

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Prosopis farcta BİTKİSİ SAPLARININ
HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA YÖNTEMİYLE SIVILAŞTIRILMASI,
ELDE EDİLEN SIVI VE KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mustafa Utku ÇOLAK
DANIŞMAN: Doç.Dr. Halil DÜRAK

VAN-2018

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Prosopis farcta BİTKİSİ SAPLARININ
HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA YÖNTEMİYLE SIVILAŞTIRILMASI,
ELDE EDİLEN SIVI VE KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mustafa Utku ÇOLAK

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2017-6177
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2018

KABUL ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç.Dr.Halil DURAK danışmanlığında, Mustafa Utku ÇOLAK tarafından sunulan “*Prosopis farcta* Bitkisi Saplarının Hidrotermal Sıvılaştırma Yöntemiyle Sıvılaştırılması Elde Edilen Sıvı Ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 29/11/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr.Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye:Doç.Dr.Halil DURAK

İmza:

Üye:Dr.Öğr.Üyesi Pınar ILGIN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa Utku ÇOLAK



ÖZET

***Prosopis farcta* BİTKİSİ SAPLARININ HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA YÖNTEMİYLE SIVILAŞTIRILMASI, ELDE EDİLEN SIVI VE KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

ÇOLAK, Mustafa Utku
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç.Dr. Halil DURAK
Kasım 2018, 71 sayfa

Bu çalışmada biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması üzerine sıcaklık ve katalizör etkisi incelenmiştir. Denemeler 250, 300 ve 350 °C de katalizörlü (H₃BO₃, NaOH, Na₂B₄O₇.10H₂O) ve katalizörsüz olarak yürütülmüştür. Denemeler sonunda elde edilen sıvı ve katı ürünler GC-MS, FT-IR, ¹H NMR, SEM ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 350 °C de sodium tetraborate katalizörü ile 35.69 % olarak elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre 300 °C için sıvı ürünlerin HHV değerleri 19.75-29.54 Mjkg⁻¹, 350 °C için 18.06-30.02 Mjkg⁻¹ değerleri arasında değişmektedir. GC-MS analizi ile sıvı ürünlerin genel olarak monoaromatik, heterosiklik ve oksijenli bileşiklerden oluşan çok sayıda farklı bileşik içerdiği tespit edilmiştir. Elde edilen bütün ürünlerin enerji değerleri ham maddenin enerji değerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, Biyo-yakıt, Hidrotermal sıvılaştırma, *Prosopis farcta*, Süperkritik sıvı

ABSTRACT

LIQUIFICATION OF *Prosopis farcta* PLANT STEMS BY HYDROTHERMAL LIQUEFACTION METHOD, CHARACTERIZATION OF LIQUID AND SOLID PRODUCTS OBTAINED

ÇOLAK, Mustafa Utku
M. Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Halil DURAK
November 2018, 71 pages

In this study, the effect of temperature and catalyst on hydrothermal liquefaction of biomass was investigated. At the end of the experiments, *Prosopis farcta* plant was transformed to solid residue (bio-char) and liquid products (heavy bio-oil, light bio-oil) at temperatures of 250, 300 and 350 °C with catalyst (H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, NaOH) and without catalyst by hydrothermal liquefaction. The liquid and solid products obtained at the end of the experiments were analyzed by GC-MS, FT-IR, 1H NMR, SEM and elemental analysis methods. The highest liquid product yield was obtained at 350 °C with sodium tetraborate catalyst as 35.69%. According to the elemental analysis results, the HHV values of the liquid products range from 19.75 to 29.54 MJ kg⁻¹ for 300 °C and from 18.06 to 30.02 MJ kg⁻¹ for 350 °C. HHV values of all obtained liquid products were found to be higher than raw materials.

Keywords: Bio-fuel, Biomass, Hydrothermal Liquefaction, *Prosopis farcta*, Supercritical fluid



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının danışmanlığını üstlenen, birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum, bana neredeyse tüm akademik yaşamım içerisinde gerekli ortamı hazırlayan değerli hocam sayın Doç.Dr. Halil DURAK'a en içten duygularıyla özel teşekkürlerimi iletmek istiyorum. Akademik hayatta ilerlemem için beni her zaman teşvik eden, sadece bir hoca gibi değil bazen bir ağabey, bazen en yakın dost gibi davranan, müdürüm sayın Dr.Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL'a en derin ve içten şükranlarımı iletmek istiyorum. Yine bu çalışmanın her aşamasında dostluğu ve yardımlarıyla yanımda olan ve bu çalışmanın gerçekleşmesinde önemli katkıları bulunan değerli hocam sayın Öğr. Gör. Salih GENEL'e çok teşekkür ederim. Ayrıca katkılarından ötürü değerli hocalarım Sayın Prof.Dr. Mehmet TUNÇ ve sayın Dr.Öğr. Üyesi Pınar ILGIN'a teşekkür ederim. Son olarak, her zaman olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım sırasında da yanımda olan ve bana destek olan biricik eşim Gamze ÖZMEN ÇOLAK'a özel teşekkürlerimi sunuyorum.

2018

Mustafa Utku ÇOLAK



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGELER LİSTESİ	xiii
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Enerji.....	1
1.2. Türkiye’de Enerji.....	2
1.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	4
1.3.1. Güneş enerjisi	4
1.3.2. Rüzgâr enerjisi	5
1.3.3. Hidroelektrik enerjisi	6
1.3.4. Jeotermal enerji.....	6
1.3.5. Hidrojen enerjisi	7
1.3.6. Biyokütle enerjisi.....	8
1.4. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri	9
1.4.1. Selüloz	10
1.4.2. Hemiselüloz	10
1.4.3. Lignin	11
1.4.4. Ekstraktif maddeler.....	12
1.5. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri	12
1.5.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri	13
1.6. Hidrotermal Dönüşüm	15
1.6.1. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü	16
1.6.2. Hidrotermal sıvılaştırma	16

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	19
2.1. Hidrotermal Sıvılaştırma	19
2.2. Katalitik Hidrotermal Sıvılaştırma	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM	23
3.1. Kullanılan Hammadde	23
3.2. <i>Prosopis farcta</i> Hakkında Bilgi	23
3.3. Öğütme ve Eleme	24
3.4. Biyokütle'nin Hidrotermal Dönüşümü	25
3.5. Biyokütlenin Deneysel Çalışmalarda Kullanıma Uygun Hale Getirilmesi	26
3.6. Biyokütleye Uygulanan Analiz Yöntemleri	26
3.6.1. Lignin tayini	26
3.6.2. Selüloz tayini	27
3.6.3. Hemiselüloz tayini	27
3.6.4. Kül tayini	28
3.6.5. Nem tayini	28
3.7. Hidrotermal İşlem Sonucu Elde Edilen Ürünlere Yapılan Analizler	29
3.7.1. Elementel analiz	29
3.7.2. GC-MS analizi	29
3.7.3. FTIR analizi	29
3.7.4. ¹ H-NMR analizi	30
3.7.5. SEM analizi	30
4. BULGULAR	31
4.1. Dönüşüm Grafikleri	31
4.2. Elementel Analiz Sonuçları	34
4.3. GC-MS Analiz Sonuçları	36
4.4. FT-IR Analiz Sonuçları	50
4.5. ¹ H NMR Analiz Sonuçları	58
4.6. SEM Analiz Sonuçları	61

5. TARTIŞMA ve SONUÇ	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZ GEÇMİŞ.....	70



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 2013 Yılında Dünya Ülkelerinin Toplam Enerji Tüketiminin Dağılımı.....	1
Şekil 1.2. Dünya Enerji Kaynaklı CO ₂ Emisyonu.....	2
Şekil 1.3. Enerji Kaynakları	4
Şekil 1.4. Selüloz molekülünün yapısı	10
Şekil 1.5. Basitleştirilmiş lignin indirgenme şeması.	12
Şekil 1.6. Biyokütle dönüşüm teknolojileri şeması	13
Şekil 3.1. <i>Prosopis farcta</i> Bitkisi	23
Şekil 3.2. Reaktör Sistemi Görünümü	24
Şekil 3.3. Reaktör Sistemi	24
Şekil 3.4. Hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlerin ayırma ve ekstraksiyon prosedürü.....	26
Şekil 4.1. Sıcaklık ve katalizörlerin <i>Prosopis farcta</i> hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan hafif biyoyağ verimi üzerine etkileri.	32
Şekil 4.2. Sıcaklık ve katalizörlerin <i>Prosopis farcta</i> hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan ağır biyoyağ verimi üzerine etkileri.....	32
Şekil 4.3. Sıcaklık ve katalizörlerin <i>Prosopis farcta</i> hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan katı ürün verimi üzerine etkileri.	33
Şekil 4.4. Sıcaklık ve katalizörlerin <i>Prosopis farcta</i> hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan toplam biyoyağ verimi üzerine etkileri.....	33
Şekil 4.5. <i>Prosopis farcta</i> bitkisinin hidrotermal sıvılaştırma süreci öncesi FTIR spektrumları	50
Şekil 4.6. Hafif biyo-yağların 300 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	52
Şekil 4.7. Hafif biyo-yağların 350 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	53
Şekil 4.8. Ağır biyo-yağların 300 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Ağır biyo-yağların 350 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	55
Şekil 4.10. Katı ürünün 300 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	56
Şekil 4.11. Katı ürünün 350 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	57
Şekil 4.12. 300 °C'de hafif biyo-yağların ¹ H NMR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	58
Şekil 4.13. 300 °C'de ağır biyo-yağların ¹ H NMR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	59
Şekil 4.14. 350 °C'de hafif biyo-yağların ¹ H NMR spektrumları a) Katalizörsüz b)H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH.....	60
Şekil 4.15. 350 °C'de ağır biyo-yağların ¹ H NMR spektrumları a) Katalizörsüz b) H ₃ BO ₃ c) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O d)NaOH	61
Şekil 4.16. a) <i>Prosopis farcta</i> bitkisinin ve 350 °C 'de b) katalizörsüz c) H ₃ BO ₃ d) Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O e) NaOH hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri	62
Şekil 4.1. a) <i>Prosopis farcta</i> bitkisinin ve 350 °C 'de b) katalizörsüz c) H ₃ BO ₃ d)Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O e) NaOH hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri (Devamı).....	63

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. <i>Prosopis farcta</i> bitkisinin temel bileşenleri	28
Çizelge 3.1. <i>Prosopis farcta</i> bitkisinin temel bileşenleri (Devamı)	29
Çizelge 4.1. <i>Prosopis farcta</i> 'nın hidrotermal sıvılaştırma yoluyla elde edilen ürünlerin, katalizörlü ve katalizörsüz farklı sıcaklıklarda dönüşümü ve dağıtımı.....	31
Çizelge 4.2. 300 ve 350 °C'de elde edilen biyo-yağlar ve katı ürünün elementel analiz sonuçları.....	34
Çizelge 4.2. 300 ve 350 °C'de elde edilen biyo-yağlar ve katı ürünün elementel analiz sonuçları (Devamı)	35
Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler.....	37
Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	38
Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	39
Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	40
Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	41
Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	42
Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	43
Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	44
Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler.....	45
Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler.(Devamı)	46

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	47
Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	48
Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)	49



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
K	Kelvin
C	Celcius
kW	Kilo Watt
W	Watt
MW	Mega Watt
MPa	Megapaskal
Mjkg⁻¹	MegaJoule/Kilogram
MTEP	Milyon Ton Eşdeğeri Petrol
PPM	Milyonda Bir Birim
Pc	Kritik basınç
Tc	Kritik Sıcaklık
T	Sıcaklık (°C)
P	Basınç (bar)
mL	Mililitre
kg	Kilogram
g	Gram
dak	Dakika
L	Litre
J	Joule
ε	Di elektrik sabiti
Nm	Nano metre
PSI	Pounds per square inch

Kısaltmalar

Açıklama

USA	Amerika Birleşik Devletleri
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UTES	Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
HTS	Hidrotermal Sıvılaştırma
¹H NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
HHV	Yüksek Isıl Değer
HTW	Yüksek Sıcaklıklı Su
SCW	Süperkritik Sıcaklıkta Su

1.GİRİŞ

1.1 Enerji

Dünya enerji tüketimi, yaşanan nüfus artışı ve sanayileşmeye bağlı olarak hızla artmaktadır.2005 yılında 462 katrilyon BTU olan enerji miktarı 2030 yılına gelindiğinde %50'lik artış oranıyla 695 katrilyon BTU olacağı öngörülmektedir (Karatok, 2012).

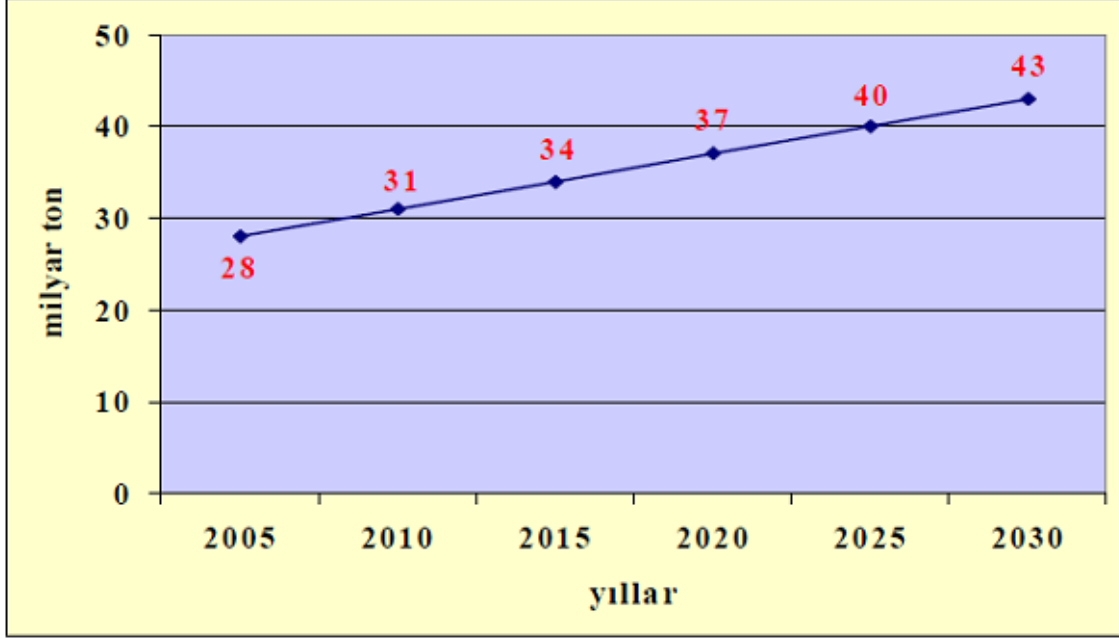
Dünya enerji tüketimine bağlı olarak yaşanan çevre kirlilikleri uluslararası sorun haline gelmiştir. Yaşanan çevre kirlilikleri ile mücadelede uluslararası işbirliğinin rolü önem kazanmaktadır.

Dünyada tüketilen enerjinin büyük çoğunluğu fosil yakıtlar kullanılarak sağlanmaktadır. 2016 yılı verilerine göre kullanılan fosil yakıtlar arasında %32.9 lik pay ile petrol önde gelmektedir. Petrolü sırasıyla % 30.1 lik pay ile kömür ve % 23.7 lik pay ile doğal gaz izlemektedir. Doğalgazı % 23.7 lik pay ile yenilenebilir enerji kaynakları izlemektedir. Aşağıdaki şekilden de anlaşılacağı üzere, tüketilen enerjinin büyük bir kısmı yenilenemeyen fosil kaynaklarından sağlanmaktadır (Yücedağ, 2017).



Şekil 1.1. 2013 Yılında Dünya Ülkelerinin Toplam Enerji Tüketiminin Dağılımı

Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan başta CO₂ olmak üzere salınan diğer gazlar çevre kirliliğinin yanı sıra küresel ısınma ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır (Karatok, 2012).



Şekil 1.2. Dünya Enerji Kaynaklı CO₂ Emisyonu

Şekil 1.2' den çıkarılacağı gibi Dünya enerji kaynaklı CO₂ emisyonu 2005 ile 2030 yılları arasında pozitif yönde sürekli bir artış göstermiştir. Salınan CO₂ miktarına bağlı olarak, dünyadaki su kaynakları habitat açısından ciddi tehdit oluşturabilir (Energy Information Administration, 2008).

1.2. Türkiye'de Enerji

Türkiye geliştirmekte olan bir ülke olduğundan enerji tüketimi konusunda birçok ülkeyi geride bırakmaktadır. Enerji tüketimi bakımından Türkiye, büyük oranda dışa bağımlıdır. Bu durum, enerji ihtiyacını gün geçtikçe ekonomik anlamda olumsuz etkilemektedir. Bu noktada yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı bir kat daha değer kazanmaktadır. Linyit, taşkömürü gibi ülkemizde rezervi bol olan madenlerimizin enerji değerleri çok düşük seviyelerde olup kükürt ve kül değerleri de yüksek seviyelerdedir. Türkiye, jeoplotik konumu nedeniyle önemli yenilenebilir enerji kaynaklarına sahiptir.

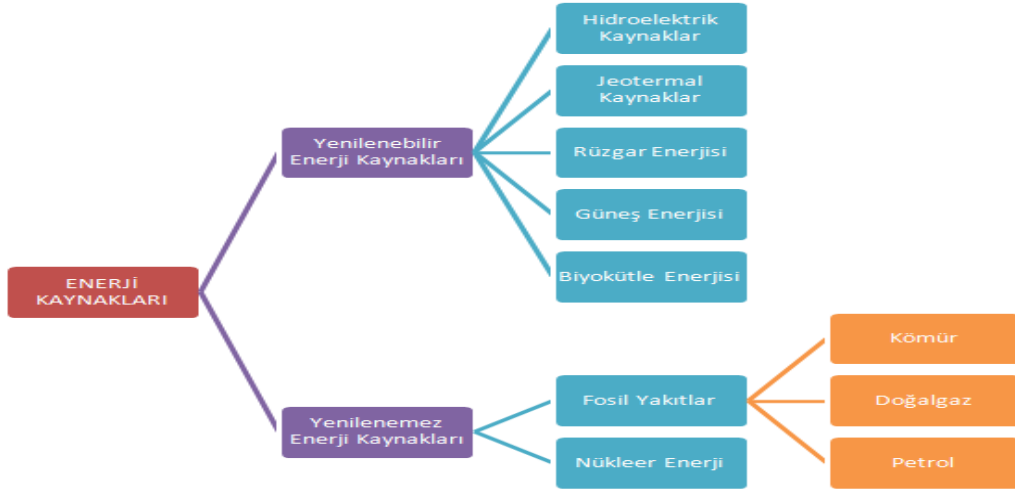
Sürdürülebilir enerji ve çevre kirliliği gibi faktörler düşünüldüğünde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı çok önemlidir.

Türkiye 'deki enerji profili gözden geçirildiğinde, yenilenebilir enerji kaynaklarının yeri ve önemi açıkça görülmektedir. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı oldukça düşük düzeydedir (% 1 ve altında) ve bu enerji türleri ile yeterince ilgilenilmemektedir. Özellikle, güneş ve rüzgar enerjisinin kullanımı, Türkiye 'nin enerji bütçesine ciddi katkılar sağlayacaktır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından doğru ve sağlıklı bir biçimde yararlanılması için gereken strateji, plan ve politikaların önemi giderek artmakta ve önemli boyutlara ulaşmaktadır (Öztürel ve ark., 2001).

Enerji kaynakları gözden geçirildiğinde, fosil kökenli kaynakların, Türkiye 'deki birincil enerji üretiminin hemen hemen yarısını oluşturmakta olduğu gözlenmektedir. 1998 itibariyle Türkiye 'deki enerji kaynakları üretiminde, kömür % 48.3, petrol ve doğal gaz % 13.5, hidrolik ve jeotermal % 12.8, ticari olmayan yakıtlar % 24.5 ve diğer yenilenebilir kaynaklar ise % 0.9 oranında yer almaktadır (Uskan, 2009).

Türkiye' de bugün itibariyle yenilenebilir kaynaklardan en çok biyokütle enerjisi ile hidrolik enerji kullanılmaktadır. Jeotermal enerji bu gösterimde üçüncü sırada yer almakla birlikte kullanımı sınırlıdır. Güneş enerjisinin kullanımı ülkemizde yeni başlamakta olup dalga enerjisi üzerinde ise bugüne kadar ciddi biçimde durulmuş değildir. Modern biyokütle enerjisinin önemli potansiyeline karşılık biyokütle tarımı yeterince yapılmamakta, biyokütle ormancılığı da sınırlı bir kapsam da ele alınmaktadır. (Uskan, 2009).

1.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları



Şekil 1.3. Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji gücünü güneşten alan ve hiç tükenmeyeceği düşünülen, çevreye zarar vermeyen enerji kaynakları yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Şekil 1.3 den görüleceği üzere yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, hidroelektrik, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi gösterilebilir.

1.3.1. Güneş enerjisi

Güneş dünyamız için temel bir enerji kaynağıdır. Günümüzde kullanılan birçok enerji kaynağının temelini güneş oluşturur. Günlük olarak güneş enerjisi ile dünyamız aydınlanmakta, yaşam döngüsü devam etmekte, fotosentez ile canlı yaşamı sürdürülebilmektedir. Hayati öneme sahip olan güneşten, enerji üretimi elde etmekte mümkündür.

Dünyaya, güneşten ışınım yoluyla yaklaşık olarak saniyede $4 \times 10^{26} \text{J}$ 'lük enerji gelmektedir. Yani başka bir ifadeyle, yıl içinde gelen güneş enerjisi miktarı, bilinen kömür rezervlerinin 50 kat ve bilinen petrol rezervinin 800 katına eşdeğerdir (Gülbay, 2009).

Güneş kuşağı içerisinde olan Türkiye, güneş enerjisi potansiyeli bakımından oldukça zengin bir ülkedir. Birçok bölgemizde güneşli gün sayısı ve güneşlenme süresi yüksek düzeydedir. Başta Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz Bölgesi olmak üzere birçok

bölgemizde güneşli gün sayısı fazla olmasına rağmen ülkemizde yeterince bu enerjiden yararlanılmamaktadır.

Güneş pilleri (Fotovoltaik piller) yarı iletken aygıtlar olup; uzun ömürlü, dayanıklı ve çevre dostu aygıtlardır. Çalışmaları sırasında hiçbir elektriksel sorun çıkarmazlar ve çok az bakım gerektirirler. Modüler yapıda olan güneş pilleri birbirlerine seri ve paralel bağlanabilirler. Çok küçük güç gereksinimlerini karşılayabildikleri gibi, kendi başına bir güç santrali gibi de çalışabilirler. Verimlerinin düşük ve ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olması güneş pili sistemlerinin en büyük dezavantajıdır. Ancak 20 yıl içerisinde maliyetinin şebeke elektriği ile yarışabilecek düzeye geleceği umulmaktadır (Alaçakır, 2001).

1.3.2. Rüzgâr enerjisi

Rüzgâr enerjisi üretimi temel prensip olarak hidroelektrik santrallerinde elektrik üretilmesi mantığıyla aynıdır. Rüzgâr enerjisi üretimindeki en temel özellik havanın akışkanlığının kullanılmasıdır. Çevreyi kirletecek artık bırakmadığından rüzgâr enerjisi çevre dostudur.

Türkiye rüzgâr bakımından zengin yöreleri olan bir ülkedir. 10 m yükseklikteki yıllık ortalama rüzgâr hızı ve güç yoğunluğu açısından en yüksek değer 3.29 m/sn ve 51.91 W/m² ile Marmara Bölgesi 'nde saptanmıştır. En düşük değer ise, 2.12 m/sn hız ve 13.19 W/m² güç yoğunluğu ile Doğu Anadolu Bölgesi 'ndedir. Türkiye 'nin %64.5 'inde rüzgar enerjisi güç yoğunluğu 20 W/m² 'yi aşmazken, %16.11 'inde 30-40 W/m² arasında, %5.9 'unda 50 W/m² 'nin ve %0.08 'inde de 100 W/m² 'nin üzerindedir. (Tavman, 2001).

Ülkemizde rüzgâr enerjisi ile ilgili çalışmalar yeni yeni başlamıştır. Rüzgâr enerjisi bakımından zengin potansiyele sahip bölgelerimiz sırasıyla Ege Marmara ve Akdeniz Bölgeleridir. Demirer Holding'in Çesme'de kurduğu rüzgar enerjisi santrali Türkiye'nin ilk rüzgar enerjisinden elektrik üreten santralidir. Daha sonra sırayla 1.5 MW kapasiteli İzmir Çesme Germian rüzgâr enerjisi santrali, 7.2 MW kapasiteli Alaçatı rüzgar enerji santrali, 10.2 MW kapasiteli Çanakkale Bozcaada rüzgar enerji santrali kurulmuştur. Rüzgâr santrallerinin kurulmasının pahalı bir yatırım olması en önemli sıkıntılardan biridir (Karatok, 2012).

