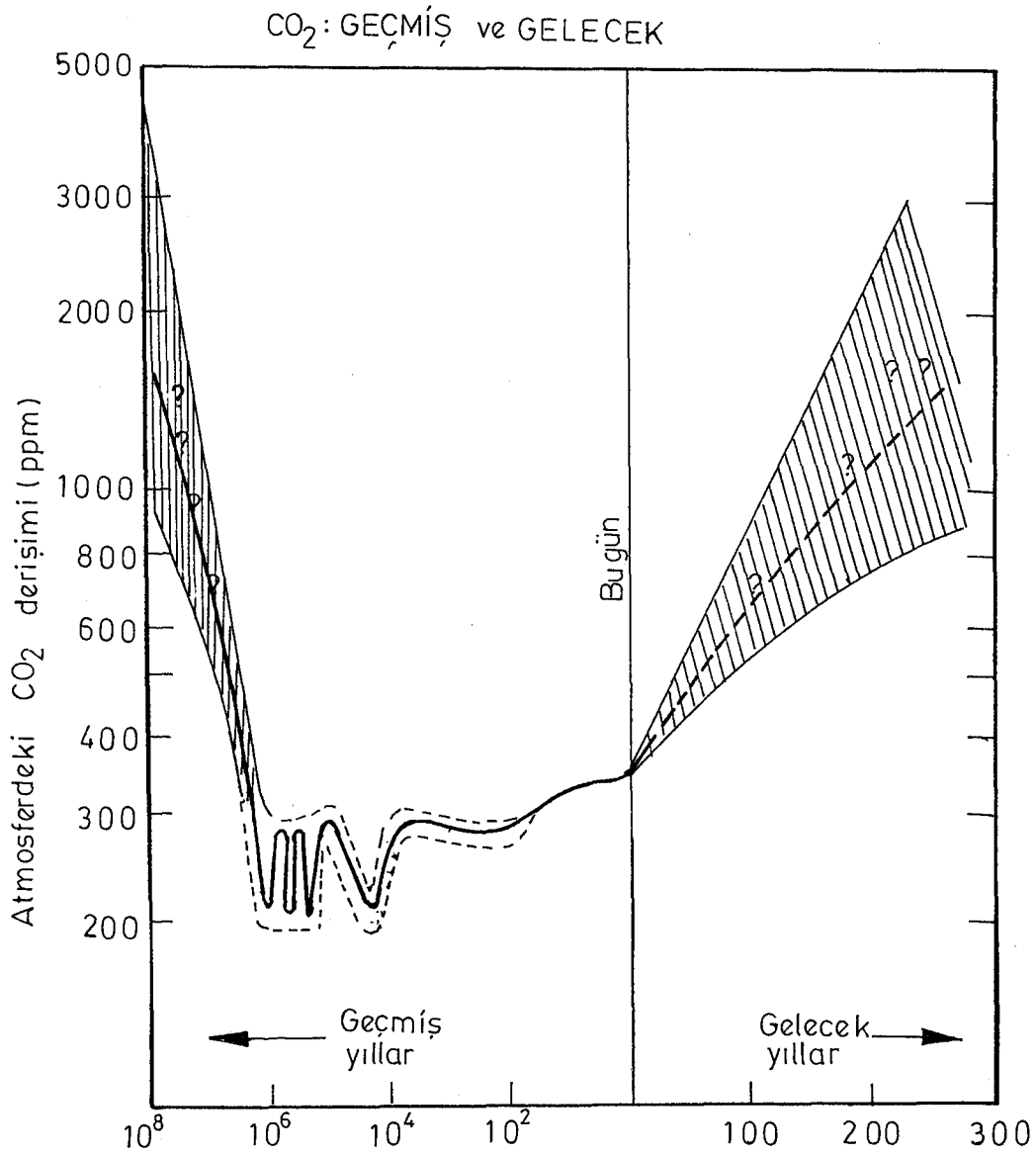
her yıl daha yüksek sonuçlar gözlenmektedir. Mauna Loa istasyonunda 1958 yılında atmosferde ölçülen karbondioksit derişimi 315 ppm iken, bu miktar onbeş yıl sonra 330 ppm'e ulaşmıştır. Yine bu grafikte ekstrapolasyon yapıldığında 1860' larda atmosferdeki karbondioksit derişiminin 290 ppm dolaylarında olacağı varsayılabilir. 1860'tan 1980'e karbondioksit derişiminde yaklaşık %15'lik bir artış gözlenmiştir. 1973-1978 arasında geçen petrol ambargosu yıllarında artış az olmuş, ancak daha sonra karbondioksit derişimi tekrar artmaya başlamıştır (Calvin, 1986).

Yine bir başka araştırmacı grubunun yaptığı gözlemlerin sonuçları Şekil 1.8'de görülmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi karbondioksit derişimi gelecek yıllarda atmosferde önemli boyutlara ulaşacaktır (Sundquist and Broecker, 1985).

Toprak altından çıkarılan hidrokarbonların yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit, petrole oranla kömür yakılmasında daha fazla oluşmaktadır. Çünkü petrol alifatik yapısı nedeniyle yaklaşık her karbon atomuna karşılık iki hidrojen atomu içerirken, kömür aromatik yapısı nedeniyle hidrojen atomlarından daha fazla karbon atomuna sahiptir (Calvin, 1986).

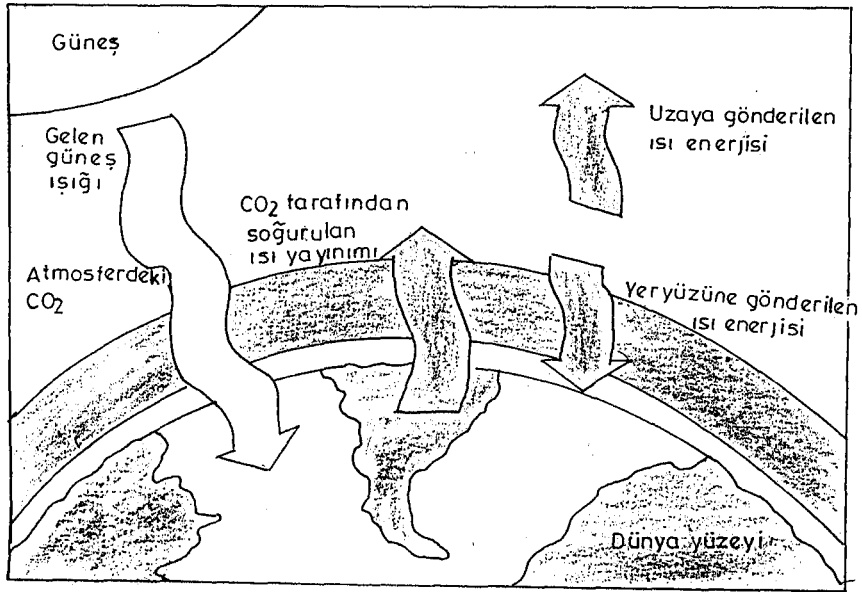
Atmosferdeki karbondioksit derişimi öneminin nedeni ise karbondioksitin özel bir gaz olmasındandır. Karbondioksit gazının fiziksel özellikleri, çevre kirliliği ile yakından ilgilidir. Karbondioksit görünür ışık için geçirgen fakat kırmızıötesi ışık için geçirgen değildir. Bu nedenle atmosferdeki karbondioksit tabakası Dünya için bir sera etkisi "Greenhouse Effect" oluşturur (Şekil 1.9).

Güneşten gelen görünür ışık demetinin yaklaşık %99'u atmosferdeki karbondioksit tabakasından kolaylıkla geçerek yeryüzüne doğrudan ulaşır. Dünya yüzüne ulaşan bu ışık deme-



Şekil 1.8. Atmosferdeki CO_2 derişimleri
(Sundquist and Broecker, 1985)..

ti yeryüzüne çarptıktan sonra atmosfere ısı enerjisi olarak döner. Ancak atmosferdeki karbondioksit tabakası fiziksel özellikleri nedeni ile gelen bu enerjiyi yeryüzüne kırmızı-ötesi ışık olarak geri yansıtır. Atmosferdeki karbondioksit

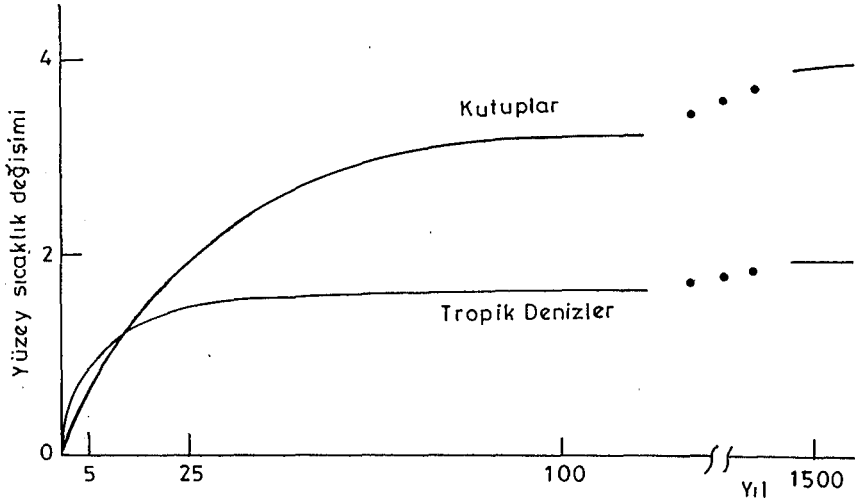


Şekil 1.9. CO₂ Tabakasının oluşturduğu sera etkisi (Calvin, 1980).

tabakasının kalınlığı arttıkça Dünya'ya gönderilen kırmızı-ötesi ışık miktarı ve dolayısı ile Dünya sıcaklığı da artmaktadır. Yapılan istatistiksel analizler sonucunda atmosferdeki karbondioksit tabakasının kalınlığının yaklaşık %10 artmasının yeryüzü sıcaklığının 0,1-0,4°C yükselmesine neden olacağı anlaşılmaktadır. 1860-1960 yılları arasında Dünya sıcaklığı 0,4°C artmıştır (Calvin, 1980).

Atmosferdeki karbondioksit derişiminin artışının önemli sonuçlarından biri de okyanusların yüzey sıcaklıklarının da artmasıdır (Şekil 1.10).

Eğer Dünya sıcaklığı artmaya devam ederse, bu yıllık düzensiz artışlar kutup buzulları üzerinde olumsuz etkiler meydana getirecektir. Bunlardan biri de Güney Kutbu'ndaki buzulun küçülmekte olmasıdır. Son yedi yıl içinde yapılan ölçümler sonucu (ölçümleri Amerikan ve Sovyet Deniz Kuvvetleri de doğrulamıştır) Güney Kutbu buzulunun yaklaşık 12-13 milyon km²'den 10 milyon km²'ye düştüğü gözlenmiştir. Bir başka de-



Şekil 1.10. Okyanus yüzey sıcaklıkları değişimi (Calvin, 1986).

yimle iki milyon km^2 buz Güney Kutbu buzulundan erimiştir. Buzul üzerindeki sıcaklık dağılımının artması da buzulun kalınlığının azalmasına neden olmuştur. Böylece azalan buzul kadar "Yeni Su"da Dünya Okyanuslarına katılmıştır. Dünya denizlerindeki seviye yükselme oranı 1800-1940 yılları arasında yaklaşık 1 mm/yıl iken, bu artış 1940 yılından 1980'e yılda 2-3 mm'ye ulaşmıştır (Calvin, 1986).

Buzulların küçülmesi tehlikesinin önemini vurgulamak üzere yaklaşık 50.000 yıl öncesi düşünülürse, Dünya sıcaklığının daha yüksek ve buzulların daha küçük olduğu o devirde Kuzey Amerika doğu sahilinin sular altında olduğu tahmin edilebilir. Halen bu sahillerde büyük bataklıkların bulunması da bunun kanıtı olarak gösterilebilir. Görünen odur ki karbon-dioksit tabakasının kalınlığı bu hızla artarsa Dünya'nın çok ilerde bir kez daha o devri, yaşaması kaçınılmaz olacaktır. (Calvin, 1986).

Kömürden bir başka faydalanma şekli de sıvılaştırıldıktan veya gazlaştırıldıktan sonra yakıt olarak kullanılmasıdır.

Kömürün sıvılaştırılmasıyla elde edilen petrolün kullanımı, önce 1.Dünya Savaşı daha sonra da 2.Dünya Savaşı yıllarında denenmiştir.

A.B.D.'de kömürden petrol elde eden deneme amaçlı bir tesisin tasarımı, günde 25.000 ton kömür işleyecek şekilde yapılmıştır. İşletmenin günlük polisiklik aromatik madde üretimi 200.000 lb (yaklaşık 91 ton) ve benzopren üretimi ise 10 lb olacaktır (Calvin, 1978). Benzopren ve diğer çok halkalı aromatik hidrokarbonların karsinojen etkili bileşikler olduğu saptanmıştır. Kömür sıvılaştırılmasında ortaya çıkan önemli bileşik 3.4 benzopren çok kuvvetli bir karsinojendir ve mg seviyesindeki miktarı dahi akciğer kanserine neden olmaktadır (Oskay, 1975). Şüphesiz benzopren kömür petrolünden uzaklaştırılabilir fakat bu takdirde de maliyet artacaktır.

Sonuçta kömürün doğrudan yakılmasının yanısıra dolaylı yakılması da (sıvılaştırılarak veya gazlaştırılarak) insan ve çevre sağlığı üzerinde önemli etkiler yapmaktadır. Böylece dikkatler diğer alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir.

1.3. Alternatif Enerji Kaynakları

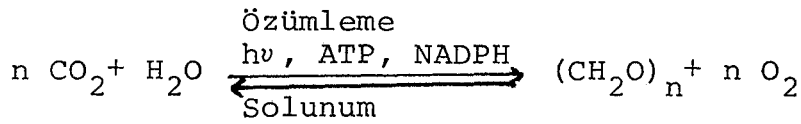
Tükenen fosil hidrokarbonların yerine enerji kaynağı olarak yeni alternatifler bulma konusunda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu kaynakların en belli başlıları, nükleer enerji, jeotermal enerji, hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve biyokütledir. Bu alternatif enerji kaynakları arasında bitkilerin fotosentez sonucu oluşturdukları biyokütle önemli bir yer tutmaktadır (Cücer ve Demirtaş, 1985).

1.3.1. Fotosentez

Bilindiği gibi fotosentez yapan bitkiler, güneş enerji-

sini kimyasal enerjiye dönüştürerek bu enerjinin büyük bir kısmını karbonhidratlar şeklinde depo etmektedirler.

Doğada meydana gelen en önemli olaylardan biri olan fotosentez işleminde, yeşil bitkiler güneşten gelen ışık enerjisi ile karbondioksit ve suyu birleştirirler. Fotosentezin genel tepkime denklemi,



şeklindedir. Sağa doğru olan tepkime fotosentez, sola doğru olan ise solunum olarak tanımlanır. Doğada bulunan tüm bitkiler fotosentez yapamaz, ancak, ışık soğurabilecek karakterde pigment içeren bitkiler bu işlemi gerçekleştirebilirler. Bu pigmentlerin en yaygın olanı klorofildir.

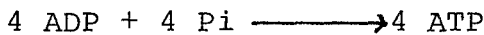
Fotosentez olayı iki basamakta gerçekleşir. Bunlardan ilki ışık fazında, ikincisi de karanlık fazda meydana gelir (şekil 1.11).

Işık fazında,

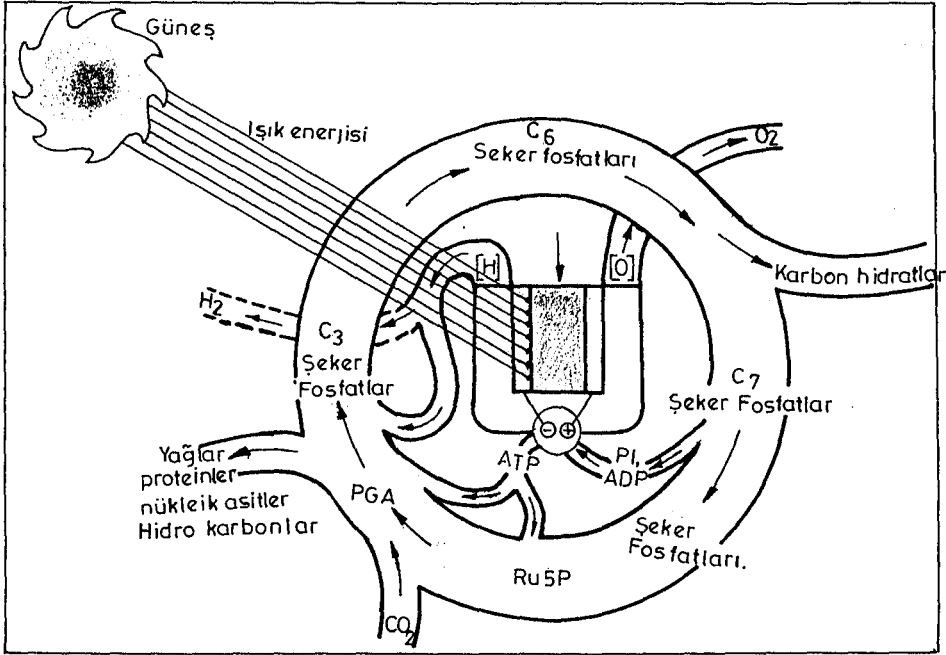


oluşur.

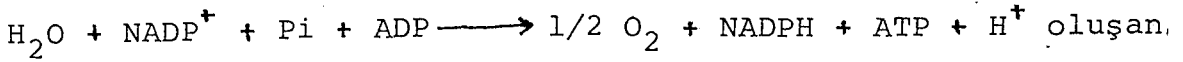
Klorofil içeren bir bitkiye ışık verilince, kloroplast içinde bulunan bileşikler ışık enerjisini kimyasal enerji haline sokarlar ve fotosentetik fosforlanma ile,



oluşur. Her iki tepkime denklemi birlikte yazılacak olursa,



Şekil 1.11 Yeşil bitkilerce gerçekleştirilen fotosentez (Calvin, 1978).



ATP ve NADPH, CO_2 indirgenmesi işleminde kullanılır (Torssell, 1983).

Karanlık tepkimesinde ise karbondioksit ATP ve NADPH ile tepkimeye girer ve karbohidratlar oluşur. Karbohidratların indirgenmesi ile de hidrokarbonlar elde edilir (Manitto, 1981).

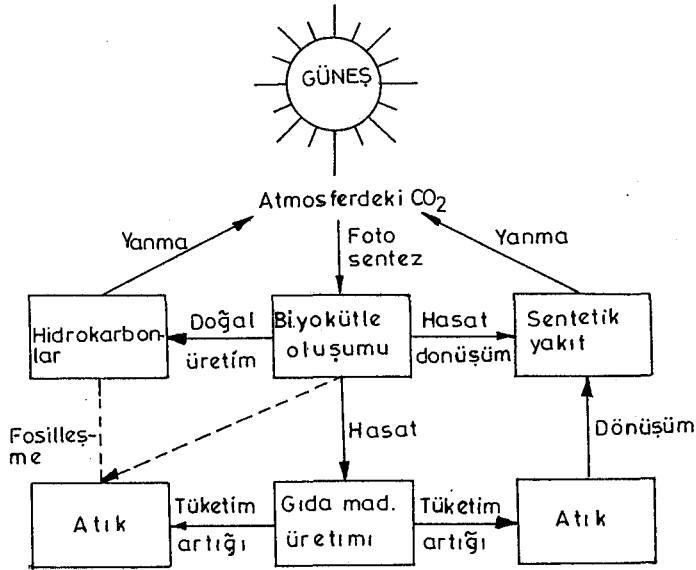
2. BİYOKÜTLEDEN ALTERNATİF YENİLENEBİLİR ENERJİ ÜRETİMİ

Bundan yaklaşık olarak onbeş yıl önce ortaya çıkan petrol krizi ve buna bağlı olarak doğan ve gittikçe büyüyen yakıt sorununa çare olabilecek alternatif enerji kaynakları geliştirme çalışmaları gün geçtikçe artmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle ile ilgili çalışmalar zaman içinde daha da güncellenmektedir.

Dünya'da mevcut fosil yakıtların tükenmesi sonucu fosil olmayan karbon kaynaklarından yapay yakıt ve kimyasal madde eldesi için çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir. Tükenen fosil kaynakların yerine konabilecek, kara ve suda yetişen bitkiler ve fotosentetik organizmaların tümü biyokütle olarak sınıflandırılmaktadır. Bitkilerin gerçekleştirdikleri fotosentez olayı sonucu oluşan biyokütleden hidrokarbon ve yapay yakıt eldesinin akım şeması Şekil 2.1'de görülmektedir.

Güneş ışığı ve karbondioksit ile gerçekleştirilen fotosentez sonucu oluşan biyokütleden, doğal üretimle hidrokarbon oluşabileceği gibi, hasat edilen bitkiye uygulanan çeşitli dönüşümlerle yapay yakıt eldesi olasıdır.

Biyokütleden katı, sıvı veya gaz yakıt elde etmek için farklı yöntemler uygulanabilir. Karada ve suda yaşayan biyokütle kaynaklarına uygulanabilecek çeşitli dönüştürme süreçleri ve elde edilen ürünler Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.



Şekil 2.1. Biyokütleden enerji eldesi (Kirk-OTHMER, 1980).

Biyokütle ile ilgili çalışmaların güncelleşmesinin önemli nedenlerinden biri, doğrudan özütlenme ile elde edilen ve bazı kaynaklarca "Biocrude" olarak isimlendirilen özütün, lipidler, trigliseridler, vakslar, terpenler, fitosteroller ve diğer isopren bileşikleri içermesi ve bu karışımın katalitik parçalanma ile sıvı yakıt ve kimyasal hammaddelere dönüştürülebilmesidir (Mc Laughlin and Hoffman, 1982).

2.1. Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Yenilenebilir alternatif yakıt kaynağı olarak biyokütleye uygulanabilecek dönüşüm süreçleri, fiziksel, biyolojik-biyokimyasal, ısıl ve kimyasal olmak üzere dört ana grupta incelenebilir.

Çizelge 2.1. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri. (Kirk-Othmer, 1980)

Biyokütle Kaynağı	Dönüşüm Süreçleri	Enerji Cinsinden Ürünler	
Kara kökenli Ağaçlar, Bitkiler, Otlar.	Ayırma	Enerji	Isıl, Buhar, Elektrik.
	Yakma		
	Piroliz		
	Hidrojenleme		
Su Kökenli Tek Hücreli Yosunlar, Çok Hücreli Yosunlar, Su Bitkileri.	Fermentasyon	Katı yakıt- lar	Karbonca zengin madde, Yanabilir maddeler.
	Biyofotoliz		
	Kısmi Oksidasyon	Gaz yakıt- lar	Metan, Hidrojen, Düşük Isıl Değerli gazlar. Orta Isıl. Değerli gazlar. Hafif Hidro- karbonlar.
	Kimyasal Hidroliz		
	Enzim Hidroliz		
	Diğer Kimyasal Dönüşümler		
	Doğal Süreçler		

2.1.1. Fiziksel süreçler

2.1.1.1. Parçacık boyutu küçülmesi

Parçacık boyutu küçülmesi biyokütlenin, doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak briketlenmesi, dönüşüm

süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir. Biyokütlenin son parçacık boyutu, ona uygulanacak dönüşüm sürecine bağlıdır. Örneğin, termal gazlaştırma işlemlerinde parçacık boyutu sürecin oluşum hızını etkiler.

2.1.1.2. Ayırma

Biyokütle için ayırma süreçlerine, özütleme, damıtma, filtrasyon ve kristalizasyon işlemleri örnek verilebilir.

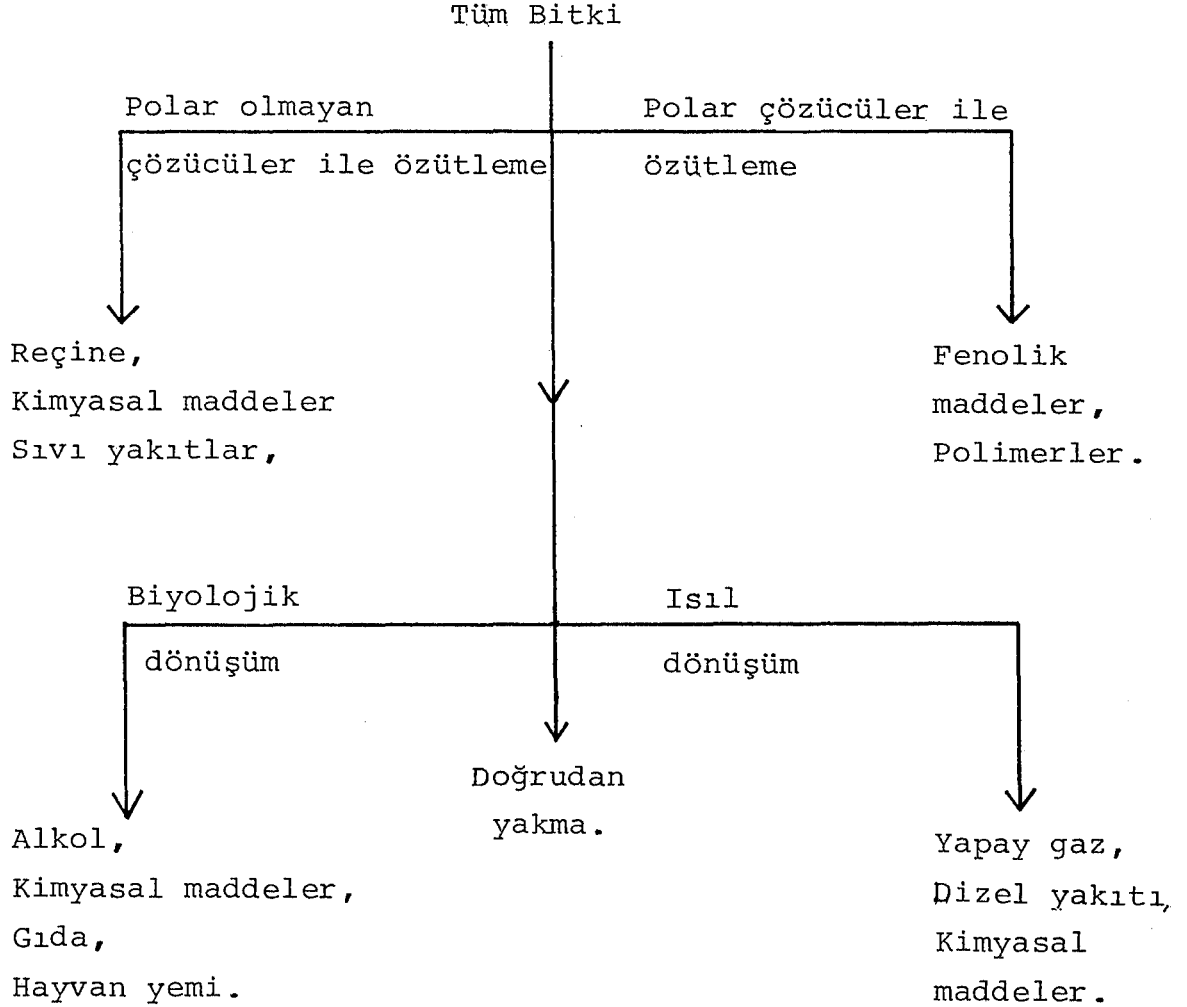
Bitkilere uygulanabilecek özütleme işleminde polar olmayan çözücülerle, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücülerle polimerler ve fenolik maddeler kazanılabilirler. Yine özütleme işlemi artığı bitki küspesinden doğrudan yakma ile enerji elde edilmesinin yanı sıra biyolojik ve ısıl dönüşümle alkol, kimyasal maddeler hayvan yemi, yapay gaz v.b. elde edilmesi olasıdır (şekil 2.2).

