

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MAKROFİT YAPILI GÖL BİTKİLERİNDEN *Polygonum amphibium*'un
HİDROTERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİYLE BİYİYAKITLARA
DÖNÜŞTÜRÜLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Onur TEZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAKROFİT YAPILI GÖL BİTKİLERİNDEN *Polygonum amphibium*'un
HİDROTERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİYLE BİYİYAKITLARA
DÖNÜŞTÜRÜLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Onur TEZER

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

SAMSUN
2017

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Onur TEZER tarafından hazırlanan “Makrofit Yapılı Göl Bitkilerinden *Polygonum amphibium*’un Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Biyoyakıtlara Dönüştürülebilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 01/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Yıldray TOPCU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Doç. Dr. Saim TOPÇU
Giresun Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı



Üye Doç. Dr. Selim CEYLAN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye Doç. Dr. Yıldray TOPCU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2017

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdür

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

18.06.2017



Onur TEZER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MAKROFİT YAPILI GÖL BİTKİLERİNDEN *Polygonum amphibium*'un HİDROTERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİYLE BİYİYAKITLARA DÖNÜŞTÜRÜLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Onur TEZER

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yıldray TOPCU

Bu çalışmada, makrofit yapılı göl bitkilerden olan *Polygonum amphibium* (PA)'un hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemiyle katı biyoyakıtlara dönüştürülebilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kimyasal ilavesi olmadan ve kimyasal ilavesi yapılarak (Asetik asit, KOH ve Na₂CO₃) kritikaltı sıcaklıklar (225-300 °C), farklı alıkonma süreleri (10-40 dk) ve farklı biyokütle:su (1:4-1:12) seyreltme oranlarında bir paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. HTC işleminde en yüksek üst ısıl değerli (HHV, 25.52 MJ/kg) hidrokokun asetik asit ilavesinde, 275 °C sıcaklık, 30 dk alıkonma süresi ve 1:8 biyokütle su oranı reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. Bununla birlikte en yüksek verime (% 48.20) sahip hidrokoka 225 °C sıcaklık, 30 dk reaksiyon süresi ve 1:8 biyokütle su oranı reaksiyon şartlarında ulaşılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada, PA'nın HTC işleminden elde edilen hidrokokların hava atmosferinde termogravimetrik analiz (TGA) yoluyla 10, 20, 30 ve 40 °C/dk farklı ısıtma hızlarında yanma kinetiği ve kinetik parametreleri incelenmiştir. TG eğrilerinin benzer eğilim göstermesinden dolayı PA hidrokoklarının yanma reaksiyonlarının ısıtma hızından bağımsız olduğu tespit edilmiştir. Kinetik parametreler Dağılımlı Aktivasyon Enerji Modeli (DAEM) ile hesaplanmıştır. HTC işleminden elde edilen PA hidrokokları için elde edilen aktivasyon enerji değerlerinin dönüşüm oranının 0.2'den 0.8'e artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir.

Temmuz 2017, 82 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal karbonizasyon, Hidrokok, Biyokütle, *Polygonum amphibium*, Termogravimetrik analiz, Yanma kinetiği

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF CONVERTIBILITY OF MACROPHYTE LAKE PLANT *Polygonum amphibium* INTO BIOFUELS BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION METHOD

Onur TEZER

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yıldıray TOPCU

In this study, convertibility of macrophyte lake plant *Polygonum amphibium* (PA) into solid biofuels by hydrothermal carbonization (HTC) method was examined. Experimental studies were conducted in a stainless steel reactor with and without chemical additives (Asetic acid, KOH and Na₂CO₃) at subcritical temperatures (225-300 °C), different retention times (10-40 min) and various biomass:water dilution ratios (1:4-1:12). The hydrochar with the highest heating value (HHV, 23.92 MJ/kg) obtained at reaction conditions of 275 °C temperature, 30 min retention time and 1:8 biomass:water ratio. However, maximum yield (% 48.20) of hydrochar achieved under reaction conditions of 225 °C, 30 min and biomass:water ratio 1:8.

Furthermore in this study, combustion kinetics and kinetics parameters of hydrochars produced from HTC process of PA were investigated at different heating rates 10, 20, 30 and 40 °C/min by thermogravimetric analysis (TGA) under air atmosphere. The combustion reactions of PA hydrochars were determined independent from heating rate due to similar trends in TG curves. The kinetics parameters were calculated by Distribution Activation Energy Model (DAEM). The activation energies for PA hydrochars obtained from HTC process showed decrease with the progress in conversion degree from 0.20 to 0.80.

July 2017, 82 pages

Key Words: Hydrothermal carbonization, Hydrochar, Biomass, *Polygonum amphibium*, Thermogravimetric analysis, Combustion kinetics

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Akademik eğitim sürecimin bir üst noktası olan yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yıldray TOPCU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bugünlere getirmek için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, eğitim hayatım boyunca beni destekleyen; annem Nurten TEZER'e ve babam Hüseyin TEZER'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarımda benden yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Selim CEYLAN'a, Arş. Gör. Burak TEKİN'e, Arş. Gör. Bilal SUNGUR'a ve Arş. Gör. Ağah YILDIZ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşım Hatice YİĞİT'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmada kullanılan göl bitkisinin örneklenmesi hususunda verdikleri izin için T.C. Samsun Valiliği, Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü'ne teşekkür ederim.

Temmuz 2017, Samsun

Onur TEZER

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi	3
2.1.1. Biyokütle kaynakları	4
2.1.1.1. Bitkisel kaynaklar	4
2.1.1.1.1. Makrofitler	5
2.1.1.1.1.1. Makrofitlerin kimyasal yapısı	6
2.1.1.1.1.2. Makrofit türleri	7
2.1.1.1.1.3. Makrofitlerin değerlendirilmesi	9
2.1.1.1.1.4. Makrofitlerin avantaj ve dezavantajları	13
2.1.1.2. Hayvansal atıklar	13
2.1.1.3. Şehir ve endüstri atıkları	14
2.1.2. Biyokütle bileşenlerinin kimyasal yapısı	14
2.1.2.1. Selüloz	16
2.1.2.2. Hemiselüloz	16
2.1.2.3. Lignin	17
2.1.2.4. Ekstraktif bileşenler	19
2.1.2.5. Kül	20
2.1.3. Biyokütle dönüşüm prosesleri	20
2.1.3.1. Fiziksel prosesler	21
2.1.3.1.1. Kurutma	21
2.1.3.1.2. Öğütme	21
2.1.3.1.3. Pelletleme ve briketleme	21
2.1.3.2. Biyokimyasal dönüşüm prosesleri	22
2.1.3.2.1. Anaerobik bozundurma ile biyogaz üretimi	22
2.1.3.2.2. Anaerobik bozundurma ile etanol üretimi	22
2.1.3.2.3. Anaerobik bozundurma ile hidrojen üretimi	22
2.1.3.3. Termokimyasal dönüşüm prosesleri	23
2.1.3.3.1. Yakma	23
2.1.3.3.2. Piroliz	24
2.1.3.3.3. Hidrotermal prosesler	25
2.1.3.3.3.1. Hidrotermal karbonizasyon	26
2.1.3.3.3.2. Hidrotermal sıvılaştırma	28
2.1.3.3.3.3. Hidrotermal gazlaştırma	29
2.2. Biyoyakıt ve Biyoyakıt Türleri	30
2.2.1. Dünya’da biyoyakıtların kullanım profili	31
2.2.2. Türkiye’de biyoyakıtların kullanım profili	33
2.3. Kaynak Özetleri	35