1.3.3. Hidroelektrik enerjisi

Hemen hemen bütün enerji kaynakları, güneş ışınımının maddeler üzerindeki fiziksel ve kimyasal tesirinden meydana gelmektedir. Hidrolik enerji de güneş ışınımından dolayı olarak oluşan bir enerji kaynağıdır. Deniz, göl veya nehirlerdeki sular güneş enerjisi ile buharlaşmakta, oluşan su buharı rüzgârın etkisiyle de sürüklenerek dağların yamaçlarında yağmur veya kar halinde yeryüzüne ulaşmakta ve nehirleri beslemektedir. Böylelikle hidrolik enerji kendini sürekli yenileyen bir enerji kaynağı olmaktadır. Enerji üretimi ise suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi ile sağlanmaktadır.

Hidroelektrik enerji potansiyeli ülkemizde topografik ve hidrolojik özellikler açısından tüm yurda eşit olarak dağılmamıştır. Bu dağılımda Dicle ve Fırat havzası ve dolayısıyla GAP bölgesi barajları ağırlıklı bir yer tutmaktadır. Ortalama yüksekliği bir kilometrenin üstünde olan ülkemizde akarsu eğimleri de fazladır. Bu topografik yapı ve hidrolojik koşullar ülkemizi hidroelektrik enerji üretimi açısından avantajlı kılmaktadır. Hidroelektrik enerji santrallerinin yerli kaynak kullanma avantajının yanı sıra işletme, çevre ve stratejik açılardan da avantajları bulunmaktadır.

Ülkemizin yenilenebilir enerji potansiyeli içinde en önemli yeri tutan hidrolik kaynaklarımız bakımından incelendiğinde Türkiye’de teorik hidroelektrik potansiyel 433 milyar kWh, teknik olarak değerlendirilebilir potansiyel 216 milyar kWh olarak ve ekonomik hidroelektrik enerji potansiyel 140 milyar kWh/yıl’dır (Anonim, 2017).

1.3.4. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji yeraltında magmada depolanmış yüksek sıcaklık ve basınca sahip ısı enerjisi demektir. Temiz ve sürdürülebilir enerji kaynağıdır. Jeotermal enerjinin kaynakları, sığ zeminden sıcak suya ve sıcak kayaya kadar, Dünya yüzeyinin birkaç km uzağında ve magma denilen erimiş kayaların çok yüksek sıcaklıklarında bile daha derinlerde bulunur. Hemen hemen her yerde, Dünya'nın yüzeyinin sığ zemininde 10 °C ve 16 ° C arasında neredeyse sabit bir sıcaklık korur. Jeotermal ısı pompaları binaları ısıtmak ve soğutmak için bu kaynağa girebilir (Renewable Energy World, 2018).

Jeotermal enerjinin birçok avantajı vardır. Kömür, gaz veya petrol gibi fosil yakıtı yakılmadan çıkarılabilir. Jeotermal alanlar, nispeten temiz bir doğal gazla çalışan enerji santralının ürettiği karbon dioksitin yalnızca altıda biri kadarını üretir. Güneş ve rüzgâr enerjisinden farklı olarak, jeotermal enerji yılda 365 gün, her zaman kullanılabilir. Ayrıca nispeten ucuzdur; Doğrudan kullanımdan elde edilen tasarruf, fosil yakıtlara göre yüzde 80 kadar olabilir.

Jeotermal Enerji kullanımının bazı çevresel problemleri mevcuttur. Temel endişe, düşük konsantrasyonlarda çürümüş yumurta gibi kokan bir gaz olan hidrojen sülfürün salınmasıdır. Diğer bir endişe, düşük seviyelerde toksik maddeler içerebilen bazı jeotermal akışkanların bertaraf edilmesidir. Jeotermal sahalar uzun yıllar boyunca ısı sağlayabilmekle birlikte, belirli yerlerin soğuması mümkündür (National Geographic, 2018).

1.3.5. Hidrojen enerjisi

Hidrojen öngörülebilir gelecekte ideal bir enerji taşıyıcısı olduğu düşünülmektedir. Güneş, nükleer ve fosil gibi çeşitli enerji kaynakları kullanılarak sudan üretilebilmekte ve faydalı enerji formlarına verimli ve çevreye zararlı etkileri olmadan dönüştürülebilmektedir. Tek yan ürün su veya su buharıdır (eğer hava hidrojenle yanma sırasında kullanılırsa, az miktarda NO_x üretilir). Güneş enerjisi doğrudan veya dolaylı olarak sudan hidrojen üretmek için kullanıldığında, hem birincil hem de ikincil enerji biçimleri yenilenebilir ve çevre ile uyumlu hale gelir ve bu da ideal, temiz ve kalıcı bir enerji sistemi ile sonuçlanır.

Hidrojen, fosil yakıtların kullanıldığı herhangi bir uygulamada, karbonun spesifik olarak ihtiyaç duyulduğu durumlar hariç, kullanılabilir. Hidrojen, fırınlarda, içten yanmalı motorlarda, türbinlerde ve jet motorlarında, fosil yakıtlardan, diğer bir deyişle kömür, petrol ve doğal gazdan bile daha verimli bir yakıt olarak kullanılabilir. Otomobiller, otobüsler, trenler, gemiler, denizaltılar, uçaklar ve roketler hidrojenle çalışabilir. Hidrojen, yakıt hücrelerinin elektriğe doğrudan ulaştırılmasıyla, ulaştırma ve sabit güç üretiminde çeşitli uygulamalarla birlikte kullanılabilir. Hidrojenin oksijen ile yanması, endüstriyel işlemlerde ve alan ısıtmasında birçok uygulamaya sahip olan saf buhar ile sonuçlanır. Ayrıca hidrojen; bilgisayar, metalürji, kimya, ilaç, gübre ve gıda

endüstrileri gibi çeşitli endüstrilerde önemli bir endüstriyel gaz ve hammaddedir (Veziroğlu, 2018).

1.3.6. Biyokütle enerjisi

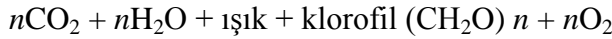
Biyokütle enerjisi (% 64) oranında odun ve odun atıklarından üretilir. Ardından sırasıyla sanayi katı atığı (% 24), tarım atığı (% 5) ve depolama gazlarından (% 5) oluşur (Balat, 2009). Biyokütle kullanımı, fosil yakıt rezervlerini düşürmek için alternatif bulma gereği nedeniyle son zamanlarda önemli bir konu haline gelmiştir. Biyokütle, petrol, kömür ve doğal gaz olmak üzere üç geleneksel enerji kaynağından sonra dünyanın dördüncü en fazla tüketilen enerji kaynağıdır (Cao, 2017).

Biyokütle, dünyanın birincil enerji tüketiminin % 14'ünü oluşturur (Déniel ve ark., 2016). Fosil yakıt kaynakları yenilenemediğinden ve belli bir süre sonunda tükeneceğinden biyokütlenin önemi yenilenebilir enerji üretimi için çok önemli bir hale gelecektir. Bu nedenle, biyokütle kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanılması yenilenemeyen fosil yakıtların tükenmesini büyük ölçüde azaltabilir. Konvansiyonel fosil yakıtların yoğun olarak kullanılmasının neden olduğu çevre kirliliği ve küresel enerji krizi, daha az kirliliğe sahip, sürdürülebilir, temiz enerjilere ve düşük maliyetli enerji kaynaklarına doğru bir harekete geçmeyi ve geleneksel fosil enerjilerin kademeli olarak tükenmesinin üstesinden gelmeyi hızlandırmıştır (Lu, 2016).

Lignoselülozik biyokütle, güneş enerjisini depolayan bitkilerden elde edildiğinden yenilenebilirdir. Her yıl çok sayıda organizma ölür ve aynı zamanda birçok yeni organizma büyür. Lignoselülozik biyokütle, çevre dostu bir enerji kaynağıdır. Ayrıca Lignoselülozik biyokütle, düşük kükürt nedeniyle kirlilik oranı oldukça düşüktür ve azot içeriği, enerji yakıtı olarak yanma sırasında daha az SO_x ve NO_x üretimi ile sonuçlanır. Biyokütle büyüdüğünde tüketilen karbondioksit miktarı, üretimi ve yanması sırasında açığa çıkan karbondioksit miktarına eşdeğerdir (Doren ve ark., 2017). Böylece, büyüme ve yanma prosesi, sıfır karbon dioksit emisyonu sağlayabilir. Biyokütle evrenseldir, ovalar ve dağlar da dahil olmak üzere deniz ve karadan kolayca elde edilir. Bu nedenle, biyokütle enerjisi gelişimi, dünyadaki güneş, rüzgar, jeotermal enerjisi gibi diğer yenilenebilir enerjilerden daha popülerdir (Durak ve Aysu, 2016).

Biyokütle enerjisinin üretiminde, biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm, küçük çapta laboratuarda veya büyük ölçekte sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır (Cho ve Park, 1995). Biyo-kimyasal dönüşüm iki genel süreçten oluşur, sindirim (biyogaz üretimi, esas olarak metan ve karbondioksit karışımı) ve fermantasyon (etanol üretimi) (Ayhan, 2001). Termokimyasal dönüşüm, doğrudan yanma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma ve kurutma dahil olmak üzere biyokütlenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini dönüştürmek için uygulanan termal kullanımdır. Biyokütlenin doğrudan yanması sonucu, ısı ve yanmış karbon dioksit gazının yanı sıra katran ve kül ile su buharı üretir. Bununla birlikte, en önemli dezavantajları arasında, biyokütle şekillerine ve biçimine bağlı olarak yanma vericisinin yüksek verimliliğinin sağlanmasıdır. Sıvılaştırma, hammaddenin makro molekül bileşiklerinin, uygun katalizör varlığında ışık moleküllerinin parçalarına ayrıldığı sıvı ürünlerin üretilmesi işlemidir. Bu arada, gazlaştırma, gazlaştırıcı kömür / biyokütlenin sentez üretmek için kısmi oksitlendiği dolaylı sıvılaştırmanın ilk adımıdır ve doğrudan piroliz, sıvı, kömür ve gaz ürünleri üretmek için hareketsiz ortamda organik bileşiklerin bir dönüştürme sürecidir (Champagne, 2010).

Biyokütle içinde güneş enerjisinin sabit karbon olarak fotosentez yoluyla yakalanması sırasında, karbon dioksit (CO₂) organik bileşiklere dönüşürken, biyokütlenin büyümesinde önemli bir başlangıç adımıdır ve aşağıdaki denklemde gösterilebilir.



Yapı bloğu (CH₂O)_n ile temsil edilen karbonhidrat, birincil organik üründür. Biyokütle olarak bir polimer formunda selüloz, nişasta veya hemiselüloz olarak yaklaşık olarak % 75 oranında biyokütleyi temsil eder. Selüloz ve hemiselüloza ek olarak; büyük bir poliaromatik bileşik olan lignin de biyokütlenin diğer ana bileşenidir. Birlikte, biyokütlenin % 60 - 90'ını karasal biyokütle yapan yapılandırılmış kısmını oluştururlar.

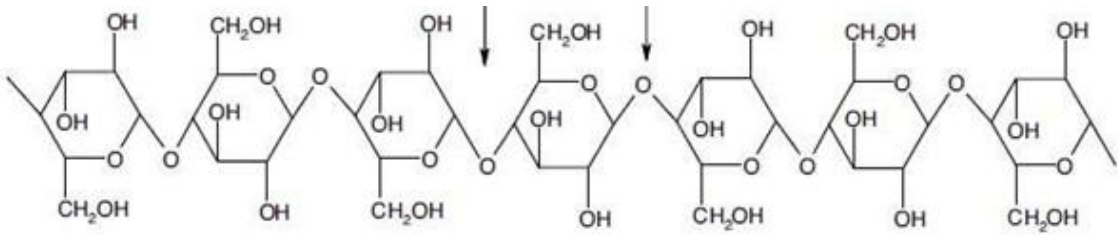
1.4. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri

Biyokütle başlıca üç bölümden oluşur; hücrelerin yapısal bileşenleri (selüloz, hemiselüloz ve lignin), ekstraktifler (reçineler; pigmentler vb.) ve inorganik maddelerdir (çoğunlukla metallerin oksitleri ve karbonatları olarak bulunan küller).

1.4.1. Selüloz

Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile ifade edilen selüloz, D-glukopiranoz birimlerinin β - 1,4 glikozidik bağlantısı ile oluşturulur. Selülozun glikoz monomerleri, birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanır. Selüloz lignoselülozik malzemelerin en büyük bileşenidir, bunu hemiselüloz ve lignin takip eder. Selülozun yapısı, hemiselüloz ile çevrelenmiş ve gerçek biyokütle içindeki bir lignin matriksinin içine yerleştirilmiş mikrofibriller halinde düzenlendiğinden stabildir. Selülozun yüksek bir kristallilik derecesi vardır, bu da suda çözünmez hale getirir ve enzimlerin saldırılarına karşı dirençlidir. Ancak, subkritik koşullarda, selüloz hızla çözülür ve bileşenlerine hidroliz edilir.

Selüloz, ilk olarak su hareketi altında monosakkaritler ve oligosakkaritler halinde parçalanır ve ayrıştırılan monosakkaritler, hidrotermal sıvılaştırma sıcaklığı arttığında furan türevlerine dönüştürülür. Sıcaklık daha da arttığı zaman, aldehit ve küçük molekül asitleri de üretilir. Ne yazık ki, ilk ürünler çeşitli izomerizasyon, dehidrasyon, parçalanma ve yoğunlaşma reaksiyonlarından geçmektedir. Selüloz yüzeyinde çökeltme ile sonuçlanır, selüloza su girişini engeller ve hidrotermal sıvılaştırma reaktörünün içinde kurutma ve char benzeri çökeltiler oluşturma eğilimindedir. Sıcaklığın artması selülozun polimerizasyon derecesinin önemli ölçüde azalmasına neden olurken, serbest radikaller karbonil, karboksil ve hidroperoksit gruplarının oluşmasını sağlar. Isıtma olayı sürdükçe termal bozunma hızı da gitgide artar.



Şekil 1.4. Selüloz molekülünün yapısı

1.4.2. Hemiselüloz

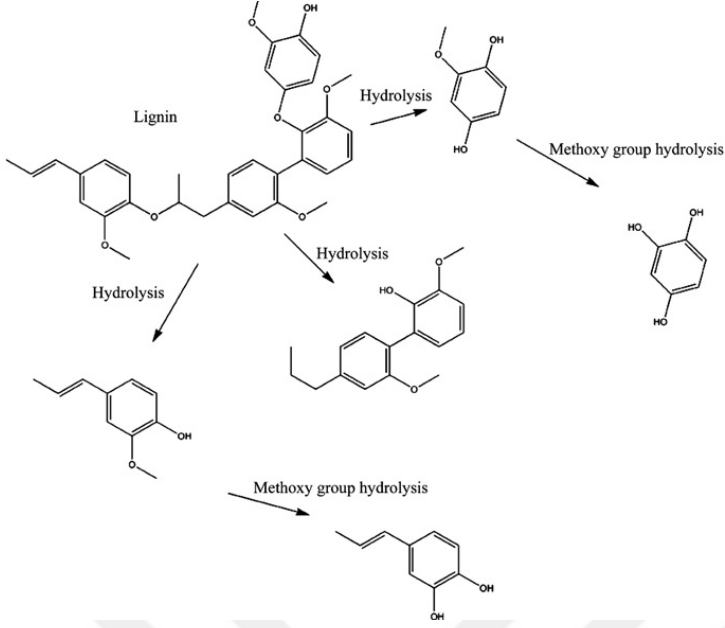
Hemiselülozlar bitki biyokütlesinin % 20-40'ını oluşturur. Genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ olan hemiselüloz; ksiloz, mannoz, glukoz ve galaktoz da dahil olmak üzere

çeşitli monosakkaritlerden oluşan heteropolimerdir (Bobleter, 1994). Bileşim, bitki türleri arasında önemli ölçüde değişmektedir. Hemiselüloz esas olarak ksilandan oluşur. Odunsu hemiselülozlar ise mannoz, glukoz ve galaktan bakımından zengindir. Hemiselülozun daha az muntazam yapısı nedeniyle, selüloza göre çok daha düşük bir kristallilik derecesine sahiptir. Hemiselüloz, dallanmış yapısı nedeniyle şekilsizdir ve selüloza kıyasla monomer şekerlerine hidrolize edilmesi nispeten kolaydır (Delmer, 1995).

1.4.3. Lignin

Lignin, dünyadaki organik karbonun yaklaşık % 30'unu oluşturan heterojen bir aromatik biyopolimerdir ayrıca tarım ve ormancılık artıklarında bulunan birkaç yenilenebilir aromatik kimyasal kaynağından biridir (Rahimi, 2014). Lignin, selülozdan sonra ikinci en bol doğal polimerdir ve bitki hücrelerinde ve ağaç dokularında bol miktarlarda bulunur. Tipik bir sert ahşap yaklaşık % 18-25 kuru ağırlıkta lignin içerirken, yumuşak ahşapta % 25-35 oranında bulunur. Lignin, esas olarak metoksillenmiş fenilpropanoidin alt birimlerinden oluşur. Bu yapı, lignine, polisakkarit polimerlerinkinden % 30 daha fazla bir enerji yoğunluğu verir, bu da onu aromatik bileşiklerin birkaç doğal kaynaklarından biri haline getirir (Shuai ve Mcveigh 2016).

Lignin, selüloz ve hemiselüloz ile birlikte bitki materyallerinin ana bileşenidir. C-C veya C-O-C bağları ile bir arada tutulan p-hidroksifenilpropanoid birimlerinden oluşan aromatik bir heteropolimerdir. Üç temel yapı taşı transp- coumaryl alkol, coniferyl alkol ve sinapyl alkoldür. Lignin kimyasal veya enzimatik indirgenmeye (degradation) karşı nispeten dayanıklıdır (Bobleter, 1994). Bununla birlikte, hidrotermal bozunma (degradation) sırasında, çeşitli fenoller ve metoksi fenoller, eter bağlarının hidrolizi ile oluşur. Bu ürünler ayrıca, metoksil gruplarının hidrolizi ile daha da bozulabilir, ancak benzen halkası bu şartlarda kararlıdır. Lignin hidrolizi alkali pH ile katalize edilir. Ligninin hidrotermal sıvılaştırılması önemli miktarlarda katı kalıntı üretir ve böylece substrattaki lignin miktarı dikkatli bir şekilde dengelenmelidir. Ligninin hidrotermal bozunma şeması aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.5. Basitleştirilmiş lignin indirgenme şeması.

1.4.4. Ekstraktif maddeler

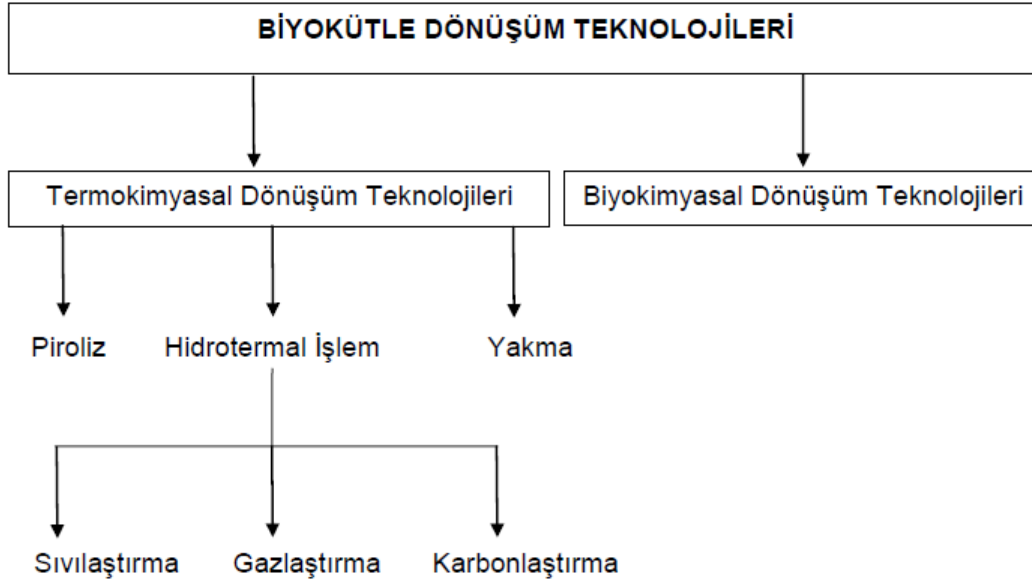
Bir başka biyokütle bileşeni organik ekstraktif oluşur. Çıkarmak kökeninden gelen ekstraktif kelimesi biyokütleden çözücü yardımıyla ayrılan kısımdır. Bunlar, biyokütleden polar çözücüler (su, metilen klorür veya alkol gibi) veya polar olmayan çözücüler (tolüen veya heksan gibi) ile çıkarılabilir. Örnek ekstraktif maddeler arasında yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, basit şekerler, sakızlar, reçineler, nişastalar, glikozitler ve uçucu yağlar bulunur. Ekstraktifler, metabolizmada ara madde olarak, enerji rezervleri olarak ve mikrobiyal ve böcek saldırısına karşı savunma olarak işlev görürler.

1.5. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle, bir dizi farklı süreç kullanılarak yararlı enerji formlarına dönüştürülebilir. Biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir: güç / ısı üretimi, nakliye yakıtları ve kimyasal hammadde. Dönüşüm sürecinin seçimini etkileyen faktörler şunlardır: biyokütle hammaddesinin türü ve miktarı; enerjinin istenen şekli, yani son kullanım gereksinimleri; çevresel standartlar, ekonomik koşullar ve projeye özel faktörler. Birçok durumda, mevcut rota türlerini ve daha sonra biyokütle miktarlarını

takip eden işlem yolunu belirleyen enerjinin gerekli olduğu formdur. Ancak, biyokütlenin nem içeriğinin, izlenecek işlemin türü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu düşünülmelidir. Ancak biyokütlenin nem içeriği gibi biyokütlenin içsel özellikleride, izlenecek dönüşüm sürecinin türünü belirler.

Islak ve kuru besleme stokları için dönüşüm süreçleri mevcuttur veya geliştirilmektedir. Islak biyokütle örnekleri şunlardır: kanalizasyon çamuru, şeker çözeltileri, yosun süspansiyonları, biyokütle işleminden kaynaklanan atıklar. Kuru biyokütle genellikle düşük nem içeriğine sahiptir (ağırlıkça% 30'dan az). Kuru biyokütle örnekleri şunlardır: odun, saman veya diğer güneşte kurutulmuş atıklar. Tabii ki ıslak biyokütle, diğer kaynaklardan elde edilen enerji ile kurutulabilir, ancak bu her zaman çalışma için en verimli veya ekonomik yol değildir.



Şekil 1.6 Biyokütle dönüşüm teknolojileri şeması

1.5.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri

Termokimyasal Dönüşüm Teknolojisinin temelinde ısı etkileşimi sonucu değerli kimyasalların varlığı vardır. Biyokütlenin termo-kimyasal dönüşümü için üç ana işlem, daha az kullanılan iki seçenek ile birlikte kullanılır. Pirroliz, Hidrotermal İşlem ve yakma'nın yanı sıra gazlaştırma işlemi de termokimyasal dönüşüm teknolojileri içerisinde yer almaktadır.

1.5.1.1. Yakma

Biyokütle yanması, heterojen ve homojen reaksiyonlardan oluşan karmaşık bir süreçtir. Ana proses aşamaları kurutma, gazlaştırma, kömür yanması ve gaz fazı oksidasyonudur. Her reaksiyon için kullanılan süre, yakıt boyutuna ve özelliklerine, sıcaklığa ve yanma koşullarına bağlıdır. En fazla %60'a kadar su içeriği olan biyokütle besleme stokları için yanma uygulanabilir. C, H ve O'nun yanındaki yakıt bileşenleri, kirletici ve tortu oluşumu, korozyon ve kül ile ilgili olduklarından istenmeyen elementlerdir. Doğal biyokütle içindeki en ilgili bileşenler NO_x kaynağı olarak azot ve partikül emisyonlarına yol açan kül bileşenleri (ör. KCl kaynağı olarak K ve Cl). Yerli odun, genellikle düşük kül ve azot içeriği nedeniyle yanma için en uygun biyo yakıttır.

1.5.1.2. Piroliz

Piroliz, oksijen yokluğunda meydana gelen termal ayrışmadır. Her zaman yanma ve gazlaştırmada ilk adımdır, ancak bu süreçlerde birincil ürünlerin toplam veya kısmi oksidasyonu takip eder. Daha düşük işlem sıcaklıkları ve daha uzun buhar iklimlendirme süreleri, odun kömürü üretimini desteklemektedir. Yüksek sıcaklıklar ve daha uzun kalma süreleri, biyokütlenin gaza dönüşümünü artırır ve orta sıcaklıklar ve kısa buhar kalma süresi, sıvılar üretmek için optimumdur. Üç ürün (katı, sıvı ve gaz) daima üretilir, ancak oranlar, işlem parametrelerinin ayarlanmasıyla geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Piroliz çeşitli biyokütle türleri için bir dönüşüm süreci olarak tercih edilmesine rağmen, biyokütle hala sürecin enerjisine olumsuz etki eden süreçten önce kurutulmalıdır.