2.1.1.3. Kurutma

Kurutma işlemi, biyokütleden suyun buharlaştırılması işlemidir. Biyokütlenin en ucuz kurutulma yöntemi açık havada yapılanıdır. Ancak açık havada kurutma yeterli değilse, püskürtmeli kurutucular ve sıcak hava akımlı fırınlar kullanılır.

2.1.1.4. Briketleme

Biyokütlenin briketlenerek katı yakıt halinde tüketime hazırlanmasıdır.

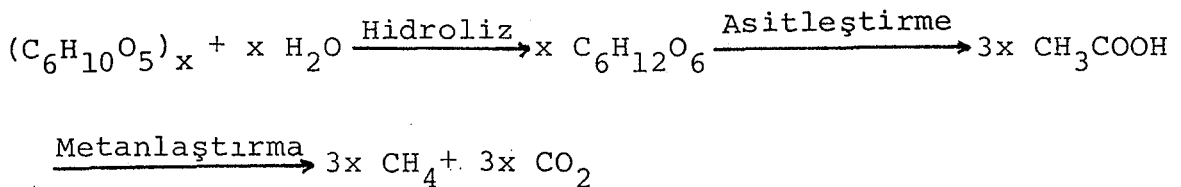


Şekil 2.2. Biyokütleden elde edilen ürünler (Hoffman, 1983).

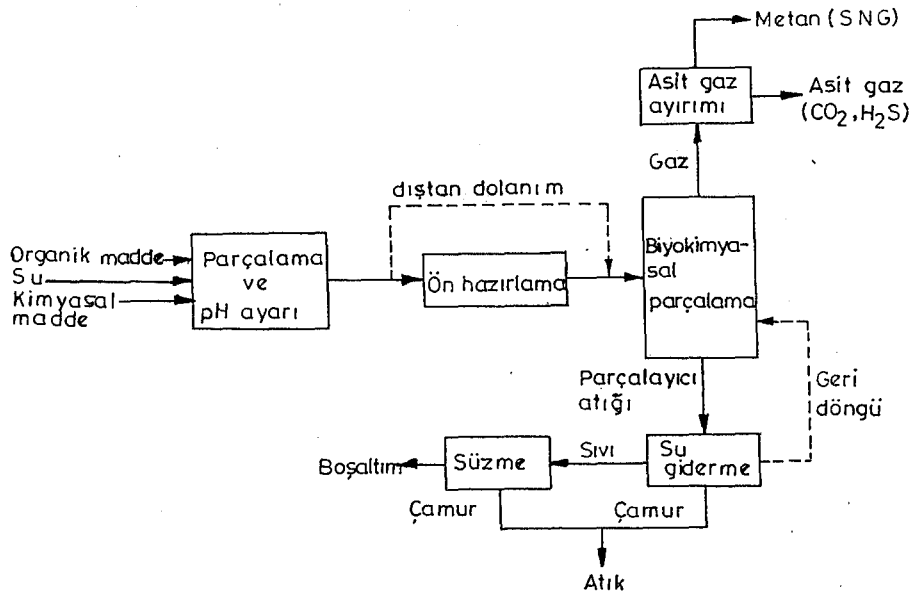
2.1.2. Biyolojik ve biyokimyasal süreçler

2.1.2.1. Biyokimyasal parçalanma

Metan gazının, biyokütlenin sudaki bulamacından oksijensiz ortamda elde edildiği bu süreç, yıllardır kanalizasyonlarda biriken atıkların parçalanarak yakıt gazı üretilmesi için kullanılmaktadır.



Yukarıdaki tepkime denklemi ile oluşan metan gazının elde edildiği bir sürecin akım şeması Şekil 2.3'te görülmektedir (Kirk-Othmer, 1980).



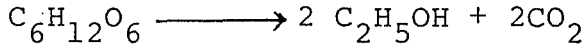
Şekil 2.3. Biyokimyasal parçalama ile metan gazı eldesi (Kirk-Othmer, 1980).

2.1.2.2. Fermentasyonla alkol eldesi

Fermentasyonla alkol ve buna bağlı olarak yakıt eldesi, biyokütlenin en fazla değerlendirildiği alanlardan biridir. Bu süreçte kullanılan bitkilerden ilk akla geleni şekerkamışıdır ve Güney Amerika'da yaygın kullanım alanına sahiptir. Brezilya, Dünya'da şekerkamışını en fazla üreten ülkelerden biridir ve 1974 yılında şekerkamışından 10 milyon ton ham şeker ve şeker melasından da fermentasyonla 700 milyon litre alkol elde etmiştir. Şekerkamışından fermentasyonla alkol üretimi 1978'de $2,7 \times 10^9$ litreye, 1981'de $4,4 \times 10^9$ litreye, 1985'te ise 7×10^9 litreye ulaşmıştır. (Kingsolver, 1982). Brezilya'lılar kullandıkları sıvı yakıtın %20'sinin alkolden elde edilmesini hedef almışlar ve bu enerji kaynağına dayalı

kimya endüstrilerini geliştirme çalışmalarına başlamışlardır. Ayrıca Brezilya otomotiv endüstrisi de doğrudan alkolle çalışan otomobiller üretmeye ve Brezilya'ya otomobil ihraç eden ülkeler de sattıkları otomobilleri bu yeni yakıta göre tasarlamaya başlamışlardır (Calvin, 1980).

Şekerkamışından elde edilen şekerin alkole dönüşümü sırasında yarı yarıya ağırlık kaybı meydana gelmekte,



ve 180 gram şekerden 92 gram alkol elde edilebilmektedir (Calvin, 1978).

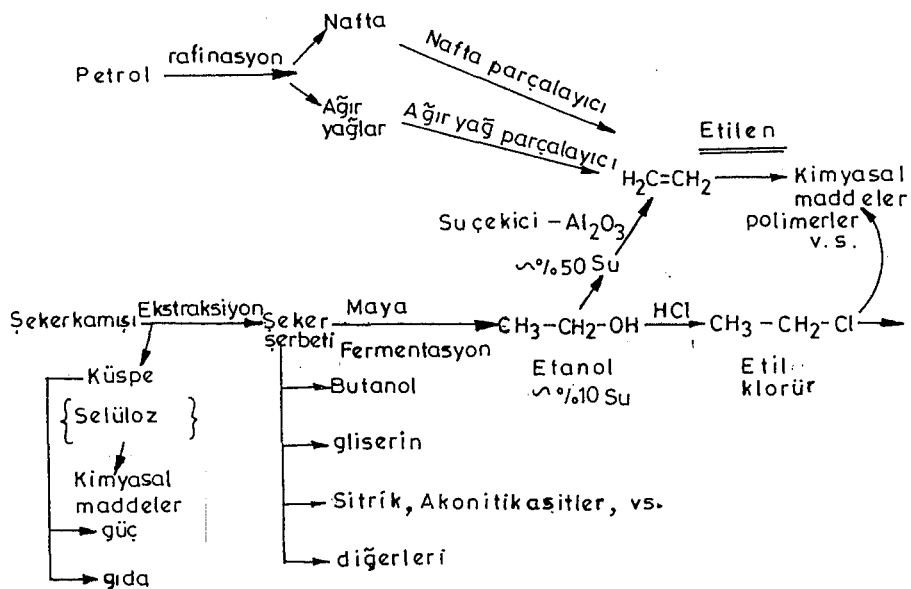
Alkollerin yakıt özellikleri, benzinde bulunan ve yakıt özellikleri çok iyi olan izooktan ile çizelge 2.2'de karşılaştırılmıştır (Kuleli, 1983).

Fermentasyon ile elde edilen alkolün önemli bir kullanım tarzı da petrokimya endüstrisinin önemli hammaddesi etilene dönüştürülerek kullanılmasıdır. Etanol dehidratasyonunun bilinen yöntemi, alkolün alüminyum oksit üzerinden geçirilerek etilen elde edilmesidir (Şekil 2.4). Böylece petrol parçalanması ile elde edilen etilenin bitkilerden de elde edilebileceği kanıtlanmaktadır (Calvin, 1978).

Amerika Birleşik Devletleri'nde de fermentasyon yakıtı alanında çalışmalar yapılmaktadır. Birkaç Amerikan eyaletinde özellikle Nebraska'da "GASOHOL" adı verilen yakıt mısırdan fermentasyonla üretilmiştir. Bu yakıtın %10'u alkol, %90'ı ise benzindir. Yapılan çalışmada uygulanan programın sadece teknik açıdan değil, ekonomik olarak da başarılı olduğu görülmüştür. Ancak gasoholü kullananların bir bölümü bu yakıtın

Çizelge 2.2. İzooktan ve alkollerin Özellikleri. (Kuleli, 1983)

Özellik	İzooktan	Metanol	Etanol
Kimyasal Formül	C_8H_{18}	CH_3OH	C_2H_5OH
C/H Ağırlık Oranı	5,2	2,0	4,0
%H	15,9	12,6	13,1
%C	84,1	37,5	52,1
%O	0,0	49,9	34,8
Donma Noktası ($^{\circ}C$)	-56,5	-97,8	-117,8
Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)	125	65	78,5
Yoğunluk (kg/m^3)	702	796	794
Alt Isıl Değer (MJ/l)	31	15,9	21,4
Stok Hava-Yakıt Oranı	15,1	6,44	8,96
Buhar Basıncı (kPa)	80	32	21
Tutuşma Sınırı (Hac %)	1-6	7-36	4,3-18
Oktan Sayısı (ROS)	100	110	108



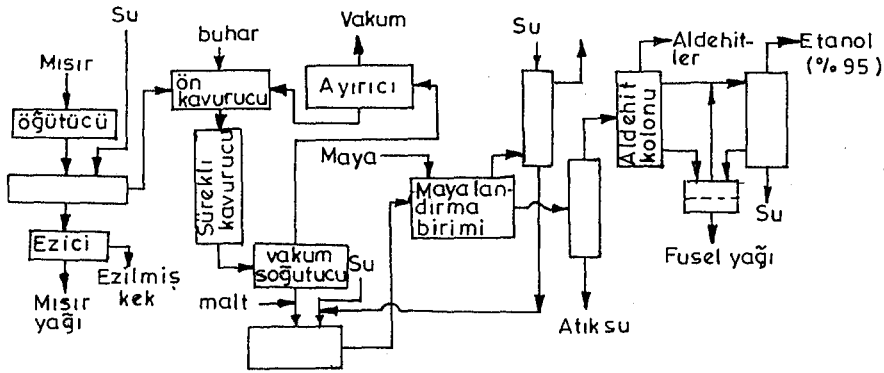
Şekil 2.4. Alkolden etilen eldesi (Calvin, 1978).

tarım amacıyla kullanılacak mısır tohumu bedellerini artıracacağını savunmaktadır. Gasohol, benzinden daha ucuzdur. Çizelge 2.3'te mısır ve şekerkamışından fermantasyonla elde edilen alkol için enerji analizi (Calvin, 1980), şekil 2.5'te ise etanol üreten bir tesisin akım şeması görülmektedir (Kirk-Othmer, 1980).

Çizelge 2.3. Mısır ve şekerkamışından elde edilen alkol için enerji analizi (Calvin, 1980)

Enerji (Mcal/hektar/yıl)		
	Şekerkamışı	Mısır
Kullanılan enerji: Tarım	4.138	12.008
Alkol üretim tesisi maliyeti	+ 10.814	+ 26.146
	<hr/> 14.952	<hr/> 38.154
Üretilen enerji		
Alkolden	20.000	23.512
Küspe	+ 17.550	+ 41.418
	<hr/> 37.550	<hr/> 64.930
Net enerji üretimi	22.958	26.776
Etanol (lt/hektar/yıl)	3564	4179

Bitkilerden yakıt üretimi konusundaki son gelişmelerden biri de Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan çalışmalar sonucu bitki tohumlarından elde edilen yağların transesterleşme yöntemiyle dizel yakıt haline dönüştürülmesidir. Bu işlemde genellikle trigliserid olan ve yakıt olarak doğrudan kullanılamayan tohum yağları metanol ile bir asit katalizörü eşliğinde tepkimeye sokularak ester değişimi sağlanır. Oluşan üründe altta gliserin, üstte ise metil esterleri vardır. Bu iki madde birbirinden kolaylıkla ayrılabilir ve metil es-



Şekil 2.5. Mısırdan etanol elde edilen bir tesisin akım şeması (Kirk-Othmer, 1980).

terleri karışımı dizel yakıt olarak doğrudan kullanılabilir. Bu ve benzeri süreçler çeşitli tohum yağlarına uygulanabilir. Çizelge 2.4'te çeşitli bitkilerin yağ içerikleri ve verimleri özetlenmiştir. Bitki yağları yapay yakıt üretimi için ekonomik değildir. Çünkü gliserid bedeli yüksek, petrol bedeli ise düşüktür.

Çizelge 2.4. Çeşitli bitkilerin yağ içerikleri ve Yağ verimleri (Calvin, 1985)

Bitki	Yağ İçeriği Ağırlık %	Ortalama Yağ Verimi kg/hektar
Palmiye (Malezya)	20	3,475
Hindistan Cevizi (Filipinler)	65-80	800
Yerfıstığı (A.B.D.)	45-50	790
Aspir (A.B.D.)	30-35	762
Ayçiçeği (A.B.D.)	40-45	589
Kolza (Kanada)	40-45	409
Soya Fasülyesi (A.B.D.)	18-19	319
Mısır (A.B.D.)	4.8	254
Keten Tohumu (A.B.D.)	45-50	230
Susam (Hindistan)	45-50	220
Pamuk Tohumu (A.B.D.)	18-20	140

2.1.2.3. Biyofotoliz

Suyun, ışık enerjisi kullanılarak hidrojen ve oksijene bozunması, yeşil bitkilerde ve mavi-yeşil yosunlarda biyofotoliz olarak isimlendirilmektedir.

Bu konuda laboratuvar ölçeğinde çalışmalar yapılmaktadır fakat pratik bir süreç henüz geliştirilememiştir.

2.1.3. Isıl süreçler

Biyokütleden elde edilebilecek yakıt ve enerji için, ısıl süreçler, genellikle tersinir olmayan kimyasal tepkimelerle ısı ve kimyasal enerjinin tepkimeye giren maddelerden ürünlere aktarımını içerir.

2.1.3.1. Yakma

Tam yanma, biyokütlenin oksijenle, karbondioksit, su ve ısı şekline dönüşmesinin hızlı bir tepkimesidir. Tarımsal ürünler, örneğin şekerkamışı plantasyonlarında üretilen küspe, odun vb. yıllardır yakılmak suretiyle yakıt olarak kullanılmaktadır. Porto Rico bu alanda şekerkamışından önemli ölçüde enerji sağlamaktadır. Petrol ambargosundan hemen önce Porto Rico yönetimi şekerkamışından enerji elde etme çalışmalarına başlamıştır. Şekerkamışı genellikle lif içeriği az, şeker içeriği fazla olacak şekilde yetiştirilir. Bu içerik yaklaşık %14-15 dolayındadır. Halbuki Porto Rico'da güç santrallerinde kullanılmak üzere şeker içeriği az (%8-9), lif içeriği fazla olan eski tip şekerkamışı üretimine dönmüştür. Bu tip şekerkamışına yöresel olarak "Enerji kamışı" (Energy cane) da denmektedir (Calvin, 1986).

Ticari olarak faydalı olan pek çok yakma düzeneği mevcuttur. Bu düzeneklerde yanma kamarası, işletme sıcaklığı ve

ısı transfer mekanizmaları farklı olarak tasarlanabilmektedir.

2.1.3.2. Piroliz

Piroliz, organik bileşiklerin oksijensiz ortamda ısı bozunmasıdır. Biyokütle için piroliz işlemi yaklaşık 300-375 °C'de başlar. Karbonca zengin artık madde, organik sıvılar, gazlar ve su, biyokütlenin bileşimine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde kalış süresine bağlı olarak farklı miktarlarda elde edilirler.

Yüksek sıcaklıklar ve reaktörde kalışın uzun olması gaz üretimini artırır. Sıvı ürün veriminin artması için de daha düşük sıcaklık ve kısa alıkonma süresi gereklidir. Selülozun piroliz ürünleri üzerine sıcaklığın etkisi Çizelge 2.5'te görülmektedir.

Piroliz süreçleri, tepkime sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olabilir. Fazla oksijenlenmiş selülozik bileşiklerin hammadde olarak kullanıldığı durumda piroliz düşük sıcaklıkta endotermik, yüksek sıcaklıkta ise ekzotermiktir. Düşük sıcaklıklarda piroliz, tepkime hızı kontrollü, yüksek sıcaklıklarda ise kütle aktarımı kontrollü gerçekleşir.

Piroliz reaktörleri, sabit yatak, akışkan yatak, hareketli yatak, döner fırınlar, yatay fırınlar, gibi çeşitli şekillerde tasarlanabilirler. Biyokütleden yakıt eldesinde yanma ve pirolizin birlikte gerçekleştiği çeşitli kısmi yükseltgenme süreçleri de kullanılmaktadır.

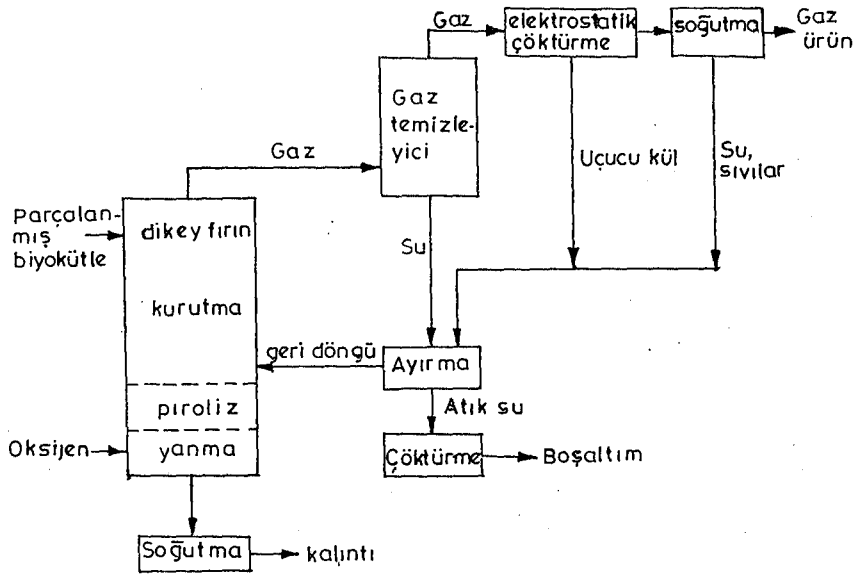
Biyokütlenin tam yanması için gerekli oksijenin stoki-yometrik miktarından daha az oksijenle yürüyen çeşitli ısı dönüşüm süreçleri, kısmi yükseltgenme süreci olarak sınıf-

Çizelge 2.5. Selülozun piroliz ürünleri üzerine sıcaklığın etkisi. (Hoffman and Fitz, 1968; Kirk Othmer, 1980)

	Sıcaklık, °C			
	500	650	800	900
Bileşenler, Ağı. %				
karbondioksit	44,8	31,8	20,6	18,3
karbonmonoksit	33,5	30,5	34,1	35,3
metan	12,4	15,9	13,7	10,5
hidrojen	5,56	16,6	28,6	32,5
etan	3,03	3,06	0,77	1,07
etilen	0,45	2,18	2,24	2,43
Karbonca zengin kalıntı				
Ağı. %				
uçucu madde	21,8	15,1	8,13	8,30
karbon	70,5	70,7	79,1	77,2
kül	7,71	14,3	12,8	14,5
Ürün verimi, Ağı. %				
gazlar	12,3	18,6	23,7	24,4
sıvılar	61,1	59,2	59,7	58,7
karbonca zengin kalıntı	24,7	21,8	17,2	17,7
Gaz verimi				
m ³ /kg yanabilir	0,114	0,166	0,216	0,202
MJ/kg yanabilir	1,39	2,63	3,33	3,05
Üst ısıl değer:				
MJ/m ³	12,3	15,8	15,4	15,1
MJ/kg	28,1	28,6	26,7	26,5

landırılır. Bu şartlarda, düşük ısıl değerli gazlar, piroliz gazlarına benzer şekilde yüksek hidrojen ve karbonmonoksit içerecek şekilde getirilir. Bu gaz karışımları sentez gazı olarak adlandırılır ve pekçok kimyasal maddeye ve yapay yakıtlara dönüştürülebilir.

Bazı kısmi yükseltgenme süreçlerinde, birbirine benzer farklı kimyasal tepkimeler aynı bölgede meydana gelebilir. Yine bazı reaktörlerde piroliz işleminin tamamlanması için ikinci bir bölge kullanılır. Üç bölümlü reaktörlerde ise (şekil 2.6), kabaca parçalanmış biyokütle kaynağı fırını-

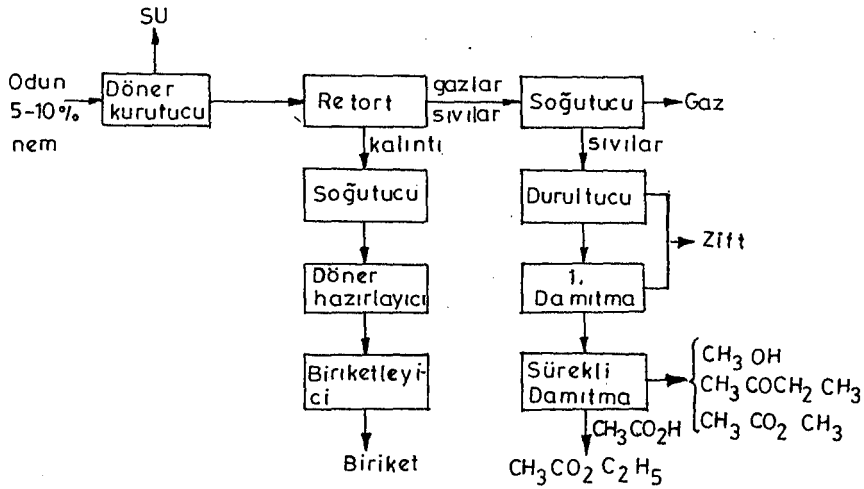


Şekil 2.6. Sentez gazı elde edilebilen üç bölümlü bir reaktör (Kirk-Othmer, 1980).

nın üstünden beslenir. Besleme önce birinci bölgeye iner ve sıcak gazlarla kurutulur. Kurutulmuş besleme daha sonra piroliz bölümüne geçer. Burada sıcaklık 315 ile 1100 °C arasındadır. Piroliz işleminde oluşan karbonca zengin kalıntı ve kül reaktörün en altta bulunan ana bölümüne iner ve burada saf oksijen ile kısmi olarak oksitlenir. Bu bölümde 1650 °C'de oluşan cüruf, reaktörün dibinde birikir. Bu birikinti sürekli olarak reaktörün alt bölümünden alınarak soğutulur ve sistemi terkeder. Ürün gazlar ise uçucu kül ve sıvıdan uzaklaştırılarak elde edilir. Tipik gaz analizi, mol yüzdesi olarak %40 CO, %2 H₂, %23 CO₂, %5 CH₄ ve %5 C'dur. Isıl değeri ise 14,5 MJ/m³'dür.

2.1.4. Kimyasal süreçler

Biyokütleden özellikle odundan, değişik fermentasyon ve termokimyasal yöntemlerle kimyasal madde üretimi uzun yıllardır gerçekleştirilmektedir. Örneğin odunun sürekli pirolizi 1929'da "Ford Motor Company" tarafından gerçekleştirilmiş ve değişik kimyasal maddeler elde edilmiştir (şekil 2.7).



Şekil 2.7. Odunun pirolizi (Kirk-Othmer, 1980).