3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Materyal	41
3.2. Yöntem	42
3.2.1. PA biyokütlesinin hidrotermal karbonizasyonu.....	42
3.2.2. PA hidrokoklarının termal analizi	44
3.2.3. PA hidrokoklarının yanma kinetiği analizi	45
3.2.3.1. Dağılımlı aktivasyon enerjisi modeli (DAEM)	47
3.2.4. PA biyokütle ve hidrokoklarının FT-IR analizi.....	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Biyokütlenin Karakterizasyonu	51
4.1.1. PA biyokütlesinin yaklaşık ve tam analizi	51
4.1.2. PA biyokütlesinin FT-IR spektrumu	52
4.2. PA Biyokütlesinin Hidrotermal Karbonizasyon İşlem Verileri	53
4.3. PA Hidrokoklarının Termogravimetrik Analiz Verileri	57
4.4. PA Hidrokoklarının Yanma Kinetiği Verileri	65
4.5. PA Biyokütle ve Hidrokoklarının FT-IR Spektrum Verileri	70
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	76
EK: T.C. Samsun Valiliği, Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü İzin Belgesi.....	82
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

NO _x	Azot oksitler
SO ₂	Kükürt dioksit
CO ₂	Karbondioksit
°C	Santigrat
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
t	Ton
N	Azot
kJ	Kilojul
m ³	Metreküp
C	Karbon
O	Oksijen
H	Hidrojen
S	Kükürt
Ca	Kalsiyum
K	Potasyum
Si	Silisyum
Mg	Magnezyum
Al	Alüminyum
MJ	Megajul
SO _x	Kükürt oksitler
MPa	Megapaskal
mm	Milimetre
cm	Santimetre
Tws	Terawattsaat
CH ₄	Metan
g	Gram
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
H ₂	Hidrojen gazı
CO	Karbonmonoksit
KOH	Potasyum hidroksit
FeSO ₄ .7H ₂ O	Demir sülfat heptahidrat
MgO	Magnezyum oksit
FeSO ₄	Demir sülfat
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
µm	Mikrometre
R ²	Doğrusal uyum katsayısı
k ₀	DAEM metodundan belirlenen frekans faktörü (dk ⁻¹)
mL	Mililitre
K	Kelvin
µV	Mikrovolt
µg	Mikrogram
mg	Miligram
MJ	Megajul

KISALTMALAR

HTC	Hidrotermal karbonizasyon
HTL	Hidrotermal sıvılaştırma
vb.	ve benzeri
C4	Enerji bitkileri
sp.	Tür
MTEP	Milyon ton petrol eşdeğeri
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
KM	Kuru madde
dk	Dakika
h	Saat
N	Normal (Normalite birimi)
HT	Hidrotalsit
GC-MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
TGA	Termogravimetrik analiz
pH	Asitlik veya bazlık derecesi
HHV	Üst ısıl değer
E _d	Enerji yoğunluğu
PA	<i>Polygonum amphibium</i>
WSP	Suda çözünen ürünler
min	minute (dakika)
M	Molar
A	Kül
Y	Hidrokok verimi
E _y	Enerji verimi
C _{rec}	Karbon geri kazanımı
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
FWO	Flynn-Wall-Ozawa Method
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose Method
CR	Coats-Redfern Method
DAEM	Dağılımlı Aktivasyon Enerji Modeli (DAEM)
x	Dönüşüm oranı
k(T)	Arrhenius denkleminde tanımlanan reaksiyon hız sabiti (s ⁻¹)
E _a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
R	Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol.K)
β	Isıtma hızı (°C/dk)
V/V*	Bozunma hızı
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
kb	Kuru bazda
TG	Termogravimetri
DTG _{max}	Maksimum diferansiyel termogravimetri değeri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. <i>Potamogeton pectinatus</i>	9
Şekil 2.2. <i>Azolla filiculoides</i>	10
Şekil 2.3. <i>Eichhornia crassipes</i>	12
Şekil 2.4. Selülozun kimyasal yapısı	16
Şekil 2.5. Hemiselüloz molekülünün temel yapıtaşları.....	17
Şekil 2.6. Ksilan'ın molekül yapısı.....	17
Şekil 2.7. Lignin polimerinin üç temel monomeri.....	18
Şekil 2.8. Lignin polimerinin genel kimyasal yapısı	19
Şekil 2.9. Biyokütle dönüşüm prosesleri.....	21
Şekil 2.10. Farklı katı yakıtlar için Van Krevelen Diyagramı.....	24
Şekil 2.11. Biyoyakıtların sınıflandırılması	30
Şekil 2.12. Dünya birincil enerji talebi referans senaryosu.....	31
Şekil 2.13. Dünya etanol piyasası gelişimi	32
Şekil 2.14. Dünya biyodizel piyasası gelişimi	33
Şekil 3.1. a) Ladik Gölü yüzeyini kaplayan makrofit yapılı göl bitkileri.....	41
Şekil 3.1. b) <i>Polygonum amphibium</i>	41
Şekil 3.2. Hidrotermal karbonizasyon prosesi işlem basamakları.....	43
Şekil 4.1. PA ham biyokütle numunesinin FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.2. Bazı Türk kömürleri ile PA biyokütlesinin Van Krevelen diyagramı	56
Şekil 4.3. 225 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri	57
Şekil 4.4. 250 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri	58
Şekil 4.5. 275 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri	58
Şekil 4.6. 300 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri	59

Şekil 4.7.	225 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri	60
Şekil 4.8.	250 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri	60
Şekil 4.9.	275 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri	61
Şekil 4.10.	300 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri	61
Şekil 4.11.	225 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun DAEM model yanma kinetiği grafiği	66
Şekil 4.12.	250 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun DAEM model yanma kinetiği grafiği	67
Şekil 4.13.	275 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun DAEM model yanma kinetiği grafiği	68
Şekil 4.14.	300 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun DAEM model yanma kinetiği grafiği	69
Şekil 4.15.	PA numunesi ile termal ve katalitik hidrokokların çakışık haldeki FT-IR spektrumları	70
Şekil 4.16.	PA numunesi ile termal ve katalitik hidrokokların FT-IR spektrumları	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	<i>Polygonum amphibium</i> 'un kimyasal bileşimi.....	41
Çizelge 4.1.	<i>Polygonum amphibium</i> biyokütlesinin yaklaşık ve tam analizleri ...	51
Çizelge 4.2.	PA hidrokoklarının verimi (%) ve diğer enerji karakteristikleri üzerine sıcaklık etkisi	53
Çizelge 4.3.	PA hidrokoklarının verimi (%) ve diğer enerji karakteristikleri üzerine alıkonma süresinin etkisi	54
Çizelge 4.4.	PA hidrokoklarının verimi (%) ve diğer enerji karakteristikleri üzerine biyokütle:su oranının etkisi	55
Çizelge 4.5.	PA hidrokoklarının verimi (%) ve diğer enerji karakteristikleri üzerine kimyasal ilavesinin etkisi	56
Çizelge 4.6.	225 °C'de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde sıcaklık bölgelerindeki % ağırlık kayıpları.....	62
Çizelge 4.7.	225 °C'de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları	62
Çizelge 4.8.	250 °C'de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde sıcaklık bölgelerindeki % ağırlık kayıpları	63
Çizelge 4.9.	250 °C'de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları	63
Çizelge 4.10.	275 °C'de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde sıcaklık bölgelerindeki % ağırlık kayıpları	63
Çizelge 4.11.	275 °C'de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları	64
Çizelge 4.12.	300 °C'de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde sıcaklık bölgelerindeki % ağırlık kayıpları	64
Çizelge 4.13.	300 °C'de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları	64

Çizelge 4.14. 225 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun farklı dönüşüm (x) değerlerindeki yanma kinetiği parametreleri	66
Çizelge 4.15. 250 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun farklı dönüşüm (x) değerlerindeki yanma kinetiği parametreleri	67
Çizelge 4.16. 275 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun farklı dönüşüm (x) değerlerindeki yanma kinetiği parametreleri	68
Çizelge 4.17. 300 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun farklı dönüşüm (x) değerlerindeki yanma kinetiği parametreleri	69

1. GİRİŞ

Ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin bir göstergesi olan enerji tüketimi, insanoğlunun yaşamını rahat şekilde sürdürebilmesinde vazgeçilmez bir unsurdur. Artan nüfus ve gelişen teknoloji ile artmakta olan enerji tüketimi ülkemizde ve bütün dünya ülkelerinde önemli bir sorun teşkil etmektedir.