1.5.1.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma, organik malzemenin yanıcı gazlara indirgenme koşulları altında, karbondioksit ve suya tam yanma için gereken miktara kıyasla, alt-stokiyometrik miktarlarda ilave edilen oksijen ile termal dönüşümü olarak tanımlanır. Gazlaştırma prosesi, gazlaştırma için gerekli enerjiyi sağlamak için ekzotermik oksidasyon reaksiyonları kullanılarak veya ilave oksijen yokluğunda duyarlı ısı eklenmesi yoluyla

piroliz yoluyla doğrudan oksijen ilave edilerek gerçekleştirilebilir. Her iki durumda da, su-gaz kaydırma reaksiyonu yoluyla ilave hidrojen üretimini teşvik etmek için su, buhar formunda eklenebilir. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla, heterojen bir katı malzeme, ısı işlem, endüstriyel işlem uygulamaları, elektrik üretimi ve sıvı yakıt üretimi için güvenilir bir şekilde kullanılabilen, tutarlı kalitede bir gaz halindeki yakıt ara maddesine dönüştürülür.

1.5.1.4. Sıvılaştırma

Biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülmesinin amacı, kullanımı güç olan, düşük enerji içeriklerine sahip ve çok yer kaplayan biyokütlelerin; depolanabilmesine, pompalanabilmesine ve doğrudan yanma fırınlarında kullanımına olanak tanıyan veya belirli yakıtların ve kimyasalların eldesi için kullanılan yağların üretilmesidir. En önemli ürün sıvı olduğundan dolayı sıvılaştırma kelimesi bu prosesi tanımlamak için kabul görmüştür (Artok, 2000).

1.6. Hidrotermal Dönüşüm

Hidrotermal bir dönüştürme işlemi, yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda su içeren bir işlemdir. Yüksek sıcaklıklı su (HTW), sıvı haldeki suyun kritik sıcaklığının ve basıncının (374.1 ° C, 221 bar) altında olduğunu belirtirken, bu noktanın üzerinde süper kritik su (SCW) olarak adlandırılan yüksek derecede sıkıştırılabilir bir sıvı haline gelir. Biyokütle için hidrotermal işleminin bir avantajı, sıcak suyun bir çözücü, bir katalizör veya katalizör habercisi olarak görev yapabilmesidir. Birçok biyokütle bileşiği (örneğin, lignin, selüloz) ortam koşullarında suda çözünmezken, çoğu, HTW veya süperkritik suda (SCW) kolaylıkla çözülebilir. Hidrotermal işlem, hem kimya (örneğin, hızlı hidroliz) hem de mühendislik ile (örneğin daha yüksek enerji verimliliği) ilgili ıslak biyokütle için benzersiz avantajlara sahiptir. Hidrotermal dönüşümün en önemli avantajı, hidrotermal işleminin besleme suyu giderme ve kurutma ihtiyacını ortadan kaldırmasıdır.

1.6.1. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü

1.6.1.1. Suyun özellikleri

Hidrotermal süreç, suyun yüksek sıcaklık ve basınçtaki benzersiz özelliklerine dayanır. En önemlisi de, yüksek sıcaklıklarda hidrojen bağı azalır ve suyun dielektrik sabitini azaltır. Böylece, birçok organik bileşik HTW'de tamamen karışabilir hale gelir. Çözünürlük açısından bakıldığında, HTW bir polar organik çözücü gibi davranır. Buna göre HTW, asitli veya baz katalizörlü olduğu bilinen hidroliz ve dehidrasyon reaksiyonlarının etkinliğini artırarak, ortamdaki sıvı sudan daha yüksek H^+ ve OH^- konsantrasyonlarına sahiptir.

1.6.2. Hidrotermal sıvılaştırma

Hidrotermal sıvılaştırma, yüksek sıcaklıklarda sıvı suyun içindeki biyokütlenin dönüştürülmesiyle yüksek enerji yoğunluğu olan organik sıvı üretilmesidir. Katalizörlerin (örn., Alkali tuzlar, metaller), indirgeyici gazların (örneğin H_2 ve CO) ve birlikte-çözücülerin (örneğin aseton, gliserol, geri dönüştürülmüş biyo-yağ) ürün verimi ve bileşimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Genel olarak, yaklaşık % 80 su içeren besleme stokları, ana materyale (yaklaşık % 40) kıyasla azaltılmış oksijen içeriğine (% 10-18) sahip bir hidrofobik biyo-yağ oluşturmak için kritik altı sıcaklıklara (250-350 °C) tabi tutulur. Biyoyağların hammadde ve işleme koşullarına bağlı olarak 400'den fazla bileşik içerdiği bulunmuştur. Bu biyoyağlar, kömür ile birlikte pişirmek için doğrudan bir ağır petrol yağı değişimi olarak kullanılabilir ve yüksek kaliteli damıtılmış yakıtlara (örneğin dizel ve benzin) yükseltme için iyi bir seçenektir. Oksijenli hidrokarbonlar, benzer bir molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlara kıyasla daha düşük enerji muhtevasına ve daha yüksek erime noktalarına, kaynama noktalarına ve viskoziteye sahip olduklarından, dekarboksilasyon yoluyla oksijen uzaklaştırılması yakıt kalitesini sağlamak için kritik öneme sahiptir. (Beckman, 1985).

Hidrotermal sıvılaştırma, biyokütlenin yüksek enerji içeriğine sahip sıvı ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan termokimyasal bir işlemdir. Genellikle kritik altı su koşullarında ve yüksek basınçta gerçekleştirilir ve biyoyağ olarak adlandırılan organik

bir sıvı elde edilir (Toor ve ark., 2011). Bu işlem jeolojik olarak fosil yakıtların oluşma şekline benzemektedir. Ancak fosil yakıtlar, biyokütlenin yeraltında uzun yıllar boyunca yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmasıyla meydana gelirken, hidrotermal sıvılaştırmada saatlerle hatta dakikalarla ifade edilen sürelerde sıvı yakıt elde edilir (Patil, 2008). Suyun eşsiz ve çevre dostu bir çözücü olması, işlemin ıslak biyokütlelere uygulanabilmesi ve dolayısıyla biyokütlenin kurutulma zorunluluğunun olmaması, piroliz gibi işlemlerden daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi ve yüksek enerji verimliliği hidrotermal sıvılaştırmayı cazip hale getirmektedir (Savage ve Tekin, 2012). Hidrotermal sıvılaştırmanın hedefi biyokütlenin dönüşümü sonrasında entalpi yoğunluğu yüksek ticari fosil yakıtı elde etmektir. İşlemin en önemli ve dikkat edilmesi gereken noktası yüksek basınç kullanımının getireceği maliyet ve risktir.

Hidrotermal sıvılaştırma prosesinde kullanılan su eşsiz ve çevre dostu bir çözücüdür, bu proses ıslak biyokütlelerde uygulanabilir, piroliz gibi işlemlerden daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir ve yüksek enerji verimliliğine sahiptir tüm bu avantajla göz önüne alındığında hidrotermal sıvılaştırma prosesi diğer termokimyasal proseslere kıyasla daha cazip hale gelmektedir (Kubilay ve Savage, 2009; Tekin ve ark., 2012). Doğadaki en önemli çözücü olan su kritik üstü koşullarda çok farklı özelliklere sahip olmaktadır. Su normal şartlarda organik bileşikleri çözemez fakat kritik üstü şartlarda sahip olduğu özellikler ile organik bileşikleri de çözebilmektedir. Normal şartlarda su, hidrojen bağlarının etkisinden dolayı yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon \sim 80$) sahip iken kritik noktaya doğru ısıtıldığında dielektrik sabiti ($\epsilon \sim 5$) azalır. Bu aralıktaki dielektrik sabitine sahip olan su hidrofobik maddeleri de çözebilmektedir. Dielektrik sabitinde meydana gelen bu azalış, suyun yapısını polar özellikten apolar özelliğe doğru değiştirerek, organik bileşikler, gazlar, lignin ve karbonhidratlar için iyi bir çözücü haline gelmesini sağlar (Elliott, 2011).

Biyokütlenin dekompozisyonu temel olarak su moleküllerinin giderildiği dehidrasyon, CO_2 moleküllerinin giderildiği dekarboksilasyon, ve aminoasit moleküllerinin kaldırıldığı deaminasyon basamaklarından oluşur (Jena ve ark., 2015). Dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları, O_2 'nin biyokütleden H_2O ve CO_2 şeklinde uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadırlar. Büyük bölümü makromoleküllerden (Biyopolimer) oluşan biyokütle hidroliz olup polar oligomers ve monomers formuna dönüşür (Martin ve Kornsulle, 2011). Yüksek sıcaklık ve basınçta su çözücü özelliği ile

selüloz yapısındaki hidrojen bağlarını kırıp glikoz monomerlerinin oluşumuna yol açmaktadır. Fruktoz glikozdan daha reaktiftir, dehidrasyonu, dönüşümlü-aldol defragmentasyon, isomerizasyon, hidroliz ile küçük yapıda ürünlere dönüşürler (Zhang ve ark., 2016).

Hidrotermal sıvılaştırma işleminde biyokütlenin suda çözünür kısmı, 100 ° C'de suya dağılmaya başlar ve bunu takiben 150 ° C'nin üzerindeki hidroliz olayı gerçekleşmeye başlar selülozik ve hemiselülozik biyokütle fraksiyonlarının monomerik zincirlerinde parçalanma meydana gelir. 1 MPa basınç değerinde altında 200 ° C sıcaklıkta bulamaç oluşur ve mekanizma sıvılaştırma ya da gazlaştırmaya doğru ilerler (Yokoyoma ve Matsumura, 2008; Kumar ve ark., 2018). Hemiselüloz amorf yapısı nedeniyle kolaylıkla parçalanabilir, selüloz ise orta derecede polimerleşebilme özelliği ile bio-oil oluşumuna yüksek oranda katkı yaparlar, lignin ise kompleks yapısı ve sınırlı depolimerizasyon yeteneği ile daha çok katı oluşumunda etkindir (Zhong ve Wei, 2004).

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan hammaddenin parçacık büyüklüğü, daha yüksek depolimerizasyon dereceleri için önemlidir. Ancak yapılan denemelerde hidrotermal sıvılaştırma ortamında gerçekleşen reaksiyonlar dikkate alındığında, parçacık büyüklüğünün çok etkin bir parametre olmadığı görülmüştür. Öğütme işleminin maliyeti de dikkate alındığında, etkin olmayan bu parametre için genellikle denemeler optimum bir parçacık boyutunda yapılır. Biyokütle, birbirinden farklı yapıda birçok bileşikten oluşmaktadır. Bu bileşiklerin sahip olduğu farklı molekül ve kimyasal yapıları nedeniyle, biyokütle içerisinde yer alan lignin, selüloz, hemiselüloz gibi ana bileşenler, hidrotermal ortamda farklı davranış gösterebilmekte ve bunun sonucunda hammadde yapısına bağlı olarak farklı ürünler ortaya çıkabilmektedir.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Hidrotermal Sıvılaştırma

Hidrotermal çalışmalarda lignin, pirinç kabuğu gibi çok çeşitli odunsu biyokütle kaynakları kullanılmıştır. Hidrotermal işlemler 200-500 °C sıcaklıklar arasında, bir mikroalg olan *Nannochloropsis*, 60 dk bekleme süresinde sıvılaştırıldığı bir çalışmada, en yüksek biyoyağ veriminin ağırlıkça %43 ve 350 °C 'de elde edildiği raporlanmıştır. Elde edilen biyoyağın ısı değeri 39 MJ.kg⁻¹ ile ham petrole yakın bir değer olmuştur (Brown ve ark., 2010).

300-380 °C de başka bir mikroalg olan *Dunaliella tertiolecta* sıvılaştırıldığı zaman 10-100 dakika bekleme sürelerinde en yüksek biyoyağ verimi ağırlıkça 36.9 ile 360°C de 30 dakika alıkonma süresinde elde edilmiştir. Biyoyağın ısı değeri 26.62 MJ.kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Zou ve ark., 2010).

200-380 °C'de 0-120 dakika alıkonma sürelerinde Jena ve arkadaşları tarafından alıkonma sürelerinde, *Spirulina plantesis* mikroalginin hidrotermal sıvılaştırması işlemi %10-50 arasındaki katı derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. 350 °C de 60 dakikada %20 katı derişimi kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırmadan en yüksek biyoyağ verimi elde edilmiştir ağırlıkça %39.9 ile 350-380 °Cde gerçekleştirilen deneydeki biyoyağın ısı değeri 34.7-39 MJ.kg⁻¹ değeri ile ham petrole benzer bulunmuştur (Jena ve ark., 2011).

320-380 °C arasında 15-90 dakika alıkonma süresinde, deniz yosunlarından *Sargassum patens* C.Agardh sıvılaştırıldığında, 340 °C'de ve 15 dakika bekleme süresinde en yüksek biyoyağ verimi elde edilmiştir. Bu deneyde elde edilen biyoyağın ısı değeri 27.1 MJ.kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Li ve ark., 2012).

Talaş, pirinç çeltiği ve lignin maddelerinin 280 °C de 15 dakika süresince sıvılaştırılması çalışmasında talaştan elde edilen biyoyağ miktarı (ağ.%8.6) en yüksek bulunmuştur (Karagöz ve ark., 2005).

Selüloz, pirinç çöpü, ksila ve su sümbülünün hidrotermal sıvılaştırılmasında 300°C'de 30 dakika bekleme süresince pirinç çöpünden elde edilen yağ verimi en yüksek bulunmuştur (ağ. 21,62) (Gao ve ark., 2011).

Mikroalge, 175-450 °C sıcaklıklarda 5-60 dakikalık hidrotermal işlem uygulandığında en yüksek yağ verimi 5 dakikalık sürede ve 375°C'de elde edilmiştir (Alba ve ark., 2012).

Odunsu biyokütlelerde hemiselüloz, lignin ve selüloz; deniz yosunu türü biyokütlelerde ise nükleik asit, yağ, karbonhidrat ve proteinler bulunmaktadır. Bu nedenle bu biyokütlelerin hidrotermal işleme tabi tutulması sonucu farklı ürün bileşimleri elde edilir. Daha dayanıklı olduklarından yüksek biyoyağ verimi elde edilmesi için odun bileşenleri tercih edilmektedir ve katalizör kullanılması gereklidir (Li ve ark., 2011; Zhou ve ark., 2011).

2.2. Katalitik Hidrotermal Sıvılaştırma

Biyokütlenin hidrotermal koşullarda sıvılaştırılması için homojen ve heterojen katalizörlerle gerçekleştirilmiş bazı çalışmalar bulunmaktadır. Hidrotermal işlemde, fenol gibi model bileşiklerin hidredeoksijenasyonu için heterojen katalizörler kullanılmıştır (Yang ve ark., 2008; Yoosuk ve ark., 2012).

Bir biyokütlenin hidrotemal sıvılaştırılmasında, homojen katalizörlerin daha etkin olduğu rapor edilmiştir (Maldas ve ark., 1997; Karagöz ve ark., 2005; Yin ve Tan, 2012). 280 °C'de 15 dakika bekleme süresince odunsu bir biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması işleminde K₂CO₃, KOH, Na₂CO₃ ve NaOH katalizörleri varlığında en yüksek biyoyağ verimi K₂CO₃ katalizörü kullanılan deneyden elde edilmiştir. (ağ. %33.7) Biyoyağ verimi sırasıyla K₂CO₃, KOH, Na₂CO₃, NaOH katalizörlerinin kullanımında azalmıştır (Karagöz ve ark., 2005).

K₂CO₃, KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak 270 °C'de 2 MPa'da 20 dakika alıkonma süresinde boş palmiye meyvesi demetinin hidrotermal sıvılaştırılmasında, katalizörlerin aktiviteleri önceki çalışmayla uyumlu olmuştur (Akhtar ve ark., 2010).

200-300 °C sıcaklıklarda ceviz kabuğunun farklı derişimlerde asitler (ağ.%1.5) ve bazlar (0 - 1.0M) kullanılarak hidrotermal sıvılaştırılmasında, daha düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon içeriğine sahip biyoyağların oluşumunun artması, baz derişiminin ve sıcaklığın artmasıyla ilişkilendirilmiştir (Liu ve ark., 2006).

Odunsu biyokütlenin $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH , K_2CO_3 , NaOH , Na_2CO_3 , RbOH , CsOH , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 gibi alkali hidroksit tuz katalizörleri ile 280 °C'de çalışmada, katalizörlerin yüksek aktivite göstererek sıvı ürün verimine ve sıvı ürün içeriğine katkı sağladığı rapor edilmiştir (Karagöz ve ark., 2004).

Na_2CO_3 varlığında birtakım biyokütlelerin 300-340°C sıcaklıklarda hidrotermal yöntemle sıvılaştırıldığı çalışmalarda, %27-60 arasında yağ elde edilmiştir (Minowa ve ark., 1995).

NaOH çözeltisiyle %8-15'lik Lignin sıvılaştırılmıştır. Fenolik bileşiklerin veriminde CuO , CuSO_4 , FeCl_3 , Fe_2O_3 bileşikleri katalizör olarak kullanıldığında artış olmuştur (Wu ve ark., 1995).

Na_2CO_3 ve Ni katalizör olarak kullanılarak selüloz 200-350 °C sıcaklıklarda hidrotermal olarak sıvılaştırılmıştır. Alkali katalizör katı ürün verimini azaltırken sıvı ürün verimini arttırmıştır (Minowa ve ark., 1998).

Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması ve gazlaştırılması üzerine Kruse ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda, gazlaştırma işleminde alkali tuz katalizörlerinin H_2 gazı verimini; sıvılaştırma işleminde ise biyoyağ verimini arttırdığı rapor edilmiştir (Kruse ve ark., 2000). Belirtilen çalışmaların bazılarında biyokütle çeşidine göre ürün dağılımının değişiklik gösterdiği durumlarda K_2CO_3 alkali tuzu katalizör olarak kullanılmıştır. Bu katalizörün moleküler hidrojenin ayrılması ile hidrojenasyon tepkimesini hızlandırdığı gözlenmiştir (Wahyudiono ve ark., 2006).

Spesifik kimyasallar elde etmek için yapılan biyokütleden hidrotermal sıvılaştırma çalışmaları da bulunmaktadır. Asetik asitin, biyokütleden hidrotermal işleme elde edildiği çalışmalarda katalizör olarak H_2O_2 kullanılmıştır (Jin ve ark., 2000).

Biyokütleden katalizör kullanılmadan ve H_2O_2 katalizörü kullanılarak karboksilik asitlerin elde edildiği çalışmada propiyonik asit, süksünik asit, asetik asit, formik asit ve laktik asit elde edilmiştir (Quitain ve ark., 2002).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Hammadde

Analizi yapılacak *Prosopis farcta* bitkisi, Hatay ilinin Kumlu ilçesinden (coğrafi koordinatlar: Enlem: 36 ° 22 ' 18 '' Kuzey, Boylam: 36 ° 27 ' 19 '' Doğu) toplandı ve kurutuldu.

3.2. *Prosopis farcta* Hakkında Bilgi

Prosopis farcta bitkisi Leguminosae familyasından olup Türkiye'de Şanlıurfa'ya özgü olan yol kenarlarında ve tarıma açılmamış alanlarda doğal olarak yetişen bir bitkidir. Küçük bir çalı biçiminde olup; 15, 20 cm boyunda dalları dikenli yaprakları gümüşü yeşildir. Nisan Mayıs aylarında sarı çiçekler açar ve yaz aylarında 2, 3 cm boyutlarında fasulye şeklinde meyve verir.

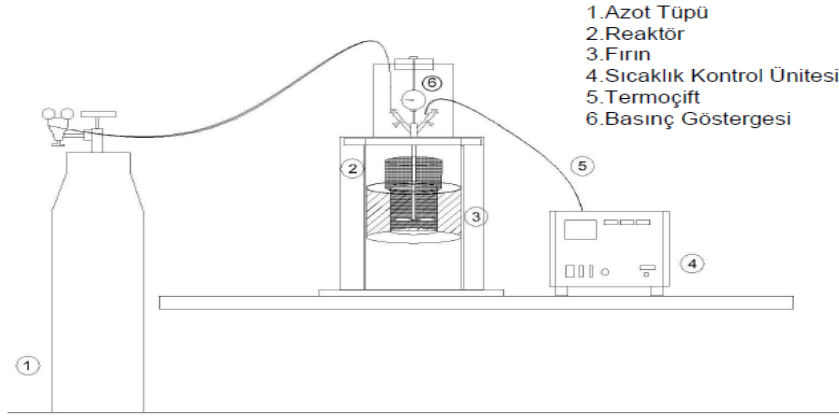


Şekil 3.1. *Prosopis farcta* Bitkisi

3.3. Öğütme ve Eleme

Prosopis farcta bitkisi kurutulduktan sonra öğütölmek için küçük parçalara bölünüp, kimyasal analizleri yapılmak üzere ağız kapalı torbalara konularak kuru bir ortamda saklandı.

Yüksek basınç, yüksek sıcaklık reaktörü kullanılarak yapılan hidrotermal sıvılaştırma işlemi, hammadeyi değerli ürünlere veya yakıta dönüştürür. Reaktör haznesi 500 mL kapasiteye sahip olup maximum 400 °C de çalışabilen özelliğindedir. Reaktörün maximum çalışma basıncı 5000 psi (345 bar) 'a kadar ayarlanabilir. Aynı zamanda reaktör sistemi kendi kendine soğutabilme özelliğine sahiptir. Şekil 3.1. de görölen reaktör sistemine dışarıdan azot tüpü de bağlanabilir.



Şekil 3.2. Reaktör Sistemi Görünümü

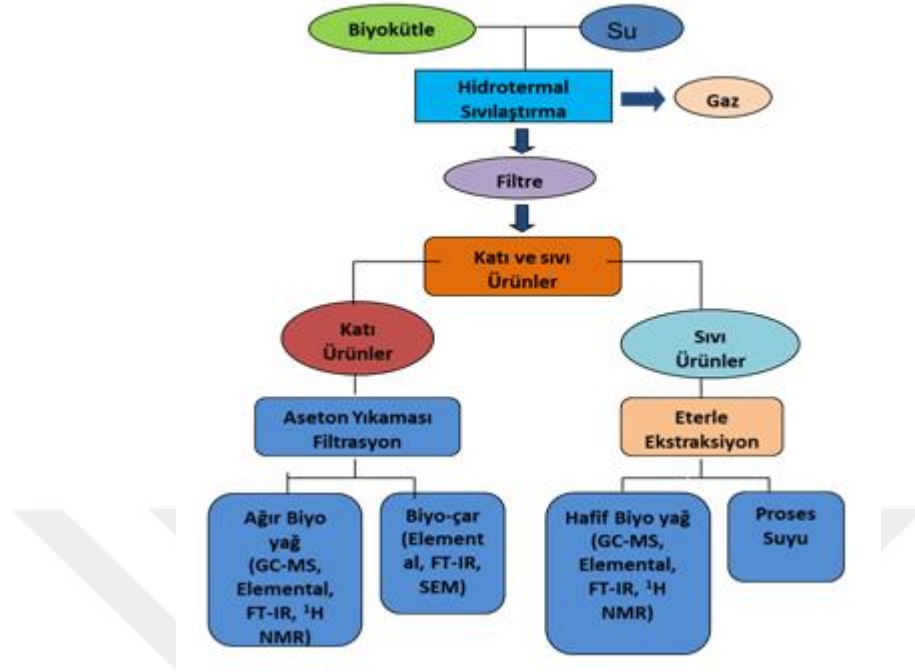


Şekil 3.3. Reaktör Sistemi

3.4. Biyokütle'nin Hidrotermal Dönüşümü

Hidrotermal sıvılaştırma işleminde biyokütleyle uygulanan işlemler ve elde edilen ürünlerin incelenmesinde kullanılan analiz yöntemleri yukarıdaki şekilde gösterilmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma deneyleri, paslanmaz çelik reaktörde (90 mL) gerçekleştirilmiştir. Reaktör maksimum 400 °C sıcaklıkta ve maksimum 26 MPa basınçta çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Sıcaklık, durağan bir termo çift kullanılarak takip edildi ve orantılı bir integral türev modülü (PID) ile kontrol edildi.