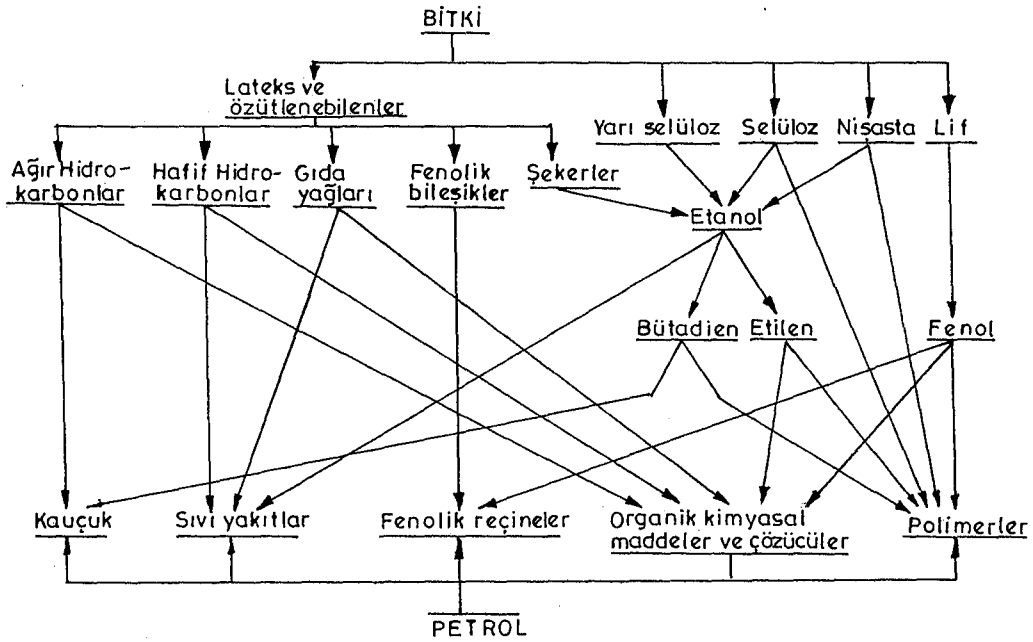
Bu süreçten elde edilen ürünlerin dağılımı da çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Bu ürünlerden metanol, büyük oranlarda 1940'lı yılların başlarına kadar odunun damıtılması ile elde edilmiştir. Bundan sonra metanolün fosil yakıtlardan, sentez gazı üzerinden üretimine geçilmiştir.

Bitkilerden elde edilen kimyasal maddelerle, petrol ürünleri arasındaki ilişki Şekil 2.8'de açıklanmıştır. Alternatif, yenilenebilir enerji kaynağı olan bitkilerden elde

Çizelge 2.6. Odunun pirolizinden elde edilen ürünler
(Riegel, 1933; Kirk-Othmer, 1980)

Ürün	Kuru Odunun Tonu Başına Verim
Gaz, m ³	156
Aktif karbon, kg	300
Etil asetat, lt	61,1
Katran yağı, lt	13,6
Metanol, lt	13,0
Etil format, lt	5,3
Metil asetat, lt	3,9
Metil etil keton, lt	2,7
Diğer ketonlar, lt	0,9
Alil Alkol, lt	0,2
çözülebilir katran, lt	91,8
Zift, kg	33,0



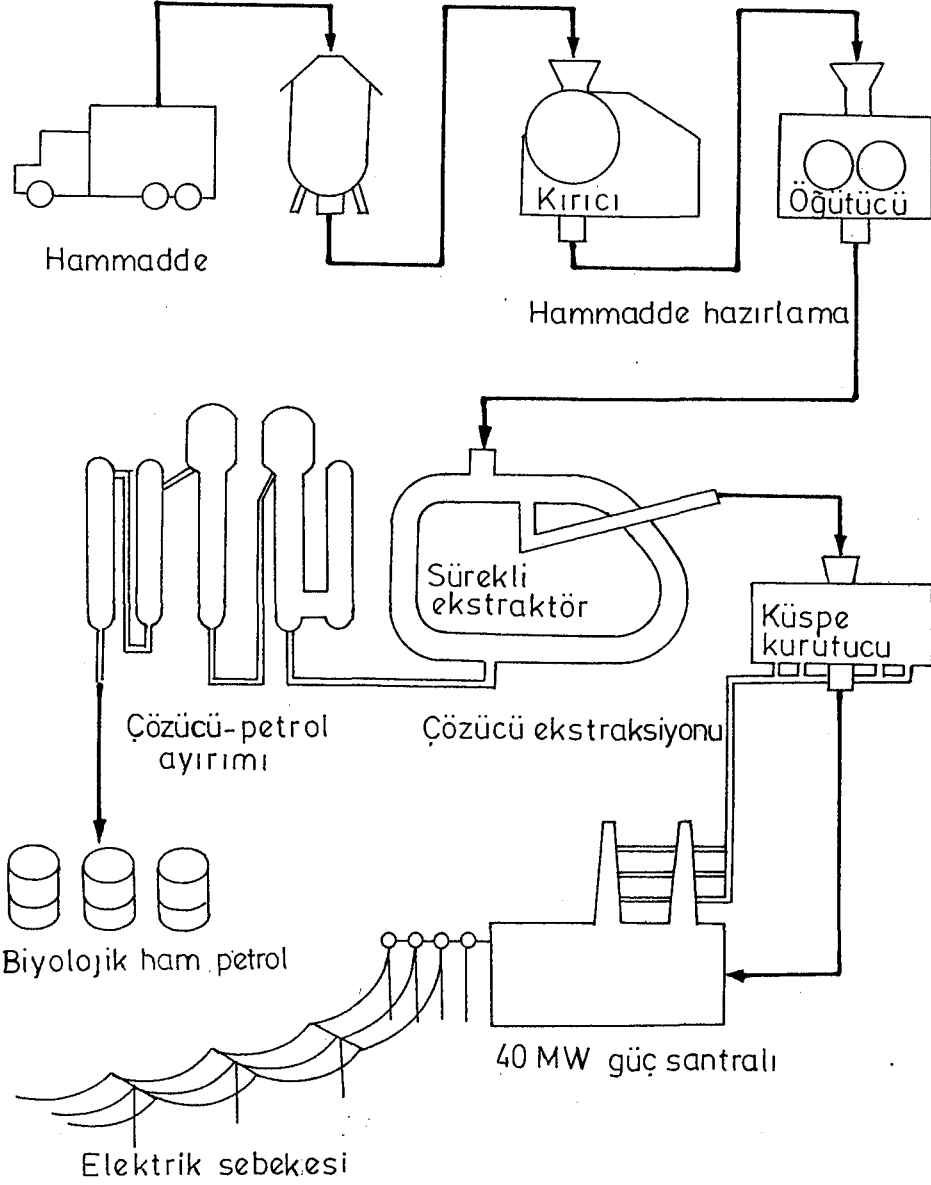
Şekil 2.8. Bitkisel kökenli kimyasal maddeler ve petrol ürünleri arasındaki ilişki (Hoffman, 1983).

edilen maddeler, petrol ürünleri ile aynı karakterdedir. Tarih boyunca bitki kökenli maddeler, değişik ticari ürün kaynağı olarak geniş bir kullanım alanına sahip olmuşlardır. Bu kimyasal alan, terpen karışımlarını, fenolik maddeleri, yağları, parafinleri ve polifenolleri içermektedir. Ayrıca doğal kauçuklar, antioksidanlar ve kumaş hammaddeleri de doğal ürünlerden üretilmişlerdir. Ancak son yıllarda, petrol türevi yapay maddeler yukarıda adı geçen doğal maddelerin yerine geçmiştir.

Günümüzde, petrol kaynaklarının azalmasına ve Dünya'daki politik ve ekonomik değişimlere bağlı olarak çok olası görünen petrol bedellerinin yeniden yükselmesi durumunda özgün yenilenebilir kaynaklara dönüş kaçınılmaz olacaktır ve bitkisel kökenli kimyasal maddeler petrol türevleri yerine kullanılabilir olacaktır.

Biyokütleden yakıt eldesinde, besin ve endüstri bitkileri yerine, bu bitkilerin yetişmediği kıraç, çölümsü arazilerde yetişen bitkilerin kullanılması çalışmaları gün geçtikçe geliştirilmektedir. Alternatif enerji kaynağı olarak bu bitkilerin önerilmesi, adı geçen bitkilerin besin ve endüstri alanında doğrudan kullanılmaması ve kıraç arazilerin enerji üretimi için yararlı hale getirilmesi açısından önemlidir.

Tarım ve endüstri için elverişsiz arazilerde yetişen ve fotosentez yapan yeşil bitkilerden yakıt eldesi için tasarlanan bir sürecin akım şeması Şekil 2.9'da görülmektedir. Bu tesisten yakıt eldesinin yanısıra, bitkinin özütlenmesi sonucu geriye kalan küspe de güç santrallerinde elektrik enerjisi üretmek üzere değerlendirilebilecektir (Mc Laughlin, et al., 1983).



Şekil 2.9. Bitkilerden yakıt eldesi için tasarlanan bir sürecin akım şeması (Mc Laughlin, et al., 1983).

2.2. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıt Kaynaklarıyla Karşılaştırılması

Biyokütleden özütlenen ve biyolojik ham petrol olarak

tanımlanan özüt ve piroliz katranının yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin saptanması amacıyla, ticari yakıtlarla karşılaştırılmasında ilk olarak H/C oranları daha sonra da ısıl değerlerinin incelenmesi yararlı olacaktır.

Farklı yakıt kaynaklarının yapılan elementel analizleri sonucu gözlenen H/C oranları Çizelge 2.7'de özetlenmiştir.

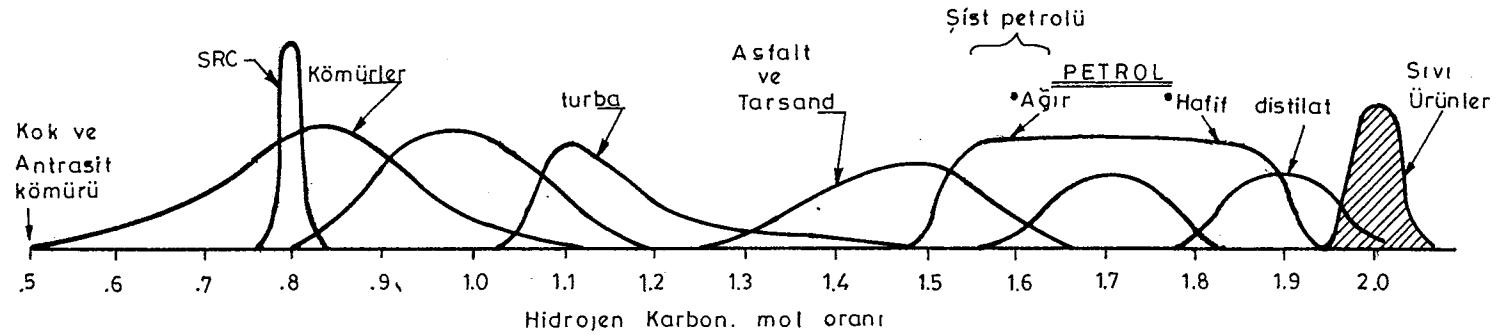
Çizelge 2.7. Farklı yakıtların H/C oranları
(Probstein and Hicks, 1982).

Yakıt	H/C	Molar Gösterim
Kömür	0,8	$C H_{0,8}$
Benzen	1,0	$C H_{1,0}$
Ham petrol	1,33	$C H_{1,33}$
Benzin	2,0	$C H_2$
Metan	4,0	$C H_4$

Çizelgede görüleceği gibi H/C oranı arttıkça yakıt sıvı özelliğine yaklaşmaktadır. Farklı yakıt kaynaklarına ait H/C oranları Şekil 2.10'da grafik olarak da ifade edilmiştir (Whitehurst, et al., 1980).

Yine elde edilen biyolojik ham petrolün ve piroliz katranının ısıl değerleri de bilinen yakıt kaynaklarının ısıl değerleri ile karşılaştırılabilir (Çizelge 2.8).

Biyokütleden yenilenebilir, alternatif yakıt eldesi konusunda yapılan çeşitli çalışmalarda değişik tür bitki özütlerinin elementel analizleri gerçekleştirilmiş ve ısıl değerleri saptanmıştır. Euphorbia Lathyris ile gerçekleştirilen



Şekil 2.10. Farklı hidrokarbon kaynaklarına ait H/C oranları (Whitehurst, et al., 1980).

Çizelge 2.8. Bazı yakıt kaynaklarının ısı değerleri. (Wiatr, 1983)

Madde	Isıl Değer Kcal/kg
Saman	4722
Oğun	5000
Antrasit	7156
Linyit	3889
Petrol	10506

bir çalışmada (Nemethy, et al., 1981), heptanla özütlenen biyolojik ham petrolün molar gösterimi $C_{1,77}H_{0,06}$, ısı değeri de 9880 Kcal/kg olarak bulunmuştur. Bu veriler bilinen ticari yakıt kaynaklarına ait verilerle karşılaştırıldığında elde edilen özütün alternatif, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2.3. Biyokütleye İlişkin Hesaplamalar

Yenilenebilir enerji kaynağı adayı, kıraç arazi bitkilerinin biyokütle ve biyolojik ham petrol içeriklerine ilişkin çeşitli hesaplamalar yapmak olasıdır. Bunlar, bitkinin biyolojik ham petrol kalitesi, biyokütle miktarı, biyolojik ham petrol miktarı, biyolojik ham petrolün enerji içeriği, bitki yetiştirme maliyetleri ve enerji maliyetleridir. Adı geçen parametrelerin hesaplanmasına ilişkin eşitlikler, A.B.D.Ari-zona Üniversitesi'nde yenilenebilir, alternatif enerji kaynağı olarak yetiştirilecek bitkilerin hangi tür kıraç arazide daha verimli yetişebileceğini araştırmak amacıyla türetilmiştir.

Fırında kurutulmuş ve öğütölmüş bitki örneğinden yirmi gramlık bir bölüm sokslet aygıtında önce sikloheksanla daha

sonra etanolle oniki saatlik sürelerle özütlenmiştir. Özütleme işleminden sonra, sikloheksan ve etanol özütleri çözücülerinden uzaklaştırılarak kurutulmuş ve verimleri hesaplanmıştır.

Sikloheksan ve etanol özütlerinin ısısal değerleri ölçüldüğünde ısısal değerlerin 9714-5550 Kcal/kg (40,7 MJ/kg-23,22 MJ/kg) olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar ham petrolün ısısal değeri olan 10546-12211 Kcal/kg (44,1-51 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında sikloheksan özütü biyolojik ham petrol olarak tanımlanmıştır.

Biyolojik ham petrolün enerji içeriği Çizelge 2.9'da bulunan (1) nolu eşitlikde, sikloheksan ve etanol yüzdeleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bitki örneklerinin biyokütle verimleri de (2) nolu eşitlikde bitki yüksekliği kullanılarak bulunmuştur. Biyolojik ham petrol verimi (varil/hektar) (3) nolu eşitlikle, enerji verimi (4) nolu eşitlikle hesaplanmıştır. Özütleme işlemi sonucu kalan küspenin enerji içeriğinin hesaplanabilmesi için de şu eşitlikler önerilmiştir.

$$\text{MBTU/acre} = 0,14(\text{ton/acre}) [100 - (\% \text{ toplam özüt})] \text{ veya}$$

$$\text{GJ/hektar} = 0,16(\text{ton/hektar}) [100 - (\% \text{ toplam özüt})]$$

Orta Arizona'da sulu tarım için yetiştirme maliyeti (5) nolu eşitlikle hesaplanmıştır. Bu eşitlik geliştirilirken bir ton kuru ürün başına 30 lb azot ve 8 lb fosfor ortalama gübre, 8 acre-in su gereksinimi temel alınmıştır. Biyolojik ham petrol ve enerji maliyetleri de (6) ve (7) nolu eşitliklerle hesaplanmıştır.

Mc Laughlin ve Hoffman (1982) tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada Kuzey Amerika'nın güney batısında yetişen bitkilerden, otuzbeş familyaya ait yüzyedi cins bitkinin yüzdoksanbeş tür ve varyetesi incelenmiştir.

Çizelge 2.9. Yenilenebilir enerji kaynağı bitkiler için çeşitli parametreler (Hoffman, 1983)

Hesaplanan parametre	İngiliz Birim Sistemi		Metrik Sistem	
	Birimler	Eşitlik	Birimler	Eşitlik
1. Biocrude kalitesi	KBTU/lb	$Y = \frac{17,5(\%CH) + 10(\%EtOH)}{(\%CH + \%EtOH)}$	MJ/kg	$Y = \frac{40,7(\%CH) + 23,3(\%EtOH)}{(\%CH + \%EtOH)}$
2. Biokütle miktarı	ton/acre	$Y = 0,0053H^{1,40}$	ton/hektar	$Y = 0,0012H^{1,40}$
3. Biocrude miktarı	bbl./acre	$Y = 0,07(\text{ton/acre})(\%CH + \%EtOH)$	varil/hektar	$Y = 0,0077(\text{ton/ha})(\%CH + \%EtOH)$
4. Biocrude içindeki enerji miktarı	MBTU/acre	$Y = 0,29(\text{bbl/acre})(\text{KBTU/lb})$	GJ/hektar	$Y = 0,3(\text{bbl/hek})(\text{MJ/kg})$
5. Yetiştirme maliyeti	\$/acre	$Y = 100 + 55(\text{ton/acre})$	\$/hektar	$Y = 250 + 60(\text{ton/hektar})$
6. Biocrude maliyeti	\$/varil	$Y = \frac{100 + 75(\text{ton/acre})}{(\text{bbl/acre})}$	\$/varil	$Y = \frac{250 + 82(\text{ton/hektar})}{(\text{varil/hektar})}$
7. Enerji maliyeti	\$/MBTU	$Y = \frac{100 + 75(\text{ton/acre})}{(\text{MBTU/acre})}$	\$/GJ	$Y = \frac{250 + 82(\text{ton/hektar})}{(\text{GJ/hektar})}$

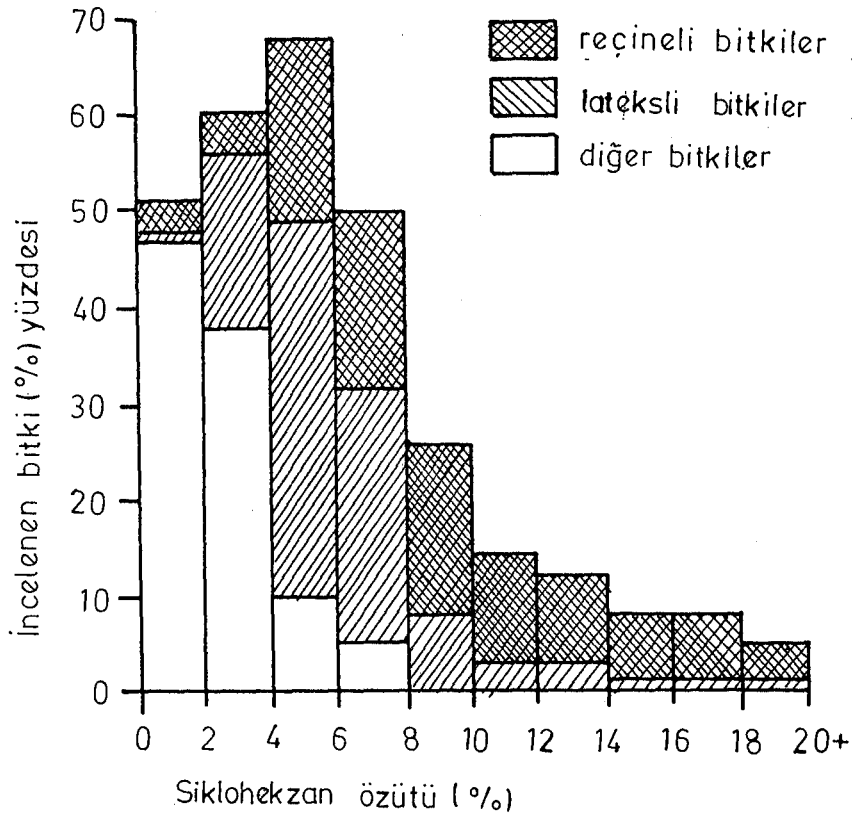
Farklı gruplara ait bitkilerin sikloheksan ve etanol verimleri Çizelge 2.10'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.10. Çeşitli bitki gruplarının sikloheksan ve etanol verimleri (Mc Laughlin and Hoffman, 1982)

Ürün Yüzde				
Bitki Grubu	Tür no	Sikloheksan	Etanol	Toplam
Lateksli Bitkiler	69	4,9	17,4	22,3
Euphorbia Tür.	26	4,5	16,5	21,0
Asclepias Tür.	16	5,4	15,0	20,4
Amsonia Tür.	9	5,5	26,1	31,6
Reçineli Bitkiler	23	8,1	14,2	22,3
Diğer Bitkiler	103	2,5	14,9	17,4
Legümler	10	1,8	15,5	17,3

Çizelgede görüldüğü gibi lateks içermeyen ve reçinesiz bitkilerin sikloheksan özütü ortalama %2,5; etanol özütü ise %14,9'dur. Sikloheksan özütleri lateks içeren bitkilerde daha yüksektir. Euphorbia türleri ve Asclepias türlerinin ortalama verimleri benzemektedir. Amsonia türlerinde ise etanol özütü verimi diğerlerine oranla fazladır. En yüksek sikloheksan verimi reçineli türlerde gözlenmiştir. Çizelge 2.10'da son sırada görülen çöl legümleri biyolojik ham petrol üretimi için uygun bir aday değildir.

Bitkilerin yüksek enerjili bileşeni olan sikloheksan-özütleri sıvı yakıtlara ve kimyasal hammaddelere dönüştürülebilir. İncelemeye alınan lateks içeren, reçine içeren ve diğer bitkilerin sikloheksan özütü yüzde dağılımı Şekil 2.11'de görülmektedir.

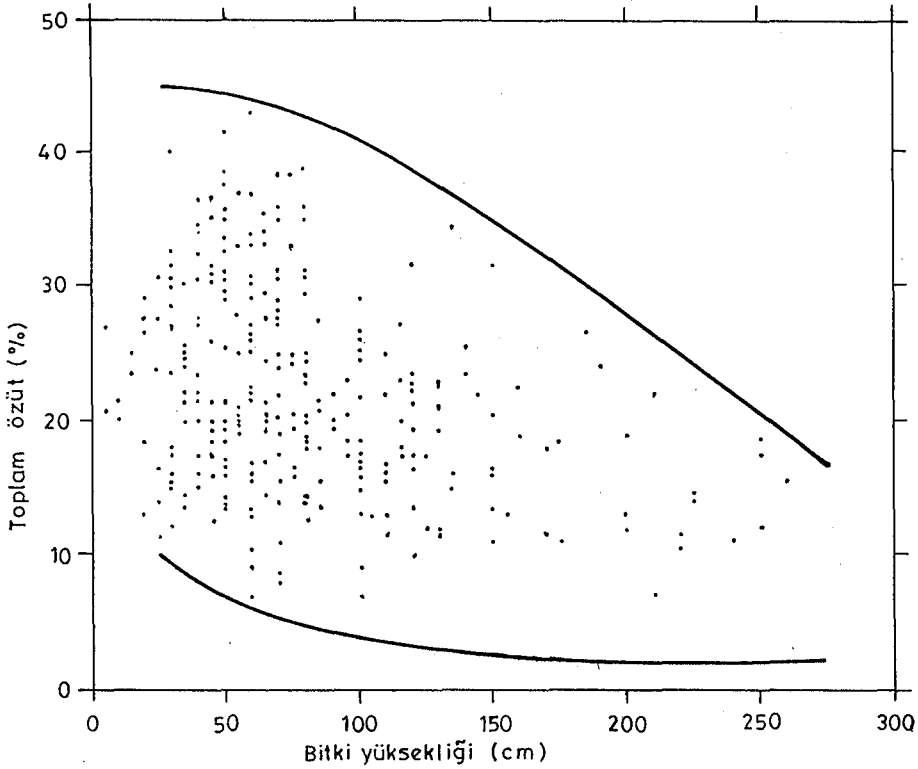


Şekil 2.11. Çeşitli bitkilerin sikloheksan verimi yüzde dağılımları (Mc Laughlin, et al., 1982).

Reçine ve lateks içermeyen bitkilerin sikloheksan özütü %0-4 arasında değişmektedir ve %8'i geçmemektedir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi tüm reçineli bitkiler büyük sikloheksan verimine sahiptir. Şekil 2.12 'de toplam özütün bitki boyuna bağlılığı görülmektedir. Boyu 30-100 cm olan bitkilerden elde edilebilecek yüzde toplam özütün daha uzun bitkilere oranla daha yüksek olduğu şekilde anlaşılmaktadır.

2.4. Biyokütlenin Katalizör Eşliğinde Yapısal Değişikliğe Uğratılması

Düşük molekül ağırlıklı bitki hidrokarbonları doğrudan sıvı yakıt ve çoğunlukla tirigliseridlerden oluşan yağlar ise dizel yakıtı olarak kullanılırken, lateks ve reçine içeren



Şekil 2.12. Toplam bitki özütünün bitki boyuna bağımlılığı (Mc Laughlin, et al., 1982).

bitkilerin özütleri ise iyileştirildikten sonra kullanılabilir. "Mobil Research Company" ZSM 5 zeolit katalizörle bitki özütlerinden benzin üretilebileceğini kanıtlamış ve bu çalışma çeşitli bitki türlerinde denenmiştir. Örneğin: mısır ve hintyağı ile özellikle jojoba yağının uzun zincirli esterlerinin yüksek kalitede kimyasal bileşenlere ve yakıtı dönüşebileceği yapılan deneylerle doğrulanmıştır (Haag, et al., 1980). Euphorbia, Asclepias ve Grindelia gibi bitkilerden elde edilen di ve triterpenler modifiye edilen bir akışkan yatak süreci ile iyileştirilerek benzer ürünler elde edilmiştir (Nemethy, 1984). Euphorbia Lathyrus'den elde edilen yağ özel zeolit katalizörle katalitik olarak parçalanmaya tabi tutulmuş, sonuçta %10 etilen, %10 propilen, %20 toluen, %15 ksilen, %21 C₅-C₂₀ aromatik olmayanlar, %5 kok, %10 C₁-C₄ alkanlar, %10 fuel-oil bulunmuştur (Calvin, 1983).

2.5. Biyokütlenin Ekonomik Potansiyeli

Biyokütleden yakıt üretiminin ekonomik yönü ve enerji değeri uzun zamandır tartışılmaktadır. Bir varil biyolojik petrolün sonuç maliyeti yirmi ile ikiyüz Amerikan doları arasında değişmektedir. Kavramsal analizlerin biyokütlenin gelecek için faydalı bir potansiyel olduğunu göstermesine rağmen, bu konuda yine de şüpheler ve belirsizlikler bulunmaktadır.