Gelecekte sürdürülebilir bir yaşam, enerji probleminin temelini oluşturmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında yaygın kullanılan fosil kaynaklardan olan kömür, petrol ve doğalgazın yakın gelecekte tükeneceği ve dünyada enerji darboğazının yaşanacağı görüşü hakimdir. Bu durumun yaşanmaması için yenilenemeyen enerji kaynaklarının yanında yenilenebilir enerji kaynaklarının aktif olarak kullanılabilir hale getirilmesi gerekmektedir. Hızla tükenen, tükenirken doğal yaşam ve çevreye onarılması güç zararlar veren fosil yakıtlar, gelecek nesillerin yaşamlarını tehdit etmektedir (Karayılmazlar vd., 2011).

Enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan fosil yakıtlar günümüzde çevre kirliliğinin önemli faktörlerinden biridir. Endüstriyel işlemlerin ardından atmosfere her yıl yaklaşık 20 milyar ton karbondioksit, 2 milyon ton kurşun, 100 milyon ton kükürtlü bileşikler ile diğer zehirli kimyasallar verilmektedir. Yakıtta dışa bağımlılık meydana getirme, ithalat giderlerini yükseltme ve çevre sorunlarına yol açma bakımından fosil yakıt bazlı enerji kullanımı ve fosil yakıt rezervlerinin dünyada hızla tükeniyor olması yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına olan eğilimi arttırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, dünyada kolay bulunabilme ve sürdürülebilir olmanın yanında yenilenemeyen enerji kaynaklarına oranla çevreye olan etkisinin az olması ile de büyük öneme sahiptir. 21. yüzyılda yenilenebilir enerji kaynaklarının var olan teknik ve ekonomik sorunların giderilmesiyle en önemli enerji kaynağı olacağı öngörülmektedir (Topcu ve Yünsel, 2012).

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilen biyokütle, su ile karada yaşayan bitki türleri, orman ürünleri, hayvansal atıklar, gıda endüstrisi atıkları ve kentsel atıkları kapsayan yüz yıllık bir süreçten daha kısa sürede yenilenebilen özelliğe sahip fosil olmayan bütün organik maddeler şeklinde tanımlanabilmektedir. Sürdürülebilir, kolay bulunabilme ile birlikte çevrede olumsuz etkiye yol açmama bakımından bazı avantajlara sahip olan biyokütle, önemli bir yenilenebilir enerji

kaynağıdır. Sürdürülebilir enerjiyi üretme, çevreyi yönetebilme ile birlikte kalkınmayı amaç edinen biyokütle, bu özellikleri ile bütün dünyada geniş uygulama alanlarında kendine yer bulabilmektedir. Bu gerekçelerden dolayı, biyokütlenin Türkiye’de ve dünya ülkelerinde enerji üretiminde değerlendirilmesi önem kazanmaktadır (Kaplukan, 2014).

Biyokütle ve atıklardan çevre kirliliğine yol açmadan enerji eldesinde önemli çalışmalar yürütülmektedir. Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinin kullanımıyla biyo-yenilenebilir yollarla hidrokarbonlar elde edilebilmektedir. Tercih edilen yöntem, hammadde özelliklerine ve elde edilmek istenen ürün çeşidine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Aksoy vd., 2016). Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinin kullanımı ile biyokütlenin kimyasallar ve biyoyakıtlara dönüştürülmesi işleminde karşılaşılan teknik sorunlar biyokütlenin homojen olmaması, depolama zorluğunun bulunması ve mevsimsel olması gibi sebeplerden kaynaklanmaktadır. Biyokütlenin fosil yakıtların kullanımı ile birlikte ya da tek başına aynı yakma ve gazlaştırma sistemlerinde işlem görmesi için istenen parametre, homojen yapıya dönüşümdür. Biyokütlenin düşük sıcaklıklarda kararlı enerjisi yoğun katıya dönüştürülmesi işleminde kuru ve yaş prosesler olmak üzere iki farklı termokimyasal yöntem uygulanmaktadır. Kuru proses “torrefaction” olarak adlandırılmakta olup, kuru biyokütlenin düşük sıcaklıktaki piroliz işlemidir. Yaş proses ise düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen “hidrotermal karbonizasyon” olarak adlandırılan hidrotermal procestir. Hidrotermal karbonizasyon (HTC) yönteminin kullanımı ile biyokömür eldesine yönelik yapılan çalışmaların son yıllarda önemi artmıştır. HTC işlemi yüksek su içeriğine sahip biyokütlerde, kurutma işlemine ihtiyaç duyulmadığından enerji verimli bir yöntem olup ekzotermiktir ve enerji bakımından daha fazla tercih edilmektedir (Akarsu vd., 2016).

Bu tez çalışmasında, hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemi ile biyokütle kaynağı olarak makrofit yapılı göl bitkilerinden olan *Polygonum amphibium*’un biyoyakıt üretiminde kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi

Fosil kaynaklı olmayan, biyolojik kökenli organik maddeler biyokütle olarak tanımlanmaktadır. Temel bileşenlerinde karbo-hidrat bileşiklerini bulunduran bitki ve hayvan kökenli bütün maddeler biyokütle kaynağı olarak kullanılabilir. Biyokütle kaynaklarından elde edilen enerjiye de biyokütle enerjisi denilmektedir.

Biyokütle enerjisi, klasik ve modern enerji olarak iki ana grupta incelenebilmektedir. Klasik biyokütle enerjisi, geleneksel ormanlardan alınan odun ile yakacak olarak kullanılan bitkisel ve hayvansal atıklardan oluşmaktadır. Modern biyokütle enerjisi; tarımsal bitkisel atıklar, tarım endüstrisi atıkları, kentsel atıklar, orman-ağaç endüstrisi atıkları ile enerji ormancılığı atıklarından meydana gelmektedir. Enerji tarımı olarak nitelendirilen tarım türünde yetiştirilen bitkiler mısır, şeker kamışı, tatlı darı vb. C4 bitkileridir. Suyu ve karbondioksiti uygun biçimde kullanan C4 bitkileri, kuraklığa dayanıklı olup verimleri yüksektir (Kaplukan, 2014).

Güneş enerjisi yeşil bitkilerde fotosentez yoluyla direkt olarak kimyasal enerjiye dönüştürülür ve depo edilir. Depolanan enerjinin ardından oluşan biyokütle bitkisel biyokütle denilmektedir. Güneş enerjisinin biyokütle halinde depolanmış olan enerjiye dönüştürülmesi olayı insanoğlunun yaşamında temel oluşturmaktadır (Kaplukan, 2014). Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu karbondioksit ortaya çıkmakta, ancak önceden bu maddelerin oluşması esnasında karbondioksit atmosferden alınmış olduğundan, biyokütle enerjisinin elde edilmesinde çevre, karbondioksit yayılımı bakımından korunmuş olmaktadır. Bu sebeple bitkiler besin kaynağı olarak kullanılmakla birlikte çevreci ve tükenmez enerji kaynaklarıdır (Yeter, 2005).

Üretim oranları yüksek tahıl ürünlerinin, biyokütle kaynağı olarak kullanılması mümkün olmakla birlikte besin değerlerinin yüksek olması ve gıda endüstrisinde kullanılması bu ürünlerin biyokütle enerji kaynağı olarak kullanımını geri plana atmaktadır. Bu durum ikinci nesil biyoyakıtlara yönelimi sağlamaktadır. Bu sebeple gıda değeri ve verimli kullanım alanları bulunmayan biyokütle kaynaklarının

(bitkilerde değeriendirilmeyen dal, sap, koçan kısımları, yararlanılmayan otsu ve sucul bitkiler vb.) kullanılması uygun görölmektedir. Böylelikle birinci derece öneme sahip gıda ürünlerinin biyokütle enerji kaynağı olarak kullanımı önenebilmekte, daha değeri ve verimli biyoyakıtların elde edilmesine olanak sağlanmaktadır (Koçar vd., 2013).