Deneysel adımlar ve analiz yöntemleri yukarıdaki şekilde gösterilmiştir. Tipik bir çalışmada, 5 g *Prosopis farcta* unu ve 60 mL damıtılmış su reaktöre konuldu. Daha sonra reaktör içerideki havayı çıkarmak için üç kez azot ile temizlendi. Katalizörlü deneylerde, istenen katalizör miktarı (% 10, ham materyal) önce çözücü içinde çözülmüş ve sonra reaktöre eklenmiştir. Deneyler üç farklı sıcaklıkta (250, 300 ve 350 °C) katalizörlü (H_3BO_3 , NaOH, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ve katalizör olmadan gerçekleştirilmiştir. Tüm çalışmalarda katalizör oranı % 10 olarak sabit tutuldu. Reaktör bir vidalı civata ile sıkıştırıldı, bir fırına yerleştirildi ve 10 °C / dakikalık bir ısıtma hızında reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 0 dakika tutuldu. Hidrotermal sıvılaştırma sırasında, reaksiyon kabının sıcaklığı bir termokup kullanılarak ölçüldü ve 250 ± 2 , 300 ± 2 ve 350 ± 2 °C' de kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktör, hava sistemi ile oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Reaktörde bu sıcaklıklarda oluşturulan maksimum basınçlar sırasıyla 39.1, 87.2, 173.6 bar'dır. İstenen sıcaklığa ulaştıktan sonra ısıtma durduruldu, sistem oda sıcaklığına soğutuldu. Soğutulduktan sonra reaktör açıldı, yoğuşmayan gazlar havalandırıldı ve sonra reaktörün içi (dönüştürülmemiş ham madde ve sıvılar) ayırma için 200 mL'lik bir behere döküldü.



Şekil 3.4. Hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlerin ayırma ve ekstraksiyon prosedürü

3.5. Biyokütlenin Deneysel Çalışmalarda Kullanıma Uygun Hale Getirilmesi

TAPPI T11 m-45 standartlarına göre hazırlanan numune örnekleri kimyasal analizler için Willey 74 tipi değirmende öğütüldükten sonra 40 ve 60 mesh'lik elekten geçirilerek eleme işlemi yapıldı. Test için kullanılan numune 60 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımlardan oluşmaktadır. 40 mesh'lik eleme işlemi üzerinde kalan kısımlar için tekrar öğütülme işlemi yapıldı. Hazırlanan numuneler parçacık boyutuna göre ayrıldıktan sonra siyah torbalara konarak hava ile teması kesildi.

3.6. Biyokütleyle Uygulanan Analiz Yöntemleri

3.6.1. Lignin tayini

Lignin tayini için TAPPI T13 m-54 standartları kullanıldı. Buradaki amaç uygun çözücüler koyularak ekstraktiflerin ayrılmasının sağlanmasıdır. Çözücü olarak petrol eteri tercih edildi ve soxhelet ekstraksiyon cihazı ekstraksiyon işlemi için kullanıldı.

Prosopis farcta bitkilerinin öğütülmüş sapından 1 g alınıp işleme başlandı. 12-15 °C aralığındaki 15 ml %72'lik H₂SO₄ ilavesinin ardından 18-20 °C aralığına gelene dek karıştırılarak 2 saat süre ile beklendi. İki saat geçtikten sonra beherin içinde bulunan materyal yıkanarak erlen mayer içine kondu. Erlen içindeki sıvı miktarı 560 ml oluncaya kadar destile su ile seyreltilen materyal asit konsantrasyonu % 3'e düşene kadar bekletildi. Oluşan karışım dört saat boyunca kaynatıldı. Porozitesi 4 olan krozeden süzülen karışım, sıcaklığı 105 °C kurutulup çözünmeyen madde çöktüldü. 500 ml sıcak su ile yıkanan serbest atık artıkları 3 nolu kroze ile 105 °C de kurutulup, soğutulduktan sonra sabit tartıma getirildi. Oluşan kalıntı örnek ağırlığına oranı yaklaşık olarak %33.68 olarak bulundu.

3.6.2. Selüloz tayini

Selüloz tayini için TAPPI 05-2C3 71 standartları kullanıldı. *Prosopis farcta* bitkilerinin öğütülmüş sapından 2 g alınıp işleme başlandı. Bir beher içine konulan 40 mL etanol ve 10 mL nitrik asit ile *Prosopis farcta* bitkilerinin sapı ununu bir balon içine alınıp geri soğutucu yardımıyla yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. Bir saatlik süre sonunda balondaki sıvı süzülüp, kroze üzerinde kalan numune 40 mL etanol ve 10 mL nitrik asitten oluşan karışımla tekrar yıkanıp balona alındı. Aynı işlem üç kere tekrarlanıp bir saat kaynatma devam edildi. Tüm bu işlemlerin sonunda süzme işlemi yapıp kroze üzerinde kalan numune yıkanıp 105 °C'de kurutulup numunenin soğuması beklenildi ve sabit tartıma getirildi. Oluşan kalıntı örnek ağırlığına oranı yaklaşık olarak %38.95 olarak bulundu.

3.6.3. Hemiselüloz tayini

Ekstraksiyon analizi sonucunda oluşan hemiselüloz miktarı yaklaşık olarak %25.19 olarak bulundu. Hemiselüloz miktarı aşağıda verilen eşitlik (3.1)'e göre bulunur.

$$\% \text{Hemiselüloz} = \% \text{Holoselüloz} - \% \alpha\text{-Selüloz} \quad (3.1)$$

3.6.4. Kül tayini

Kül tayini için TAPPI T211 om-85 standartları kullanıldı. Yüksek sıcaklığa dayanıklı üç kroze 575 ± 25 °C'de sabit tartıma getirilip üzerlerine *Prosopis farcta* bitkilerinin sapı unundan 2'şer g alınıp krozelere kondu. Kül fırınına yerleştirilen krozeler 575 ± 25 °C'da iki saat bekletildi. Sabit tartım sonucunda elde edilen kül miktarı % 2.14 olarak bulunmuştur.

3.6.5. Nem tayini

Nem miktarlarının belirlenmesinde şu yöntem izlenmiştir. Sabit oda sıcaklığında kuru olan hassas terazide dikkatlice tartılan 1 gr ağırlığında *Prosopis farcta* sapı unu daha önceden rutubeti bilinen petri kaplarına konup 2 saat süre boyunca kurutulup desikatörde soğutuldu ve tartılıp nem oranı Talo 3.1. de görüldüğü gibi yaklaşık olarak % 5.12 olarak bulundu.

Çizelge 3.1. *Prosopis farcta* bitkisinin temel bileşenleri

Bileşenler	Oranlar
Nem (%)	5.12
<i>Analizler^a</i> (%)	
Kül	2.14
Lignin	33.68
Selüloz	38.95
Hemiselüloz	25.19
Ekstraktifler (40-60 °C petrol eteri)	
<i>Elementel Analizler^b</i> (%)	
Karbon	46.71
Hidrojen	6.19
Azot	0.49
Oksijen ^c	46.20
H/C molar oran	1.59

Çizelge 3.1. *Prosopis farcta* bitkisinin temel bileşenleri
(Devamı)

Bileşenler	Oranlar
O/C molar oran	0.74
Ampirik formül	$CH_{1.59}N_{0.009}O_{0.74}$
Isıl değeri (MJ/kg)	16.40
Dulong'formülü	

3.7. Hidrotermal İşlem Sonucu Elde Edilen Ürünlere Yapılan Analizler

3.7.1. Elementel analiz

Biyokütle olarak kullanılan *Prosopis farcta* bitkisine LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. Sıvı (ağır ve hafif yağlar) ve katı ürünlerin % karbon (C), % hidrojen (H), ve % azot (N) içerikleri belirlendi. % oksijen (O) miktarı farktan hesaplanıp, üst ısıl değerleri Dulong formülü ile belirlendi.

3.7.2. GC-MS analizi

Eter ekstraktı, gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazı kullanılarak hafif ve ağır biyoyağların GC-MS analizine bakıldı. GC-MS analizi, Agilent GC-MS 7890A / 5975C serisi (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, ABD) üzerinde yapıldı.

3.7.3. FTIR analizi

Biyokütleden 250 °C, 300 °C ve 350 °C larde katalizörlü ve katalizörsüz olarak kullanılan durumlarda elde edilen ürünlerin fonksiyonel grup analizi, IR spektrometresi (FTIR-ATR) ile yapılmıştır.

3.7.4. ¹H-NMR analizi

Prosopis farcta bitkisinden H₃BO₃, NaOH, Na₂B₄O₇.10H₂O katalizörleri vasıtasıyla 300 °C ve 350 °C de elde edilen hafif ve ağır biyoyağların ¹H-NMR analizi 400 MHz işletim frekanslı Varian AS 400 NMR spektrometresi ile yapılmıştır.

3.7.5. SEM analizi

Prosopis farcta bitkisinden katalizörsüz ve H₃BO₃, NaOH, Na₂B₄O₇.10H₂O katalizörleri varlığında ortaya çıkan biyoçarların yüzey görüntüleri Philips XL-30S FEG tipi SEM cihazıyla alınmış olup fotoğrafları farklı büyütme oranlarında çekilmiştir.

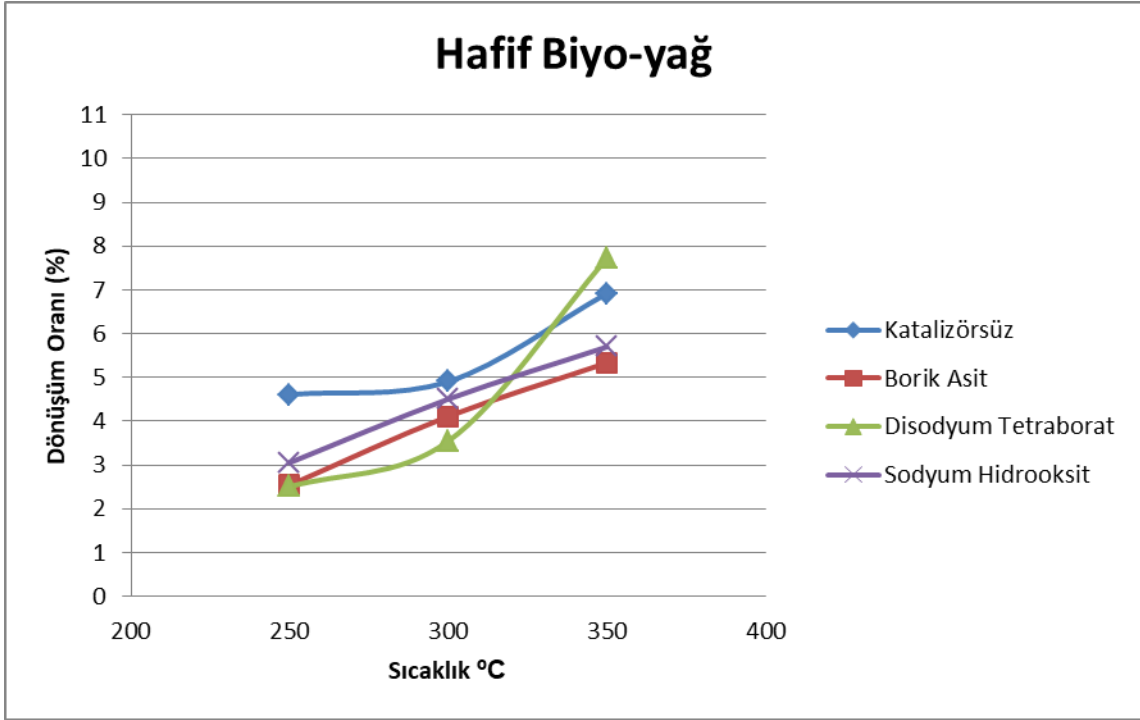
4. BULGULAR

4.1. Dönüşüm Grafikleri

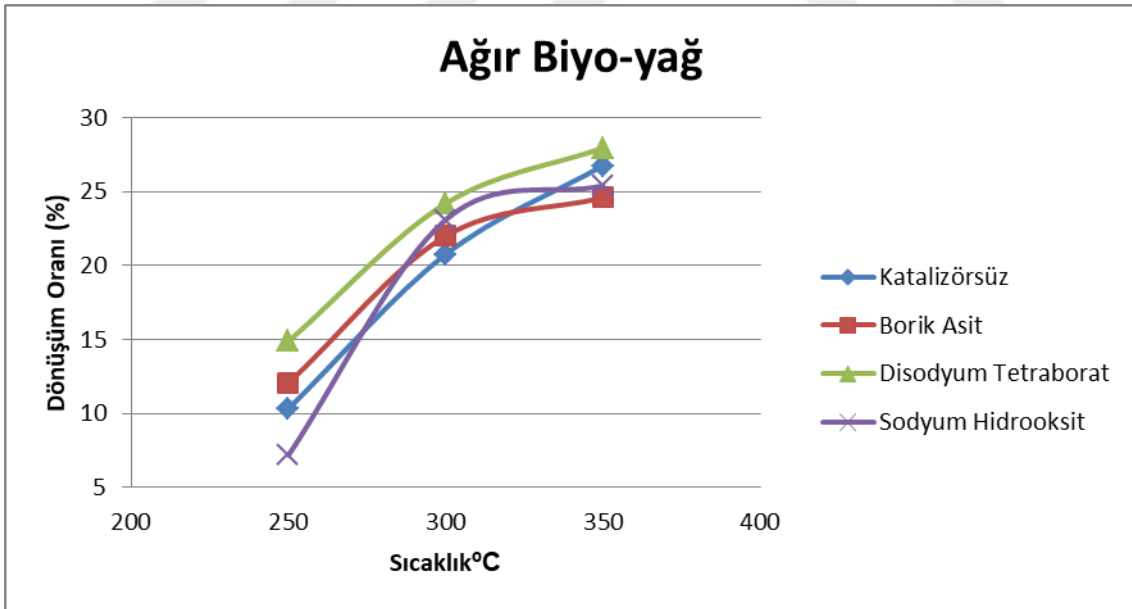
Denemeler sonunda elde edilen sıvı ve katı ürünlerin dönüşüm grafikleri ve analiz sonuçları aşağıda verilmektedir. Dönüşüm grafikleri sıcaklık (250, 300 ve 350 °C) katalizörlü (H_3BO_3 , NaOH, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ve katalizörsüz parametreleri dikkate alınarak incelenmiştir. Sıvı ürünler hafif ve ağır olmak üzere iki kısımdan oluşur. Bu parametrelere ilişkin veriler Çizelge 4.1. de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.1. *Prosopis farcta*'nın hidrotermal sıvılaştırma yoluyla elde edilen ürünlerin, katalizörlü ve katalizörsüz farklı sıcaklıklarda dönüşümü ve dağıtımı.

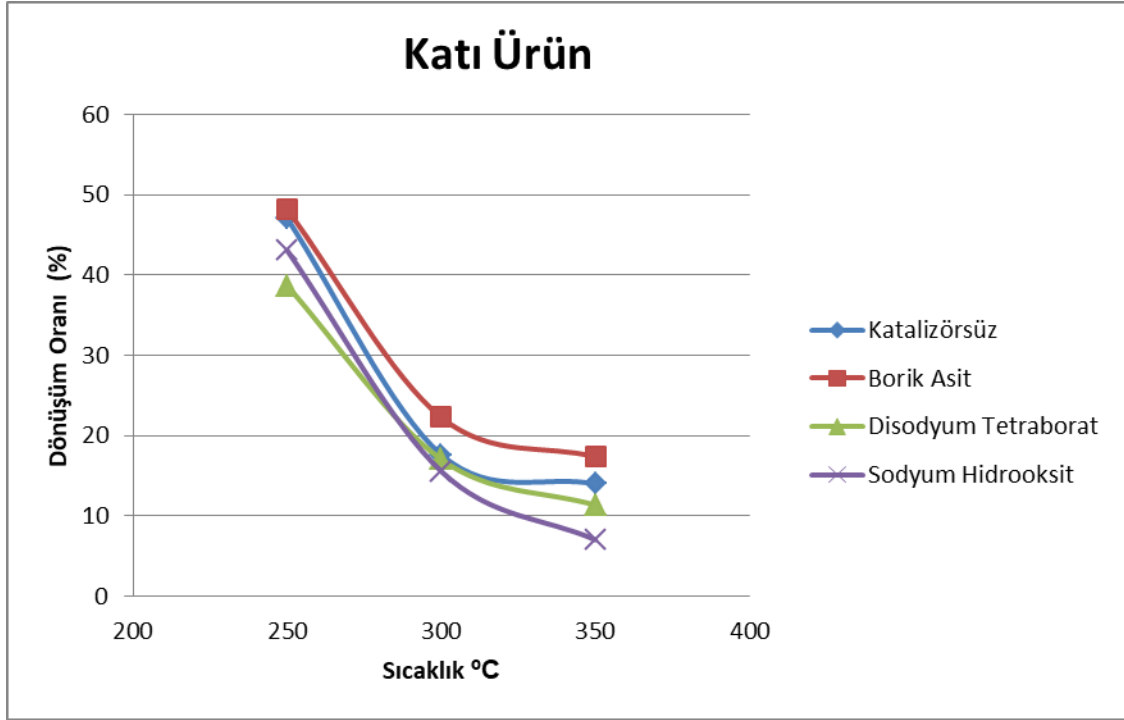
	Hafif Biyo-yağ (%)	Ağır Biyo-yağ (%)	Katı (%)	Toplam Biyo-yağ (%)
250 °C katalizörsüz	4.61	10.33	47.08	14.94
300 °C katalizörsüz	4.91	20.76	17.63	25.67
350 °C katalizörsüz	6.92	26.76	14.01	33.68
250 °C H_3BO_3	2.54	12.05	48.19	14.59
300 °C H_3BO_3	4.11	22.01	22.28	26.11
350 °C H_3BO_3	5.33	24.60	17.37	29.93
250 °C $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2.50	14.88	38.68	17.38
300 °C $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	3.54	24.21	17.04	27.75
350 °C $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	7.72	27.97	11.34	35.69
250 °C NaOH	3.05	7.17	43.08	10.23
300 °C NaOH	4.50	23.10	15.55	27.61
350 °C NaOH	5.70	25.41	7.03	31.10



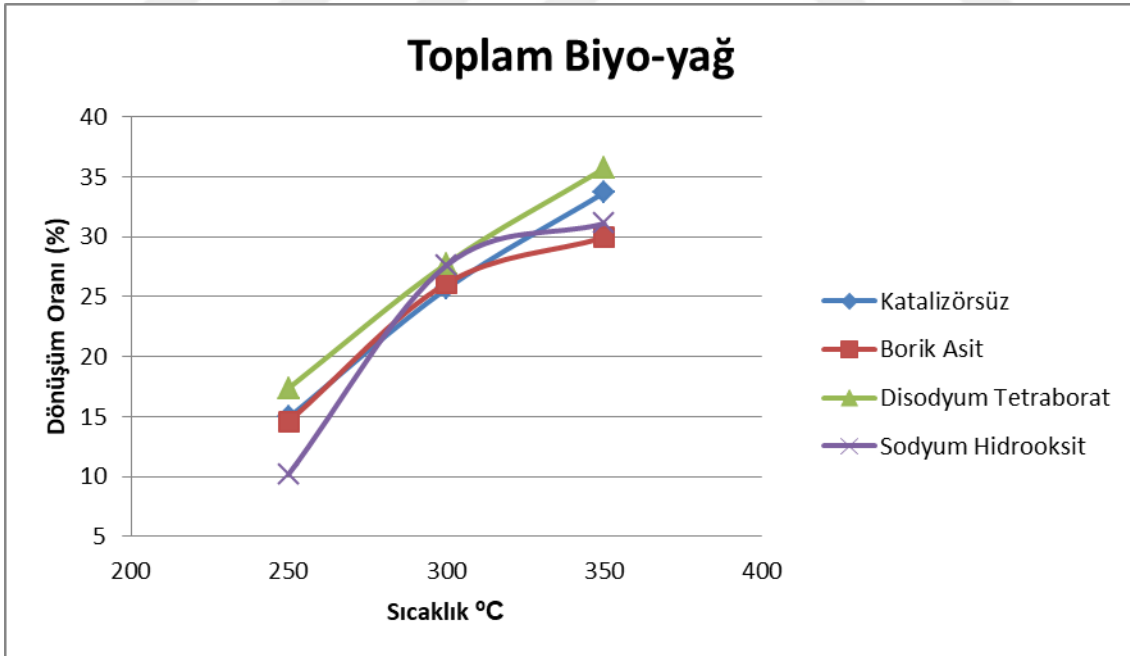
Şekil 4.1. Sıcaklık ve katalizörlerin *Prosopis farcta* hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan hafif biyoyağ verimi üzerine etkileri.



Şekil 4.2. Sıcaklık ve katalizörlerin *Prosopis farcta* hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan ağır biyoyağ verimi üzerine etkileri.



Şekil 4.3. Sıcaklık ve katalizörlerin *Prosopis farcta* hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan katı ürün verimi üzerine etkileri.



Şekil 4.4. Sıcaklık ve katalizörlerin *Prosopis farcta* hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan toplam biyoyağ verimi üzerine etkileri.

Bu çalışmada elde edilen ürünlerin katalizörlü ve katalizörsüz farklı sıcaklıklarda sıvılaştırma ve dağılma sonuçları yukarıdaki Tablo 4.1.'de verilmiştir. Deneyleerde elde edilen sonuçlar, yukarıdaki Şekil 4.1, Şekil 4.2., Şekil 4.3., Şekil 4.4. de grafiklenmiştir. Grafikten görülebileceği gibi, sıcaklık hem hidrotermal sıvılaştırma işlemi için katalizörlü hem de katalizör olmayan deneyleerde etkili bir parametredir. Deneyleerde iki farklı sıvı ürün; hafif yağ ve ağır yağ ve artık dönüştürülemeyen katı bir ürün olarak artık madde elde edilmiştir. Tüm deneyleerde, 350 °C'ye kadar sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. En yüksek hafif biyoyağ ve ağır biyoyağ verimleri, 350 °C'de katalizör disodyum tetraborat dekahidrat varlığında sırasıyla %7.72 ve %27.97 olarak elde edildi.

Yukarıdaki Şekil 4.1, Şekil 4.2. 'de gösterildiği gibi, sıcaklık biyo-yag üretiminde etkilidir. Biyo-yag verim grafiği incelendiğinde, en yüksek ürün veriminin, katalizörlü ve katalizörsüz tüm deneyleerde 350 ° C'de elde edildiği görülebilir. 350 ° C sıcaklık için en yüksek toplam biyo-yag değerleri, sırasıyla H₃BO₃ katalizörü, NaOH katalizörü ve Na₂B₄O₇ · 10H₂O katalizörü için sırasıyla % 29.93, % 31.10, % 33.68 ve % 35.69 olarak elde edildi. Burada önemli olan, ürünün yüksek verim değerinin yanında ortaya çıkan ürünün yüksek karbon içeriğine ve düşük oksijen içeriğine sahip olmasıdır.

4.2. Elementel Analiz Sonuçları

Hidrotermal sıvılaştırma sonucu elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analizi sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. 300 ve 350 °C'de elde edilen biyo-yaglar ve katı ürünün elementel analiz sonuçları

300°C	Katalizörsüz			10% H ₃ BO ₃			10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O			10% NaOH		
	HBV	ABV	Katı	HBV	ABV	Katı	HBV	ABV	Katı	HBV	ABV	Katı
C	57.81	62.44	59.84	54.63	60.61	67.04	60.18	71.32	57.11	62.69	67.87	59.24
H	6.16	6.79	4.66	5.80	6.71	4.67	6.15	6.44	4.82	7.28	7.39	5.29
N	0.47	0.49	0.96	0.25	0.46	1.10	0.42	0.68	0.91	0.45	0.49	0.81
O ^b	35.55	30.28	34.53	39.32	32.22	27.19	33.26	21.56	37.15	29.58	24.25	34.66
H/C molar oran	1.27	1.30	0.93	1.26	1.32	0.83	1.22	1.08	1.01	1.38	1.30	1.06
O/C molar oran	0.46	0.36	0.43	0.54	0.40	0.30	0.42	0.23	0.49	0.35	0.27	0.44
HHV MJ/kg	25.46	22.04	20.75	24.38	19.75	24.52	29.54	23.24	19.58	29.26	26.39	21.43

Çizelge 4.2. 300 ve 350 °C’de elde edilen biyo-yağlar ve katı ürünün elementel analiz sonuçları (Devamı)

350°C	Katalizörsüz			10% H ₃ BO ₃			10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O			10% NaOH		
	HBV	ABV	Katı	HBV	ABV	Katı	HBV	ABV	Katı	HBV	ABV	Katı
C	54.46	61.05	56.75	62.09	60.03	66.84	47.23	71.32	49.50	64.12	70.72	47.71
H	7.411	7.12	4.40	6.82	6.58	4.50	7.11	6.74	4.49	6.59	6.661	4.08
N	0.33	0.72	0.92	0.21	0.48	1.41	0.29	0.64	0.97	0.49	0.766	0.74
O ^b	37.80	31.11	37.93	30.87	32.91	27.24	45.37	21.30	45.03	28.80	21.87	47.48
H/C molar oran	1.62	1.39	0.93	1.31	1.31	0.80	1.79	1.13	1.08	1.23	1.12	1.02
O/C molar oran	0.52	0.38	0.50	0.37	0.41	0.31	0.72	0.22	0.68	0.34	0.23	0.75
HHV MJ/kg	25.33	22.30	18.71	23.86	25.28	24.20	30.02	18.06	15.11	29.59	26.01	13.46

^a Kuru ve külsüz bazda ağırlık yüzdesi. ^b Farka göre

Çizelge 4.2. de 300 ve 350 °C’de elde edilen sıvı ürünlerin ve katı kalıntının elemental analiz sonuçları ve HHV değerleri görülmektedir. Her iki reaksiyon sıcaklığı içinde az bir istisna hariç elde edilen sıvı ürünlerden ağır biyo-yağ’ın karbon değerlerinin hafif biyo-yağdan daha yüksek olduğu görülmektedir.