Biyokütle konusunda pekçok bitki ürünü incelenmiştir. Otsu, yıllık bitkiler için yapılan çalışmalarda, biyokütle ürün 17.980 kg/hektar, biyolojik petrol 3776 kg, ham protein 636 kg, lif 2324 kg bulunmuştur. Bu sonuçlar da göstermektedir ki, besin bitkilerinin yetişmesine elverişli olmayan, verimsiz kıraç arazilerde yetişen lateksli ve reçineli bitkilerin alternatif, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılmaları ekonomik ve enerjik yönden olasıdır (Nemethy, 1984).

2.6. Biyokütle Adayı Yeni Bir Cins: Euphorbia

Alternatif enerji kaynağı olarak halen Dünya'da yaygın olarak incelenen bir bitki olan Euphorbia, Euphorbiaceae familyasının yaklaşık 2000 tür içeren bir cinsidir. Bu türlerin hepsi, terpenlerin suda yaklaşık %30'luk emülsiyonu olan ve petrol gibi parçalanarak yüksek oktanlı benzine dönüşebilen C₃₀ triterpenlerden oluşan lateks içerir (Calvin, 1985).

Euphorbia'nın farklı türleri, Dünya'da besin ve endüstri bitkilerinin yetişmesine elverişli olmayan hemen hemen tüm verimsiz, çölümsü, kıraç ya da yarı kıraç arazilerde yetişmektedir. En çok görüldüğü yerler, Amerika Kıtası'nın batı sahilleri, Afrika Kıtasının kuzey sahilleri, Akdeniz ülkeleri ve Japonya'dır.

Euphorbia'dan özütlenebilen madde ham petrole benzemektedir ve gerekli işlemler uygulandığı takdirde yakıtın yanı sıra petrokimya ve ilaç endüstrisinde de kullanılabilir.

Kaynaklarda hidrokarbon üretim bitkisi olarak adına sıkça rastladığımız Euphorbia cinsi ile ilgili çalışmalar yaklaşık elli yıl önce başlamış ve bu çalışmalardan biri Etiyopya'da bir değeri de Fas'da yapılmıştır. İtalyanlar Etiyopya'da İkinci Dünya Savaşı başlangıç yılları olan 1935-1936'da yakıt üretimi için Euphorbia abyssinica'yı kullanmışlardır. Ancak bu çalışmanın sonucu ve verimi bilinmemektedir. Yine 1940'ta Fransızlar Fas'ta Euphorbia resinifera ile ilgili çalışmalar yapmışlar ve 3 ton/hektar verim elde etmişlerdir (Calvin, 1980).

Petrol üreten ülkelerin 1970'li yılların başlarında almış oldukları ortak petrol ambargosu kararı ile güncellenen yenilenebilir, alternatif enerji kaynağı çalışmaları çerçevesinde bitkilerden yakıt elde edilmesi konusundaki araştırmalarda dikkatleri en fazla çeken bitkiler tekrar Euphorbia cinsine ait türler olmuştur. Kaynak taraması yapıldığında Euphorbia'lar ile yapılan araştırmalarda türlerin ya tek başına incelendikleri ya da iki veya daha fazla tür Euphorbia'nın birlikte incelenerek sonuçların karşılaştırıldıkları gözlenmiştir.

2.6.1. Euphorbia türleri ile yapılan çalışmalar

2.6.1.1. Euphorbia Lathyris ile yapılan çalışmalar

Euphorbiaceae familyasının, Euphorbia cinsine ait olan Euphorbia Lathyris, yıllık, iki yıllık hatta üç yıllık bir bitki olarak Akdeniz ülkelerinde, Amerika'da ve Japonya'da rastlanan bir türdür. Bitkinin boyu yaklaşık 50-200 cm arasında olup, yaklaşık 0,3 m çaplı bir alanı kaplarlar. Tohum-

ları yaklaşık 0,2 ile 0,3 cm çapındadır (Sachs, et al., 1981).

Sincap, köstebek gibi kemiricileri uzak tuttuğu bilinen *Euphorbia Lathyris*'in kullanım tarihi oldukça eskidir. Bu bitkinin tohumları, kahve yerine ve tıbbi olarak da kusturucu ve vücudun su tutmasına karşı tedavi amacı ile de kullanılmıştır (Hinman, et al., 1980).

Kıraç topraklarda kendiliğinden yetişen *Euphorbia Lathyris*, tohumundan yetiştirildiği takdirde ekim yapıldıktan beş-yedi ay sonra hasat edilebilir. Hasat işleminin, bitkinin laktosinin cilt üzerinde zararlı etki göstermesi nedeniyle mekanize olarak yapılması uygundur.

Alternatif, yenilenebilir enerji kaynağı olarak hidrokarbon elde etmek amacıyla *Euphorbia Lathyris* ile ilgili araştırmalar A.B.D. ve Japonya'da yaygın olarak yapılmaktadır. Araştırma bitkisi olarak *Euphorbia Lathyris*'in seçilmesine etki eden çeşitli nedenler bulunmaktadır. Bunlardan ilki, bitkinin besin bitkileri ve lifli endüstri bitkilerinin yetişmesine elverişli olmayan kıraç ve yarı kıraç topraklarda pek az su gereksinimi ile yetişebilmesidir. İkinci neden *Euphorbia Lathyris*'in 5-7 aylık dönemlerde yetişebilmesi, üçüncü ve en önemli neden ise, bu bitkiden petrol benzeri ürün ve alkole fermente edilebilecek şeker elde edilmesidir. Hasat edilen *Euphorbia Lathyris*, özütlendiğinde kuru ağırlığının %8'i kadar terpen, %20'si kadar şeker ve kalan küspenin %30'unun da lif olduğu gözlenir. Terpenler ham petrol gibi parçalanabilir, şekerler alkole fermente edilebilir, lifleri ise, şekerkamışı küspesi gibi enerji eldesinde kullanılabilir (Calvin, 1985).

Yabani tohum kullanılarak *Euphorbia Lathyris*'den yılda 6-10 varil/hektar petrol benzeri ürün elde edilebilmektedir. Bu sonuç bitki üzerinde yapılabilecek agronomik ve genetik iyileştirme çalışmaları ile, elde edilebilecek verimin artırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Hinman, et al., 1980).

Kaynaklarda, *Euphorbia Lathyris*'den yenilenebilir, alternatif yakıt üretimi konusunda yapılan deneysel çalışmalarda bitki örneğinin değişik çözücü sistemleri ile özütlen-diği ve özütlerin incelendiği gözlenmiştir.

Nemethy ve çalışma arkadaşları (1979, 1981), kurutulmuş, öğütülmüş bitki örneklerine aseton-metanol, heptan-metanol çözücü sistemleri uygulamışlardır. Özütleme işlemi sonucu heptan özütü olan hidrokarbon ayırımının kuru bitkinin %4-5'i kadar olduğu ve ısıl değerinin ise 9991 Kcal/kg (41,8 MJ/kg) olduğu gözlenmiştir. Heptan özütü (veya aseton özütünün heptanda çözünenler bölümü) ne çözücü polaritesi artırılarak sütun kromatografisi uygulanmış ve ayrılan ayrımların elementel analizi yapılmıştır.

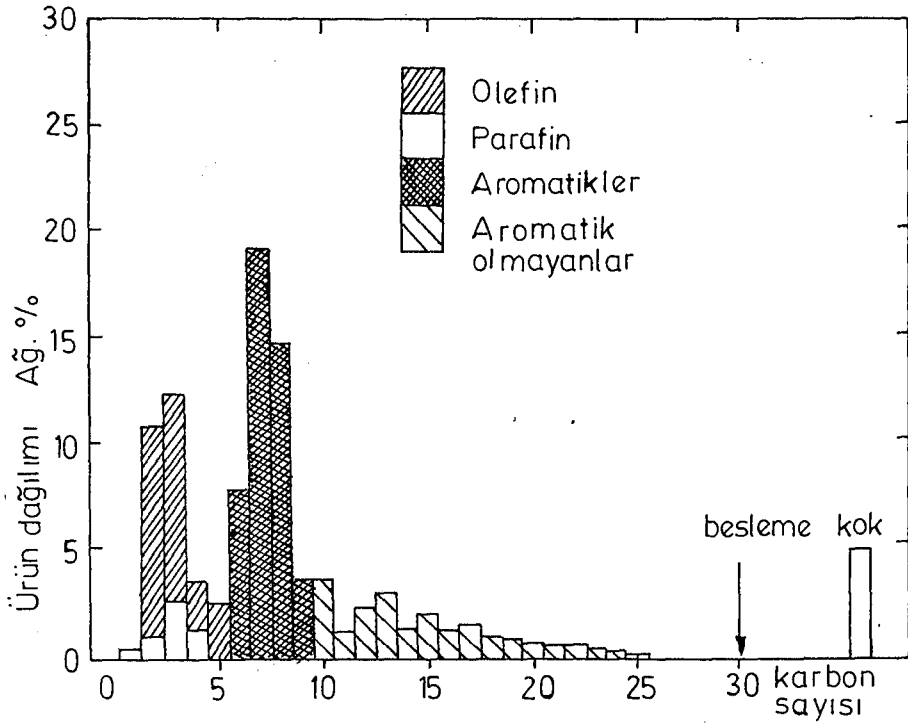
Heptan özütünün %85'i triterpendir. Özütün triterpen olmayan bölümü ise, ($n-C_{31}H_{64}$) hidrokarbonlar, ($n-C_{33}H_{68}$) parafinler ve ($C_{27}H_{53}OH$, $C_{28}H_{57}OH$) alkollerden oluşmaktadır. Heptan özütündeki terpen ayırımının yüksek kalitede yakıta dönüştürülmesi mümkündür. *Euphorbia Lathyris*'in terpen ayırımına zeolit katalizör kullanılarak parçalama işlemi uygulanmıştır. Ürün dağılımı Şekil 2.13'te görülmektedir.

Bitkiye uygulanan metanol ile özütleme işlemi sonucu elde edilen özüte yüksek basınçlı sıvı kromatografisi uygulanmış ve bu özütde sakkaroz, glikoz, galaktoz ve fruktoz olmak üzere dört tür şeker gözlenmiştir. Çizelge 2.11'de *Euphorbia Lathyris*'in diğer alternatif enerji kaynağı bitkilerle karşılaştırılmalı olarak özellikleri görülmektedir (Calvin, 1985).

Yapılan diğer çalışmalarda, *Euphorbia lathyris*'in pilot ölçekte yetiştirilmesine, sulamanın etkisi, arazideki bitki yoğunluğu, gübreleme ve tohum çeşitlerinin etkileri incelenmiştir (Sachs, et al., 1981; Ayerbe, et al., 1984).

Çizelge 2.11. E.Lathyris ve farklı bitkilerin karşılaştırılması (Calvin, 1986)

SÜREÇ	Kuru biyokütle ton/hektar/yıl	Sıvı yakıt hektar/yıl	Su gereksinimi m/yıl	Selülozik artık hektar/yıl
Mısırdan etanol eldesi	2,02	0,64 ton 16,8 GJ	0,64	46,6 GJ 3,4 ton
Şekerkamışından etanol eldesi	12,12	2,4 ton 63,3 GJ	1,98	329,0 GJ 24,0 ton
Enerji kamışından etanol eldesi	14,14-20,2	2,56 ton 68,5 GJ	1,23	421,7 GJ 31,0 ton
E.Lathyris'den Hidrokarbon ve etanol eldesi	3,43	0,58 ton 21,0 GJ 0,68 ton 18 GJ	0,64	84,0 GJ 6,12 ton
P.resiniferum'dan Hidrokarbon eldesi	3,15	1,5 ton 52,7 GJ	~0,64	106,5 GJ 7,8 ton
J.curcas'dan Hidrokarbon eldesi	2,02	2,2 ton 97,0 GJ	~0,64	38,0 GJ 2,8 ton
Palm	3,27	77,0 GJ	~0,64	~ 1 ton



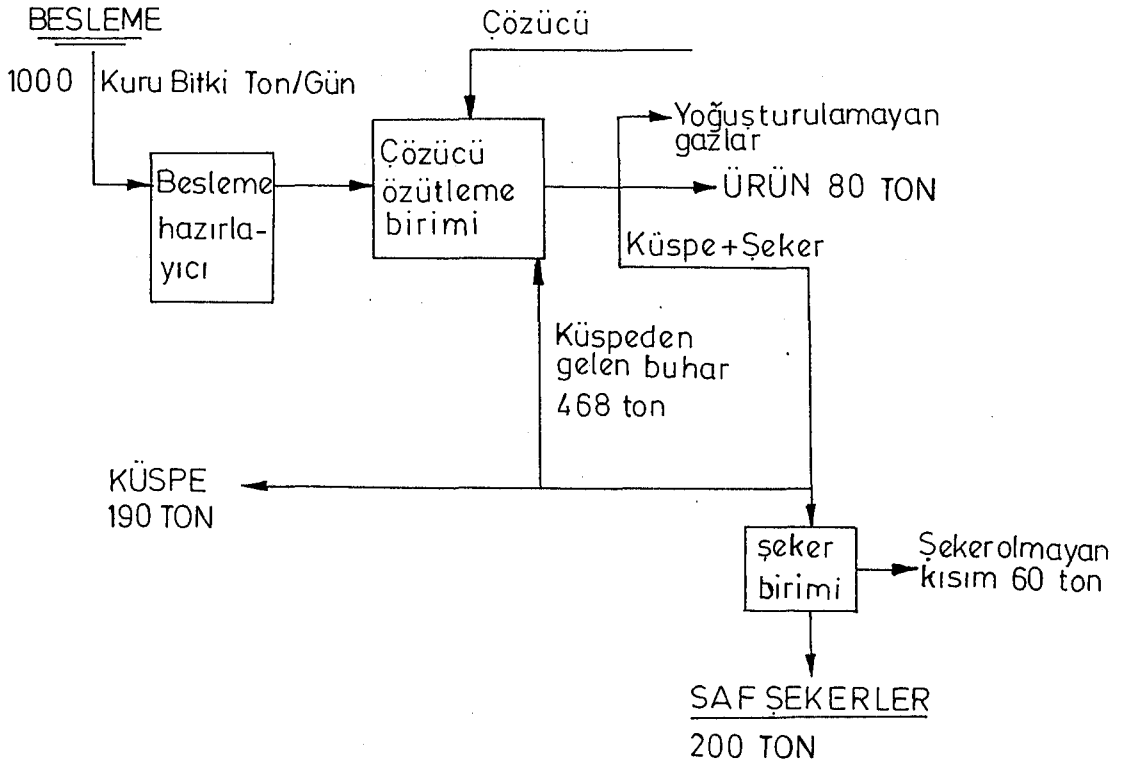
Şekil 2.13. E.Lathyris'in terpenlerinin katalitik parçalanma ürünleri (Calvin, 1981).

Euphorbia Lathyris'den terpen ve şeker eldesi için, Calvin (1986) tarafından tasarlanan pilot ölçekte bir tesisin kapasitesi ve akım şeması Şekil 2.14'te görüldüğü gibidir.

Elde edilen sonuçlar Euphorbia Lathyris'i yenilenebilir, alternatif enerji kaynağı olarak ilginç kılmaktadır.

2.6.1.2. Diğer Euphorbia türleri ile Yapılan Çalışmalar

İtalya'da gerçekleştirilen bir çalışmada, Sardunya Adası'nda yetişen iki tür Euphorbia, Euphorbia Characias ve Euphorbia Lathyris incelenmiştir. Toplandıktan sonra kurutulan, öğütülen bitki örnekleri aseton ile özütlenmişlerdir. İşlem sonunda elde edilen özüt hekzan ve metanolle ayrıştırılmış, hekzan ayrımı biyolojik ham petrol, etanol ayrımı



Şekil 2.14. E.Lathyrus için tasarlanan bir pilot tesisin akım şeması (Calvin, 1986).

ise polifenol olarak tanımlanmıştır (Conti, et al., 1983).

İtalya'da yapılan bu çalışmaya benzer bir çalışma Wiatr (1984) tarafından gerçekleştirilmiştir. Euphorbia Esula ile yapılan bu çalışmada, kıraç araziden toplanan bitki örneklerine çeşitli kurutma programları uygulanmış, kurutulan örnekler daha sonra aseton ile özütlenmişlerdir. Aseton işleminden sonra kalıntı sikloheksan ile de özütlenmiştir. Aseton özütü hekzan ve etanolla ayrılandırılmış ve biyolojik petrol ve polifenol olarak, sikloheksan özütü de hidrokarbon olarak tanımlanmıştır. Özütlerin ısı değerleri ölçülmüş ve diğer yakıt kaynakları ile bu değerler karşılaştırılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Bitkilerin Seçimi ve Tanıtılması

Deneysel çalışmalarımız için alternatif, yenilenebilir enerji kaynağı olarak, *Euphorbia rigida* ve *Euphorbia macroclada* seçilmişlerdir. Bu bitkilerden *Euphorbia rigida*'nın deneysel çalışma için seçiliş nedenlerinden en önemlisi, bu bitkinin kaynaklarda adına çok sık rastladığımız *Euphorbia Lathyris*'e görünüm olarak benzemesi ve İçbatı Anadolu'da verimsiz arazilerde oldukça yaygın olarak yetişmesidir. *Euphorbia macroclada* ise, bitki araştırması yaptığımız kıraç arazilerde en az *Euphorbia rigida* kadar çok yetiştiği için çalışmalarımıza konu olmuştur.

Euphorbia rigida, Temmuz 1986'da Afyon, Dinar, Dazkırı yöresinden, *Euphorbia macroclada* ise yine aynı tarihte Afyon yöresinden toplanmıştır. Deneysel çalışmalarımızın bir bölümü olan kurutma etkisinin incelenebilmesi için aynı bitkiler Temmuz 1987'de aynı yörelerden tekrar toplanmışlardır. Her iki bitki türü de Yrd.Doç.Dr.Hulusi MALYER tarafından teşhis edilmiş olup, birer örneği Eskişehir Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Herbaryumu'nda bulunmaktadır.

Euphorbia rigida Bieb: Çok yıllık, belirgin mavimsi-yeşil renkli bir bitkidir. Odunsu depo kökten çıkan gövdeler sık yapraklıdır. Bitkinin yüksekliği 60 cm'ye ulaşmaktadır. Gövde yaprakları lanseolat, 2-7x0,5-1,7 cm büyüklüğünde, kalın ve etlidir. Meyva ovoid-konik, üç köşeli, 6-7 mm çapında, seyrek papillidir. Tohumlar, ovoid-simetrik, 3,5-4 mm çapında,

açık gri veya beyaz renklidir. Çiçeklenme zamanı Mart-Ağustos ayları arasındadır. Deniz seviyesi ile 2000 m'ye yakın yükseklikler arasında yetişir. Türkiye'de, Batı Anadolu, Afyon-Dinar, Aydın, Denizli-Çardak, Muğla-Marmaris'te yaygın olarak yetişir.

Euphorbia macroclada Boiss.: Yıllık, mavimsi-yeşil renkli bir bitkidir. Sürünücü bir depo kökten çıkan gövdeler birkaç tanedir. Bitkinin yüksekliği 70 cm'ye ulaşmaktadır. Gövde yaprakları eliptik-lanseolattan, oblanseolata kadar, 3-8,5x0,5-1,8 cm büyüklüğünde, ekseriya belirgin palmat damarlıdır. Meyva ovoidden ovoid-koniğe kadar yuvarlak-üç loblu, 4-5 mm çapında mumsu papilli ve ince tüylüdür. Tohumlar ovoid, 3 mm çapında, açık gridir. Çiçeklenme zamanı Mayıs-Eylül ayları arasındadır. Batı Anadolu, Afyon, Kütahya, Doğu Anadolu, Kayseri, Erzincan, Hakkari, Van dolaylarında yaygın olarak yetişir.

Deneyisel çalışmalarımızda, biyokütleden yakıt elde edilmesinde uygulanan süreçlerden laboratuvar şartlarında gerçekleştirilebileceklerimiz seçilmiş ve biyokütle adayı bitki örneklerine uygulanarak bu bitkilerin gerçekten biyokütle olarak alternatif, yenilenebilir enerji kaynağı olup olmadıkları incelenmiştir.

3.2. Bitkilere Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

3.2.1. Özütleme

Kıraç arazilerden toplanan bitkiler, laboratuvar şartlarında 25-27°C'de onbeş gün süreyle kurutulmuşlar, daha sonra DFH 48 tip CULATTI marka değirmende 15-40 mesh büyüklüğe parçalanmışlardır. Özütleme işleminden sonra bitki örneklerinin verim ve ısı değerlerinin saptanması amacıyla, hekzanmetanol, aseton-metanol sistemleri, bu bitkilerin biyokütle,

biyolojik ham petrol içerikleri ve maliyetlerine ilişkin hesaplamaların yapılabilmesi için de, sikloheksan-etanol sistemi uygulanmıştır. Ayrıca toplanan taze bitkilere, özütleme işlemi sonucu elde edilen özütlerin verimleri ve ısıl değerleri üzerine kurutmanın etkisinin incelenmesi amacıyla, çeşitli kurutma programları ve ardından aseton-sikloheksan özütleme sistemi uygulanmıştır.

3.2.1.1. Hekzan-metanol özütleme sistemi

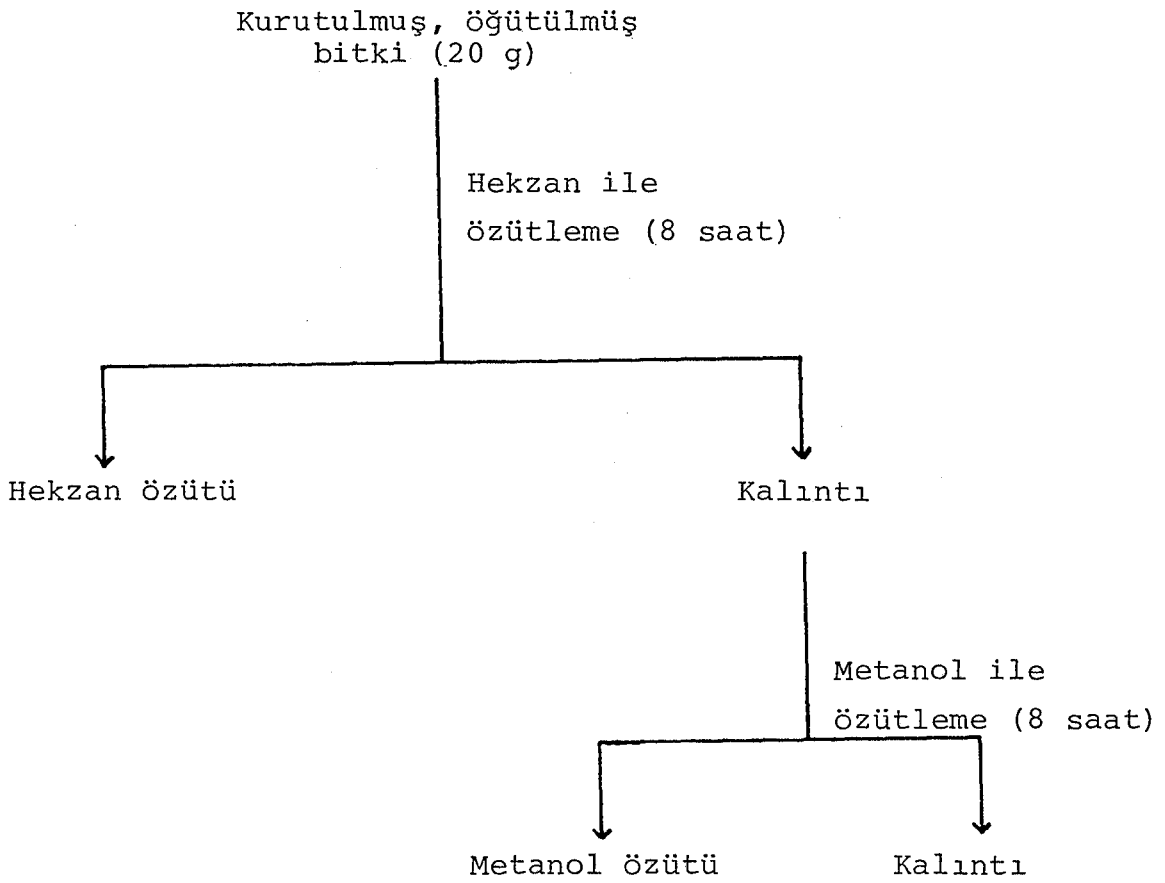
Kurutulup, öğütülen bitki örneklerinden yirmi gramlık gruplar 250 cc'lik sokslet aygıtında önce hekzan, daha sonra da metanol ile sekizer saat süre ile özütlenmişlerdir. Özütleme işleminden sonra çözücüler özütlerden VVI tip HEIDOLPH marka döner buharlaştırıcı kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Hekzan-metanol özütleme işlemi akım şeması şekil 3.1'de görülmektedir.

Özütleme işleminden sonra özütlere sütun kromatografisi uygulanmıştır. Silikajel 800°C'de sekiz saat aktive edilmiş daha sonra bir cm çapında, kırk cm boyunda cam sütuna doldurulmuş ve bitkilerin hekzan özütlerinden birer gramlık örnekler sütuna yüklenmiştir. Daha sonra sütun sırasıyla pentan, benzen, eter ve metanolla yıkanmıştır. Her iki bitkinin hekzan özütlerinin, çeşitli çözücü ayrımlarının verimleri hesaplanmış, elementel analizleri¹ yapılmış ve ve ısıl değerleri² ölçülmüştür. Ayrıca özütlerin IR ve ¹Hnmr spektrumları çekilmiştir³.

¹Elementel analizler TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü'nde Carlo Erba 1106 tip elementel analiz tayin cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

²Isıl değer ölçümleri Eskişehir Şeker Fabrikası'nda, JANKE and KUNKEL marka kalorimetre bombası ile gerçekleştirilmiştir.

³IR ve ¹Hnmr spektrumları A.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Kimyasal Tahliller Laboratuvarı'nda, HITACHI 270-30 marka IR ve JEOL P Mx marka ¹Hnmr cihazları ile alınmıştır.