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılması çeşitli avantajları ile ön plana çıkmaktadır. Bu üstünlükler; üretim ve dönüşüm teknolojilerinin iyi bilinmesi, biyokütlenin hemen hemen her yerde yetiştirilebiliyor olması, enerji üretiminde her ölçekte uygunluk sağlanması, ışık şiddetlerinin düşük oluşunun yeterli olması, depolanabilir özellikte olma, 5-35°C sıcaklık aralığının yeterli olması, sosyo ekonomik olaylarda önem arz etmesi, NO_x ve SO₂ salınımlarının çok düşük olmasından dolayı çevre kirliliği oluşturmaması, sera etkisine daha az neden olması, atmosferde CO₂ dengesini sağlaması ile birlikte asit yağmurlarına sebep olmaması şeklinde sıralanmaktadır (Çağal, 2009).

Biyokütle kaynakları kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kökenli enerji kaynaklarına göre bazı değerişik özelliklere sahiptir. Biyokütle kaynakları, genel olarak homojen yapıli olmayan, yüksek su ve oksijen içeriğine sahip, düşük yoğunluklu ve düşük ısıli değerilidir. Bu özellikler de yakıt kalitesini düşürmektedir. Biyokütlerdeki bu tür olumsuzluklar fiziksel işlemler ve dönüşüm teknolojilerinin kullanımı yoluyla ortadan kaldırılabilir (Ersöz vd., 2015).

2.1.1. Biyokütle kaynakları

Biyoyakıt üretiminde kullanılabilir biyokütle kaynakları bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar ile şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırılabilir (Kayfeci, 2011).

2.1.1.1. Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklara örnek olarak; orman ürünleri, bazı su bitkileri, algler, enerji bitkileri (C4) ve enerji ormanları gösterilebilir. Enerji bitkilerinden tatlı sorgum (şeker sorgumu), mısır, şeker kamışı gibi bitkiler CO₂ ve suyu diğeri bitkilere göre daha iyi kullandıklarından, kuraklığa karşı dayanıklılığı ve fotosentetik

verimleri daha yüksektir. Bu bitkisel kaynaklı bitkilerden alkol ve değişik türde yakıtlar üretilmektedir. Türkiye’de bulunan ceviz, fındık, ayçiçeği kabuğu ve mısır gibi bitkisel artıklar enerji üretmek için değerlendirilebilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 kcal/kg arasında değişiklik göstermektedir. Yakma yönteminin kullanılmasıyla biyokütleden enerji elde etme işleminde yanma verimi orta kalitedeki kömüre eşit değerdedir. Kullanılan birçok biyokütle kömürden daha az miktarda kükürt ve kül içeriğine sahiptir.

Bitkisel kaynaklı biyokütleden alternatif enerji yakıtı olarak elde edilen etil alkol ve metil alkol, petrol ürünlerinin yerine kullanılabilir. Metil alkolün üretiminde ve kullanımında bazı problemler olduğundan tercihen etil alkolün üretimi ve kullanımı gerçekleştirilmektedir. Kimya sanayinde etil alkol; fuel-oil yanında kazan yakıtı ve benzin yakıtı olarak kullanılmaktadır. Etil alkol üç farklı biyokütleden üretilmektedir. Bunlar aşağıda belirtilmiştir (Kayfeci, 2011.):

- Şekerli karbonatlar (şeker kamışı, melas, sorgum),
- Nişastalar (mısır, patates),
- Selülozlu bitkiler (odun, zirai artıklar).

2.1.1.1.1. Makrofitler

Biyokütle enerji kaynağı olarak makrofitler de kullanılmaktadır. Makrofit bitkilerin büyüme hızları ve üretkenlik seviyelerinin yüksek olması, biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Enerji uygulamalarında kullanılacak olan en güçlü su biyokütlesi türü Su Sümbülü (*Eichornia crassipes*)’dür. Bu biyokütle türü oldukça üretken olmakla birlikte ılıman iklimlerde yetişebilmektedir. Elverişli şartların sağlanması durumunda 150 t/yıl sümbül elde edilebilmektedir. Kararlı durumda belirtilen miktarda sümbül yetiştirilmesi başarılı bir şekilde uygulandığı takdirde bu bitkinin suda yetiştirilen en önemli biyokütle adayı olacağı rapor edilmektedir. Diğer önem arz eden su biyokütleleri *sportina alterniflora*, *arundo donax* ve *cattail*’dir (Bay, 2006).

Mikroalglerin yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanımı konusu uzun süredir birçok araştırmacının gündeminde olmuştur. Uzun yıllardır hayvan yetiştiriciliğinde besin katkı maddesi olarak kullanılan mikroalgler petrol fiyatlarında artış olması sebebiyle hızlanan biyokütle enerjisi araştırmalarının ardından gelecek

vaat eden alternatif bir enerji kaynağı olarak görülmüştür. Üçüncü nesil biyoyakıt teknolojisinde birçok mikroalg türünün enerji kaynağı olarak kullanımını öngören çalışmalar genellikle prosten kaynaklanan zorluklardan dolayı teknolojik bakımdan fazla gelişmemiş, laboratuvar çalışmaları pilot ve küçük ölçekli denemelerle sınırlı kalmıştır (Say vd., 2010).

Makroalgler ökaryotik organizma türlerinden olan denizlerin önemli canlı kaynaklarından biridir. Deniz yosunları da denilen bu canlılar zengin içeriğe sahip olmaları itibarıyla gıda, ziraat, eczacılık, tıp ve enerji gibi birçok endüstri alanında kullanılmaktadır. Gelişen teknolojilerle birlikte günümüzde, deniz yosunları; insan ve hayvan gıdası, tarım gübresi, agar ve aljinat gibi polisakkaritlerin eldesi ile biyoyakıt üretiminde (biyoetanol ve biyogaz gibi) kullanılmaktadır. Sıvı biyoyakıtlardan olan biyoetanol üretiminde şekerli ve nişastalı bitkilerden başka makroalgler, büyüme hızlarının yüksek olması, karasal bitkilere kıyasla daha fazla biyoetanol verimliliğine sahip olması, atmosferde yer alan karbon gazlarını azaltması, üretimlerinin ucuz ve çevreye karşı duyarlı şekilde yapılmasından dolayı enerji sektöründe son yıllarda tercih edilmeye başlanmıştır. Ancak, üretilen biyoetanol miktarları organizmanın bileşimi ve biyodönüşüm verimliliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Ak, 2015).

2.1.1.1.1. Makrofitlerin kimyasal yapısı

Sucul makrofitlerin kimyasal yapısı kara yem bitkileri ile benzerlik göstermektedir. Kuru maddeleri % 4-23 arasında değişiklik göstermektedir. Makrofit bitkilerin ham kül miktarı karasal bitkilere kıyasla daha yüksek olup % 6-40 arasında değişmektedir. Proteinler % 9-24, ham yağlar % 1.6-8 ve ham selülozlar % 10-41 değer aralığındadır.

Yüksek kaliteli kara yem bitkileri % 2.3'den daha az tanin içeriyorken su bitkilerinin yarısı % 6-7'den fazla tanin içerdiklerinden yem değerlikleri düşüktür. Tatlı su bitkilerinde tanin miktarı % 1-16 aralığında değişim göstermektedir (Savcı, 2005).