300 °C’de hafif biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri NaOH katalizörü (62.96), Na₂B₄O₇·10H₂O katalizörü (60.18), katalizörsüz deneme (57.81) ve H₃BO₃ katalizörü (54.63) ile elde edilmiştir. Ağır biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırasıyla Na₂B₄O₇·10H₂O katalizörü (71.32), NaOH katalizörü (67.87), katalizörsüz deneme (62.44) ve H₃BO₃ katalizörü (60.61) ile elde edilmiştir.

350 °C’de hafif biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri NaOH katalizörü (64.12), H₃BO₃ katalizörü (62.09), katalizörsüz deneme (54.46) ve Na₂B₄O₇·10H₂O katalizörü (47.23), ile elde edilmiştir. Ağır biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırasıyla Na₂B₄O₇·10H₂O katalizörü (71.32), NaOH katalizörü (70.72), katalizörsüz deneme (61.05) ve H₃BO₃ katalizörü (60.03) ile elde edilmiştir.

Hammadde olan *Prosopis farctan*ın enerji değeri 16.40 Mjkg⁻¹ bulunmuştur. Çizelge 4.2.’de elde edilen sıvı ürünlerin ve katı kalıntının elemental analiz sonuçları ve HHV değerleri görülmektedir. 350 °C’de Na₂B₄O₇·10H₂O ve NaOH katalizörü

denemelerinde elde edilen katı ürünlerin dışındaki tüm sıvı ve katı ürünlerin HHV değeri hammaddenin HHV değerinden daha yüksektir.

4.3. GC-MS Analiz Sonuçları

Prosopis farcta bitkisinden 300 °C ve 350 °C’de katalizörsüz ve ağırlıkça %10 H₃BO₃, Na₂B₄O₇•10H₂O, NaOH katalizörleri kullanılarak elde edilen hafif biyo yağ ve ağır biyo yağ içeriğindeki bileşiklerin aydınlatılması için GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma sonucu elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.3’te gösterilmiştir.



Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler.

Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH	
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
1	Pyrazinecarboxamide	C ₅ H ₅ N ₃ O	-	-	-	-	-	0.47	-
2	4-Formylfuran-2(5H)-one	C ₅ H ₆ O ₃	7.55	-	-	-	-	-	-
3	4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one (Triacetic Acid Lactone)	C ₆ H ₆ O ₃	15.00	-	10.29	-	-	2.09	-
4	6-Methylpyridazin-3-methanol	C ₆ H ₈ N ₂ O	-	0.25	0.96	0.24	0.65	0.11	-
5	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	-	0.45	5.69	0.51	6.64	0.51	3.06
6	Phenol, 3-methyl	C ₇ H ₈ O	-	0.59	1.01	0.41	1.26	0.51	-
7	Phenol, 2-methoxy	C ₇ H ₈ O ₂	8.66	1.64	6.47	1.37	8.86	1.60	10.39
8	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	-	-	-	-	0.41	-	0.76
9	ethylcyclopentenolone	C ₇ H ₁₀ O ₂	1.19	-	1.04	0.16	4.75	0.52	2.77
10	trans-2-propyl-2-butenedioic acid	C ₇ H ₁₀ O ₄	-	-	-	-	1.08	-	-
11	2-Methyl-4,5-dihydroxybenzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₃	6.97	3.03	6.97	4.71	11.39	2.51	9.24
12	Kaempferol	C ₈ H ₈ O ₄	1.41	-	-	-	-	-	-
13	2-Methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	-	-	0.30	-	0.37	0.23
14	2-Methoxy-3-methylhydroquinone	C ₈ H ₁₀ O ₃	-	7.60	18.08	5.75	22.74	8.57	12.7
15	4-Acetyl-1,3,5-trimethylpyrazole	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	-	3.02	-	-	-	3.38	-
16	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	0.72
17	Butanedioic acid, 2-isopropenyl-2-methyl-	C ₈ H ₁₂ O ₄	-	-	-	-	-	-	0.87
18	Dicarbododecaborane -c,c'-bis(propanenitrile)	C ₈ H ₁₈ B ₁₀ N ₂	-	-	-	0.23	-	-	-
19	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	-	0.49	0.77	0.61	0.65	-	0.75
20	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy	C ₉ H ₁₀ O ₄	-	-	-	-	6.35	5.99	-
21	(4'-Methylthio)acetophenone	C ₉ H ₁₀ OS	-	-	-	-	-	-	1.49
22	Bicyclo[2.2.1]heptane-1,2-dicarboxylic acid	C ₉ H ₁₂ O ₄	-	-	-	-	-	-	0.72
23	1-Methyl-5-t-butyluracil	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₂	-	5.81	-	4.12	-	-	-
24	3-(ethoxymethylen)-1-methyl-1-cyclobutanecarbaldehyde	C ₉ H ₁₄ O ₂	17.06	-	3.87	-	-	-	35.83
25	3-Bromo-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl	C ₉ H ₁₅ BrNO ₂	0.39	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)

	Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH	
			HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
26	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	3.80	1.98	3.06	3.70	4.44	-	6.35
27	Curvulol	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	1.81	-	3.19	1.92	2.13	-	2.00	1.42
28	N'-(5-Acetyl-6H-thio pyran-2-yl)-N,N-dime thylformamide	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ OS	-	2.16	4.44	2.16	3.16	-	-	-
29	tricyclo[5.3.0.0.(2,8)] decan-4-one	C ₁₀ H ₁₄ O	1.35	-	-	-	-	-	-	-
30	4,5,6,7,8,9-hexahydro cycloocta[c]furan-1(3H)- one	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1.44	3.41	2.04	3.18	3.85	0.42	-	1.82
31	2,3,5-Trimethoxytoluene	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	3.32	-	7.05	-	7.85	8.96	9.52	-
32	4-(Dimethylacetyl)-1,3 ,5-trimethylpyrazole	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O	2.91	-	-	-	-	-	-	-
33	8,8-Dimethyl-1,9-dia zabicyclo[5.3.0]decan e-5,10-dione	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	-	-	-	-	-	1.72	-	-
34	1,1'-Bicyclopentyl	C ₁₀ H ₁₈	-	0.53	-	1.22	-	-	-	-
35	1,3-Difluoroazulene	C ₁₀ H ₆ F ₂	-	-	-	-	-	-	2.58	-
36	2,5-Dimethylimidazo [2,1-b]benzothiazole	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S	-	-	-	0.88	-	-	-	-
37	2-Chloro-1-phenyl-1-p enten-3-ol	C ₁₁ H ₁₃ ClO	1.53	-	-	-	-	-	-	-
38	1,2-Divinylbicyclo[2. 2.1]hept-5-ene-2,3-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	-	-	-	-	-	-	2.49	-
39	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2- propenyl)	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1.57	8.65	-	8.86	4.54	9.07	8.34	13.07
40	Tungsten, tris(ü-3-allyl)-trifluoro acetate	C ₁₁ H ₁₅ F ₃ O ₂ W	-	-	-	-	-	0.71	-	0.38
41	5-Methyl-3-[2-(trimet hilsilyl)ethynyl]pyrid in-2-ylamine	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Si	-	-	-	-	-	0.87	-	-
42	Phenol, (1,1-dimethylethyl)-4 -methoxy-	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1.15	-	1.02	0.74	-	-	0.48	-
43	Cyclopentanol, 1-(3-acetoxy-1-butyn yl)	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.46
44	1-(5-Pentyl-2-furyl)et han-1-ol	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	9.65
45	5-Methyl-7-(trimethyl silyl)-4-hepten-6-in-2 -one	C ₁₁ H ₁₈ OSi	-	-	3.67	-	-	-	-	-
46	1,1-DICYANO-2-ME THYL-3-PHENYLP ROPENE	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	-	-	8.06	-	-	-	-	-
47	8-Amino-4,7-dimethox y-6-methylisoquinoline	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	0.94
48	2H-Thieno[3,4-g]inda zole, 8-propylthio	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ S ₂	-	-	0.32	-	-	-	-	-
49	2-Allyl-3,6-dimethoxy benzyl alcohol	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	-	-	0.25	-	-	-	-	-

Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)

Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH	
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
69	7,8-Dimethoxy-1,2,5,10,10a,10b-hexahydrobenzo(de)-pyrrolo(3,2,1-ij)quinoline-9-(4H)one	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	-	-	-	15.76	-	-	-
70	[3-hydroxymethyl-(1,2-dihydro-1,5-dimethyl-1-phenyl-1-pyrazolin-5-one)]-glucuronide	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₈	-	-	0.41	-	-	-	-
71	anti-7-Isopropylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one 2,4-dinitro-phenylhydrazone	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₄	-	6.11	-	-	-	3.87	-
72	2,7,11,16-Tetraazaheptacyclo[15.2.1.0(2,7).0(8,19).0(10,18).0(11,16)]icosane-3,12-dione	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₂	-	10.09	-	-	-	6.95	3.20
73	Sulfide, bis(2-cyano-3,4-dihydro-2,3,3-trimethyl-2Hfuran-5-yl)-	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ S	-	-	0.35	-	-	-	-
74	2,5-Furandione, 3-(dodecenyldihydro	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	-	-	-	0.36	-	0.43	-
75	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	2.39	-	2.98	-	3.90	3.46
76	Cyclobuta[a]dibenzo[c,f]cycloheptadien-1-ol-7-one	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	0.14	-	-	-	-	-	-
77	6-Amino-5-cyano-4-(5-cyano-2,4-dimethyl-1H-pyrrol-3-yl)-2-methyl-4H-pyran-3-carboxylic acid ethylester	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₃	0.06	-	-	-	-	-	0.16
78	4h-pyran-3-carboxylic acid, 6-amino-5-cyano-2-methyl-4-[4-[[[1-methyl-1h-1,2,3,4-tetrazol-5-yl)thio]methyl]-2-thienyl]-, ethylester	C ₁₇ H ₁₈ N ₆ O ₃ S ₂	0.42	-	-	-	-	-	-
79	7,8-Dimethoxy-3,3-dimethyl-1-methylene-1,2,3,4-tetrahydrodibenzofuran	C ₁₇ H ₂₀ O ₃	-	-	-	-	-	-	5.45
80	Benz[e]azulene-3,8-dione,3a,4,6a,7,9,10,10a,10b-octahydro-3a,10a-dihydroxy-5-(hydroxymethyl)-2,10-dimethyl-, (3a,6a,10a,10a,10b)-(+)-	C ₁₇ H ₂₂ O ₅	-	-	0.09	-	-	-	-
81	8,9-dimethoxy-2,3,5,6,10,11,11a,11b-octahydro-1H-benzo[de]pyrido[3,2,1-ij]quinoline	C ₁₇ H ₂₃ NO ₂	-	-	-	-	-	12.39	-
82	3-O-Ethylfuandiol	C ₁₇ H ₂₆ O ₃	-	-	-	0.36	-	-	-

Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)

	Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH	
			HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
83	Hexadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	3.29
84	4H-1-Benzopyran-4-one,5,7-dihydroxy-2(3,4,5-trimethoxyphenyl)	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	-	1.59	-	-	-	-	-	-
85	Dibenz[a,c]cyclohexane, 2,4,7-trimethoxy	C ₁₈ H ₂₀ O ₃	-	-	-	1.97	-	-	-	-
86	Propanedioic acid, mononitrile, 2-[tetrahydro-4-(4-fluorophenyl)-2,2-dimethyl-4-pyranyl]-, ethyl ester	C ₁₈ H ₂₂ FNO ₃	-	-	-	-	2.10	-	-	-
87	3Bh-dicyclopenta[b,g]benzo[i,j]quinolisine 4,5,6,6a,7,8,9,9a,10,11,12,12a-dodecahydro-3-nitro	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	-	-	-	1.19	-	0.98	-	-
88	4-Hexenoic Acid, 6-(1,3-Dihydro-4-Hydroxy-6-Methoxy-7-Methyl-3-Oxo-5-Isobenzofuran-4-Methyl-, Methyl Ester,(4e)	C ₁₈ H ₂₂ O ₆	-	-	-	-	-	-	-	0.24
89	3,4'-Dimethyl-2,3'-dioxobicyclohexyl-6-ene-3,4'-dicarboxylic acid, dimethyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₆	-	-	-	0.83	-	-	-	-
90	D-Mannitol, hexaacetate	C ₁₈ H ₂₆ O ₁₂	0.07	1.40	-	-	-	-	-	-
91	t-Butyl 7-(4-methoxyphenyl)-7H-furo[2,3-c]thiopyran-4-carboxylate	C ₁₉ H ₂₀ O ₄ S	-	0.80	-	-	0.08	-	0.06	-
92	6-[N'-(2,4-Dinitrophenyl)hydrazino]-1,2,3,6,7,7a-hexahydroindene-2,3a-dicarboxylic acid, dimethyl ester	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₈	-	0.87	-	-	-	-	-	-
93	Antiriline	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.14
94	Antiriline	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O	0.10	-	-	-	-	-	-	-
95	4-methoxybenzaldehyde [4-(4-morpholinyl)-6-(1-pyrrolidinyl)-1,3,5-triazin-2-yl]hydrazone	C ₁₉ H ₂₅ N ₇ O ₂	-	-	0.11	-	-	-	-	-
96	(1S,1'S)-N-(2-Hydroxy-1-isopropylethyl)-o-(1'-hydroxy-1'-phenylmethyl)-N methylbenzenesulfonamide	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄ S	-	-	-	7.18	-	-	-	2.58
97	Androst-5-en-4-one	C ₁₉ H ₂₈ O	-	-	-	0.36	-	-	-	-

Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)

Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH	
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
98 (12bS)-(+)-8,11-bihydroxy-12b-methyl-1H-benzo[6,7]phenanthro[10,1-bc]furan-3,6(2H,12bH)-dione	C ₂₀ H ₁₄ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	0.89
99 Phorbol	C ₂₀ H ₂₈ O ₆	-	0.68	-	-	-	0.47	-	2.09
100 Abietic acid	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	1.26
101 Ethyl-2-[2-(naphthalen-1-yl)]benzoate	C ₂₁ H ₁₈ O ₂	-	-	-	10.42	-	-	-	-
102 2,6-Diphenyl-8-methyl-3,4-homotropilidene	C ₂₁ H ₂₀	-	13.32	-	-	-	-	-	-
103 4-Piperidineacetic acid,5-ethylidene-2-[3-(2-hydroxyethyl)-1H-indol-2-yl]-à-methylene-, methyl ester, [2S-(2à,4à,5E)]	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.27	-	-
104 Pregna-5,16-dien-20-one, 3-hydroxy-, (3à)	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	-	-	-	0.75	-	-	-	-
105 Pregn-5-en-20-one, 3,17-dihydroxy-, (3à)	C ₂₁ H ₃₂ O ₃	0.14	-	-	-	-	-	-	-
106 Androst-5-en-17-one, 3-methoxy-, 17-methoxime	C ₂₁ H ₃₃ NO ₂	-	-	-	-	-	1.37	-	1.35
107 7,10,13-Eicosatrienoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	0.16	-	-	-	-	-	-	1.57
108 9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)	C ₂₁ H ₃₆ O ₄	-	2.19	-	2.33	-	2.86	-	-
109 Kannonol P	C ₂₂ H ₂₄ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	1.36
110 Acetamide, N-(5,6,7,9-tetrahydro-1,2,3,10-tetramethoxy-9-oxobenzo[a]heptalen-7-yl)-, (S)	C ₂₂ H ₂₅ NO ₆	-	1.88	-	-	-	-	-	-
111 5H-Cyclopropa[3,4]benz[1,2-e]azulen-5-one,9-(acetyloxy)-1,1a,1b,4,4a,7a,7b,8,9,9a-decahydro-4a,7b,9a-trihydroxy-3-(hydroxymethyl)-1,1,6,8-tetramethyl	C ₂₂ H ₃₀ O ₇	-	2.13	-	-	-	-	-	-
112 4-Hydroxy-4-(1'-methoxy-1'-cyclopropyl)-3,3,5,8,10,10-hexamethyltricyclo[6.2.2.0(2,7)]dodeca-5,11-diene-9-one	C ₂₂ H ₃₂ O ₃	-	-	-	0.62	-	-	-	-
113 o-Pyrocatechuic acid, 4-methoxy-6-propyl-, methyl ester, 3-(2-hydroxy-6-propyl-p-anisate)	C ₂₃ H ₂₈ O ₈	0.27	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.3. 300 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)

Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH	
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
128 Stigmast-5-en-3-ol, (3â,24S)	C ₂₉ H ₅₀ O	-	-	-	5.30	-	6.36	-	5.21
129 Escinidin	C ₃₀ H ₅₀ O ₅	-	-	-	-	-	-	0.15	-
130 Cholan-24-oic acid, 3,7,12-tris(acetyloxy)-, methyl ester, (3â,5â,7â,12â)	C ₃₁ H ₄₈ O ₈	-	-	-	-	-	0.25	-	-
131 Tetradecanoic acid, 3,3a,4,6a,7,8,9,10,10a,10b-decahydro-3a,10a-dihydroxy-5-(hydroxymethyl)-2,10-dimethyl-3-oxobenz[e]azulen-8-yl ester, [3aR-(3aâ,6aâ,8â,10â,10aâ,10bâ)]	C ₃₁ H ₅₀ O ₆	0.36	-	-	0.32	-	-	-	-
132 tert-butyl 1,7,8-tritert-butyl-3-neopentyl-5-phenyl-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene-6-carboxylate	C ₃₄ H ₅₃ NO ₃	-	-	-	-	-	0.35	-	-
133 Olean-12-ene-3,28-diol, diacetate, (3â)-	C ₃₄ H ₅₄ O ₄	-	-	-	-	-	1.69	-	-
134 Astaxanthin	C ₄₀ H ₅₂ O ₄	-	1.42	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler

Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O		10% NaOH		
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	
1	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	-	-	-	-	7.42	-	5.48	-
2	4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one (Triacetic Acetic Acid Lactone)	C ₆ H ₆ O ₃	1.21	-	1.35	-	1.49	-	-	-
3	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	1.77	-	2.48	-	1.89	-	0.56	-
4	Phenol, 3-methyl	C ₇ H ₈ O	1.68	0.37	1.73	0.64	1.83	1.02	1.06	
5	Phenol, 2-methoxy	C ₇ H ₈ O ₂	11.02	1.77	11.98	3.13	13.41	5.32	13.19	6.11
6	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	0.60	0.23	0.53	0.34	1.31	-	1.91	2.00
7	Ethylcyclopentenolone	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	-	0.50	-	-	-	-	-
8	5-Hydroxy-2-heptanone	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.79	-	0.64	-	1.50	0.86	1.65	-
9	2-Methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	3.36	1.03	2.07	1.78	3.87	2.71	3.60	2.15
10	2-Methoxy-3-methylhydroquinone	C ₈ H ₁₀ O ₃	-	8.22	-	14.44	-	-	32.36	-
11	4-Amino-6-methyl-1,5,6,8-tetrahydropyridin[2,3-d]pyrimidin-2,7-dione	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	-	4.65	-	5.70	-	-	-	-
12	4-Acetyl-1,3,5-trimethylpyrazole	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	-	-	-	-	14.92	-	-	-
13	4-Methoxy-2,5-dihydrotoluene	C ₈ H ₁₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.59
14	Cyclooctanone	C ₈ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	1.71	-
15	Dicarbododecaborane -c,c'-bis(propanenitrile)	C ₈ H ₁₈ B ₁₀ N ₂	-	-	0.09	-	-	-	-	-
16	2-Methyl-4,5-dihydroxybenzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₃	3.76	-	3.68	-	1.89	-	-	-
17	Kaempferol	C ₈ H ₈ O ₄	-	3.51	5.21	6.69	4.38	7.82	4.22	5.69
18	2-Fluoro-4-methylanisole	C ₈ H ₉ FO	-	-	-	-	-	-	18.29	-
19	(4'-Methylthio)acetophenone	C ₉ H ₁₀ OS	2.13	-	2.14	-	1.03	-	-	-
20	4,5-Dimethoxy-2-methylphenol	C ₉ H ₁₂ O ₃	5.37	-	-	-	-	-	-	-
21	Bicyclo[2.2.1]heptane-1,2-dicarboxylic acid	C ₉ H ₁₂ O ₄	-	-	-	0.38	1.08	-	1.19	1.07
22	4-isopropenyl-5-methyl-4-hexen-1-ol	C ₉ H ₁₄ O ₂	43.26	-	42.04	-	31.13	26.63	-	25.62
23	Methylphosphonic acid, fluoroanhydride, 2,6-dimethylcyclohexyl ester	C ₉ H ₁₈ FO ₂ P	0.33	-	0.27	-	-	-	-	-
24	10-Chlorotricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-dien-9-ol	C ₁₀ H ₁₁ ClO	-	1.14	-	2.22	-	2.29	-	-
25	Curvulol	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	2.76	-	-	-	1.30	-	1.07	-
26	4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta[c]furan-1(3H)-one	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	-	-	-	-	-	2.65	0.65	-
27	2,3,5-Trimethoxytoluene	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	4.94	8.17	7.75	14.04	6.20	11.78	4.00	8.86
28	4-(Dimethylacetyl)-1,3,5-trimethylpyrazole	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O	3.17	-	-	-	-	-	2.45	-

Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler. (Devamı)

Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH	
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
29 8,8-Dimethyl-1,9-diazabicyclo[5.3.0]decane-5,10-dione	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	-	-	1.99	-	-	-	-	-
30 7,7dimethylbicyclo[3.3.0]octan-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O	-	3.31	-	6.21	-	-	-	-
31 1-Butene, 2-(O-Anisyl)	C ₁₁ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	1.52	-
32 Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	2.25	-	3.14	5.05	-	7.40	1.16	2.56
33 Pentamethylnitrobenzene	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	0.68	-	-	-	-	-	-	-
34 5-Methyl-7-(trimethylsilyl)-4-hepten-6-in-2-one	C ₁₁ H ₁₈ OSi	-	-	-	-	1.31	-	-	-
35 Benzeneethanol, ar,ar-diethyl	C ₁₂ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	1.35
36 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-Dodecamethyl-1-Hexasiloxane	C ₁₂ H ₃₈ O ₅ Si ₆	-	30.10	-	-	-	-	-	-
37 3H-4-naphtho[3,4-b]pyran	C ₁₃ H ₁₀ O	2.84	-	2.73	-	-	-	-	-
38 1-Ethynyl-1,2,3,4-tetrahydro-à-carboline	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	1.43	3.37	1.30	4.82	1.17	7.17	1.10	6.18
39 2,6-Piperidinedione, 3-(4-aminophenyl)-3-ethyl	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	0.22	-
40 1(2H)-Naphthalenone, 3,4-dihydro-4,5,6-trimethyl	C ₁₃ H ₁₆ O	-	2.38	-	-	-	2.68	-	3.83
41 1H-Indene-4-carboxylic acid,2,3-dihydro-1,1-dimethyl-, methyl ester	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	-	-	-	1.74	-	-	-	-
42 4-(2,4,4-Trimethyl-cyclohexa-1,5-dienyl)-but-3-en-2-one	C ₁₃ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	4.59
43 [1,1'-Biphenyl]-4,4'-diol, 3,3'-dimethoxy	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	0.49
44 4H-1,2,4-Triazole-3-thiol,4-methyl-5-[5-(1-pentynyl)-3-pyridyl]	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ S	-	-	-	-	-	2.08	-	-
45 4-(4-Methoxy-2,3,6-trimethylphenyl)-3-buten-2-one	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	-	-	-	1.93	-	-	-	-
46 7,8-Dimethoxy-1,2,3,4,4a,9b-hexahydrodibenzofuran-1-ol	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	-	-	-	-	-	-	0.05	-
47 Benzyl alcohol, à-isobutyl-2,4,6-trimethyl	C ₁₄ H ₂₂ O	-	-	-	4.14	-	-	-	-
48 4,6-Di-t-butyl-1H,3Hthieno[3,4-c]thiophene	C ₁₄ H ₂₂ S ₂	-	-	-	-	-	2.57	-	-
49 7-Isopropyl-10-methyl-1-oxo-1,5-dithiaspiro[5.5]undecane-2-carboxylic acid	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ S ₂	-	-	-	-	-	-	-	1.37
50 Di-2-Benzothiazole Disulfane	C ₁₄ H ₈ N ₂ S ₄	-	-	-	-	-	-	-	2.10
51 2,8-Bis(Formyl)Di-Benzothiophene	C ₁₄ H ₈ O ₂ S	-	0.73	-	-	-	-	-	-
52 1,2-Diphenylpropan-2-one	C ₁₅ H ₁₄ O	3.74	-	2.61	-	1.43	-	0.94	-

Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler (Devamı)

Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH		
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	
53	Furosardonin A	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	-	0.29	-	0.50	-	-	-	-
54	Lactaropallidin	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	-	-	0.08	-	-	-	-	-
55	1,4-Dihydrothujopsene-(II)	C ₁₅ H ₂₆	-	-	1.05	-	-	-	-	-
56	4-[Phenylethynyl]-acetophenone	C ₁₆ H ₁₂ O	1.78	-	1.94	-	1.04	-	1.06	-
57	9,10-Anthracenedione	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	-	-	-	-	-	0.57	-	-
58	2-(2,3-Dimethoxyphenyl)methyl)benzoic acid	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	-	3.03	-	-	-	-	-	-
59	1-Propyl-2-methyl-7-methoxy-5H,6H-pyrido[3,4-b]indole	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O	-	-	-	1.92	-	-	-	-
60	2,7,11,16-Tetraazahe xacyclo[15.2.1.0(2,7).0(8,19).0(10,18).0(11,16)]icosane-3,12-dione	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₂	-	3.26	-	5.43	-	-	-	-
61	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	3.17	-	-	-	3.70	-	-
62	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophene, 6-methyl	C ₁₇ H ₁₂ S	-	-	0.12	-	-	-	-	-
63	3-Ethyl-6,7-dihydroindolo[2,3-a]quinolizin-5(12H)-ium perchlorate	C ₁₇ H ₁₆ N ₂	-	-	-	-	-	-	0.25	-
64	6-Amino-5-cyano-4-(5-cyano-2,4-dimethyl-1H-pyrrol-3-yl)-2-methyl-4H-pyran-3-carboxylic acid ethylester	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₃	-	-	-	0.32	-	-	0.09	-
65	(C-4a,C-7a)-E6-Dodeca Hydro-3,3-Dimethyl-R-2,C-4,C-8-Metheno-3a,7cdiazapentaleno[6,1,2-Bcd]-As-Indacene	C ₁₇ H ₂₂ N ₂	-	1.31	-	-	-	-	-	-
66	Isoquinoline, 1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-Dimethoxy-4,4'-Spiro-Cyclohexanone,Hydrochloride	C ₁₇ H ₂₄ ClNO ₃	-	1.10	-	-	-	-	-	-
67	4H-1-Benzopyran-4-one,5,7-dihydroxy-2(3,4,5-trimethoxyphenyl)	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	-	-	-	0.57	-	-	-	-
68	2,3-Dicyano-2-(2-oxocyclododecyl)-succinonitrile	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O	-	-	-	-	-	-	-	0.56
69	D-Mannitol, hexaacetate	C ₁₈ H ₂₆ O ₁₂	-	-	-	-	-	0.27	-	-
70	Methyl 7-Ethyl-10-Hydroxy-11-Hydroxy(18o)-3,11-Dimethyl-2,6-Tridecadienoate	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	-	-	-	-	-	-	0.05	-
71	t-Butyl 7-(4-methoxyphenyl)-7H-furo[2,3-c]thiopyran-4-carboxylate	C ₁₉ H ₂₀ O ₄ S	0.30	9.32	0.15	1.57	0.08	-	0.15	-
72	Antiriline	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O	-	-	0.19	-	-	-	-	-

Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler (Devamı)

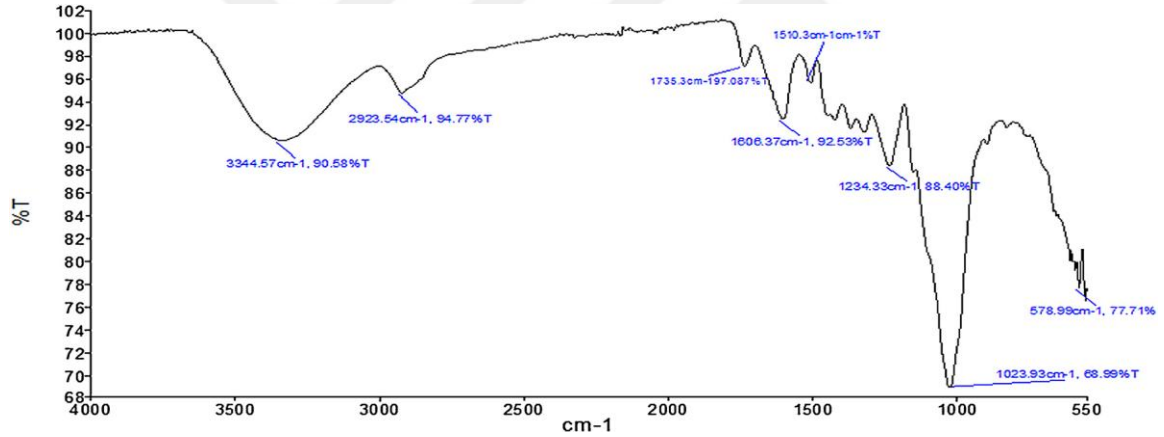
Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH		
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	
73	5,19-Cyclo-5á-androst-6-ene-3,17-dione	C ₁₉ H ₂₄ O ₂	-	0.25	-	-	-	-	-	-
74	(1S,1'S)-N-(2-Hydroxy-1-isopropylethyl)-o-(1'-hydroxy-1'-phenylmethyl)-N methylbenzenesulfonamide	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄ S	-	-	-	1.83	-	-	-	-
75	Ethanone, 2(2,2,4,6,6pentamethylcyclohexylidene)-1-phenyl	C ₁₉ H ₂₆ O	-	-	-	1.90	-	-	-	3.61
76	Dasycarpidan-1-methanol, acetate (ester)	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂	-	-	-	-	-	0.83	-	-
77	Phorbol	C ₂₀ H ₂₈ O ₆	-	-	-	1.75	-	-	-	5,18
78	Abietic acid	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	0.24	-	-	-	-	-	-	-
79	Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titaniumnitrogen dihydrate complex	C ₂₀ H ₃₂ NTi	-	0.82	-	-	-	-	-	-
80	1-Naphthalenepropanol, á-ethyldecahydro-4-hydroxy-á,2,5,5,8a-pentamethyl-, [1S-[1á(R*),2á,4á,4aá,8aá]]	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.12	-	-	-	-	-	-	-
81	2,6-Diphenyl-8-methyl-3,4homotropilidene	C ₂₁ H ₂₀	-	-	-	5.72	-	-	-	-
82	2-(1-Azepanyl)-N-(2-Ethoxyphenyl)-5-Nitrobenzamide	C ₂₁ H ₂₅ N ₃ O ₄	-	1.22	-	1.09	0.07	-	-	-
83	D-Prim-Cortisone	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	-	-	-	-	-	0.60	-	-
84	Acetamide, N-(5,6,7,9-tetrahydro-1,2,3,10-tetramethoxy-9-oxobenzo[a]heptalen-7-yl)-, (S)	C ₂₂ H ₂₅ NO ₆	-	-	-	-	-	0.44	-	-
85	Colchifoline	C ₂₂ H ₂₅ NO ₇	-	0.34	-	0.46	-	-	-	-
86	N,N-Dimethyldeacetylcolchimine	C ₂₂ H ₂₇ NO ₅	-	-	-	-	-	-	-	0.20
87	4-Hydroxy-4-(1'-methoxy-1'-cyclopropyl)-3,3,5,8,10,10-hexamethyltricyclo[6.2.2.0(2,7)]dodeca-5,11-diene-9-one	C ₂₂ H ₃₂ O ₃	-	-	-	-	-	2.23	-	1.30
88	Pregn-4-en-18-oic acid, 11-(acetyloxy)-6,7-epoxy-9,20-dihydroxy-, ç-lactone, (6á,7á,11á,20R)	C ₂₃ H ₂₈ O ₇	-	-	-	-	-	-	-	0.50
89	17á-Acetoxy-19-hydroxy-4,4-dimethyl-5á,13á-androst-8-en-3 one	C ₂₃ H ₃₄ O ₄	-	0.32	-	-	-	-	-	-
90	Marinobufagin	C ₂₄ H ₃₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	0.61
91	1,2,3,4,4a,5,6,7,8,8a,9Dodecahydrophenanthren-9-one, 2-acetoxy-7-methylene-1,1,4a-trimethyl-8-(2methoxycarbonylethyl)	C ₂₄ H ₃₄ O ₅	-	-	-	0.67	-	-	-	-
92	Obscurinervinediol	C ₂₅ H ₃₄ N ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0.90	-	-

Çizelge 4.4. 350 °C'de katalizör olmadan elde edilen biyo-yağlarda bulunan ana kimyasal bileşikler (Devamı)

Bileşik Adı	Formül	Katalizörsüz		10% H ₃ BO ₃		10% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10% NaOH	
		HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
93	11á,19-Cyclopregn-5-ene-3,20-dione, 11-hydroxy-, cyclic bis(ethylene acetal)	C ₂₅ H ₃₆ O ₅	-	-	-	-	2.49	-	-
94	Phorbol 12,13,20-triacetate	C ₂₆ H ₃₄ O ₉	-	-	-	-	-	-	0.30
95	Cyclobutane, 1,3-bis[2-(2-isopropyl-3,3-oxiren-2-yl)ethenyl]-2,4-diacetyl	C ₂₆ H ₄₀ O ₄	-	-	1.90	-	0.25	-	-
96	1-(3,4-DICHLORO-PHENYL)-5-(2,3-DIMETHOXY-PHENYL)-3-[2-(2,3-DIMETHOXY-PHENYL)-VINYL]-4,5-DIHYDRO-1H-PYRAZOLE	C ₂₇ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₄	0.09	-	-	-	-	-	-
97	Lucenin 2	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	0.38	-	0.19	-	-	-	-
98	4-O-Methyl-12b, -3a-carboxy-2,3-seco-tigla-1(10),6-diene-3,9-lactone	C ₂₇ H ₃₆ O ₁₀	-	-	-	-	1.28	-	-
99	3,19;14,15-Diepoxypregnan-20-one, 3,11,18-triacetoxy	C ₂₇ H ₃₆ O ₉	-	0.76	-	-	-	-	-
100	Cholest-5-en-3-one	C ₂₇ H ₄₄ O	-	-	-	-	-	-	0.40
101	N-Retinoyl DL-phenylalanine(all-trans)	C ₂₉ H ₃₇ NO ₃	-	-	-	-	1.43	-	-
102	9,19-Cyclocholestan-3-one, 4,14-dimethyl	C ₂₉ H ₄₈ O	-	0.27	-	-	-	-	0.66
103	Stigmast-5-en-3-ol,(3á,24S)	C ₂₉ H ₅₀ O	-	0.92	-	0.73	-	-	7.66
104	Stigmast-5-en-3-ol,(3á,24S)	C ₂₉ H ₅₀ O	-	-	-	-	-	1,64	3.88
105	Benzene,1,1',1'',1'''-(1,6-hexanediylidene)tetrakis	C ₃₀ H ₃₀	-	0.81	-	1.11	-	0.62	-
106	R1-Barrigenol	C ₃₀ H ₅₀ O ₆	-	-	0.14	-	-	-	-
107	Tetradecanoic acid, 10b-decahydro-3a,10a-dihydroxy-5-(hydroxymethyl)-2,10-dimethyl-3-oxobenz[e]azulen-8-yl ester, [3aR-(3aá,6aá,8a,10á,10aá,10bá)]	C ₃₁ H ₅₀ O ₆	-	-	-	-	-	-	0.60
108	N,N'-Bis(5-bromo-3-tert-butylsalicylidene)benzidine	C ₃₄ H ₃₄ Br ₂ N ₂ O ₂	-	2.49	-	-	-	-	-
109	Tetradecanoic acid, 9a-(acetyloxy)-decahydro-7b-hydroxy-3-(hydroxymethyl)-4a-methoxy-1,1,6,8-tetramethyl-5-oxo-1H-cyclopropa[3,4]benz[1,2-e]azulen-9-yl ester,[1aR(1aá,1bá,4aá,7aá,7bá,8á,9á,9aá)]	C ₃₇ H ₅₈ O ₈	-	0.77	-	1.16	-	-	-
110	Stearic acid, 3(octadecyloxy)propyl ester	C ₃₉ H ₇₈ O ₃	-	0.56	-	-	-	-	-

Hidrotermal Sıvılaştırma sürecinde 300 °C ve 350 °C’de katalizörsüz ve ağırlıkça %10 H₃BO₃, Na₂B₄O₇•10H₂O, NaOH katalizörleri kullanılarak elde edilen hafif biyo yağ ve ağır biyo yağ içeriğindeki bileşiklerin içerisinde çok sayıda (C) Karbon , (H) Hidrojen, (O) Oksijen, (N) Azot, (F) Flor, (S) Kükürt, (Si) Silisyum içeren bileşik bulunmaktadır. *Prosopis farcta* bitkisinin hidrotermal sıvılaştırma prosesinde elde edilen ağır ve hafif biyo-yagların içerisinde 5-40 (C₅-C₄₀) karbonlu bileşikler bulunmaktadır. Elde edilen bileşiklerin büyük bölümünde (O) oksijen ve (N) azot mevcuttur. Elde edilen hafif ve ağır biyo-yaglar içerisinde yer alan bileşiklerden 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda en yüksek karbon sayısına sahip bileşikler sırasıyla C₄₀H₅₂O₄ ve C₃₉H₇₈O₃’dir. En düşük karbon sayısına sahip bileşikler ise C₅H₅N₃O ve C₆H₆O₂’dir.

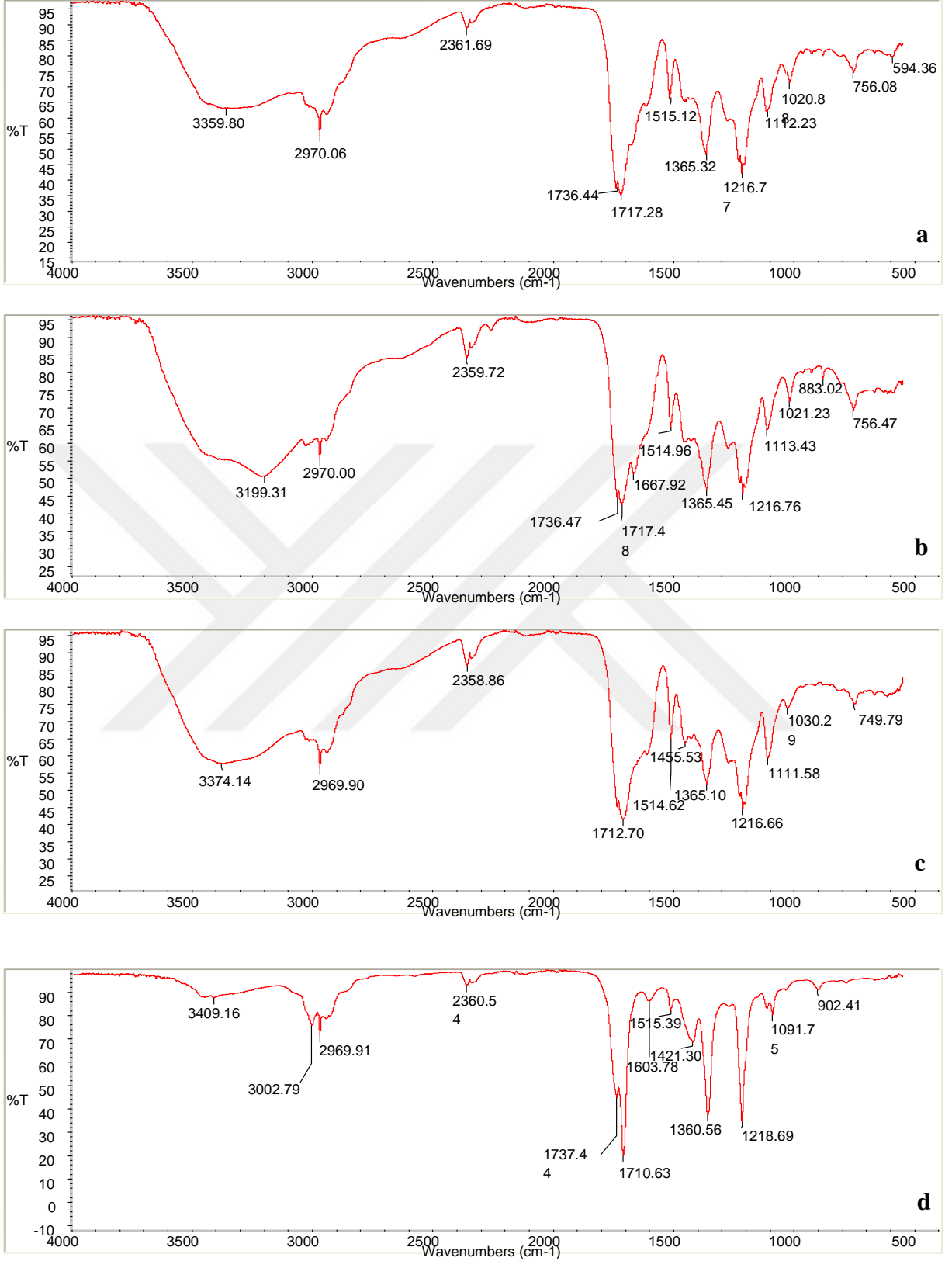
4.4. FT-IR Analiz Sonuçları



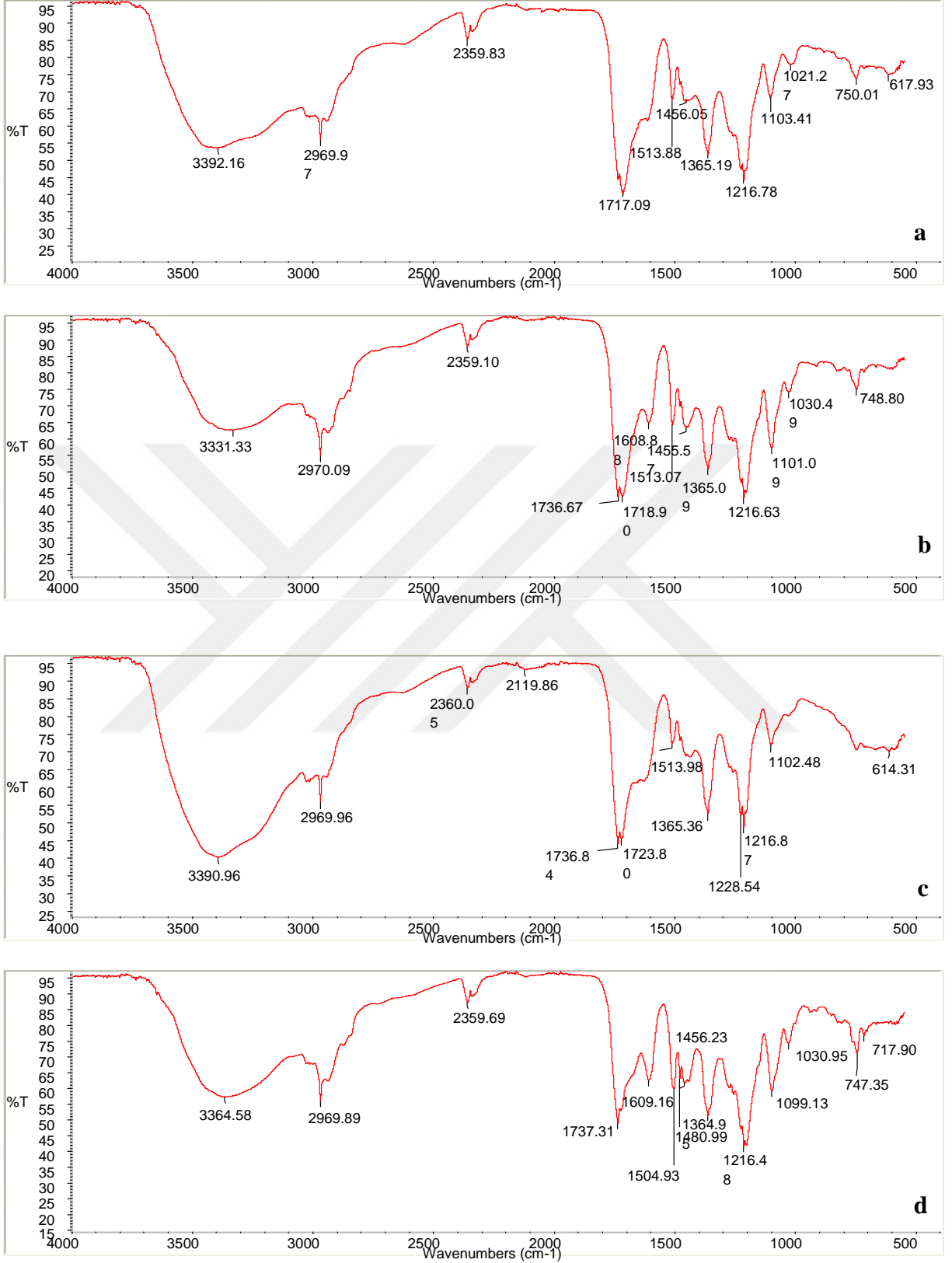
Şekil 4.5. *Prosopis farcta* bitkisinin hidrotermal sıvılaştırma süreci öncesi FTIR spekturumları

Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11’da *Prosopis farcta* bitkisinin 300 °C ve 350 °C’de hidrotermal işlem sonucu elde edilen hafif biyo-yag, ağır biyo-yag ve katı ürünün FTIR spekturumları gösterilmiştir. Yukarıdaki Şekil 4.5’den de görüldüğü gibi, katalizörsüz ve H₃BO₃, Na₂B₄O₇•10H₂O, NaOH katalizörleri varlığında elde edilen ürünlerin FTIR spekturumları benzerlik göstermektedir. Bu durum ürünlerin aynı fonksiyonel gruba sahip olması ile açıklanabilir. Hammadde ve biyo-yagların spekturumlarında 3300-3400 cm⁻¹ aralığında O-H gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmektedir. Piklerin geniş durumda olması yapıdaki hidrojen bağlarını işaret

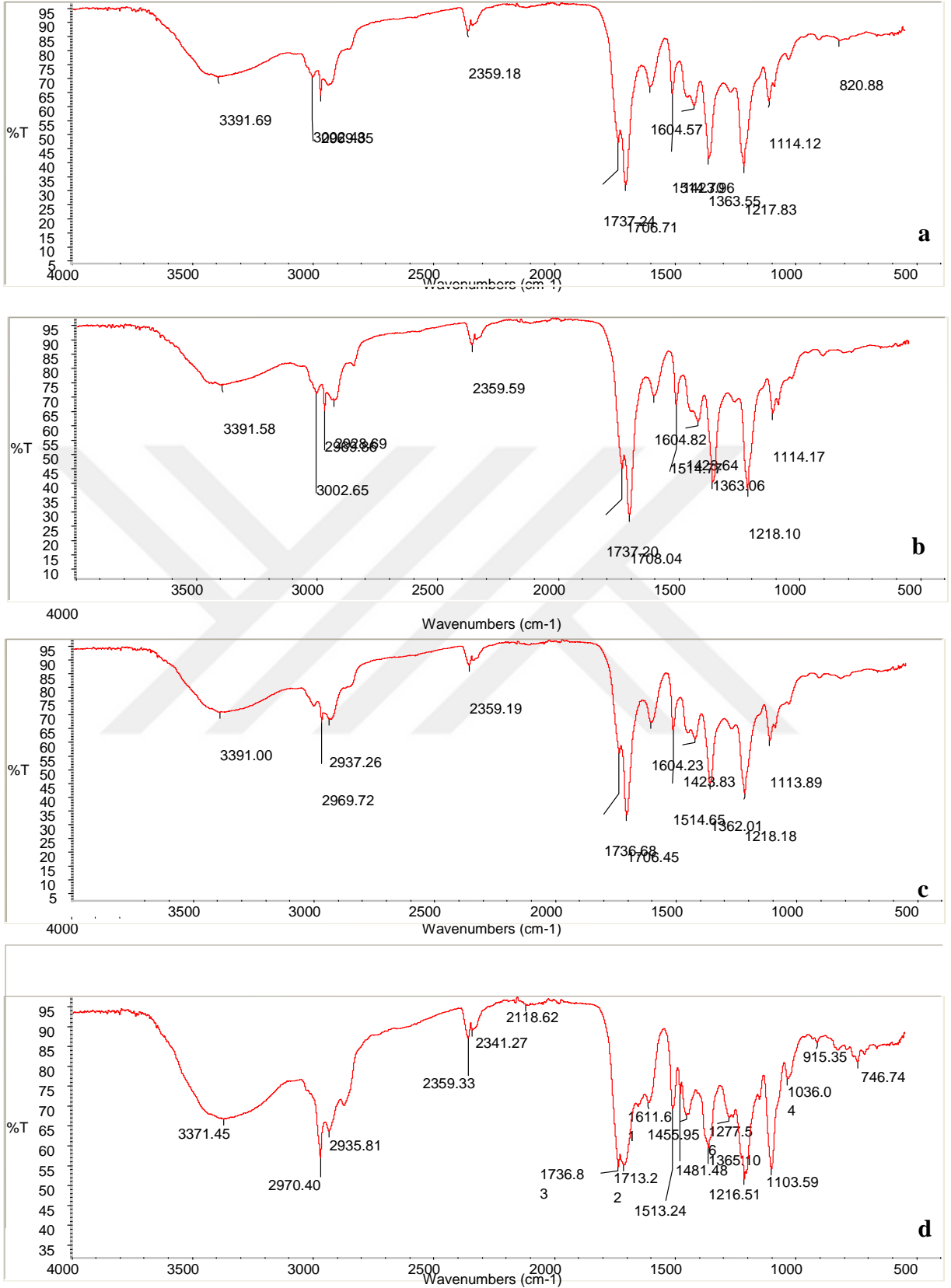
eder. 2870-2960 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler alifatik CH_3 ve CH_2 'deki C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1680-1840 cm^{-1} civarında gözlenen keskin ve genel olarak şiddetli pik C=O grubunun varlığını göstermektedir. Bu grup ürünlerin bileşimdeki keton ve aldehitlerin varlığını gösterir. 1500-1600 cm^{-1} aralığında gelen pikler aromatik C=C fonksiyonel grubunun varlığını göstermektedir. Biyo-çarlarda gözlenen bu pik, hidrotermal sıvılaştırmadaki aromatik çekirdeğin yapısı ile açıklanabilir. 650-900 cm^{-1} 'de gelen pikler ise aromatik yapıdaki C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. FTIR spektrumlarından biyo-çarlardaki aromatikliğin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç elementel analizi ile hesaplanan H/C oranıyla desteklenmiştir. Ayrıca biyo-yağların FTIR karakterizasyonu ile elde edilen sonuçlar GC-MS analizi ile uyum içerisindedir.