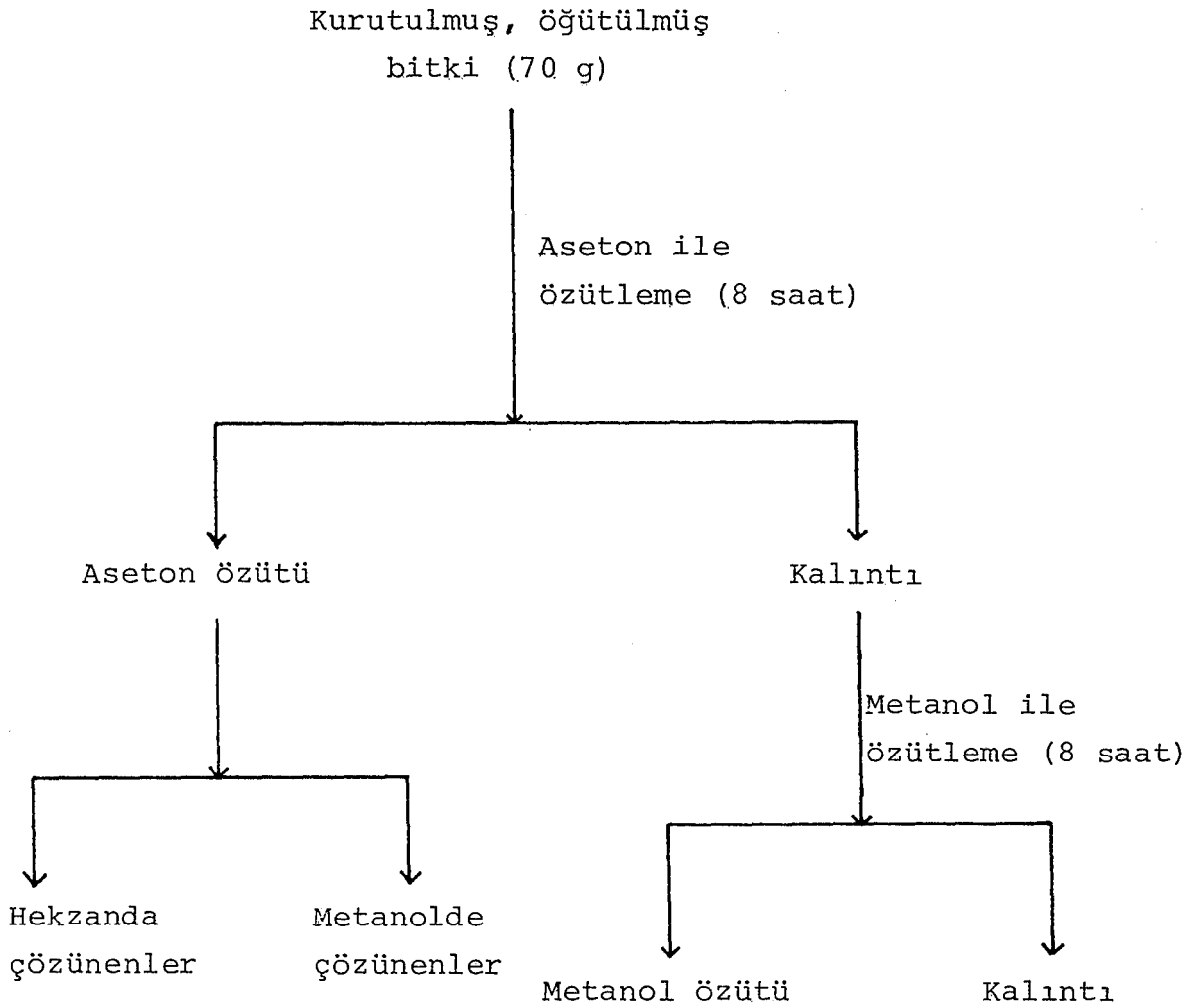
Şekil 3.1. Hekzan-metanol özütleme sistemi.

3.2.1.2. Aseton-metanol özütleme sistemi

Euphorbia rigida ve *Euphorbia macroclada*'nın kurutulmuş ve öğütülmüş örneklerinden yetmiş gramlık gruplar 500 cc'lik sokslet aygıtında önce aseton, daha sonra da metanol ile sekizer saat süre ile özütlenmişlerdir. Özütleme işleminden sonra çözücüler özütlerden döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılmıştır.

Özütleme işleminden sonra, hekzan-metanol sisteminde olduğu gibi özütlere sütun kromatografisi uygulanmıştır. Her iki bitkinin aseton özütlerinin çeşitli çözücü ayrımlarının

verimleri hesaplanmış, elementel analizleri yapılmış ve ısı değerleri ölçülmüştür. Aseton-metanol özütleme sistemi akım şeması şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Aseton-metanol özütleme sistemi.

E.rigida'nın aseton özütünden iki gramlık bir bölüm önce hekzanla daha sonra metanolle ayrılandırılmış bu işlem sonunda E.rigida'nın aseton özütünün %51'inin hekzanda, %49'unun ise metanolde çözüldüğü gözlenmiştir. Aynı işlem E.mac-

roclada içinde tekrarlanmış ve aseton özütünün %49'unun hekzanda, %51'inin ise metanolde çözüldüğü gözlenmiştir.

Alternatif, yenilenebilir enerji kaynağı olarak incelediğimiz bitkilerden *E.rigida*'nın etanole fermente olabilecek şeker içeriğinin belirlenebilmesi için bitkinin metanol özütünden 6,5 gramlık bir bölüm bir miktar etanolde çözülmüştür. Şeker pancarındaki şeker tayin metodu kullanılarak¹ özüt içindeki safsızlıkların giderilebilmesi için çözeltiliye 10 cc kurşun asetat ilave edilmiş ve karışım etanol ile 100 cc'ye tamamlanmıştır. Çöken safsızlıkların giderilebilmesi için çözeltili kaba süzgeç kağıdından süzölmüş ve VENEMA SACCAROMAT 3 marka sakkarometre ile özütün şeker içeriği ölçölmüştür.

Ölçölen toplam şekerin hangi şekerlerden oluştuklarını saptamak için özüte ince tabaka kromatografisi uygulanmıştır. Metanol özütünden 0,05 gramlık bir bölüm etanolde çözülmüş, örnek ve şahit şeker çözeltileri 20x20 silikajel plağa uygulanmıştır. Plak aseton-su (9;1) sisteminde yürütölmüş, kuruduktan sonra anilin-difenilaminfosfat belirteci pöskürtölecek 85°C'de 10 dakika kurutulmuştur².

Aynı işlem *Euphorbia macrocladanın* metanol özütü için de tekrarlanmışdır.

3.2.1.3. Aseton-sikloheksan özütleme sistemi

Kurutmanın, özütleme işlemi sonucu elde edilen özütlerin verimleri ve ısıl değeri üzerine etkisinin araştırıl-

¹Bu çalışma Eskişehir Şeker Fabrikası Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

²Anilin-difenilaminfosfat belirteci: 4 g difenilamin, 4 ml anilin, 20 ml %85'lik fosforik asit, asetonla 200 ml'ye tamamlanır.

ması amacıyla toplanan bitkiler yaş olarak ve üç farklı kurutma programı uygulanarak incelenmiştir.

Yaş olarak incelenen ilk bölümde yüz gramlık bitki örneği, MK 168 tip TERMAL marka mekanik karıştırıcı kullanılarak aseton ile özütlenmiştir. Özütleme işlemine yirmidört saat devam edilmiş, işlem sonunda karışım kaba süzgeç kağıdından süzölmüş böylece asetonda çözünen kısım ve kalıntı ayrılmıştır. Kalıntı açık havada kurumaya bırakılarak bünyesindeki asetonun uçması sağlanmıştır. Bu işlemden sonra kalıntı yine mekanik karıştırıcı kullanılarak sikloheksan ile yirmidört saat özütlenmiş, işlem bitince karışım tekrar kaba süzgeç kağıdından süzölmüş ve kalıntı kurutulmuştur.

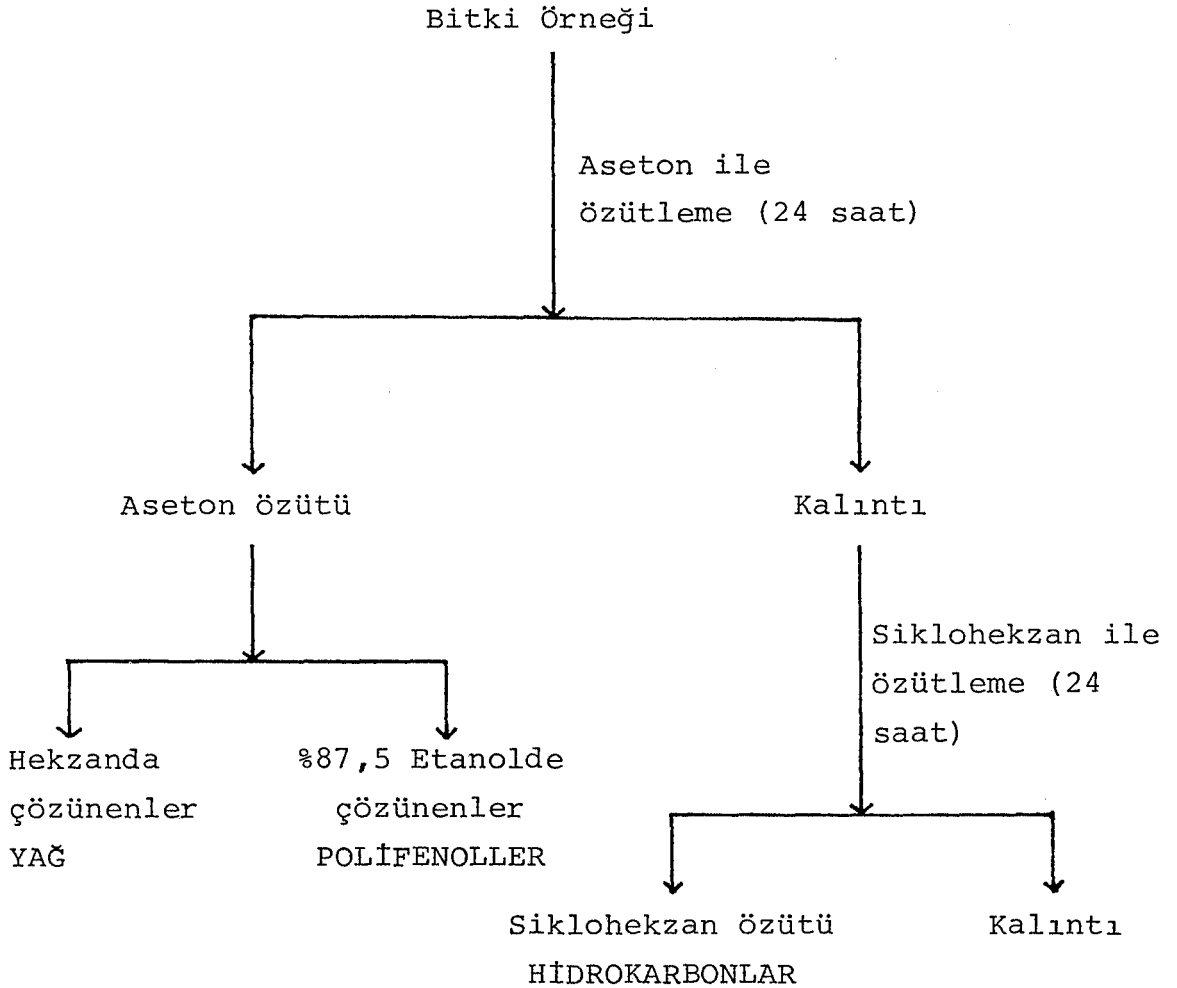
Özütleme işleminin ilk basamağı olan aseton özütü, döner buharlaştırıcı ile çözücüsünden uzaklaştırıldıktan sonra bir porselen kapsüle aktarılmış ve oda sıcaklığında birkaç gün kurumaya bırakılmıştır. Belli aralıklarla tartılan aseton özütü ağırlık değişmesi olmayıncaya kadar oda sıcaklığında tutulmuş, tamamen kuruduktan sonra ise bir ayırma hunisine aktarılarak önce hekzan daha sonra da %87,5'luk etanol ile ayırlandırılmıştır. Hekzan ayırımı ile %87,5'luk etanol ayırımı verimleri ve ısıl değerleri ölçölmek üzere ayrı ayrı kurutulmuşlardır.

E.rigida ve E.macroclada'dan her kurutma programı için ikiyüzelli gramlık gruplar hazırlanmış, 50°C ve 105°C'de e-tüvde kurutma ve açık havada kurutma işlemleri sırasında örnekler belli aralıklarla tartılmış ve kurutma işlemlerine örneklerde ağırlık kaybı olmayıncaya kadar devam edilmiştir.

Açık havada, 50°C'de ve 105°C'de kurutulan bitkiler ö-ğütölmüş, daha sonra sokslet aygıtında önce aseton ile yirmidört saat, ardından sikloheksan ile yine yirmidört saat özütlenmiştir. Özütleme işleminden sonra aseton özütleri yaş bitki çalışmasında olduğu gibi hekzan ve etanol ile ayırlandırılmıştır.

Aseton özütünün hekzan ayırımı yağ, etanol ayırımı polifenoller, sikloheksan özütü ise hidrokarbon olarak tanımlanmaktadır (Wiatr, 1983).

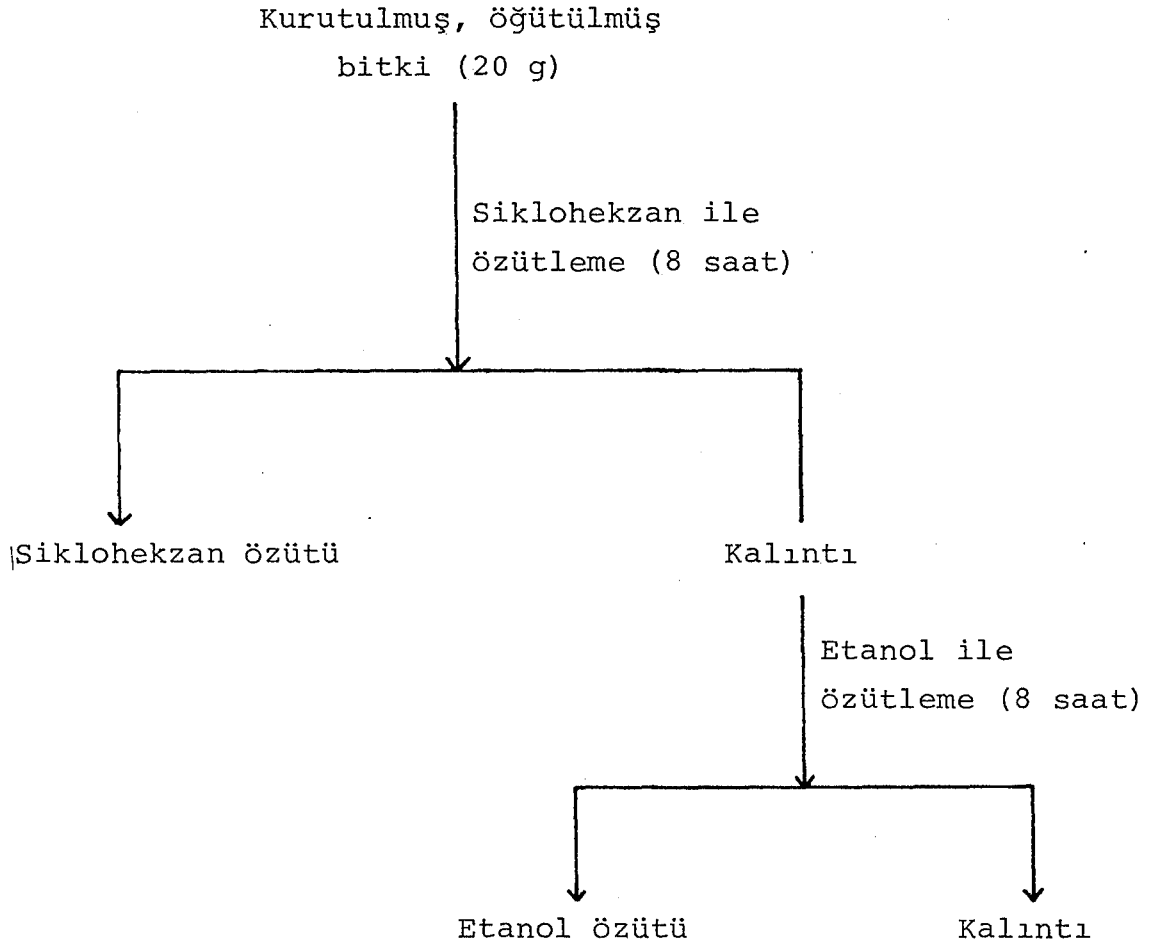
Aseton-sikloheksan özütleme sistemi akım şeması Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Aseton-Sikloheksan özütleme sistemi.

3.2.1.4. Sikloheksan-etanol özütleme sistemi

Euphorbia rigida ve *Euphorbia macroclada*'nın içerdiği biyokütle ve biyolojik ham petrolün verim ve maliyetlerinin hesaplanması amacıyla bitkiler toplandıktan sonra kurutulup, öğütülmüşler ve yirmi gramlık kısımlar halinde sokslet aygıtında sekiz saatlik sürelerle önce sikloheksan, ardından etanol ile özütlenmişlerdir. Özütler çözücülerinden döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılmış ve kurutulmuşlardır. Sikloheksan-etanol özütleme sistemi akım şeması şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Sikloheksan-etanol özütleme sistemi.

Sikloheksan ve etanol özütlerinin ısı değerleri ölçülmüştür.

Sikloheksan-etanol özütleme sistemi verimleriyle Hoffman v.d. (1982)'nin geliştirdikleri hesaplama yöntemleri kullanılarak bulunan E.rigida ve E.macroclada'nın biyolojik kütle ve biyolojik ham petrol içeriklerine ilişkin değişik parametreler bu bitkilerin ekonomik potansiyelleri hakkında fikir vermektedir.

Bitkilerin biyokütle miktarı, biyolojik ham petrol miktarı, kalitesi, maliyeti, enerji değeri, enerji maliyeti ve bitki yetiştirme maliyetlerine ilişkin hesaplamalar Bölüm 2.3'te verilen eşitlikler yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Bkz.Çizelge 2.9). İncelediğimiz bitki örnekleri kıraç arazide kendiliğinden yetişmiş bitkiler oldukları ve bizim de bu aşamada bitkilere su ve gübre konusunda hiçbir harcama yapmamış olmamız nedeni ile Çizelge 2.9'da bulunan (5) nolu eşitlikle hesaplanan bitki yetiştirme maliyeti çalışma şartlarımız için sıfırdır. Bu eşitlik Bölüm 2.3'te belirtilen çalışmada gübre ve su giderleri temel alınarak türetilmiştir. Bu nedenle bitki yetiştirme maliyetleri bağıntısı hesaplamalarımızda kullanılmamıştır.

3.2.2. Piroliz

E.rigida ve E.macroclada'ya yenilenebilir, alternatif enerji kaynağı olup olmadıklarının araştırılması amacıyla piroliz işlemi uygulanmıştır¹.

¹Piroliz işlemleri İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

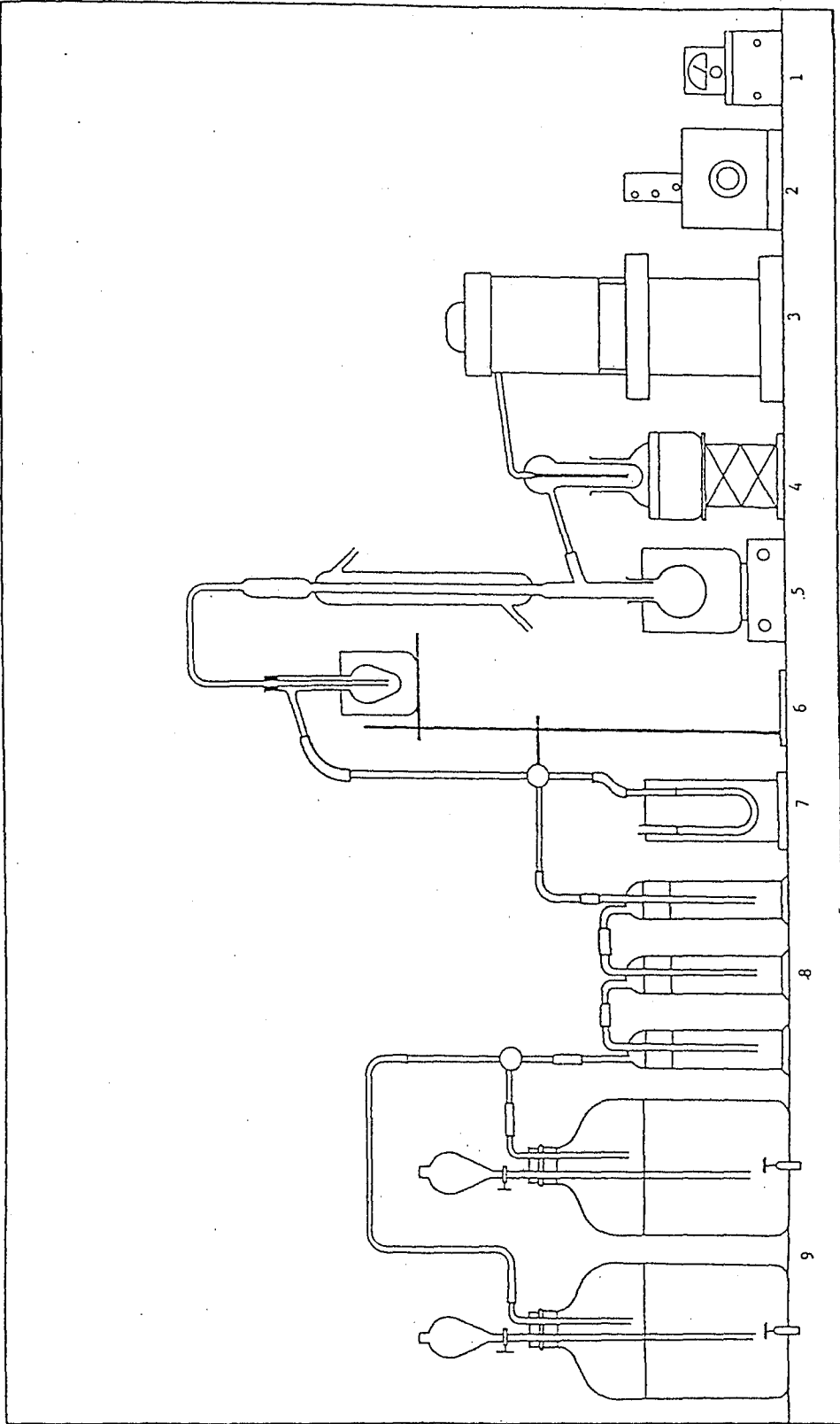
3.2.2.1. Piroliz deneyi

Piroliz sisteminde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış "Heinze" retordu ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı silindirik fırın kullanılmıştır. Fırının izolasyonu, paslanmaz çelik, iç kısımda 2 cm kalınlığında perlit tabakası, saç koruyucu ve en dışta alüminyum koruyucu ile sağlanmıştır. Fırının sıcaklık kontrolü ELİMKO 4000 serisi bir pirometre, bir kondaktör (6 Amp), bir variak ve ısı çifti ile sağlanmıştır. Retort çıkış borusunun ağzı koniktir. Konik ağza teflon bant sarılarak katranın toplandığı tabanca olarak isimlendirilen cam kapla bağlantı sızdırmaz bir şekilde sağlanmıştır (Şekil 3.5).

- 1- Pirometre
- 2- Variak
- 3- Fırın ve retort
- 4- Yağ banyosu ve katran toplama balonu
- 5- Isıtıcı, su sanyosu, balon ve soğutucu
- 6- Tuz, buz dolu beher ve dibi konik balon
- 7- Su manometresi
- 8- Gaz yıkama şişeleri
- 9- Gazometreler.

Açık havada kurutulmuş, öğütülmüş bitki örneğinden kırk gramlık bir bölüm retort içine yerleştirilmiş, retort da fırın içine yerleştirildikten sonra piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki bitki örneği için piroliz işlemi, 520°C ye dakikada 4°C artacak şekilde ısıtılarak ve 520°C'de 30 dakika tutularak gerçekleştirilmiştir. İşlem bitince sistem soğutulmuş, daha sonra tabanca olarak tanımlanan bölümde biriken katran ve piroliz sıvısı birbirinden ayrılmış ve katran tartılarak piroliz verimi hesaplanmıştır.

Piroliz katranının ısı değeri ölçülmüş ve katrana sütun kromatografisi uygulanmış ve yıkama çözeltilerine göre



Şekil 3.5. Piroliz deney düzeneği.

verimler bulunmuştur. Piroliz katranının $^1\text{Hnmr}$ ve IR spektrumları alınmıştır. Piroliz katranlarının ve pentan ayrımlarının kapiler kolon gaz kromatogramları çekilmiş ve kaynama eğrileri çizilmiştir.