2.1.1.1.1.2. Makrofit türleri

Makrofit bitkiler sulak alanlar ve su ile doygun toprakta yetişen bitki türleridir. Su bulunan alanlarda temel öğelerden olan makrofitler diğer sucul canlı türlerinin beslenme, barınma ve üreme ihtiyacını karşılamaktadır. Ayrıca, bu bitkiler oksijen ürettiklerinden zararlı besin maddeleri ile zararlı bileşikleri ortamdan alarak su arıtımını yapmakta, su ile kıyı tabanlarında oluşan aşınmayı engellemekte ve insanların değişik amaçlarla faydalandığı ürünlerin üretilmesini sağlamaktadır.

Makrofitler, yaşam alanlarına göre 5 temel gruba ayrılmaktadır:

- **Algler:** Gerçek kök, gövde ve yapraklara sahip olmayan ilkel bitkilerdir. Tek hücreli veya çok hücreli, küme biçimli veya ipliksiolarak bulunabilmektedir. Tatlı sularda ve denizlerde yaşayan türleri ile karada nemli ortamlarda yaşayan türleri mevcuttur.
- **Serbest Yüzen Makrofitler:** Gövdeleri ile yapraklarının büyük bir bölümünün su yüzeyinde, ya da su altında olduğu özgür yüzen bitkilerdir. Serbest yüzen bu bitkilere örnek olarak; su ciğer otu (*Ricciocarpos natans*), kırmızı eğrelti (*Azolla filiculoides*), yüzen eğrelti (*Salvina natans*) ve su mercimekleri (*Lemna* türleri) verilmektedir.

Su altı tabanda köklenmeden, su içinde ya da yüzeyinde tabana tutunmadan yaşayabilme, çeşitli bir grup olan serbest yüzen makrofit bitkilerde belirleyici bir özelliktir. Serbest yüzen makrofitlerde, kısalmış bir gövde ve su içine sarkan kökler ile su yüzeyinin üzerinde ya da su yüzeyinde yüzen yapraklardan oluşan bir gülcük (*rosette*) özgürce yüzme şeklinde olan yaşam biçimlerinin ilkinin oluşturmaktadır (Beishenbekova, 2013).

Gülcük oluşturan türler genelde çok yıllık bitkilerdir. Bu tür makrofitler başlangıçtaki fide dönemi dışında, bütün gelişme dönemleri süresince su yüzeyinde özgürce yüzebiliyorken bazı su mercimeği (*Lemna trissulca*), su miğferi (*Utricularia*) ve tilkikuyruğu (*Ceratophyllum*) bitki türleri ise yaşatkan (*vegetative*) gelişmeleri esnasında bütünüyle su altında köksüz halde bulunmaktadır. Özgürce yüzen bitkiler, genel olarak korunmuş yaşama yerlerinde ve yavaş akan ırmaklarda yer almaktadır. Bu gruptaki türler besin ihtiyacını tümüyle sudan emerek

karşulamakta ve çoğu besin tuzlarınca zengin olan sularda bulunmaktadır (DSİ, 2009).

- **Yarı Batık Hidrofitler:** Köklerinin su altındaki toprakta, yapraklarının çoğunluğu ile çiçeklerinin su yüzeyi üzerinde veya su ile doymuş topraklarda bulunduğu bitkilerdir. Bu grupta yer alan bitkilere örnek olarak: Kamış (*Phragmites australis*), atkuyruğu (*Equisetum*) türleri çiçekli hasır sazı (*Butomus umbellatus* L.), ile saz (*Typha* sp.) verilebilmektedir (Beishenbekova, 2013).
- **Kökleriyle Su Tabanına Tutunan Yaprakları Su Yüzeyinde Olan Makrofitler:** Yaprakları ve üretken organlarının tamamı ya da büyük bir kısmı su yüzeyinde yüzen ya da su yüzeyi üzerinde bulunan, fakat kökleri ile su tabanına tutunmuş olarak yaşayan sucul bitkilerdir. Su altı-yüzen bitkilere örnek; beyaz nilüfer, sarı nilüfer, deniz dili, su kestanesi, küçük nilüfer ve su çoban değneği (*Polygonum amphibium*) verilebilmektedir (Beishenbekova, 2013). Tabana tutunmuş halde ve yaprakları su yüzeyinde bulunan sucul bitkilerin hemen hemen tamamı kapalı tohumlu bitkilerdir. En belirgin ve yaygın olarak bulunanları nilüferlerdir. Su yüzeyi rüzgar ve su devinimlerinden kaynaklanan önemli baskıların olduğu bir yaşam alanıdır. Su altı-yüzen bitkiler bu baskılara karşı güçlü, derimsi, yuvarlak biçimli ve düz kenarlı kalkansı yapraklar yoluyla uyum sağlamaktadır. Yaprakların, genellikle su tutmayan yüzeyleri ile eğilip bükülebilir uzun sapları bulunmaktadır. Bu uyumlara karşı güçlü rüzgarlar ve su devinimleri, bitkilerin yayılış alanlarını, su devinimlerinin az olduğu korunmuş yaşam alanları ile sınırlandırmaktadır (DSİ, 2009).
- **Suya Batık Hidrofitler:** Vejetatif organlarının hemen hemen tamamı suyüzeyi altında kalan, kökleri ile su tabanına tutunarak yaşayan, üretken organlarının suyun üzerine çıkabildiği makrofit bitkilerdir. Bu bitkiler genel olarak kapalı tohumlu bitkiler olup örnek olarak; boğumlu su sümbülü (*Potamogeton nodosus*), taraksı su sümbülü (*Potamogeton pectinatus*) ve su düğün çiçeği (*Ranunculus sphaerospermus*) verilebilmektedir (Beishenbekova, 2013).

Şekil 2.1’de suya batık hidrofitlerden olan *Potamogeton pectinatus* gösterilmiştir.



Şekil 2.1. *Potamogeton pectinatus* (Anonim, 2017a)

2.1.1.1.3. Makrofitlerin değerlendirilmesi

Temiz su kaynaklarının yetersizliği günümüzde dünya çapında bir milyardan fazla insanı etkilemektedir. Bitkisel arıtım stratejileri ile su kirliliği üzerine araştırılan meselelerde biyolojik iyileştirmenin yapılabilmesi, etkili bir çözüm sunan makrofitlerin besinlere dönüşebilme yeteneğine bağlıdır. Biyokütleye biyolojik iyileştirmenin yapılmasının ardından gelen uygulama, katma değerli ürünlerin üretimi ve su kirliliği problemleri için uygun maliyetli ve çevre dostu olan, etkili bir çözüm sunan petrokimyasallar ve biyoyakıtların üretimi üzerinedir.

Sucul makrofitler zehirli maddeler ve ağır metallerin toplanması ile oksijen dengesinin ayarlanmasını sağlayabildiklerinden su kalitesini artırıcı etkiye sahiptir. Çeşitli türleri olan yüzen makrofit bitkiler, sürdürülebilirliği kolay ayrıca çok yüksek büyüme oranına sahip olma özelliklerinden atıksuların biyolojik ıslahında kullanımı önerilmektedir. Su mercimeği (*Lemna*, *Spirodela*, *Wolffia*, *Wolffiella* türleri) su sümbülü, şemsiye biçimli su ebegümeci (hidrokotil) ve *azolla* türü eğrelti otu (*Azolla filiculoides*) biyolojik iyileştirmede en çok kullanılan makrofit türleridir. Bunlar ayrıca biyoetanol ve katma değerli ürünlerin üretiminde temel olan nişasta ve protein kaynağıdır (Muradov vd., 2014).

Şekil 2.2’de *Azolla* türlerinden olan *Azolla filiculoides* gösterilmiştir.