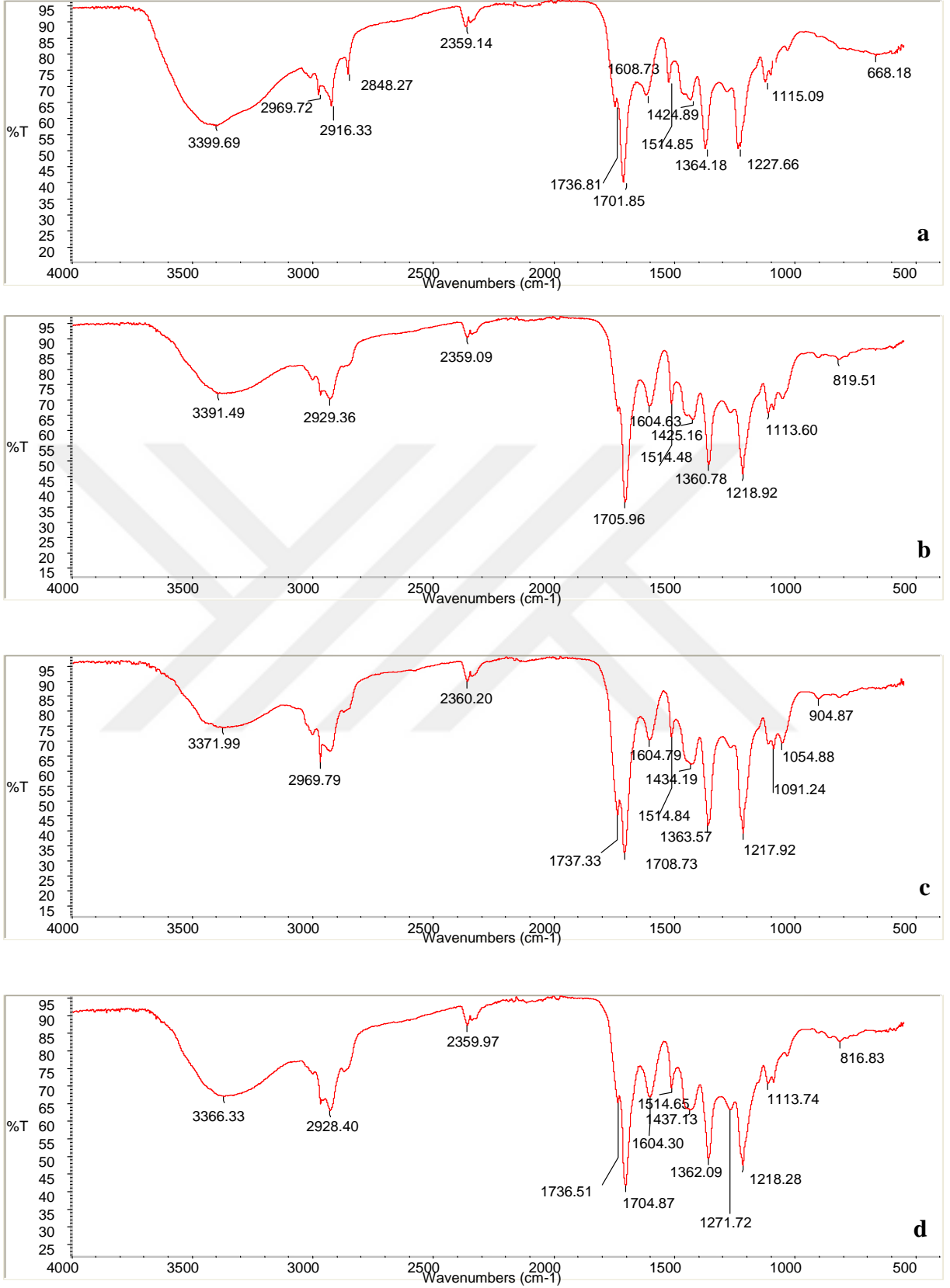
Şekil 4.6. Hafif biyo-yağların 300 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H₃BO₃ c) Na₂B₄O₇·10H₂O d) NaOH



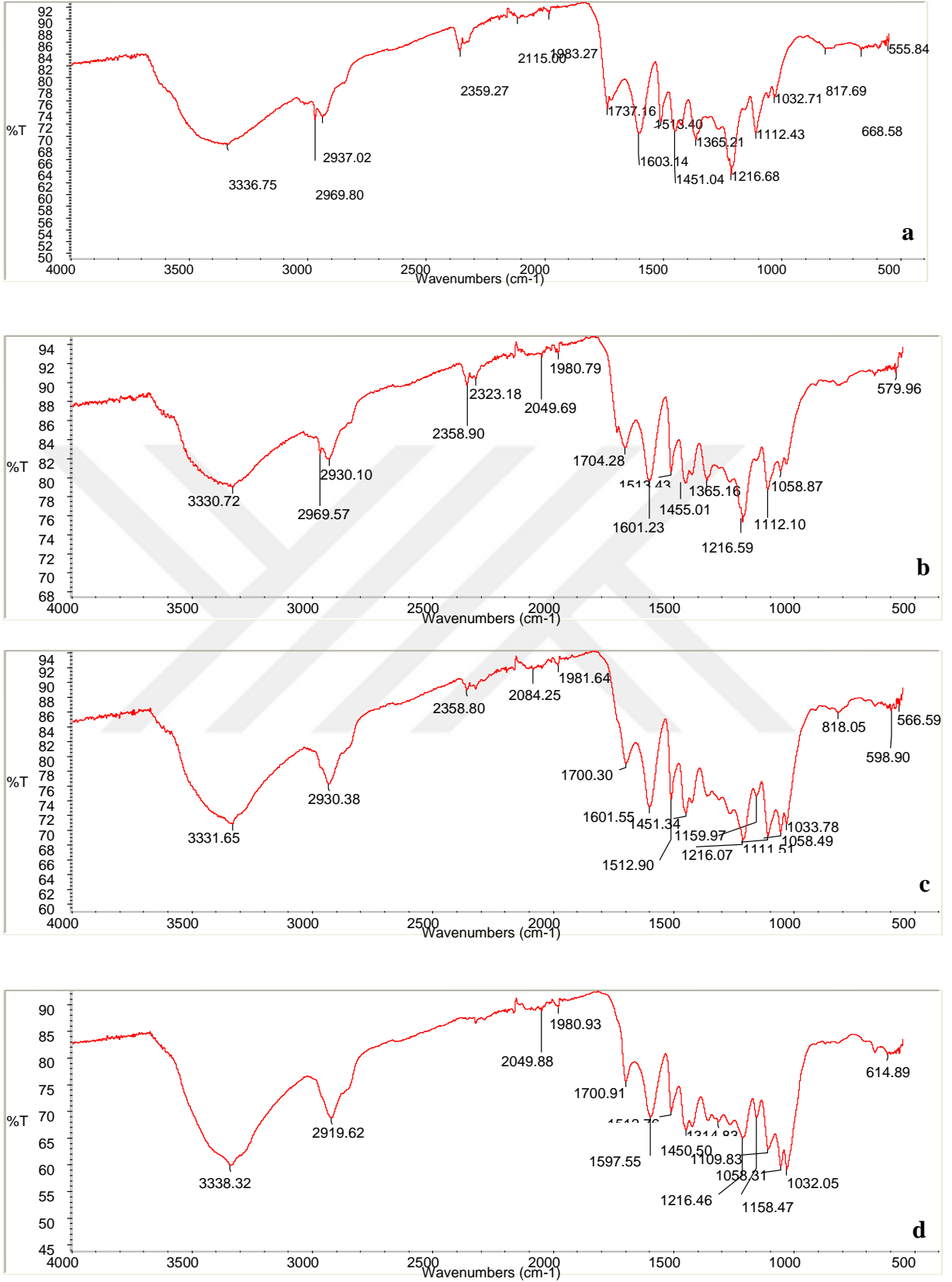
Şekil 4.7. Hafif biyo-yağların 350 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H_3BO_3 c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ d) $NaOH$



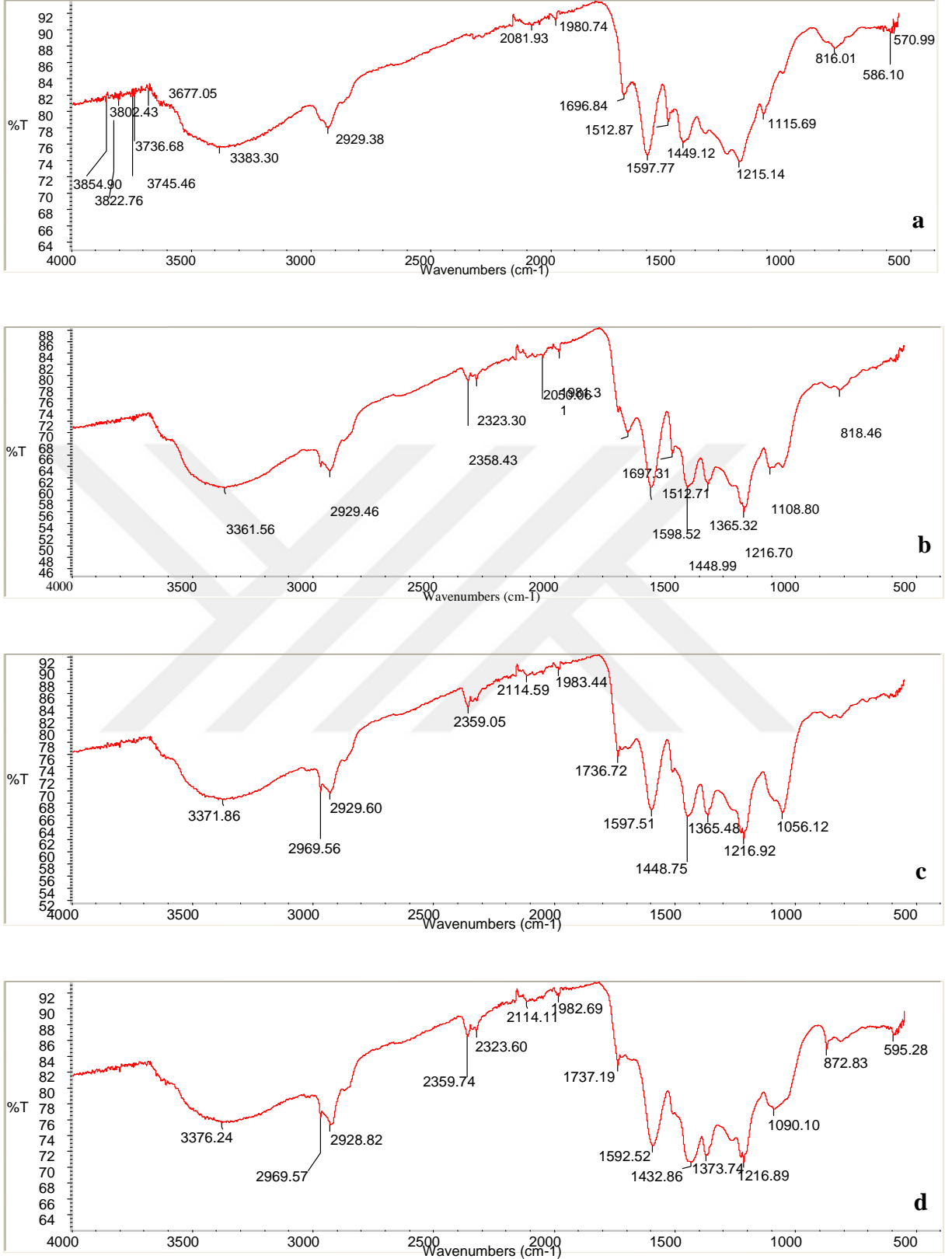
Şekil 4.8. Ağır biyo-yagların 300 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H_3BO_3 c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ d) $NaOH$



Şekil 4.9. Ağır biyo-yagların 350 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H_3BO_3 c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ d) $NaOH$



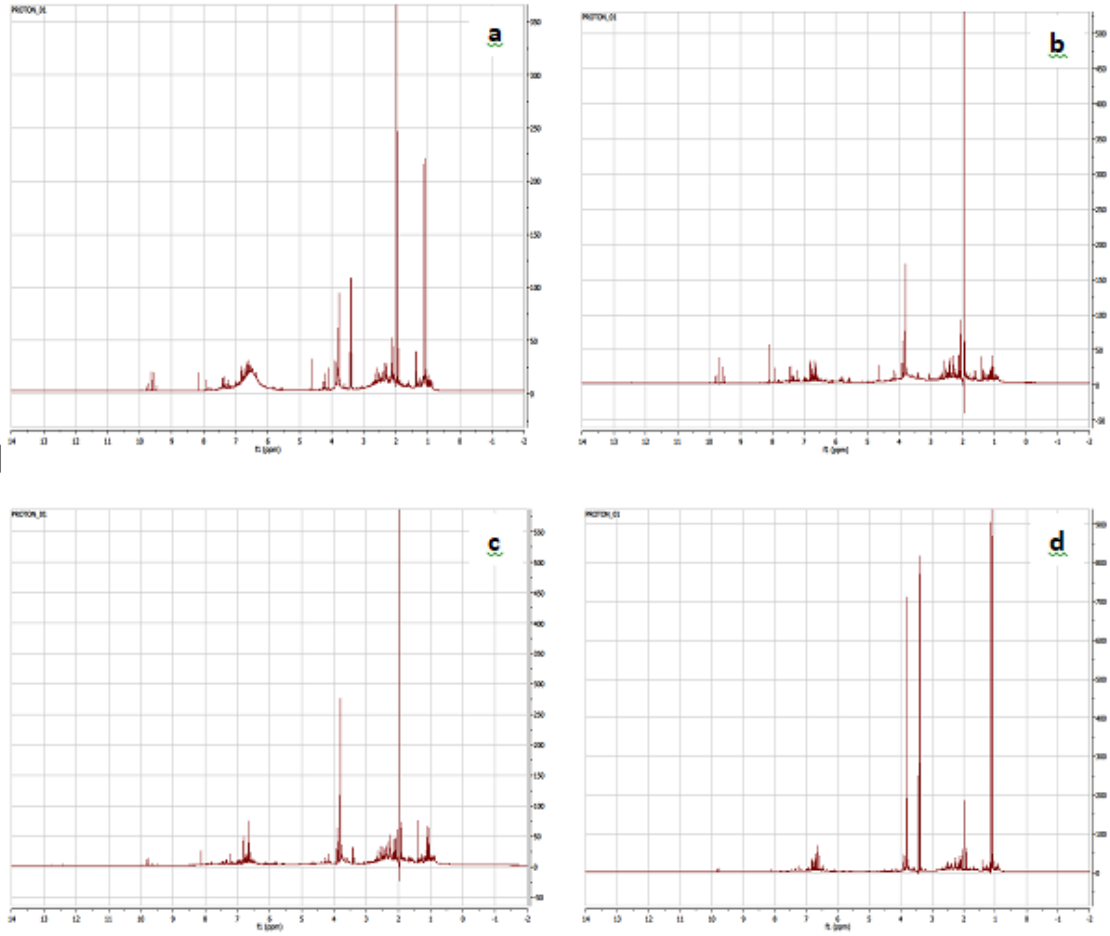
Şekil 4.10. Katı ürünün 300 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H₃BO₃ c) Na₂B₄O₇·10H₂O d)NaOH



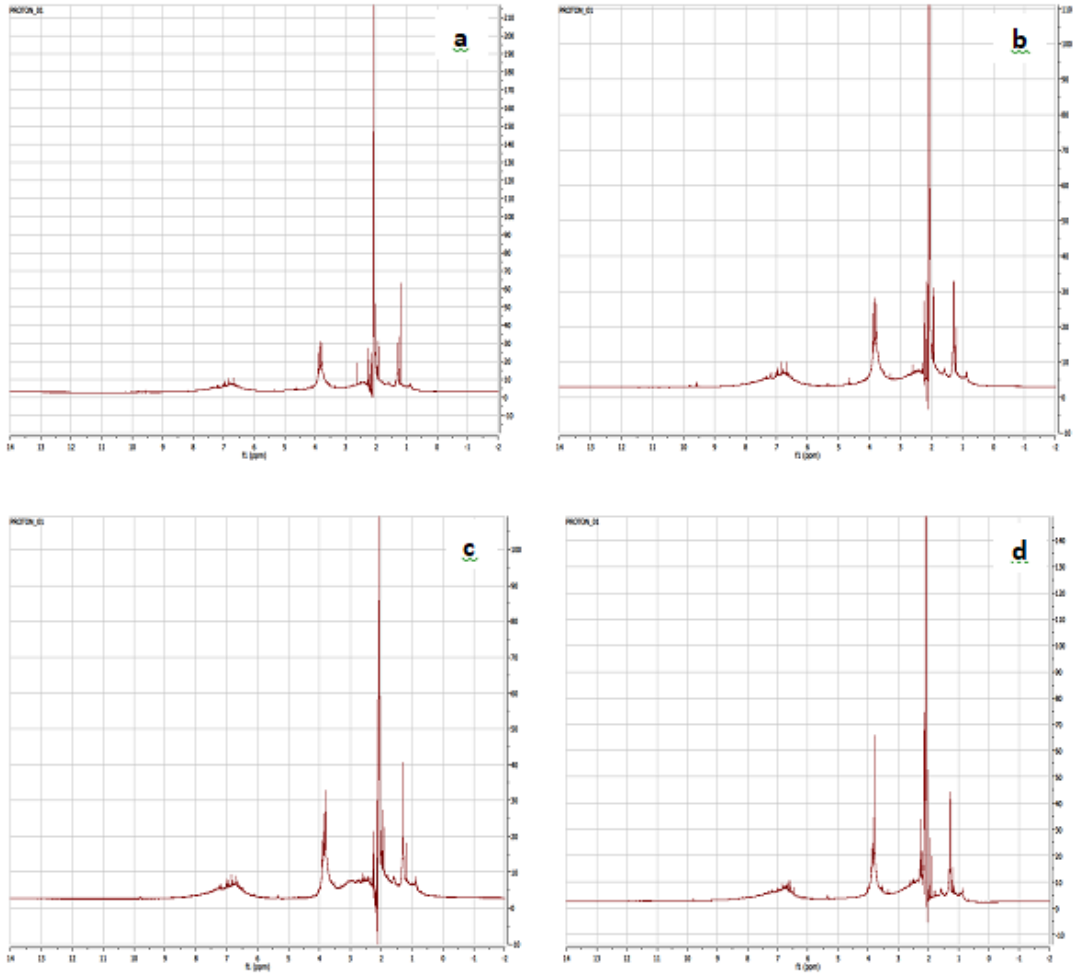
Şekil 4.11. Katı ürünün 350 °C'de FT-IR spektrumları a) Katalizörsüz b) H₃BO₃ c) Na₂B₄O₇·10H₂O d)NaOH

4.5. ^1H NMR Analiz Sonuçları

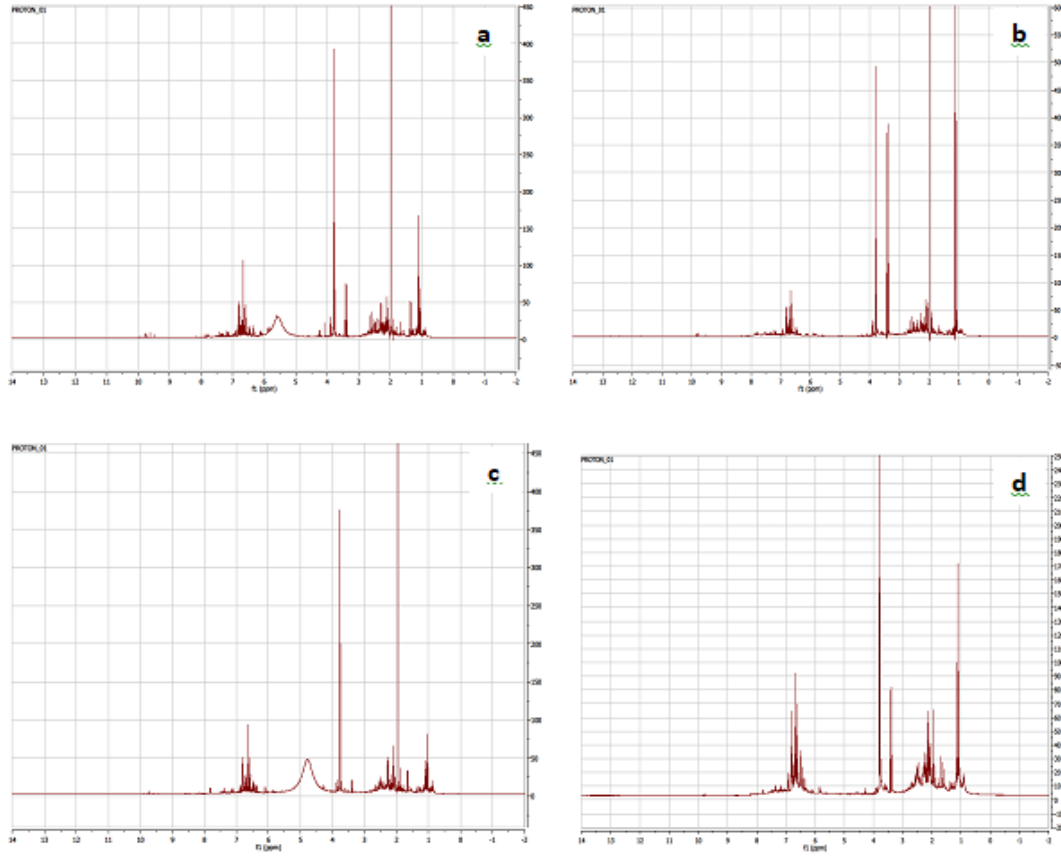
Hidrotermal sıvılaştırma işlemi sonrası elde edilen hafif ve ağır biyo-yağların 300 °C ve 350 °C'de ^1H NMR Analiz tabloları aşağıdaki gibidir. Spektrumlarda gözlenen 6.2-8.1 ppm aralığındaki pik noktaları aromatik gruplara ait protonları, 4 ppm'deki pik metoksi (-OCH₃) grubuna ait protonu, 0.8-3.0 ppm arasındaki pikler alkil (-CH₂ -CH₃) gruplarına ait protonları göstermektedir. 9-10 ppm arasındaki pikler tipik aldehit pikidir.