3.3. Deneysel Sonuçlar

3.3.1. Hekzan-metanol özütleme sistemi

E.rigida ve E.macroclada'ya uygulanan hekzan-metanol sistemi verimleri Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Hekzan-metanol özütleme sistemi verimleri

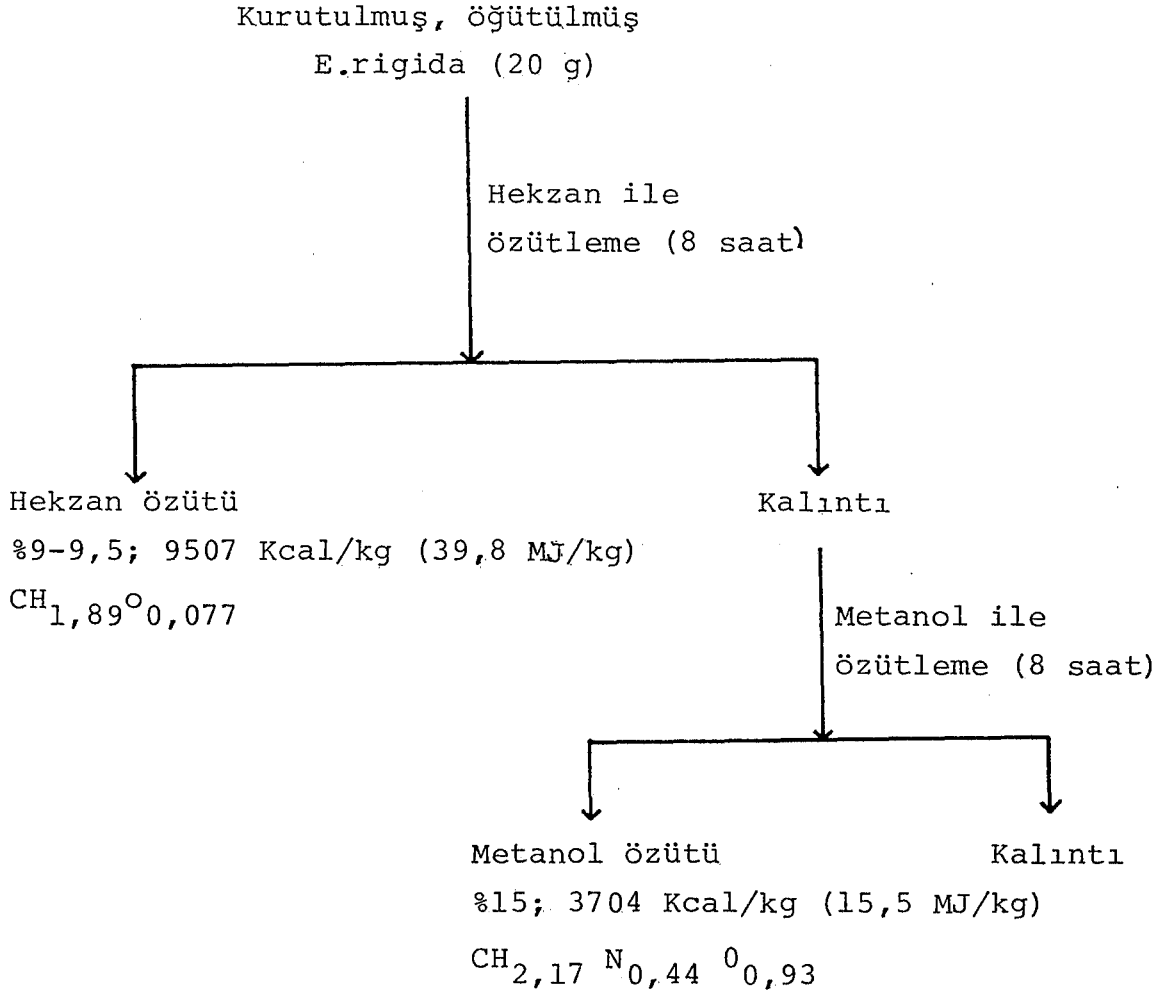
Bitki özütü	Hekzan % Verim	Metanol % Verim
E.rigida	9,53	14
E.macroclada	3,5	11

Bitkilere uygulanan hekzan-metanol özütleme sistemi özütlerinin ısı değerleri ve molar gösterimleri Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de verilen akım şemaları üzerinde gösterilmiştir.

E.rigida ve E.macroclada'nın hekzan özütlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te görülmektedir.

3.3.2. Aseton-metanol özütleme sistemi

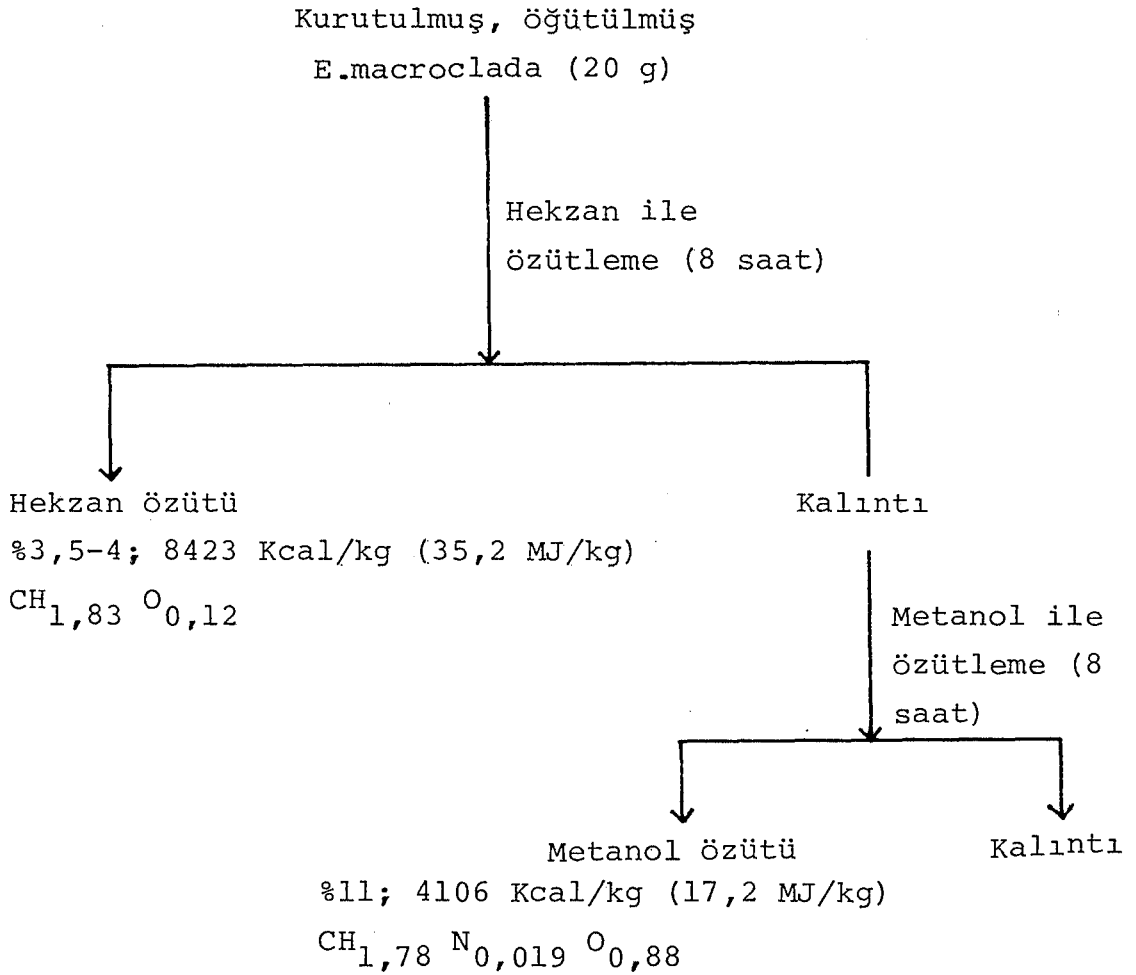
E.rigida ve E.macroclada'ya uygulanan aseton-metanol özütleme sistemi verimleri Çizelge 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.6. E.rigida hekzan-metanol özütleme sistemi sonuçları.

Çizelge 3.2. E.rigida hekzan özütü sütun kromatografisi sonuçları

Çözücü	Verim %	Molar gösterim
Pentan	4,15	$CH_{1,92} O_{0,13}$
Benzen	34,35	$CH_{1,74} O_{0,12}$
Eter	54,8	$CH_{1,75} O_{0,13}$
Metanol	6,7	$CH_{1,83} N_{0,0041} O_{0,31}$



Şekil 3.7. E.macroclada hekzan-metanol özütleme sistemi verimleri.

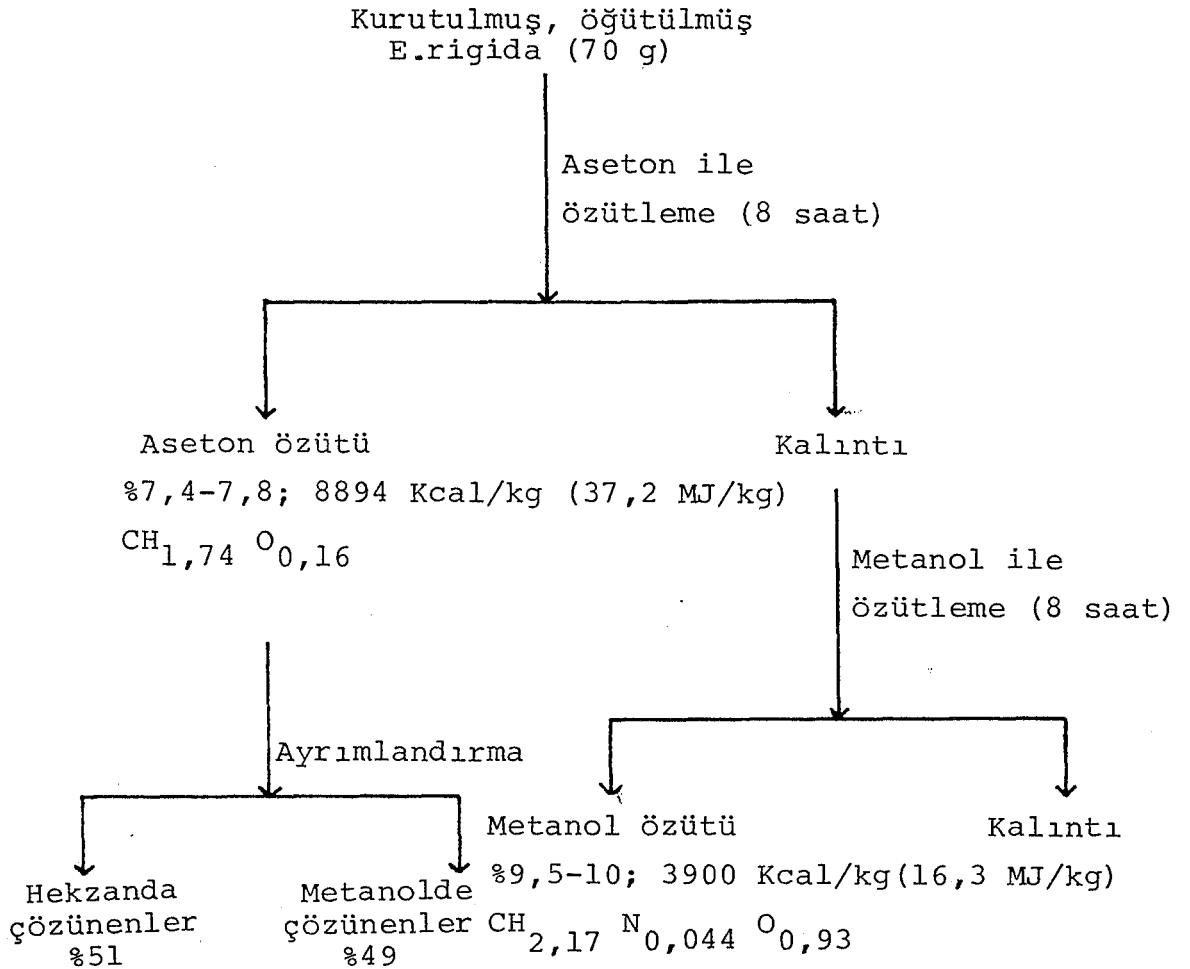
Çizelge 3.3. E.macroclada hekzan özütü sütun kromatografisi sonuçları

Çözücü	Verim %	Molar gösterim
Pentan	6,7	$CH_{1,90} O_{0,10}$
Benzen	36,35	$CH_{1,81} O_{0,096}$
Eter	49,7	$CH_{1,79} O_{0,12}$
Metanol	7,25	$CH_{1,79} N_{0,0047} O_{0,3}$

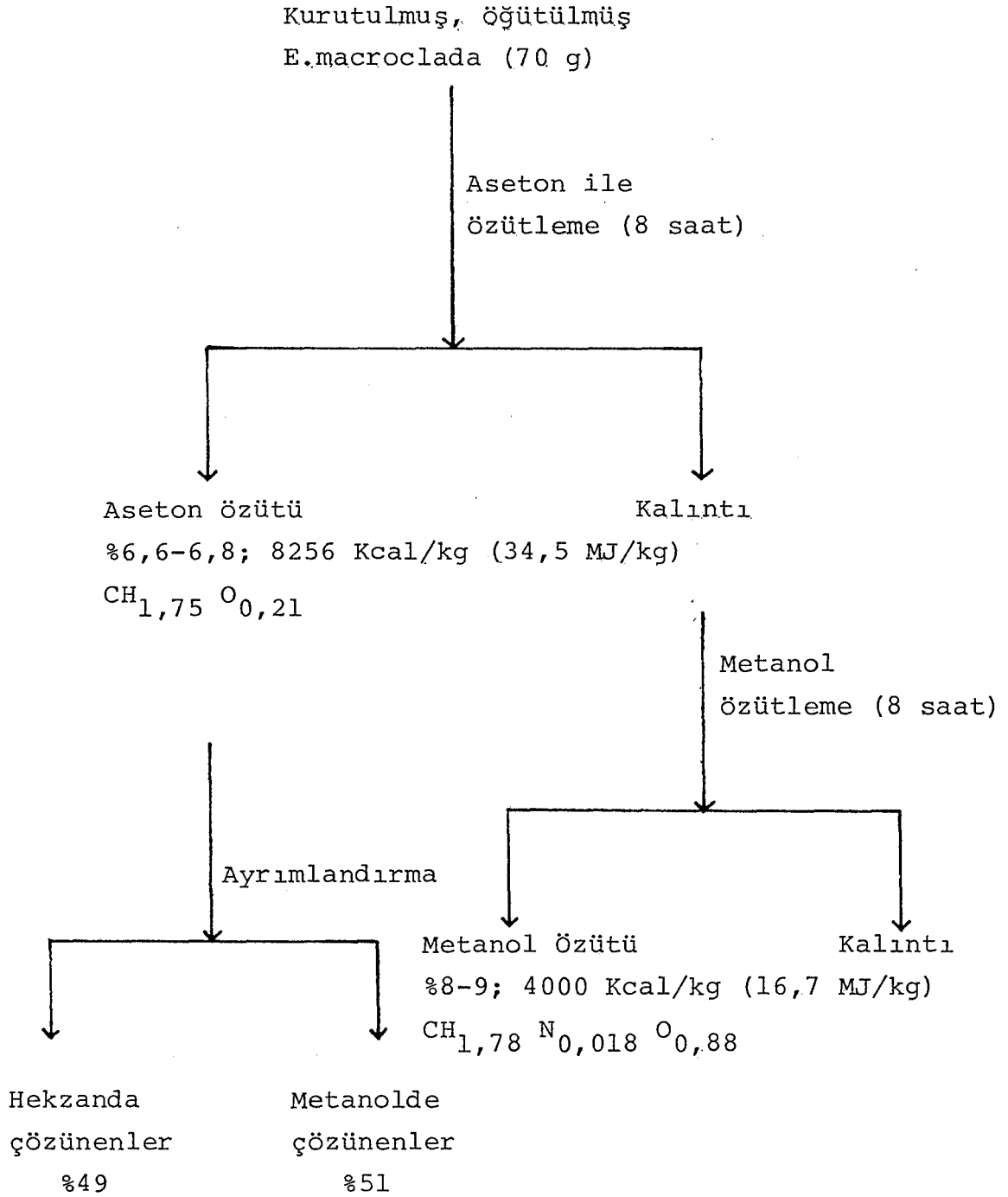
Çizelge 3.4. Aseton-metanol özütleme sistemi verimleri

Bitki özütü	Aseton % Verim	Metanol % Verim
E.rigida	7,4-7,8	9,5-10
E.macroclada	6,6-6,8	8-9

Bitkilere uygulanan aseton-metanol özütleme sistemi, özütlerinin ısıl değerleri ve molar gösterimleri Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilen akım şemaları üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.8. E.rigida aseton-metanol özütleme sistemi sonuçları.



Şekil 3.9. E.macroclada aseton-metanol özütleme sistemi sonuçları.

Bitkilerin aseton özütlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları çizelge 3.5 ve çizelge 3.6'da görülmektedir.

Çizelge 3.5. E.rigida aseton özütü sütun kromatografisi sonuçları.

Çözücü	Verim %	Molar gösterim
Pentan	0,2	CH ₂
Benzen	33,5	CH _{1,82} O _{0,097}
Eter	46,0	CH _{1,72} O _{0,14}
Metanol	20,3	CH _{1,85} N _{0,0056} O _{0,57}

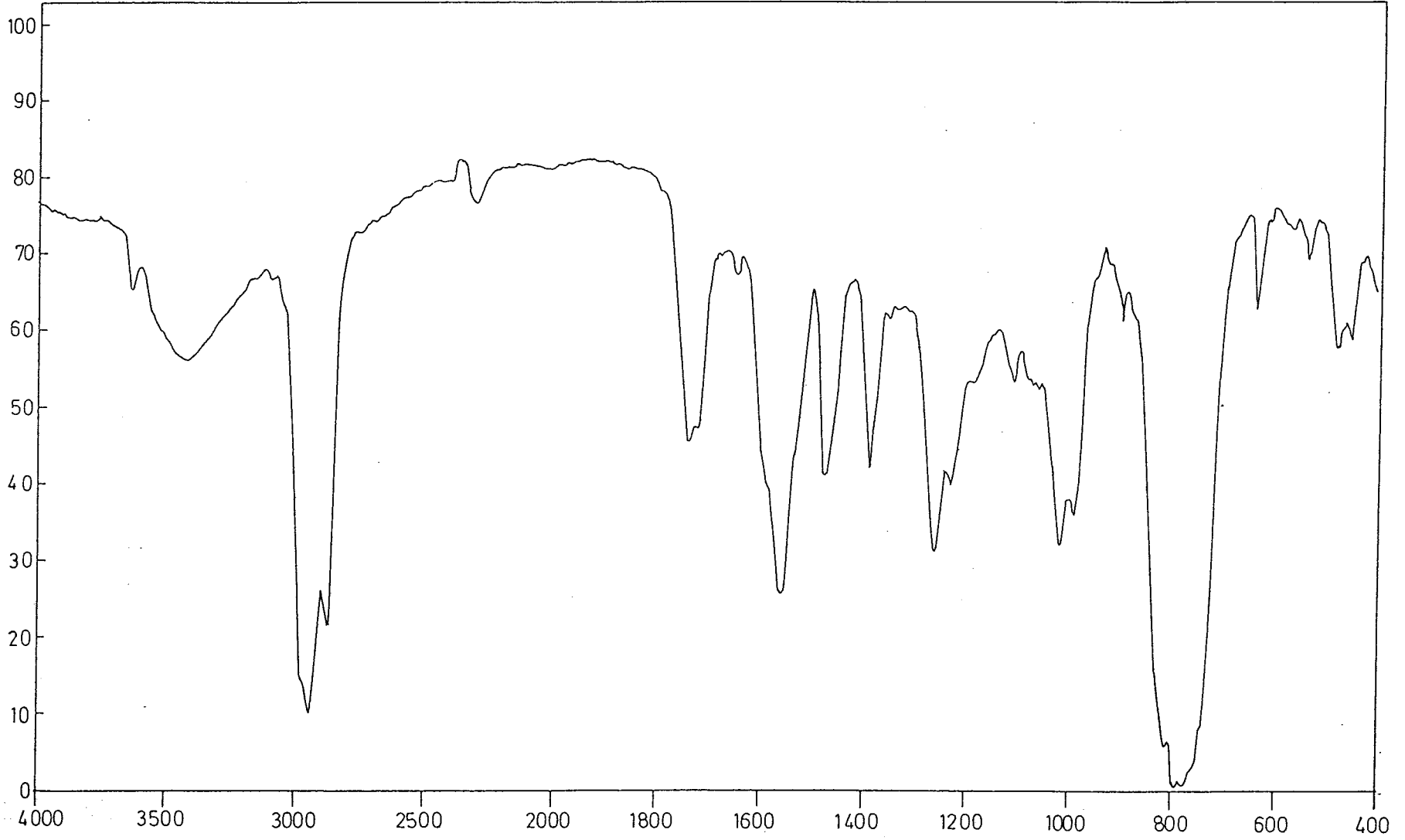
Çizelge 3.6. E.macroclada aseton özütü sütun kromatografisi sonuçları.

Çözücü	Verim %	Molar gösterim
Pentan	0,3	CH _{1,86} O _{0,09}
Benzen	3,7	CH _{1,79} O _{0,16}
Eter	42,2	CH _{1,73} O _{0,19}
Metanol	46,1	CH _{1,73} N _{0,0034} O _{0,55}

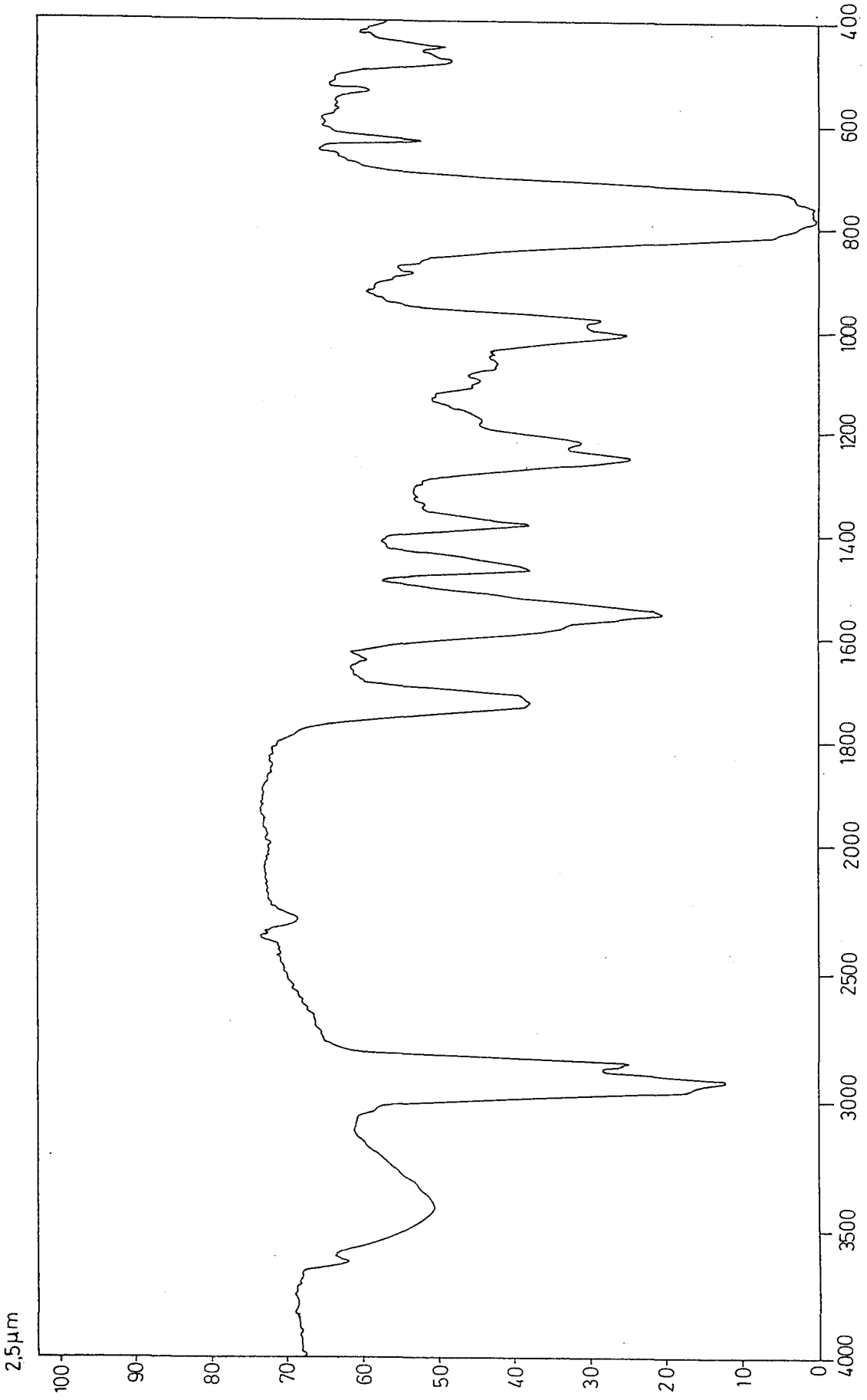
Bitkilere uygulanan şeker yüzdesi tayin yöntemi ile şeker verimi, E.rigida'da %10,2 E.macroclada'da ise %9,9 bulunmuş, yapılan ince tabaka kromatografisi ile de her iki bitkide sakkaroz, glikoz, fruktoz ve galaktoz gözlenmiştir.

E.rigida'ya uygulanan hekzan-metanol ve aseton-metanol özütlemeye sistemleri sonucu elde edilen hekzan ve aseton özütlerine ait IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.10, 3.11) iki özütünde aynı fonksiyonel gruplara sahip oldukları görülmektedir. Bu spektrumlarda 3400 cm⁻¹'deki bant hidroksil grubunu, 2900 cm⁻¹'deki kuvvetli bant da karbon-hidrojen bağının varlığını göstermektedir.

25 μm



Şekil 3.10. E.rigida hekzan özütü IR spektrumu.



Şekil 3.11. E.rigida aseton özütü IR spektrumu.

Metil grubunun varlığı 2850 cm^{-1} 'deki bant ile, ester-karbonil grubunun varlığı 1735 cm^{-1} 'deki bant ile, karboksilat grubu ise 1550 cm^{-1} 'deki kuvvetli bant ile belirlenmektedir.