Şekil 2.2. *Azolla filiculoides* (Taylor, 2011)

Serbest yüzen bir su eğreltisi türü olan *Azolla*, azot sağlayıcı endofitik mavi-yeşil siyanobakterilerden olan *Anabaena azollae* Strasburger (*A. azollae*) ile kurulan simbiyotik birlikten dolayı suda azot (N) eksikliğinde gelişebilen, hızla büyüyen bir makrofit türüdür (Muradov vd., 2014). Tabana gömülü olarak yaşayan bu tür organizmalar (endobiyont) (Bingel, 2012) hem kendine hem de kendi türünden olanlara yeterli miktarda azot sağlamakla birlikte su eğreltisinde karbonhidrat kaynağı ve bir koruma alanı olarak da kullanılmaktadır. *Azolla* bitki türleri üzerinde, yüksek biyolojik iyileştirme etkinliği ve yüksek büyüme oranlarına sahip olmalarından dolayı birçok çalışma yapılmıştır. Su mercimeğine benzer şekilde *azolla* biyokütlesi bir hayvan yemi olarak da kullanılmaktadır. *Azolla* türü sucul bitkiler proteinler, temel aminoasitler, A, B12 vitaminleri, beta-karoten, büyümeyi arttıran ara ürünler ile kalsiyum, fosfor, potasyum, demir, bakır ve magnezyum gibi mineraller bakımından zengindir. Bu besin değerleri ile birlikte düşük lignin içeriğine sahip olmaları, bu tür sucul bitkilerin hayvancılıkta besleyici yem olarak kullanılabilirliğini sağlamaktadır. Fosfor ve azot bakımından zengin olan *azolla* bitkileri, su ve kara hayvanları için gerekli yem katkısı olarak kullanılmakla birlikte pirinç tarlalarında Asya ve Afrika’da yeşil gübre olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Muradov vd., 2014).

Sucul makrofit bitkilerin biyoyakıt üretiminde hammadde olarak kullanımı, etanol veya katma değerli ürünlere dönüşümünde azaltılmış şeker üretimini sağlamak için hücre duvarlarının şekerlenmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Su mercimeklerinin kullanılması durumunda nişasta seviyesinin nispeten yüksek oluşu, karbonhidratların hücre duvarının elverişli kompozisyonu ve lignin seviyesinin düşük olması ya da olmayışı, biyoetanol üretiminde kullanılan ön işlem basamaklarını ve enzim dozlarını azaltabileceğinden yapılan işlemin de daha ekonomik olmasını sağlamaktadır (Muradov vd., 2014).

Sucul bitki türlerinden istilacı olanları da bulunmaktadır. Küresel bir problem yaratan istilacı makrofit türleri, keşfedilen yerlerde önemli çevresel ve ekonomik zararlara sebep veya potansiyel sebep olan yerli olmayan türler şeklinde tanımlanmaktadır. Dünyada en zararlı istilacı türler arasında, su sümbülü (*Eichhornia crassipes*), su marulu (*Pistia stratiotes*), başaklı su civanperçemi (*Myriophyllum spicatum*), dev su eğreltisi (*Salvinia molesta*) gibi makrofit türleri yer almaktadır. Bazı durumlarda, besin zenginleştirme ya da diğer bozukluklar sucul bitkilerin aşırı büyümelerine neden olabilmektedir. Bu duruma örnek olarak su kamışı bitkileri (*Typha* türleri), su mercimeği (*Lemna* türleri) verilebilmektedir. Tüm bölgelerde sıkça rastlanan sucul bitkilerle ilgili aşırı büyüme oldukça zarar verici sosyoekolojik sonuçlar yaratmaktadır. Hızla gelişen, aşırı olgunlaşan yaşlı istilacı makrofit türleri yok edilmedikleri sürece, göllerde ötrofikasyon ile ilgili olan katı besin ve organik madde birikimi hızla artmaya devam edecektir (Wilkie ve Evans, 2010).

Şekil 2.3’de istilacı makrofit türlerinden olan *Eichhornia crassipes* gösterilmiştir.



Şekil 2.3. *Eichhornia crassipes* (Anonim, 2017b)

Ötrofikasyon, göllerin besleyici elementlerce zenginleşmesi sonucu ortamdaki organik maddelerin çoğalması olayıdır. Suların besleyici elementlerce zenginleşmesi sonucunda artan makrofit üremesi ile birlikte, balık avlama alanlarının ve su kalitesinin bozulması olarak da tanımlanabilmektedir. Evsel ve endüstriyel atıklar, deterjanlar, tarımsal uygulamalardaki atıklar ötrofikasyonu oluşturan önemli unsurlardır. Sucul ortamlara insan etkilerinin artması sebebiyle, günümüzde ötrofikasyon olayı güncel bir konu olarak devam etmektedir (Yağcı, 2010).

İstilacı makrofitlerin gübreleme, organik gübre üretimi, kağıt yapımı ve yakıt elde etmede kullanımı 20. yüzyılın ilk yarısına kadar dayanmaktadır. Bu tür sucul bitkilerde aşırı büyüme kontrolünün sağlanması gerekliliği onları kullanmada önemli bir gerekçe yaratmaktadır. Bunlara ek olarak, sucul bitkilerin ürün verimlilik oranlarının önemli ölçüde karasal biyoenerji hammadde kaynaklarına göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Örneğin, sucul makrofit türü olan su sümbülleri doğal göllerde hektar başına yıllık 100 ton kuru mahsul üretimi sağlamaktadır. Buna karşılık Amerika’da dallı darı kullanımı ile en yüksek ürün veriminin hektar başına yıllık 25 ton kuru mahsul olduğu belirtilmektedir. Hızla gelişen biyoenerji ekonomisi sucul bitki türlerinin verimli olarak kullanılabilmesi için açık bir fırsat sunmaktadır (Wilkie ve Evans, 2010).

2.1.1.1.4. Makrofitlerin avantaj ve dezavantajları

Makrofit yapılı sucul bitkiler sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar bakımından önem arz etmektedir. Makrofitlerin sağladığı avantajlar aşağıda belirtilmektedir:

- Sucul ortamın asıl birincil üreticileri olan makrofitler, fotosentez yoluyla su ortamına oksijen sağlamaktadırlar.
- Patojen bakterilerin ortamdaki uzaklaştırılmasında rol oynamaktadırlar.
- Makrofitler kirliliğin biyolojik yöntemlerle tespit edilmesinde önemli belirleyici (indikatör) organizmalardır.
- Balıklar ve diğer canlılar için barınak ve üreme alanlarını oluşturmaktadırlar.
- Omurgalı ve omurgasız canlılar için besin kaynağı olarak kullanılmaktadırlar.
- Bulanıklık ve sedimentin karışımının önlenmesinde görev almaktadırlar.
- Makrofitler su kalitesinin iyileştirilmesinde önem arz etmektedirler.

Makrofit yapılı bitki türlerinin önemli faydalarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar aşağıda açıklanmaktadır:

- Makrofit bitkiler aşırı çoğaldıklarında çürüme ve ölmeleri sonucunda su ünitelerinde organik madde artışına sebep olmakta ve parçalandıklarında oksijen tüketmektedirler.
- Su yüzeyini kaplayarak ışığın geçişini azaltmaktadırlar.
- Toprak balık havuzları, sulama kanalları, içme suyu kaynakları ile göl ve göletlerde problemlere yol açmaktadırlar.
- Balık yetiştiriciliği ve balık avcılığı açısından sorunlar oluşturabilmektedirler (Kayaalp, 2014; Bakır, 2015).

2.1.1.2. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıklar biyokütle kaynağı olarak kullanılmakta olup; yüksek su içeriğine sahip olma, dayanıksız ve kötü kokulu olma gibi istenmeyen bazı özelliklere sahiptir (Bay, 2006).