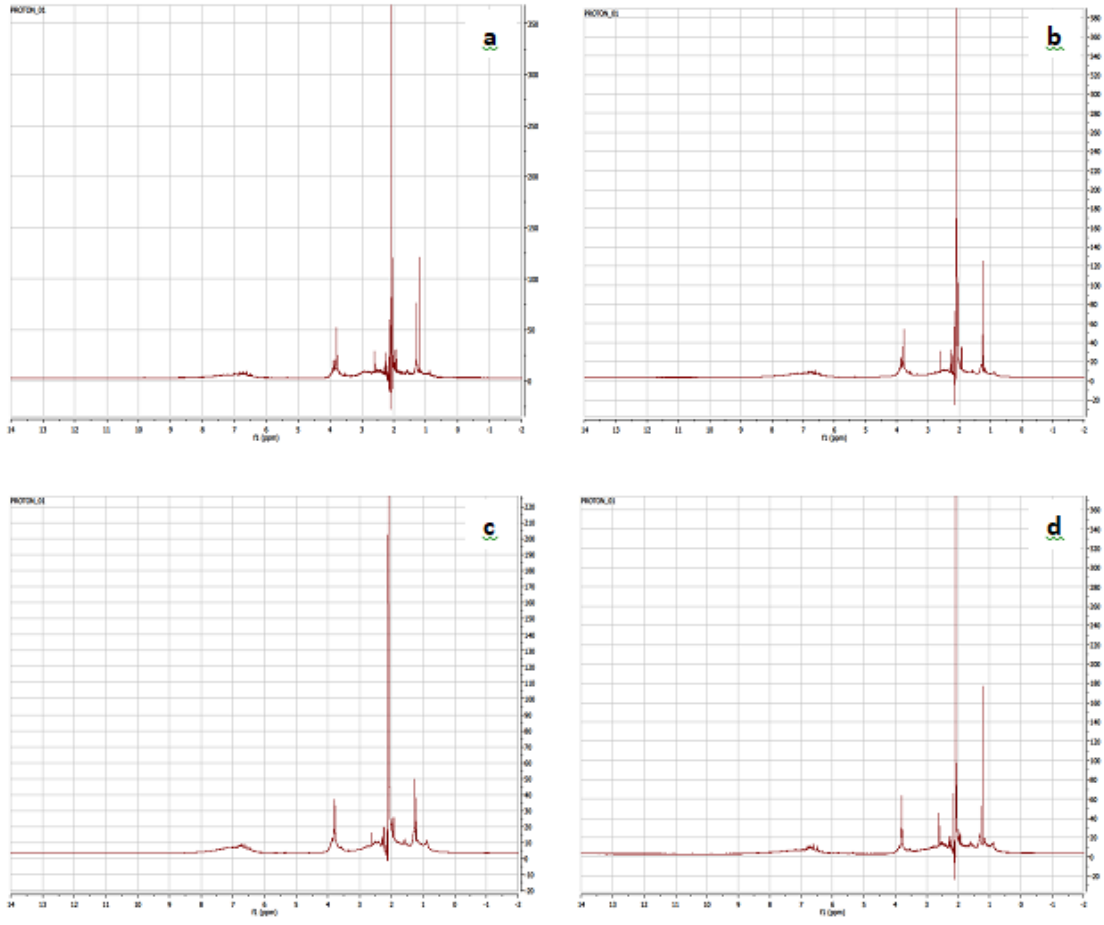
Şekil 4.12. 300 °C'de hafif biyo-yağların ^1H NMR spektrumları a) Katalizörsüz b) H_3BO_3 c) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ d) NaOH



Şekil 4.13. 300 °C'de ağır biyo-yağların ^1H NMR spektrumları a) Katalizörsüz
b) H_3BO_3 c) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ d) NaOH



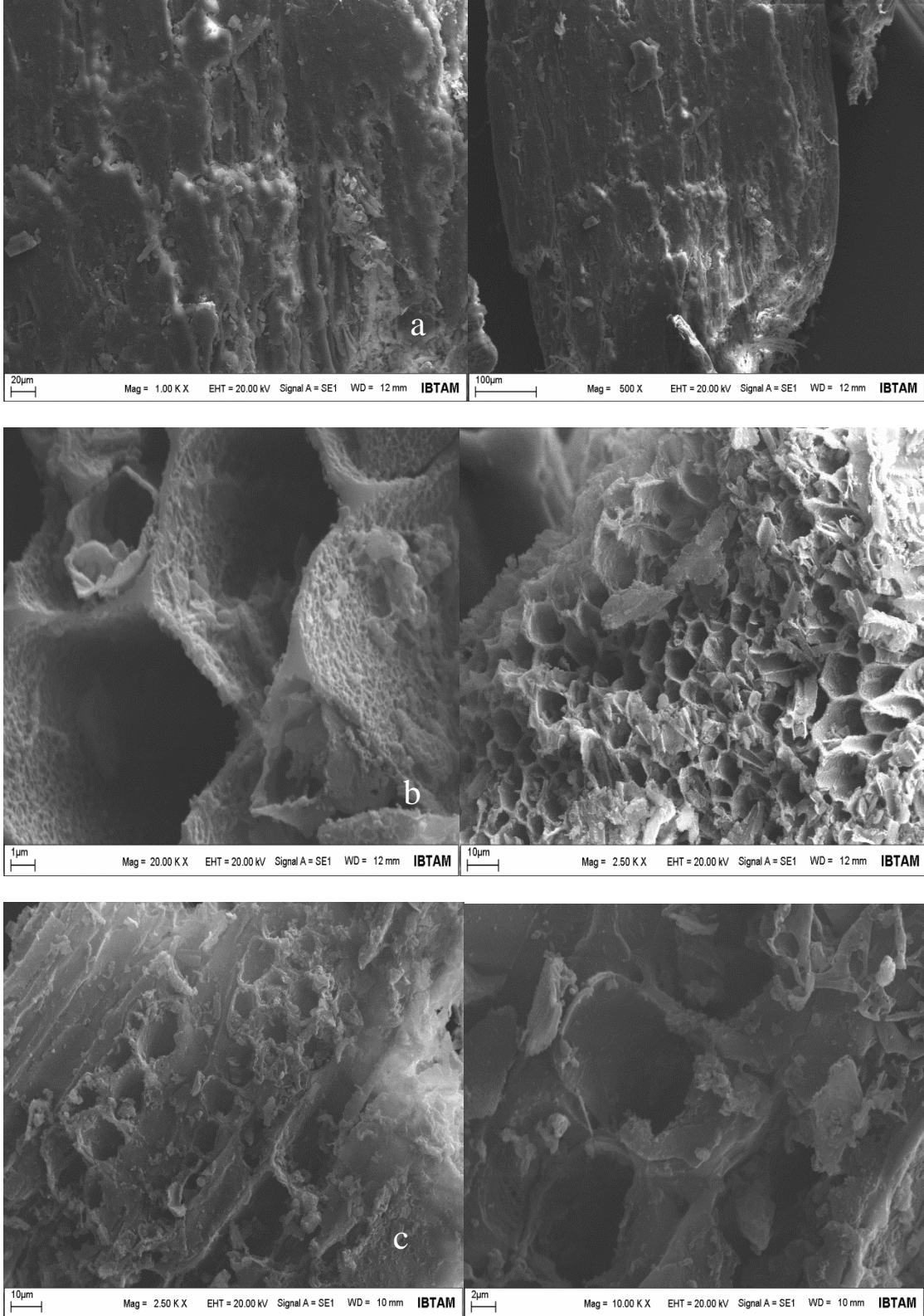
Şekil 4.14. 350 °C'de hafif biyo-yağların ^1H NMR spektrumları a)Katalizörsüz b) H_3BO_3 c) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ d) NaOH



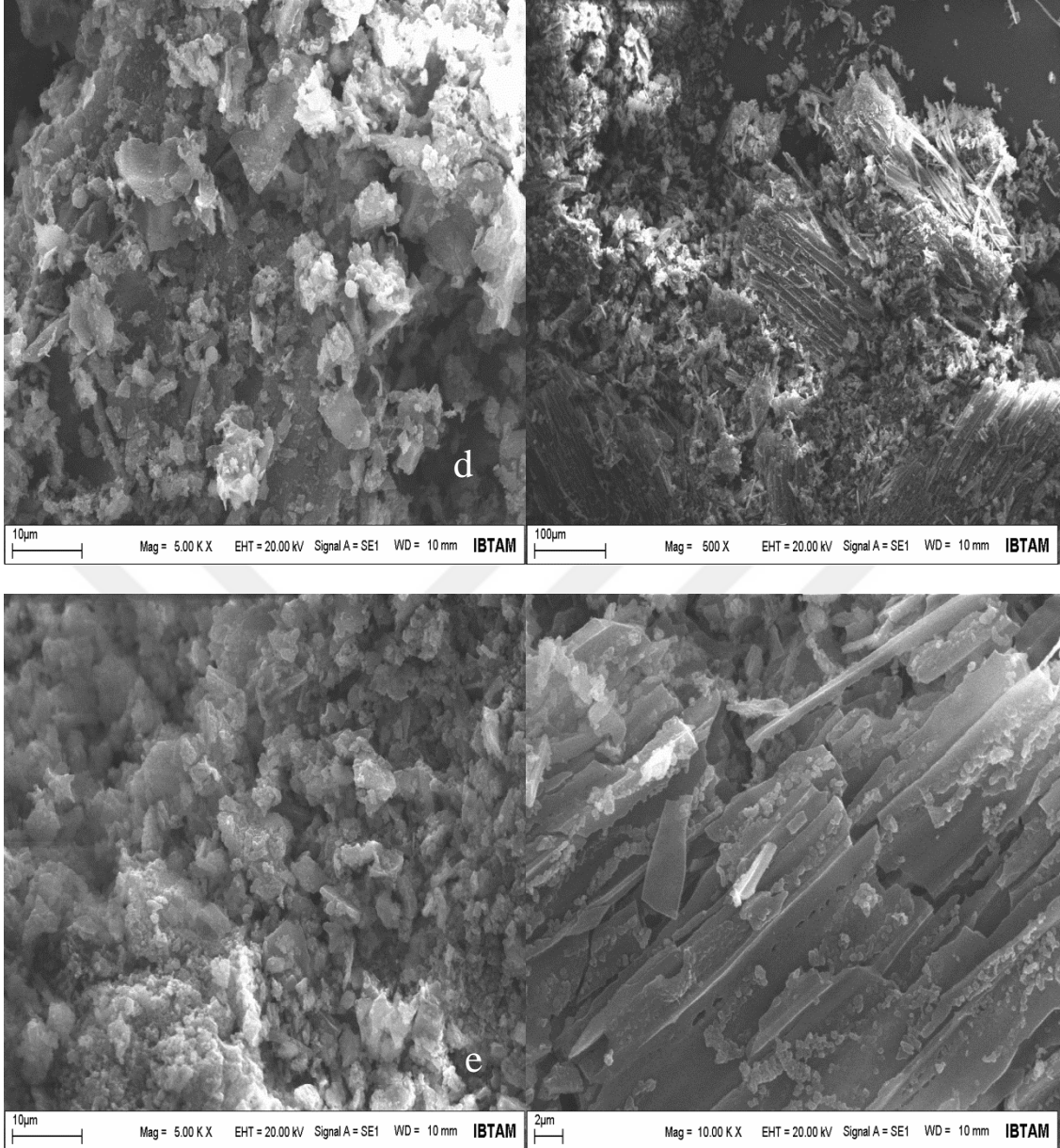
Şekil 4.15. 350 °C'de ağır biyo-yağların ^1H NMR spektrumları a) Katalizörsüz
b) H_3BO_3 c) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ d) NaOH

4.6. SEM Analiz Sonuçları

Elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu için SEM (taramalı elektron mikroskobu) analiz metodu kullanıldı. Bu yöntemde, saf numunenin SEM görüntüleri ve deneylerin sonunda elde edilen örnekler incelendi. Elde edilen SEM görüntüleri, aşağıdaki Şekil 4.16. da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. a) *Prosopis farcta* bitkisinin ve 350 °C 'de b) katalizörsüz c) H₃BO₃ d) Na₂B₄O₇·10H₂O e)NaOH hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri



Şekil 4.16. a) *Prosopis farcta* bitkisinin ve 350 °C 'de b) katalizörsüz c) H_3BO_3 d) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ e) NaOH hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri (Devamı)

İşlenmemiş saf numuneyle 350 °C sıcaklıkta yapılan deney sonunda elde edilen katı ürünün SEM görüntülerinde farklılıklar gözlenmiştir. Katalizörsüz deneyde elde edilen görüntüler, saf numuneyle karşılaştırıldığında yüzeyde farklılaşma ve çatlaklar olduğu gözleniyor. Katalizörlü deneylerde daha büyük değişiklikler meydana gelmiştir. H_3BO_3 katalizörlü deneyinde, yüzey yapısı önemli ölçüde değişmiştir ve gözenekler, saf numunedeki yüzeye uygun olarak şekillenmiştir. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ katalizörlü deneyinde, yüzeyde daha küçük çatlaklar görüldü. NaOH katalizörlü deneyinde,

yüzeyde parçalanma ve parçacık boyutunda büzülme gözlenmiştir. Sonuç olarak her üç katalizörün katı yüzeyde farklı reaksiyonlara ve yapısal bozulmaya neden olduğunu gösterir.



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan denemeler sonunda *Prosopis farcta* bitkisi 250, 300 ve 350 °C sıcaklıklarda katalizörlü (H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, NaOH) ve katalizörsüz olarak hidrotermal sıvılaştırma yöntemiyle katı kalıntı (bio-çar) ve sıvı ürünlere (ağır biyo-yağ, hafif biyo-yağ) dönüştürülmüştür. Elde edilen sıvı ürünler GC-MS, FT-IR, 1H NMR ve Elementel Analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen katı ürünler ise SEM ve Elementel Analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

GC-MS analizi sonuçlarına göre 300 °C'de 134, 350 °C'de ise 100 farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Yapılan denemelere göre en yüksek sıvı ürün verimi (toplam biyo-yağ) 350 °C'de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ katalizörü denemesinde 35.69% olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bütün sıvı ürünlerin HHV değerleri ham maddeden daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR ve 1H NMR analiz sonuçları yapılmıştır. Analiz sonuçları GC-MS sonuçları ile uygunluk göstermiştir.

Elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin ve denemeler sonunda elde edilen ürünlerin O/C oranları karşılaştırıldığında sıvı ürünlerin O/C oranı hammaddeden daha düşüktür. Bu sonuç gösteriyor ki, hidrotermal sıvılaştırma işlemi sonunda önemli ölçüde oksijen uzaklaştırılmıştır. Katalizörler vasıtası ile elde edilen biyo yağların ısıl değerleri hammaddeden yüksek bulunmuştur. Hammade olan *Prosopis farctanın* enerji değeri 16.40 Mjkg^{-1} bulunmuştur. 350 °C'de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve NaOH katalizörü denemelerinde elde edilen katı ürünlerin dışındaki tüm sıvı ve katı ürünlerin HHV değeri hammaddenin HHV değerinden daha yüksektir.

Katalizörlü ve katalizörsüz denemeler sonunda elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde; hammaddenin yüzey yapısı ile karşılaştırıldığında katı ürünlerin yüzey yapılarında farklılıklar saptanmıştır. Katalizörsüz deneyde elde edilen görüntüler, saf numuneyle karşılaştırıldığında yüzeyde farklılaşma ve çatlaklar olduğu gözleniyor. En belirgin değişim H_3BO_3 katalizörlü deneyinde gözlenmiş olup yüzey yapısı önemli ölçüde değişmiş ve gözenekler, saf numunedeki yüzeye uygun olarak şekillenmiştir.

Yapılan denemeler sonunda, doğada atıl halde bulunan *Prosopis farcta* bitkisinin hidrotermal sıvılaştırma yöntemiyle katalizörlü ve katalizörsüz olarak sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünlerin analiz sonuçlarına göre hammaddeden daha yüksek enerji değerine sahip sıvı ve katı ürünler elde edilmiştir. Tüm bu bilgiler ışığında *Prosopis farcta* bitkisinin hidrotermal sıvılaştırma yöntemiyle yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Akhtar, J., Kuang, S.K., Amin, N.S., 2010. Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water. *Renewable Energy*, **35**: 1220-1227.
- Alaçakır F.B., 2001. Ülkemizde elektrik üretimini destekleyen bir çözüm: Güneş Pilleri. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, İzmir. 182-185.
- Alba, L.G., Torri, C., Samori, C., Van der Spek, J., Fabbri, D., Kersten, S.R.A., Brilman, D.W.F., 2012. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. *Energy & Fuels*, **26**: 642-657.
- Anonim, 1998. **Enerji Raporu**. Dünya Enerji Konseyi – Türk Milli Komitesi.
- Anonim, 2017. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Verileri. www.eie.gov.tr/yenilenebilir. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, Ankara. Erişim tarihi: 03.09.2018.
- Anonim, 2018. Jeotermal Enerji Kaynakları. <https://www.renewableenergyworld.com> Renewable Energy World, U.S.A. Erişim tarihi: 09.07.2018.
- Anonim, 2018. Jeotermal Enerji'nin Avantajları. <https://www.nationalgeographic.com> National Geographic, United States. Erişim tarihi: 10.07.2018.
- Anonim, 2008. Energy Information Administration, Chap 12, *International Energy Outlook*. U.S. Energy Press, Washington DC. 250.
- Artok, L., Schobert, H.H., 2000. Reaction of carboxylic acids under coal liquefaction conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **54**: 215-233.
- Ayhan, D., 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Convers Manag*, **42**: 1357-78.
- Balat, M., Kırtay, E., Balat, H., 2009. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. *Energy Convers Manag*, **50**: 3147-57.
- Bobleter, O., 1994. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Polymer Science*, **19**: 797-841.
- Brown, T.M., Duan, P., Savage, P.E., 2010. Hydrothermal liquefaction and gasification of Nannochloropsis. *Energy & Fuels*, **24**: 3639-3646.
- Bu, Q., Lei, H., Zacher, A.H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., 2012. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresour Technol*, **124**: 470-7.
- Cao, L., Zhang, C., Luo, G., Zhang, S., Chen, J., 2016. Effect of glycerol as co-solvent on yields of bio-oil from rice straw through hydrothermal liquefaction. *Bioresour Technol*, **220**: 471-478.
- Cho, J.K., Park, S.C., Chang, H.N., 1995. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes. *Bioresour Technol*, **52**: 245-53.
- Çolak, U., Durak, H., Genel, S., 2018. Hydrothermal liquefaction of Syrian mesquite (*Prosopis farcta*): Effects of operating parameters on product yields and characterization by different analysis methods. *The Journal of Supercritical Fluids*, **140**: 53-61.
- Delmer, D.P., Amor, Y., 1995. Cellulose biosynthesis. *Plant Cell*, **7**: 987-1000.
- Demirbas, A., 2000. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, **41**: 33-46.

- Elliott, D. C., Beckman, D., Bridgwater, A. V., Gevert, S. B., Solantausta, Y., 1991. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: *Energy Fuels*, **5**: 399–410.
- Gao, Y., Chen, H.P., Wang, J., Shi, T., Yang, H.-P., Wang, X.H., 2011. Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **39**: 893-900.
- Gülbay, S., 2009. *Selülozun Suyun Kritik Altı ve Kritik Üstü Şartlarında Hidrotermal Dönüşümü* (yüksek lisans tezi basılmış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Heddle, J.F., 1979. Activated sludge treatment of slaughterhouse wastes with protein recovery. *Water Research*, **13**: 581.
- Isa, K.M., Daud, S., Hamidin, N., Ismail, K., Saad, S.A., Kasim, F.H., 2011. Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM). *Ind Crops Prod*, **33**: 481–7.
- Isa, K.M., Snape, C.E., Uguna, C., Meredith, W., 2015. High conversions of miscanthus using sub- and supercritical water above 400 °C. *J Anal Appl Pyrolysis*, **113**: 646–54
- Isa, K.M., 2016. Pyrolysis oil upgrading using supercritical water, with tetralin and 1 methyl-naphtalene as a baseline study. *Energy Convers Manag*, **117**: 558–66.
- Jena, U., Das, K.C., Kastner, J.R., 2011. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Bioresource Technology*, **102**: 6221-6229.
- Jena, U., McCurdy, A.T., Warren, A., Summers, H., Ledbetter, R.N., Hoekman, S.K., 2015. Oleaginous yeast platform for producing biofuels via co-solvent hydrothermal liquefaction. *Biotechnology for Biofuels*, **8**: 167.
- Jin, F. M., Kishita, A., Moriya, T., Enomoto, H., 2001. Kinetics of oxidation of food wastes with H₂O₂ in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, **9**: 251-262.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., 2005. Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: Effect of RbOH and CsOH on product distribution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **80**: 1097-1102.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., 2005. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel*, **84**: 875-884.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T. Kishimoto, T., 2005. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. *Chemical Engineering Journal*, **108**: 127-137.
- Karatok, M., 2012. *Çeşitli Katalizörlerin Hidrotermal Biyokütle Dönüşümünden Elde Edilen Gaz Fazın Verimine Ve Bileşimine Etkisinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi basılmış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kim, Y., Mosier, N.S., Hendrickson, R., Ezeji, T., Blaschek H., Dien B., 2008. Composition of corn dry-grind ethanol by-products: DDGS, wet cake, and thin stillage. *Bioresource Technology*, **99**: 5165.
- Kumar, M., Oyedun, O., Kumar, A., 2018. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Energy Rev*, **81**: 1742-1770.
- Li, D., Chen, L., Xu, D., Zhang, X., Ye, N., Chen, F., Chen, S., 2012. Preparation and characteristics of bio-oil from the marine brown alga *Sargassum patens* C. Agardh. *Bioresource Technology*, **104**: 737-742.

- Liu, A., Park, Y., Huang, Z., Wang, B., Ankumah, R.O., Biswas, P.K., 2006. Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells. *Energy & Fuels*, **20**: 446-454.
- Liu, C-F., Sun, R-C., 2010. Cellulose, cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels, Chap. 5. *Elsevier*, Amsterdam. 131-167.
- Lu, S.M., 2016. A review of renewable energies in Taiwan. *Int J Eng Sci Res Technol*, **10**: 400–26.
- Martin, J.R., Kornsulle, R., 2011. Process for the extraction of macromolecules from biomass using the stillage. *US Patent*, **8**: 404-884.
- Minowa, T., Murakami, T., Dote, Y., Ogi T., Yokoyama, S., 1995. Oil production from garbage by thermochemical liquefaction. *Biomass & Bioenergy*, **8**: 117-120.
- Minowa, T., Yokoyama, S., Kishimoto, M., Okakura, T., 1995. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. *Fuel*, **74**: 1735-1738.
- Öztürel, N., Zilan R., Ecevit A., 2001. Türkiye ‘de Yenilenebilir Enerji Kaynakları İçin İzlenmesi Gereken Strateji, Planlama Politikaları ve Bunların Sosyal ve Siyasi Etkileri. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*. İzmir. 28-32.
- Quitain, A.T., Faisal, M., Kang, K., Daimon, H., Fujie, K., 2002. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **93**: 209-220.
- Rahimi, A., Ulbrich, A., Coon, J.J., Stahl, S.S., 2014. Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. *Nature*, **515**: 249-252.
- Shuai, L., Amiri, M.T., Questell-Santiago, Y.M., Héroguel, F., Li, Y., Kim, H., Meilan, R., Chapple, C., Ralph, J., Luterbacher, J.S., 2016. Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization. *Science*, **354**: 329-333.
- Tavman İ.H. ve Ölmez T.K., 2001. Türkiye'de Rüzgar Enerjisi Potansiyeli ve Kullanımı. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, İzmir. 316-323.
- Uskan, B., 2009. *Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi basılmış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Veziroğlu T., Hidrojen Enerjisi. <http://www.iahe.org> U.S.A. Erişim tarihi: 11.07.2018.
- Wahyudiono, Kanetake, T., Sasaki, M., Goto, M., 2007. Decomposition of a lignin model compound under hydrothermal conditions. *Chemical Engineering and Technology*, **30**: 1113-1122.
- Wahyudiono, Sasaki, M., Goto, M., 2008. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **47**: 1609-1619.
- Williams, P.T., Besler, S., 1996. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renew Energy*, **7**: 233–50.
- Wu, G., Heitz, M., 1995. Catalytic Mechanism of Cu⁺² and Fe⁺² in Alkaline O₂ oxidation of lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **15**: 189-202.
- Yang, Y.Q., Tye, C.T., Smith, K.J., 2008. Influence of MoS₂ catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols. *Catalysis Communications*, **9**: 1364-1368.
- Yu, Y., Lou, X., Wu, H., 2008. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. *Energy & Fuels*, **22**: 46-60.

- Yücedağ, E., 2017. *Lactuca Scariola Bitkisi Saplarının Pirolyzi, Elde Edilen Sıvı ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi basılmış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Zhang, L., Xu, C., Champagne, P., 2010. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers Manag*, **51**: 969-82.
- Zhang, X., Wilson, K., Lee, A.F., 2016. Heterogeneously catalyzed hydrothermal processing of C₃-C₆ sugars. *Chemical Reviews*, **116**: 12328-12368.
- Zhong, C., Wei, X., 2004. A comparative experimental study on the liquefaction of wood. *Energy*, **29**: 1731-1741.
- Zhou, C-H., Xia, X., Lin, C-X., Tong, D-S., Beltramini, J., 2011. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, **40**: 5588-5617.
- Zou, S., Wu, Y., Yang, M., Li, C., Tong, J., 2010. Bio-oil production from sub- and supercritical water liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* and related properties. *Energy & Environmental Science*, **3**: 1073-107.

ÖZ GEÇMİŞ

1986 yılında Mersin’de doğdu. İlk Orta ve Lise eğitimini Mersin’de tamamladı. 2005 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü’nden, 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu’nda memur olarak göreve başladı ve orada halen görevine devam etmektedir.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 07/12/2018

Tez Başlığı / Konusu:

Prosopis farcta Bitkisi Saplarının Hidrotermal Sıvılaştırma Yöntemiyle Sıvılaştırılması Elde Edilen Sıvı ve Katı ürünlerin Karakterizasyonu

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 45 sayfalık kısmına ilişkin, 07/12/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 19 (ondokuz) dur.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayımlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


Tarih ve İmza
07.12.2018

Adı Soyadı: Mustafa Utku ÇOLAK

Öğrenci No:139102098

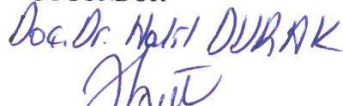
Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans X

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


Enstitü Müdürü
(Unvan, Ad Soyad, İmza)