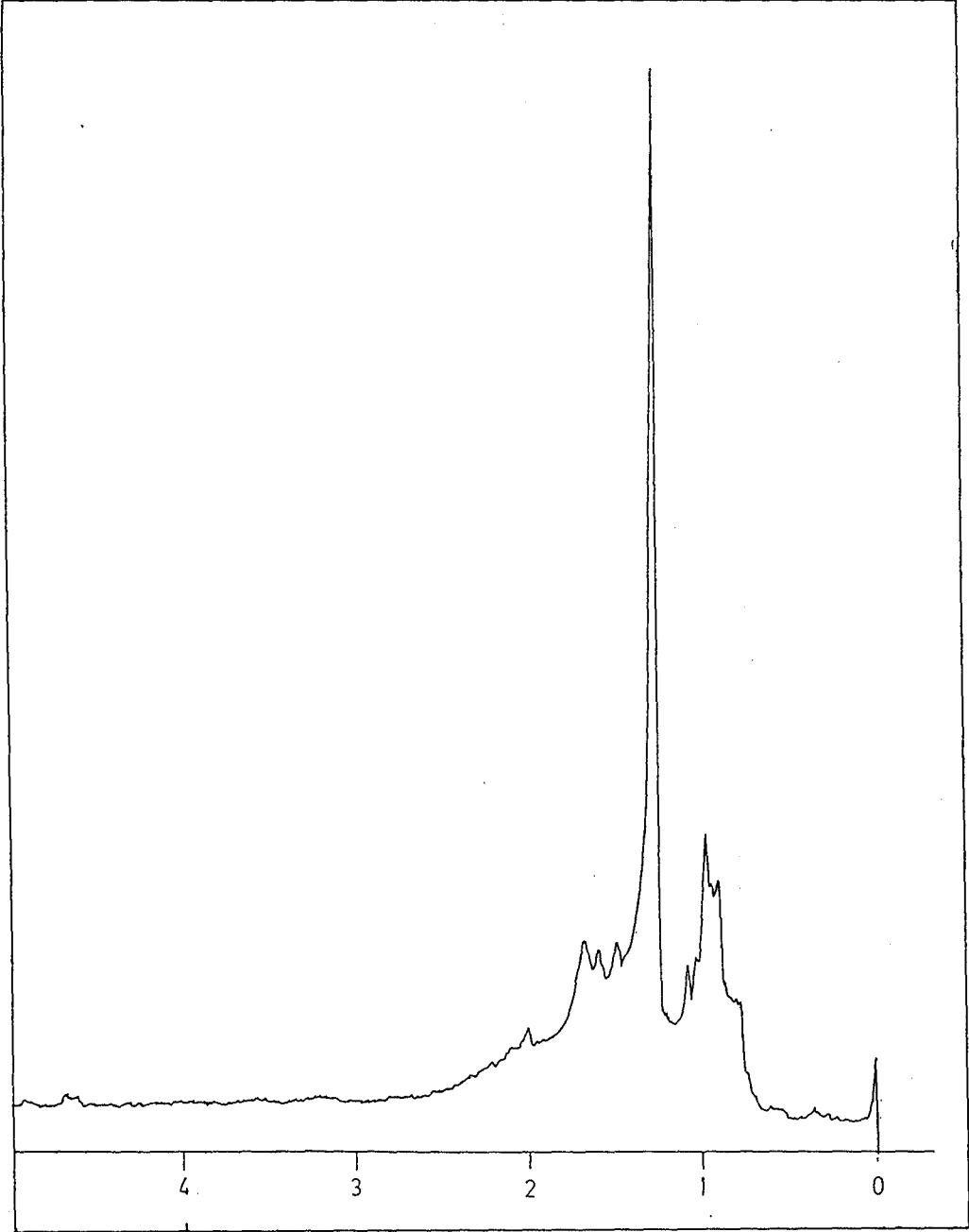
E.rigida'dan hekzan ile özütlenen biyolojik ham petrolün alınan $^1\text{Hnmr}$ spektrumunda (Şekil 3.12), $0,9 \text{ ppm}$ 'de metil grubu gözlenmektedir. $-(\text{CH}_2)_n-$ ile gösterilebilecek vaks, $1,3 \text{ ppm}$ 'deki sinyal ile belirlemekte, metil ve metilen grupları ise $1,6$ ve $2,1 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir.

3.3.3. Aseton-sikloheksan özütleme sistemi

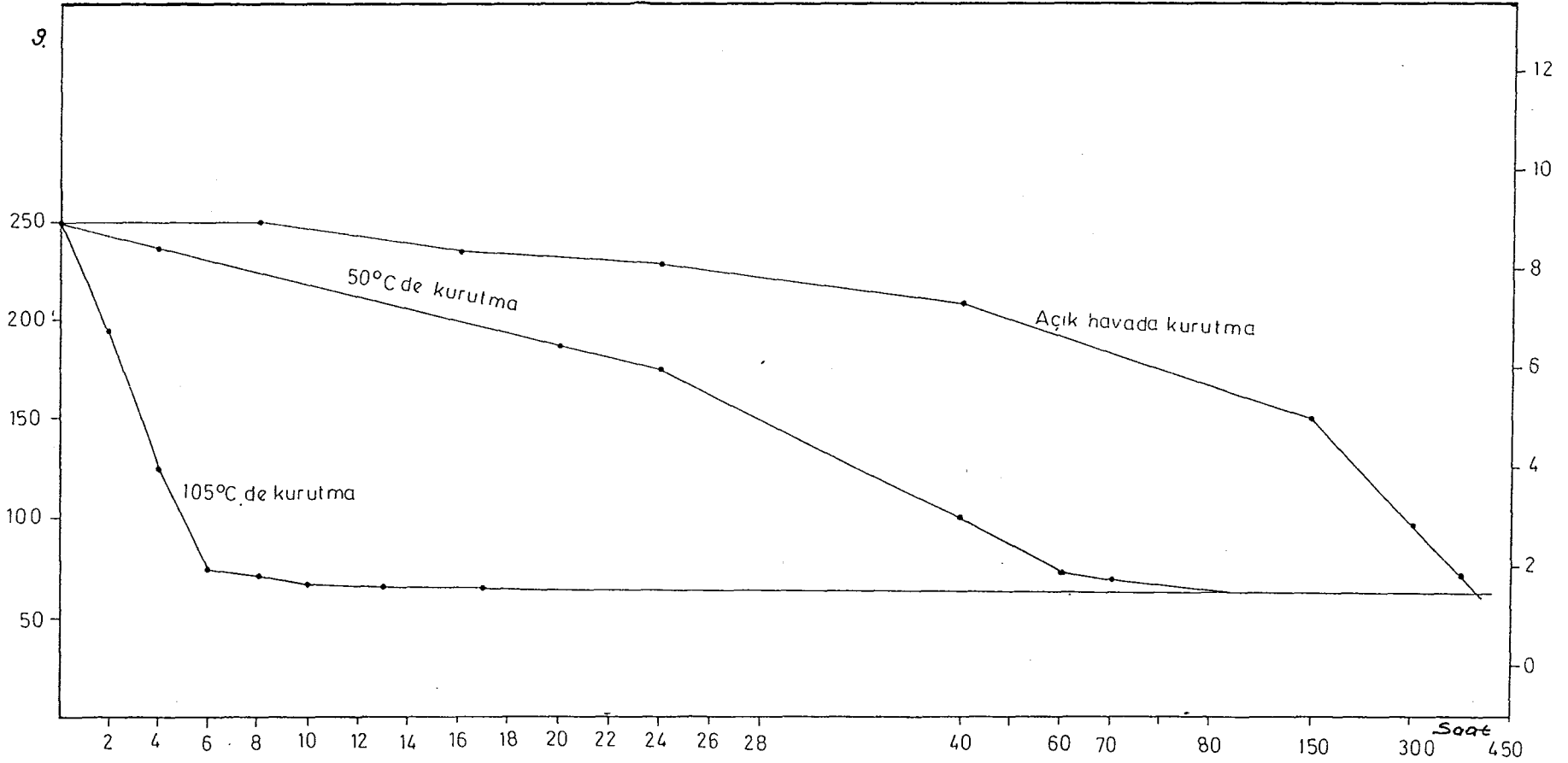
E.rigida ve E.macroclada'ya uygulanan çeşitli kurutma programları sonucu E.rigida'nın yaş ağırlığının $\%28,74$ 'ünün, E.macroclada'nın ise yaş ağırlığının $\%34,24$ 'ünün geriye kaldığı, bir başka deyimle E.rigida'nın $\%71,26$, E.macroclada'nın ise $\%65,76$ oranında nem içerdiği gözlenmiştir. Her iki bitkiye ait kuruma eğrileri Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te görülmektedir.

Yaş olarak ve değişik sıcaklık programlarında kurutulan bitki örneklerine uygulanan özütleme işlemleri verimleri Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8'de özetlenmiştir. Çizelgelerdeki verimler bitkilerin nem içerikleri dikkate alınmadan kuru ağırlık üzerinden hesaplanmıştır.

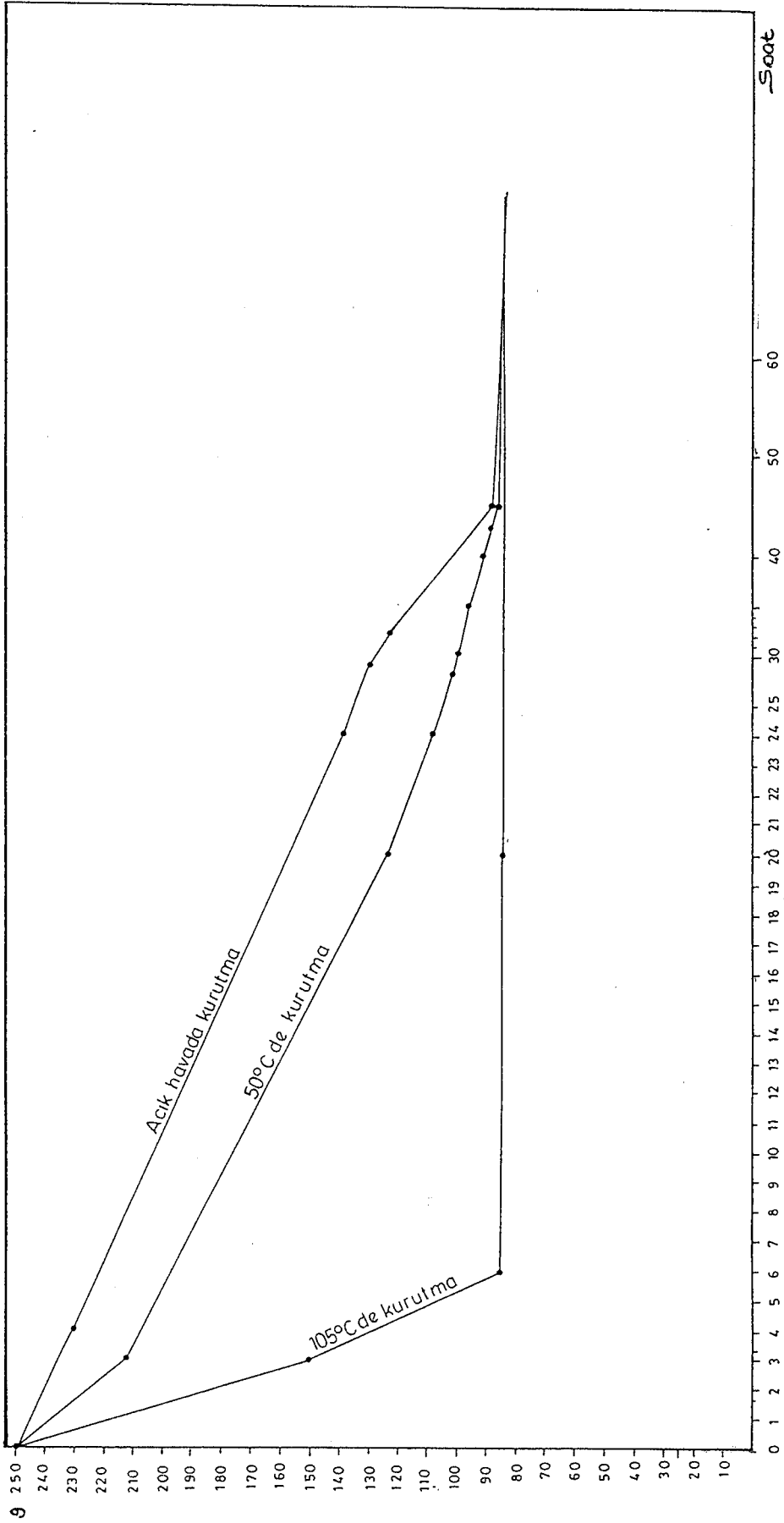
Açık havada, 50°C ve 105°C 'de kurutulmuş bitkilerden elde edilen özütlerin, özütleme işlemleri sonucu geriye kalan kalıntıların ve özütleme işleminden önceki kurutulmuş bitki örneklerinin ölçülen ısı değerleri Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10'da özetlenmiştir.



Şekil 3.12. E.rigida hekzan özütü ^1H Nmr spektrumu.



Şekil 3.13. E.rigida kuruma eğrileri.



Şekil 3.14. *E. macrocloda* kuruma eğrileri.

Çizelge 3.7. E.rigida aseton-sikloheksan özütleme sistemi verimleri

Kurutma Yöntemi				
Özüt	Taze Bitki % Verim	Açık Havada Kurutma % Verim	50°C Kurutma % Verim	105°C Kurutma % Verim
Yağ	8,42	7,3	5,26	4,57
Polifenoller	22,25	2,3	2,41	1,46
Hidrokarbonlar	0,817	0,1	0,1	0,64
Özütleme artığı biyokütle	68,5	90,3	93,23	93,28

Çizelge 3.8. E.macroclada aseton-sikloheksan özütleme sistemi verimleri

Kurutma Yöntemi				
Özüt	Taze Bitki % Verim	Açık Havada Kurutma % Verim	50°C Kurutma % Verim	105°C Kurutma % Verim
Yağ	7,50	5	3,89	4,74
Polifenoller	11,23	4,9	1,78	1,185
Hidrokarbonlar	1,12	0,175	0,28	0,825
Özütleme artığı biyokütle	80,15	89,87	93,97	93,59

Çizelge 3.9. E.rigida aseton-sikloheksan özütleme sistemi ürünlerinin ısısal değerleri

Özüt	Kurutma Yöntemi			
	Taze Bitki kcal/kg	Açık Hava kcal/kg	50°C kcal/kg	105°C kcal/kg
Bitki	-	4006	4115	4226
Yağ	8952	8970	8956	9142
Polifenoller	4875	4953	5371	6153
Özütleme artığı biyokütle	3653	3725	3747	3949

Çizelge 3.10. E.macroclada aseton-sikloheksan özütleme sistemi ürünlerinin ısısal değerleri

Özüt	Kurutma Yöntemi			
	Taze Bitki kcal/kg	Açık Hava kcal/kg	50°C kcal/kg	105°C kcal/kg
Bitki	-	3995	4168	4675
Yağ	9022	9053	9096	9158
Polifenoller	5312	5750	6784	7810
Özütleme artığı biyokütle	3871	3897	3924	3937

3.3.4. Sikloheksan-etanol özütleme sistemi ile biyokütle ve biyolojik ham petrol üzerine hesaplamalar

E.rigida ve E.macroclada'nın içerdiği biyokütle ve biyolojik ham petrolün verim ve maliyetlerinin hesaplanması amacıyla bitkilere uygulanan sikloheksan-etanol özütleme sistemi verimleri ve ısısal değerleri Çizelge 3.11'de görülmektedir.

Çizelge 3.11. E.rigida ve E.macroclada'ya ait sikloheksan-etanol özütlemesi sistemi verimleri ve ısı değerleri

Bitki Özütü	Sikloheksan	Etanol
E.rigida % verim	10,85	15,1
E.rigida kcal/kg	9178	4350
E.macroclada % verim	3,63	10,0
E.macroclada kcal/kg	8700	3970

$$\text{Biyolojik Ham Petrol Kalitesi} = \frac{40,7 (\% \text{ CH}) + 23,3 (\% \text{ EtOH})}{(\% \text{ CH} + \% \text{ EtOH})}$$

$$\text{E.rigida} = \frac{40,7 (10,85) + 23,3 (15,1)}{(10,85 + 15,1)} = 30,6 \text{ MJ/kg}$$

$$\text{E.macroclada} = \frac{40,7 (3,63) + 23,3 (10)}{(3,63 + 10)} = 27,9 \text{ MJ/kg}$$

$$\text{Biyokütle Miktarı} = 0,012 \text{ H}^{1,40}$$

$$\text{E.rigida} = 0,012 \times 50^{1,40} = 2,87 \text{ ton/hektar}$$

$$\text{E.macroclada} = 0,012 \times 60^{1,40} = 3,7 \text{ ton/hektar}$$

$$\text{Biyolojik Ham Petrol Miktarı} = 0,077 (\text{ton/hektar}) (\% \text{ CH} + \% \text{ EtOH})$$

$$\text{E.rigida} = 0,077 \times 2,87 \times (10,85 + 15,1) = 5,74 \text{ varil/hektar}$$

$$\text{E.macroclada} = 0,077 \times 3,7 \times (3,63 + 10) = 3,9 \text{ varil/hektar}$$

Biyolojik Ham Petrol Enerji Miktarı=0,13(varil/hektar) (MJ/kg)

$$E.rigida= 0,13 \times 5,74 \times 30,6 = 22,8 \text{ GJ/hektar}$$

$$E.macroclada= 0,13 \times 3,9 \times 27,9 = 14,15 \text{ GJ/hektar}$$

$$\text{Biyolojik Ham Petrol Maliyeti} = \frac{250+82(\text{ton/hektar})}{(\text{varil/hektar})}$$

$$E.rigida = \frac{250+82(2,87)}{5,74} = 84,7 \text{ \$/varil}$$

$$E.macroclada = \frac{250+82(3,7)}{3,9} = 142 \text{ \$/varil}$$

$$\text{Enerji Maliyeti} = \frac{250+82(\text{ton/hektar})}{(\text{GJ/hektar})}$$

$$E.rigida = \frac{250+82(2,87)}{22,8} = 21,3 \text{ \$/GJ}$$

$$E.macroclada = \frac{250+82(3,7)}{14,15} = 39,1 \text{ \$/GJ}$$

Kalıntı Enerji İçeriği= 0,16(ton/hektar)[100-(% Toplam Özüt)]

$$E.rigida=0,16 \times (2,87) \times [100-(10,85+15,1)] = 34 \text{ MJ/hektar}$$

$$E.macroclada= 0,16 \times (3,7) \times [100-(3,63+10)] = 51 \text{ MJ/hektar}$$

3.3.5. Piroliz

Bitki örneklerine uygulanan piroliz sonucunda E.rigida'nın katran verimi %18,13 E.macroclada'nın ise %12,65 olarak, yapılan elementel analiz sonucu E.rigida ve E.macroclada piroliz katranı molar gösterimleri sırasıyla $\text{CH}_{1,63} \text{N}_{0,082} \text{O}_{0,45}$ ve

$CH_{1,5} N_{0,084} O_{0,39}$ olarak bulunmuştur.

Piroliz katranları sütun kromatografisi ile ayrılandırılmış ve elde edilen verimler çizelge 3.12 ve çizelge 3.13'te gösterilmiştir.

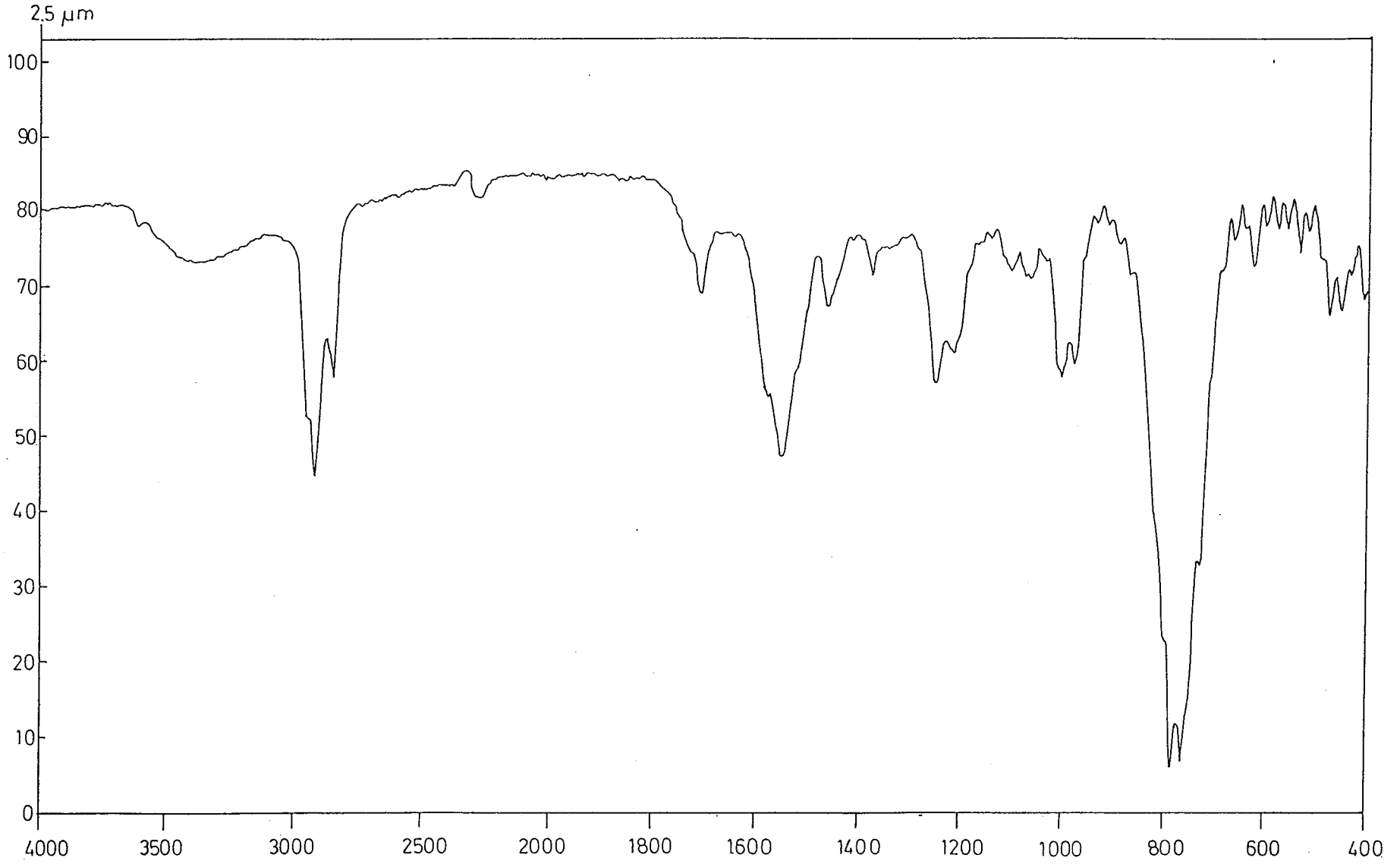
Çizelge 3.12. E.rigida piroliz katranı sütun kromatografisi sonuçları

Çözücü	Verim %	Molar gösterim
Pentan	8,2	$CH_{1,52} O_{0,002}$
Benzen	27,3	$CH_{1,55} N_{0,0011} O_{0,15}$
Eter	17,7	$CH_{1,56} N_{0,28} O_{0,21}$
Metanol	45,3	$CH_{1,57} N_{0,068} O_{0,65}$

Çizelge 3.13. E.macroclada piroliz katranı sütun kromatografisi sonuçları

Çözücü	Verim %	Molar gösterim
Pentan	7,0	$CH_{1,46} O_{0,0023}$
Benzen	28,2	$CH_{1,54} N_{0,0012} O_{0,13}$
Eter	18,4	$CH_{1,46} N_{0,024} O_{0,21}$
Metanol	45,3	$CH_{1,48} N_{0,064} O_{0,65}$

E.rigida piroliz katranının IR spektrumu (Şekil 3.15), aynı bitkinin hekzan ve aseton özütlerinin IR spektrumları (Şekil 3.10, 3.11) ile karşılaştırıldığında, aynı fonksiyonel grupların bulunduğu anlaşılmaktadır.



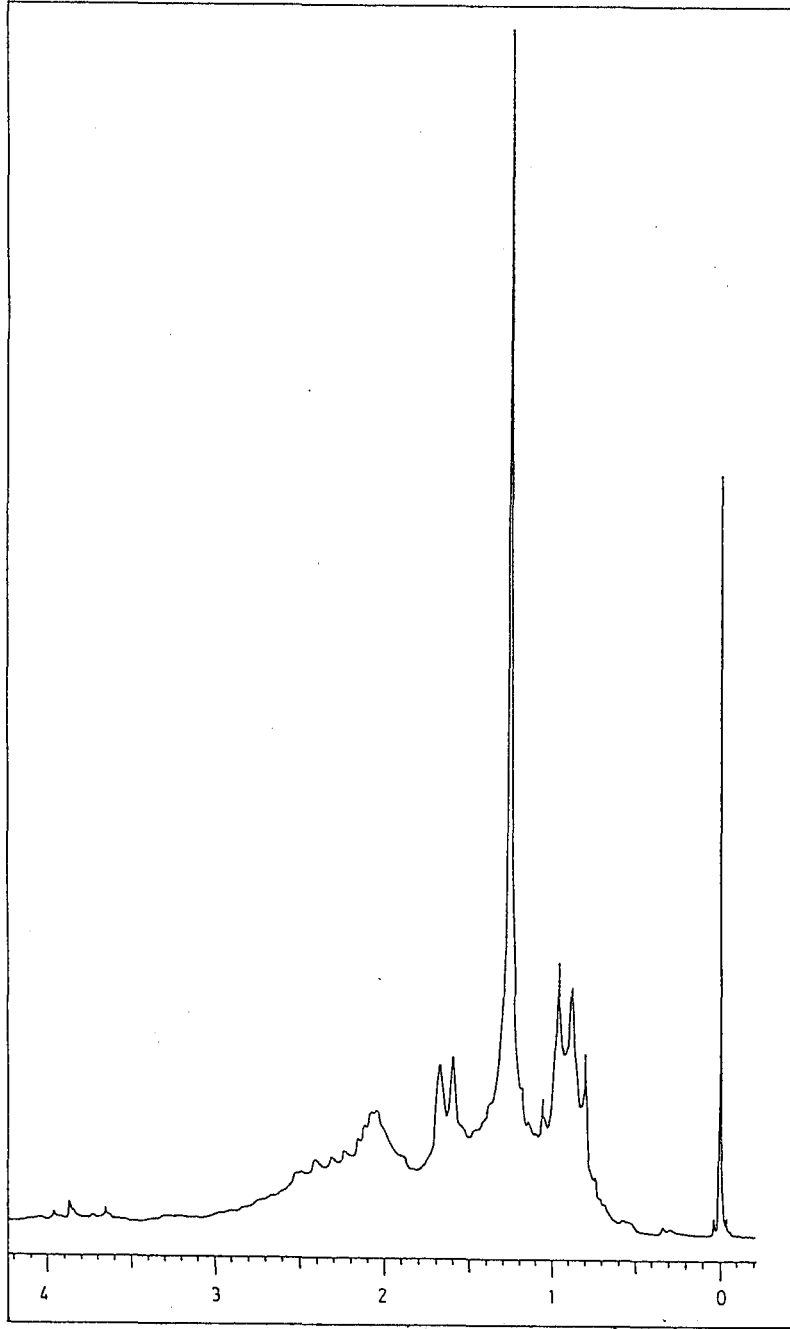
Şekil 3.15. E.rigida piroliz katranı IR spektrumu.