Hayvan gübresiyle karıştırıldıktan sonra kurutularak tezek elde edilmekte ve bu tezek yakıt olarak köylerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hayvan gübresinin oksijensiz ortamda fermantasyonu yoluyla biyogaz üretilebilmekte olup dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Atıkların kullanımı ile metan oluşumu,

bakteriler yardımıyla iki aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada karmaşık yapıları organik maddeler, asit bakterilerinin yardımıyla uçucu yağlı asitlere dönüştürülmektedir. Ardından üreyen asitler metan bakterileri tarafından metan haline getirilmektedir. Oluşan gaz içeriğinde % 55-70 metan, % 30-45 karbondioksit ve az miktarda hidrojen sülfür ile su bulunmaktadır. Metan yüzdesine bağlı olarak elde edilen biyogazın ısı değeri 1900-27500 kJ/m³ arasında değişmektedir (Kayfeci, 2011).

2.1.1.3. Şehir ve endüstri atıkları

Evsel atık su arıtma tesisleri ile çöp depolama yerlerindeki arıtma çamurları kararlı hale getirilmemiş, biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamış ise oksijenli ortamda yaşayabilen organizmalar yoluyla parçalanarak metan gazına dönüşüm sağlanmaktadır. Sera etkisi oluşumunda karbondioksit ve su buharı kadar etkili olan metan gazı oluşumunu kontrol altına alma ve değerlendirme amaçlanmıştır. Bu sebeple çöplerin toplandığı ortamda oluşan gazlar belli bir düzene göre yerleştirilmiş sondaj boruları yardımıyla toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve elektrik elde edilmektedir. Şehir ve endüstri atıklarının diğer uygulama alanları arasında, doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak ve kimya sanayinde saf metan halinde kullanma yer almaktadır.

Endüstriyel ve şehir atıklarından toplanan çöpün bileşimine göre elde edilen gaz içinde bulunan bileşenler; metan % 35-60, karbondioksit % 35-55, azot % 0-20 oranlarındadır.

Katı atıklar ve çöplerin piroliz ve yüksek sıcaklıklarda yakma metotları ile işlem görmesi enerji elde etmede kullanılan diğer yöntemlerdendir. Uygun yakma tesisleri kullanılarak katı maddeler ve çöplerin hava ile yakılması sonucunda ortaya çıkan enerji, elektrik üretimi veya ısı enerjisinde değerlendirilmek amacıyla kullanılmaktadır (Kayfeci, 2011).

2.1.2. Biyokütle bileşenlerinin kimyasal yapısı

Biyokütle organik maddeler ile az miktarda inorganik maddelerden oluşan heterojen bir karışımdır. Biyokütle yapısının çoğunluğunu selüloz, hemiselüloz, lignin,

proteinler, basit şekerler, nişasta, su, kül ve diğer ekstraktif maddeler oluşturmaktadır. Biyokütle yapısını oluşturan her bir bileşenin miktarı biyokütle türüne, doku türüne, bitkinin büyüme safhası ile yetiştirme şartlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir.

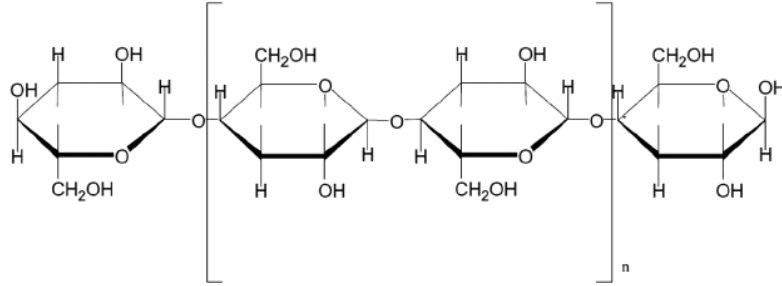
Biyokütle karbonhidrat yapısına bağlı olarak fosil yakıtlara kıyasla yüksek oksijen içeriğine sahiptir. Kuru bir biyokütlenin ağırlıkça % 30-40'ını oksijen, kül içeriğine bağlı % 30-60'ını karbon ve % 5-6'sını hidrojen oluşturmaktadır. Biyokütlenin % 1'inden daha az kısmı azot, kükürt ve klor bileşenlerini içermektedir. Biyokütlenin yapısını oluşturan elementler çok bulunma yüzdelerine bağlı olarak C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al şeklinde sıralanabilmektedir. Biyokütlenin inorganik bileşenlerini içeren kısım kül olarak adlandırılmaktadır. Biyokütlenin karbonhidrat olan bölümü selüloz ve hemiselülozdan oluşmakta, karbonhidrat olmayan kısmı ise ligninden meydana gelmektedir. Selüloz ve hemiselülozun içinde yer aldığı karbonhidratlar bitkiye dayanıklılık sağlamakta, karbonhidrat olmayan lignin ise bu yapıları bir arada tutmakla yükümlü olmaktadır (Tekin, 2013).

Bitkilerin temel yapısını oluşturan yapraklar, bitkilerin gelişmesinde gerekli olan maddeleri ve suyu taşımalarının yanı sıra ihtiyaç duyulan gıda maddelerini de üretmek gibi temel görevlere sahiptir. Yaprakların bu işlevleri yerine getirebilmesinde gerekli olan güneş enerjisinin yalnız % 10'u bitkilerin taneli kısımlarında ürüne dönüşebiliyorken, ağaçlarda bu durum % 1'lere kadar gerilemektedir. Bu durum sonucunda yapraklar farklı oranlarda klorofil, karotenoidler, karbonhidratlar, mineraller ve yağ içeriğine sahip olmaktadır. Odunsu bitkiler yavaş büyüyen ve yapısal olarak sert bir dış yüzeye sahip olmasına yol açan sıkı bağlanmış liflerden oluşmaktadır. Otsu bitkiler ise odunsu bitkilere göre daha serbest bağlanmış olan liflere sahip çok yıllık bitkilerdir. Bu durum, selülozik liflerle birlikte bağlanan lignin oranının düşük olmasına sebep olmaktadır. Selüloz ve lignin uzun zincirli doğal polimerlerden olan polisakkaritlerdir. Bir bitkide selüloz/lignin oranı, bitkinin enerji bitkisi olarak kullanılıp kullanılmayacağını belirleyen faktörler arasındadır (Baykan, 2011).

2.1.2.1. Selüloz

Biyokütle yapısının yaklaşık 1/3, 1/2' lik bölümünü oluşturan, genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan selüloz, hücre duvarının temel bileşenidir. Glikoz moleküllerinin bir araya gelerek bağlanması sonucu su molekülleri ayrılmakta, uzun-düz zincirli selüloz polimeri oluşmaktadır. Doğada saf halde bulunmayan selülozun düzenli bir kristal yapısı bulunmaktadır. Odunun ağırlıkça % 40'ı, ketenin % 60-85'i, pamuk liflerinin % 85-90'ı selülozdan oluşmaktadır (Ozmaç, 2010). Tarımsal ve otsu bitkilerdeki selüloz miktarı genel olarak odunsu bitkilerdeki selüloz miktarından fazladır. Etanol üretiminde kullanılacak olan biyokütlenin selüloz/hemiselüloz oranının yüksek olması istenmektedir (Tekin, 2013).

Selüloz, yapısında hidrojen bağları bulundurması nedeniyle standart koşullarda suda çözünmeyen fakat kritik altı su koşullarında (240-350 °C) çözünebilir kristal yapıya sahip bir moleküldür. Hidrojen bağlarının oluşturduğu sıkı lif yapısı selüloza çoğu çözücülerde çözünmeme ve yüksek dayanıklılık özelliği kazandırmaktadır (Yeter, 2005; Tekin, 2013). Şekil 2.4'de selülozun kimyasal yapısı gösterilmektedir.