Aynı şekilde piroliz katranının ^1H nmr spektrumunda gözlenen sinyallerin hekzan ve aseton özütü ^1H nmr spektrumlarında gözlenenler ile benzer oldukları görülmektedir (Şekil 3.16).

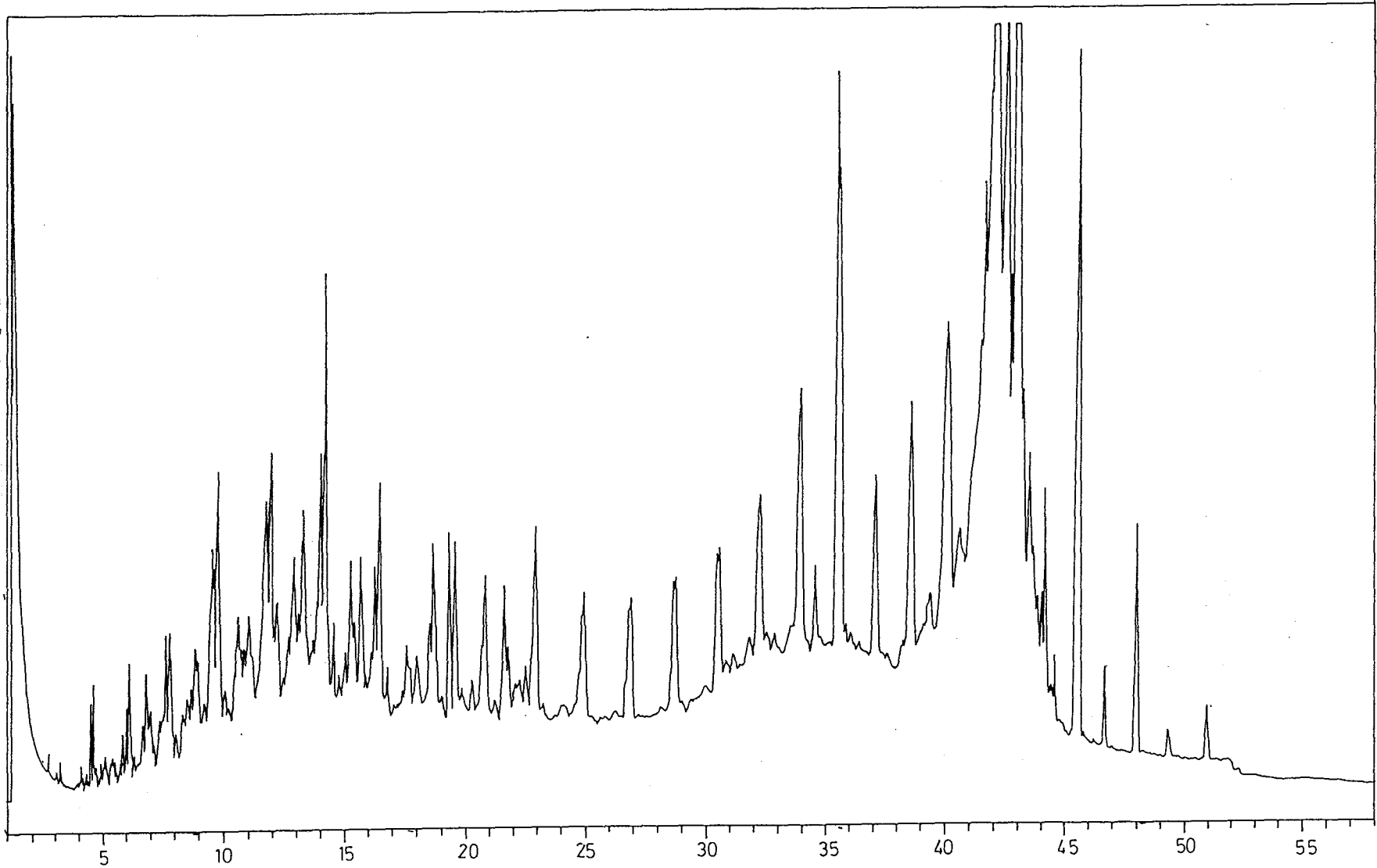
Euphorbia rigida'nın piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonucu elde edilen pentan ayırımının kapiler kolon gaz kromatogramına (Şekil 3.17) göre hazırlanan hidrokarbon dağılımı Çizelge 3.14'te görülmektedir.

Çizelge 3.14. *E.rigida* piroliz katranı karbon dağılımı

Karbon sayısı	Ağırlık %	karbon sayısı	Ağırlık %
C ₅	0,42	C ₂₂	0,49
C ₆	0,42	C ₂₃	0,93
C ₇	1,06	C ₂₄	1,25
C ₈	1,49	C ₂₅	2,35
C ₉	1,53	C ₂₆	3,16
C ₁₀	1,13	C ₂₇	4,76
C ₁₁	3,78	C ₂₈	2,62
C ₁₂	2,57	C ₂₉	1,79
C ₁₃	5,42	C ₃₀	4,78
C ₁₄	3,58	C ₃₁	6,70
C ₁₅	2,38	C ₃₂	6,26
C ₁₆	2,54	C ₃₃	9,80
C ₁₇	3,73	C ₃₄	7,88
C ₁₈	4,24	C ₃₅	2,84
C ₁₉	0,79	C ₃₆	1,48
C ₂₀	2,46	C ₃₇	3,14
C ₂₁	0,91	> C ₃₇	1,18



Şekil 3.16. E.rigida piroliz katranı
 ^1H nmr spektrumu.

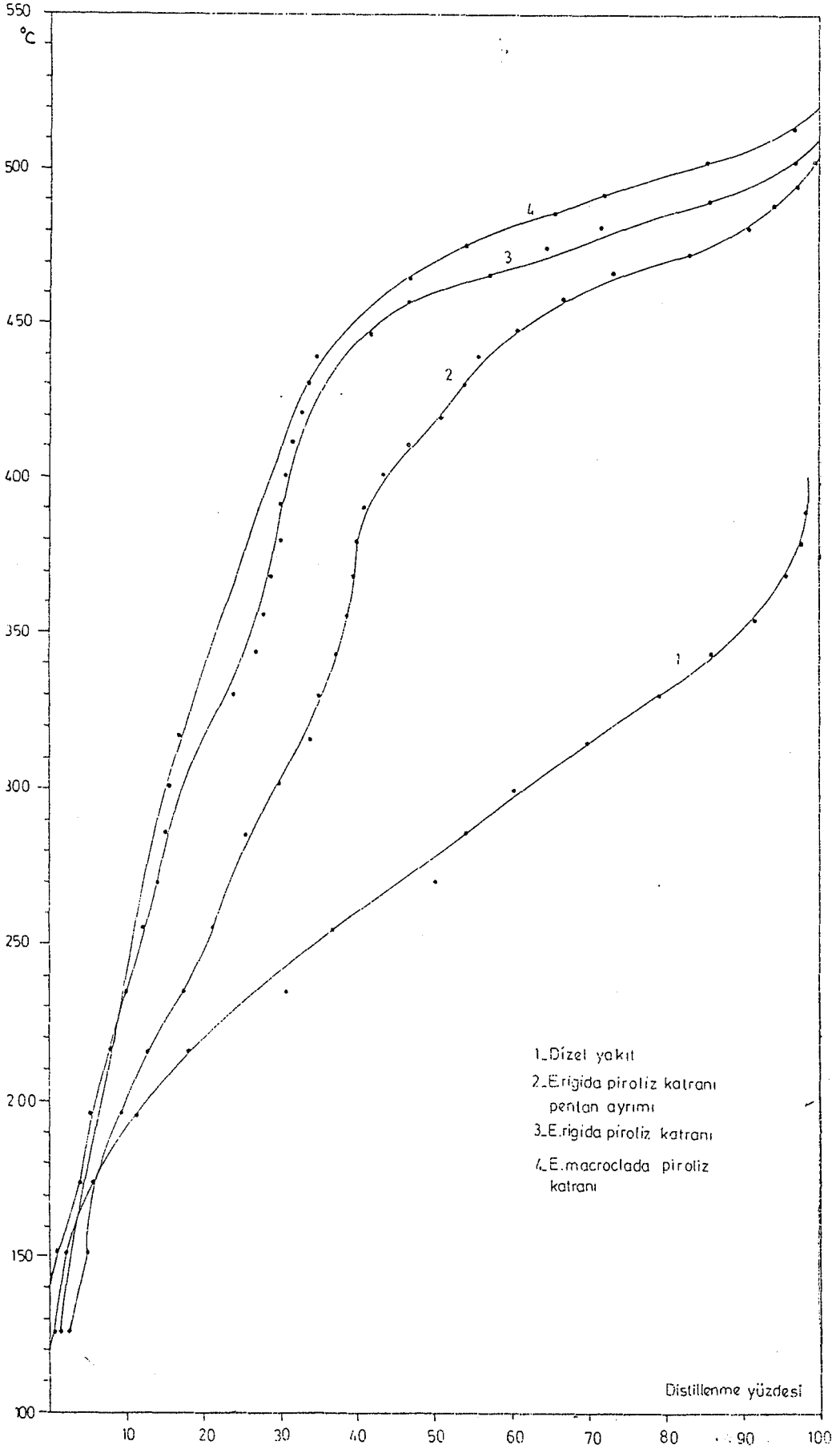


Şekil 3.17. E.rigida piroliz katranı pentan ayrımı kapiler kolon gaz kromatogramı.

Biyokütle katranının yakıt ve kimyasal hammadde girdisi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi için Göynük bitümlü şistleri ile yapılan bir çalışma temel alınarak (Pütün vd., 1986) simule edilmiş damıtma eğrileri çıkarılmıştır.

Bu çalışmada E.rigida ve E.macroclada'nın ve piroliz katranı ve E.rigida'nın piroliz katranı pentanda ayrımının kaynama eğrileri, dizel yakıtının kaynama eğrisi ile karşılaştırılmıştır (Şekil 3.18).

Yapılan ısı değer ölçümleri sonucu E.rigida'nın piroliz katranı ısı değeri 8800 Kcal/kg, E.macroclada'nın piroliz katranı ısı değeri ise 7487 Kcal/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 3.18. Kaynama eğrileri.

GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Biyokütleden alternatif, yenilenebilir enerji elde etmek amacıyla, araştırma konumuz olan biyokütle adayı E.rigida ve E.macroclada'ya uyguladığımız dönüşüm süreçlerinin ilk bölümü olan özütleme ile, E.rigida'da %9,5'luk, E.macroclada'da ise %3,5'luk hekzan verimi, yine E.rigida'da %10,85'lik, E.macroclada'da ise %3,63'lük siklohekzan verimi gözlenmiştir. Literatürde biyolojik ham petrol olarak tanımlanan hekzan ve siklohekzan özütlerinin ısı değerleri, sırasıyla E.rigida'da 9507 Kcal/kg ve 9178 Kcal/kg, E.macroclada'da ise 8423 Kcal/kg ve 8700 Kcal/kg olarak bulunmuştur.

Bitkilere uygulanan aseton ile özütleme işleminde ise verim, E.rigida'da %7,8, E.macroclada'da ise %6,8 olarak, ısı değerler ise sırasıyla 8894 Kcal/kg ve 8256 Kcal/kg olarak bulunmuştur. Eğer aseton özütü hekzan ve etanol ile ayrılandırılırsa, özütün hekzan ayrımının ısı değerinin 8970 Kcal/kg, etanol ayrımının ısı değerinin ise 4900-5300 Kcal/kg dolayında olduğu gözlenmiştir.

E.rigida ve E.macroclada'ya uygulanan hekzan-metanol ve aseton-metanol özütleme sistemlerinin ikinci basamağı olan metanol ile özütlemeye ısı değerler sırasıyla 3704-4106 Kcal/kg ve 3980-4000 Kcal/kg olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlardan biyolojik ham petrol elde edilmesi için çözücü olarak hekzan kullanılmasının asetona göre verim ve ısı değer bakımından daha yararlı olduğu gözlenmektedir.

Böylece, kaynak taraması yapıldığında çeşitli araştırma grupları tarafından gerçekleştirilmiş olan farklı çalışmalarda kullanılan hekzan-metanol ve aseton-metanol çözücü sistemlerinden ilkinin daha anlamlı sonuçlar verdiği çalışmamızdan anlaşılmaktadır.

Buna karşın, metanol özütlerinden E.rigida'da %10,2'lik E.macroclada'da %9,9'luk bir şeker verimi elde edilmiştir. Bu işlem şekerpancarındaki şeker tayin yöntemi kullanılarak yapılmıştır. İncelediğimiz türler için, şeker tayininde kullanılan yöntem geliştirildiği takdirde elde edilebilecek şeker veriminin artabileceği ümit edilmektedir. Etanole fermente edilebilir bu şeker içeriği gözönüne alındığında metanol özütlerinin önemli bir kimyasal hammadde girdisi olabileceği de düşünülmektedir.

Değişik sıcaklık programlarında kurutulan bitkilere uygulanan aseton-siklohekzan çözücü sistemi ile gerçekleştirilen işlemler sonucu, bitkilerin yağ içeriklerinin, taze bitki ve açık havada kurutulan bitki örneklerinde, diğer programlarda kurutulan örneklere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Taze bitkilerin polifenol içerikleri kurutulan bitkilerin polifenol içerikleri toplamının yaklaşık dört katıdır. Hidrokarbonlara bakıldığında taze bitki hidrokarbon içeriğinin kurutma programları toplamına eşit olduğu görülmektedir.

Taze bitki ve çeşitli kurutma programları sonrasında uygulanan aseton-siklohekzan çözücü sistemi ürünlerinin ısı değerleri incelendiğinde yağ olarak tanımlanan hekzan ayrımının biyokütlenin en yüksek enerjiyi sağlayan bölümünü oluşturduğu gözlenmektedir. Ancak elde edilen bu ısı değerinin çeşitli kurutma programları sonucu az farklı olduğu ve bu nedenle de biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak kullanılmasında, yüksek sıcaklıklarda kurutmanın verim ve ısı değer yönünden özendirici olmadığı anlaşılmaktadır. Böylece kurutma için ayrıca enerji harcanmasının da ekonomik olmaya-

cağı ve kurutma işleminin açık havada veya 25°C'de yapılmasının uygun olacağı sonucuna varılmaktadır.

Bitki örneklerine uygulanan çözücü ile özütlemelerde sekiz saatlik aseton programında %7,8'lik, yirmidört saatlik aseton programında ise %9,6'lık bir verim gözlenmektedir. İkinci program verim açısından özendirici görünmekle birlikte birinci programa göre üç kat fazla süre elektrik enerjisi harcanmaktadır. Enerji maliyeti çalışmamızda hesaplanmamıştır. İki programdan hangisinin daha verimli olduğunun anlaşılabilmesi için bu enerji analizinin yapılması gerektiği düşünülmektedir.

E.rigida ve E.macroclada'ya uyguladığımız ikinci dönüşüm süreci olan piroliz işlemi verimleri sırasıyla %18,13 ve %12,65, piroliz katranı ısıl değerleri ise 8800 Kcal/kg ve 7487 Kcal/kg olarak gözlenmiştir.

Hekzan ve aseton özütü ile piroliz katranına ait IR ve ¹Hnmr spektrumları ve elementel analiz sonucu elde edilen molar gösterimleri incelendiğinde, her iki bitki için de özütlerin ve piroliz katranının yapısal farklılık göstermediği anlaşılmaktadır. Özütlerin ve piroliz katranının verimleri karşılaştırılırsa yakıt eldesi yönünden piroliz katranı veriminin yüksek olduğu, ısıl değer yönünden ise piroliz katranı ısıl değerinin özütleme işlemi ürünü ısıl değerinden biraz daha düşük olduğu gözlenmektedir.

Piroliz katranlarının ve E.rigida piroliz katranı pentan ayrımının dizel yakıtıyla karşılaştırılması amacıyla çıkarılan kaynama eğrilerine bakıldığında E.rigida piroliz katranı pentan ayrımının ilk %20'lik, piroliz katranlarının ise ilk %10'luk bölümlerinin dizel kaynama eğrisi ile benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır.

Piroliz katranlarına uygulanacak ayrımsal damıtma ile

yapılacak ayırmada, $<190^{\circ}\text{C}$, $190-320^{\circ}\text{C}$ ve $>320^{\circ}\text{C}$ ayrımlarının benzin, dizel ve fuel oil yakıtları ile benzer kaynama eğrileri verebilecekleri ve ileride kapiler kolon gaz kromatografisi ile yapılacak bu çalışmanın Euphorbia türlerinden elde edilecek biyolojik ham petrolün halen kullanılan ticari yakıtlarla karşılaştırılması ve karakterize edilmesi konusunda çok daha anlamlı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

Uygulanan dönüşüm süreçlerinden, özütleme ve piroliz yöntemleri ile elde edilen ürünlerin yapılan elementel analizleri sonucu ortaya çıkan H/C oranları, değişik katı ve sıvı yakıtların H/C oranları ile karşılaştırılmıştır. Katı ve sıvı yakıtlara ait Şekil 2.10 incelendiğinde, Euphorbia türlerinden elde edilen biyolojik ham petrol örnekleri ve piroliz katranları H/C oranlarının ağır ve hafif petrol ürünleri ile aynı bölgede yer aldıkları görülmektedir.

Bu durumda yapılacak iyileştirme çalışmaları sonucunda Euphorbia türlerinden elde edilebilecek ürünlerin alternatif, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilecekleri deneysel olarak bir kez daha kanıtlanmış olmaktadır.

Biyokütleden elde edilen biyolojik ham petrolün enerji içeriğinin verim ve maliyetine ilişkin gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda (Bkz. sayfa 78), biyolojik ham petrol kalitesi E.rigida'da $30,6 \text{ MJ/kg}$, E.macroclada'da $27,9 \text{ MJ/Kg}$ 'dır. Biyolojik ham petrol ve enerji maliyetleri ise sırasıyla E.rigida'da $84,7 \text{ \$/varil}$ ve $21,3 \text{ \$/GJ}$, E.macroclada'da ise $142 \text{ \$/varil}$ ve $39,1 \text{ \$/GJ}$ bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre, E.rigida'nın E.macroclada'ya göre çok daha ekonomik ve verimli olduğu gözlenmektedir. Yapılacak genetik ve agronomik çalışmalar sonucunda bu sonuçların daha yüksek ekonomik değerlere ulaşması olası görünmektedir.

Yaptığımız çalışma sonucu elde ettiğimiz verilere göre

yapılan değerlendirmede, biyokütleden alternatif, yenilenebilir enerji üretimi için seçtiğimiz iki Euphorbia türünden E. rigida verim ve ısııl değer yönünden daha ümit verici bulunmuştur. Ayrıca E.rigida'nın özellikle A.B.D.'de yapılan çalışmalar sonucu biyokütleden enerji üretiminde en verimli aday olduğu belirlenen ve "enerji çiftlikleri" denilen plantasyonlarda yetiştirilen E.Lathyris türüne çözücü özütlerinin verimi ve ısııl değeri yönünden çok yaklaştığı belirlenmiştir.

İki bitkiye uygulanan dönüşüm süreçlerinden piroliz yönteminin verimi diğerine göre daha yüksek, buna karşın ısııl değer yönünden biraz düşük görölmektedir. Bu yüzden iki dönüşüm sürecinden piroliz, çözücü özütlemesine yeğ tutulabilir. Ancak çalışmamızda uyguladığımız süreçlerin çözücü ve ısııtma giderleri konusunda bir çalışma yapılmadığı için bu konuda kesin bir sonuca varılamamıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ayerbe, L., Funes, E., Tenorio, J.L., Ventas, P. and Mellado, L., 1984, *Euphorbia lathyris* as an energy crop-part II. Hydrocarbon and sugar productivity, *Biomass*, 5, 37-42.
- Calvin, M., 1978, Chemistry population resources, *Pure and Appl. Chem.*, 50, 407-425.
- Calvin, M., 1979, Petroleum plantations for fuel and materials, *Bioscience*, 29, 533-538.
- Calvin, M., 1980, Hydrocarbons from plants: analytical methods and observations, *Die Naturwissenschaften*, 67, 525-533.
- Calvin, M., 1983, New sources for fuel and materials, *Science*, 219, 24-26.
- Calvin, M., 1985, Fuel oils from higher plants, *Ann. Proc. Phytochem. Soc. Eur.*, 26, 147-160.
- Calvin, M., 1986, Renewable fuels and materials oil from plants, *Cell Biophys.*, 9(1-2), 189-210.
- Calvin, M., 1986, Fuel oils from euphorbs and other higher plants, *Chemical Biodynamics Division*, 1-21.
- Conti, L., Botteghi, C., Alamanni, U., Coria, P., Luca, G.D.,

1983, Characterization of extractables from two Sardinian euphorbiae, *Chimica e L'industria*, 65, 12, 753-757.

Cücer, N. ve Demirtaş, H., 1986, İki euphorbia türünde çeşitli çözücülere geçen fraksiyonların miktar ve ısı değerlerinin belirlenmesi, *Doğa Tu. Bio. D.*, 10(3), 286-292.

Çulfaz, A., 1983, Enerji üretim dönüştürme ve kullanımı, T.M.M.O.B. Kimya Mühendisleri Odası Enerji Özel Sayısı, 105, 19-26.

Davis, P.H., 1982, *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, Edinburgh at the University Press, 7, 947 p.

Gasparic, J., Churacek, J., 1978, *Laboratory Handbook of Paper and Thin Layer Chromatography*, John Wiley and Sons Ltd., 362 p.

Güneyman, M., 1986, Göynük ve Seyitömer Bitümlü Şistlerinden Piroliz Yöntemi ile Sentetik Yakıt Üretimi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 84 s. (yayımlanmamış).

Haag, W.D., Rodewald, P.G. and Weisz, P.B., 1980, Catalytic production of aromatics and olefins from plant, Presented at Amer. Chem. Soc. Meeting, San Francisco, Aug., 24-29.

Hinman, W.C., Hoffmann, J.P., Mc Laughlin, S.P., Peoples, T.R., 1980, Hydrocarbon production from arid land plant species, Annual Meeting, Amer. Sect. Int. Solar Energy Soc. Proc., 3, 110-114.

Hoffmann, J.J., 1983, Arid lands plants as feedstocks for fuels and chemicals, *CRC Crit. Rev. Plant Sci.*, 1, 95-116.

- Kingsolver, B.E., 1982, *Euphorbia lathyris* reconsidered: it's potential as an energy crop for arid lands, *Biomass*, 2, 281-298.
- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1980, John Wiley and Sons, 995 p.
- Kuleli, Ö., 1983, *Enerji Kaynaklarının Küçük El Kitabı*, T.M. M.O.B. Kimya Mühendisleri Odası Enerji Özel Sayısı, 105, 3-18.
- Manitto, P., 1981, *Biosynthesis of Natural Products*, John Wiley and Sons, 548 P.
- Mc Laughlin, S.P. and Hoffmann, J.J., 1982, Survey of biocrude-producing plants from the southwest, *Economic Botany*, 36(3), 323-339.
- Mc Laughlin, S.P., Kingsolver, B.E. and Hoffmann, J.J., 1983, Biocrude production in arid lands, *Economic Botany*, 37(2), 150-158.
- Nemethy, E.K., Otvos, J.W. and Calvin, M., 1979, Analysis of extractables from one euphorbia, *Journal of The American Oil Chemists Society*, 56, 957-960.
- Nemethy, E.K., Otvos, J.W. and Calvin, M., 1981, Hydrocarbons from euphorbia lathyris, *Pure and Appl. Chem.*, 53, 1101-1108.
- Nemethy, E.K., 1984, Biochemicals as an energy resource, *CRC Crit. Rev. Plant Sci.*, 2(2), 117-129.
- Nielsen, P.E., Nishimura, H., Otvos, J.W. and Calvin, M., 1977, Plant crops as a source of fuel and hydrocarbon like materials, *Science*, 198, 942-944.

Oskay, E., 1975, Organik Kimya, Meteksan Ltd. Şti., 723 s.

Probstein, R.F. and Hicks, E.R., 1982, Synthetic Fuels, McGraw-Hill, Book Company, 490 p.

Pütün, E., Güneyman, M., Tolay, M., Akar, A., Ekinçi, E., 1986, Göynük ve Seyitömer bitümlü şistlerinden piroliz yöntemiyle sıvı yakıt üretimi, Türkiye 4. Enerji Kongresi Özel Oturum Tebliğleri, Ertem Matbaacılık, 340 s.

Sachs, R.M., Low, C.B., MacDonald, J.D., Awad, A.R., Sully, M.J., 1981, Euphorbia Lathyris a potential source of petroleum-like products, California Agriculture, July Augst, 29-32.

Serim, İ., 1979, Günümüz ve Geleceğin Sorunu Enerji, Feryal Matbaacılık ve Kağıtçılık Sanayii, 142 s.

Sundquist, E.T. and Broecker, W.D., 1985, The carbon cycle and atmospheric CO₂: Natural variations archaean to present, American Geophysical Union, XBL 865-868.

Şenatalar, A.E., 1984, Avgamasya asfaltitinin sıvılaştırma potansiyelinin ve ekstrakt yapılarının incelenmesi, Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 128 s.

Torssell, K.B.G., 1983, Natural Product Chemistry a mechanistic and biosynthetic approach to secondary metabolism, John Wiley and Sons Limited, 401 p.

Whitehurst, D., Mitchell, T.O., Farcasiu, M., Lin, N.H., 1980, Coal liquefaction the chemistry and technology of thermal processes, Academic Press, 378 p.

Wiatr, S.W., 1984, Effect of drying on yield and calorific values of extractables from leafy spurge (euphorbia

esula), *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 335-339.

Wiatr, S.W., 1985, The oil potential of leafy spurge (*euphorbia esula* L.), *Biomass*, 8, 27-40.