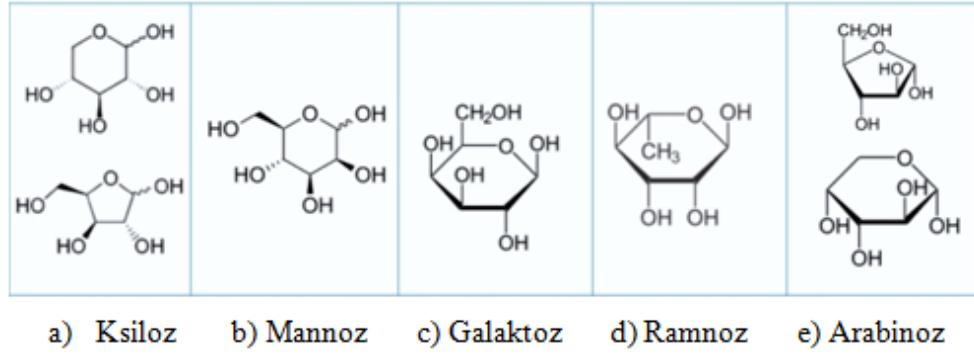
Şekil 2.4. Selülozun kimyasal yapısı (Thakur vd., 2014)

2.1.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz yapısında, düz zincirli polimer (glikoz-glikoz dimeri) yapıya sahip olan selüloza göre glikoz, ksiloz, arabinoz, galaktoz, ve mannoz gibi dallanmış farklı tipteki şeker zincirleri de bulunmaktadır. Buna ek olarak hemiselüloz şeker olmayan düşük moleküllü asetil gruplarını da yapısında barındırmaktadır. Hemiselüloz, dallanmış olduğundan amorf yapıya sahiptir. Hidrolizi selülozdan daha kolay olmaktadır. Basit şekerlerin değişik türde bağlanması sonucu oluşan hemiselülozlar, biyokütlede yaklaşık % 20-30 oranında bulunmaktadır. Hemiselüloz selüloza göre

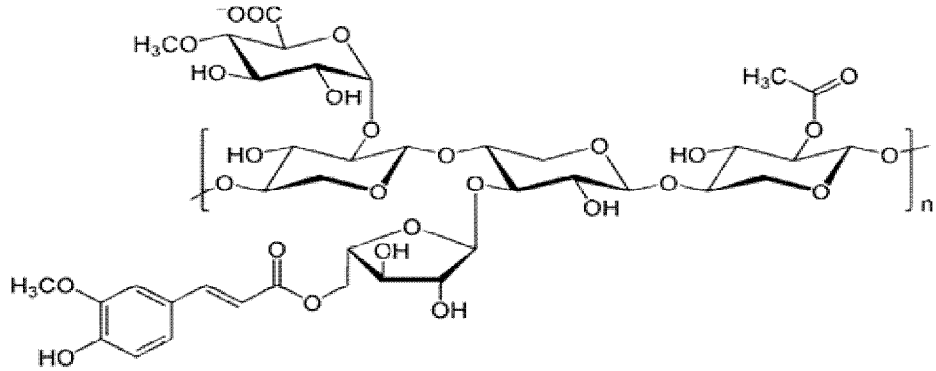
daha az ısı dayanıma sahip, bozunması daha kolay olan biyokütle bileşenidir. 200-250 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır. Kimyasal yapısında birçok su molekülü bulundurması sebebiyle, selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir (Kanmaz, 2011; Peker vd., 2015).

Şekil 2.5’de hemiselüloz molekülünün yapısında bulunan monomer şekerler gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Hemiselüloz molekülünün temel yapıtaşları (Anonim, 2017c)

Şekil 2.6’da hemiselüloz polimerlerinden olan ksilan’ın molekül yapısı gösterilmiştir.



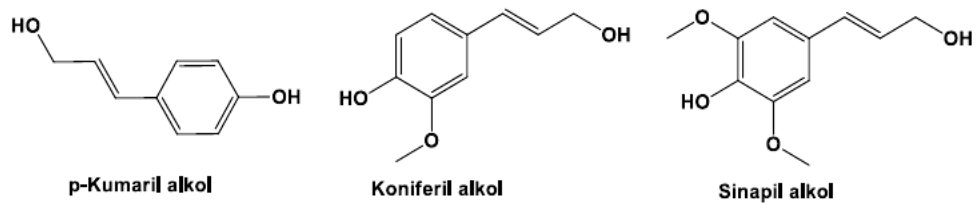
Şekil 2.6. Ksilan’ın molekül yapısı (Anonim, 2017c)

2.1.2.3. Lignin

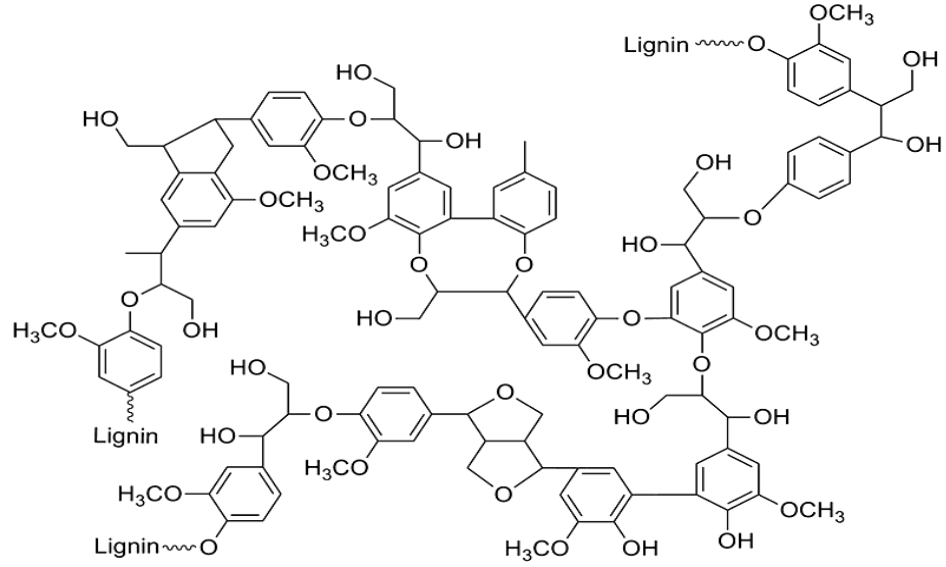
Lignin, biyokütle hücre duvarlarında bulunan, selülozik liflerle lignoselülozik kompleks oluşturan, odun hücrelerini bir arada tutan bir grup fenolik polimerden oluşan, bitkilerin hücre duvarlarına dayanıklılık ve sertlik sağlayan çok dallanmış yapıya sahip aromatik bileşenlerdir. Kuvvetli olan bu yapı sülfürik asit ile kırılarak

lignin içeriği ayrıştırılabilmektedir. Çeşitli proseslerle izole edilebilen lignin; yapıştırıcı, bağlayıcı ve çeşitli kimyasalların üretiminde ham madde olarak kullanılabilir. Lignin makromolekülü; *p-kumaril* alkol, *koniferil* alkol ve *sinapil* alkol olan üç adet aromatik alkolün polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Şekil 2.7’de lignini oluşturan üç temel monomerin yapıları görülmektedir. Doymuş alifatik gruplar, karbonil grubu, aromatik halkardan oluşan aromatik grup ve hidroksil grubu bağları bu yapıyı oluşturan gruplara ait dört tip bağı temsil etmektedir. Lignin, bitkinin türü ve yaşına bağlı olarak bitki ağırlığının yaklaşık % 20-30’unu oluşturmaktadır. Lignin, alkolik hidroliz sırasında düşük sıcaklıklarda çözünmemekte, fakat uygun çözücülerin kullanılması ile birlikte yüksek sıcaklıklarda (250-500 °C) büyük bir kısmı çözünebilmektedir (Yeter, 2005; Baykan,2011).

Güneş enerjisinin depolanmasında bitki sistemlerinde temel bir bileşik olan ligninin, odunda kompozit materyal olarak önemli bir rolü bulunmaktadır. Lignin enerji, kağıt, levha, kimyasal dönüşüm ürünleri, toprak ve gübre uygulamaları, çözelti sistemlerinde pıhtılaştırıcı ve polimerlerde katkı maddesi gibi birçok alanda kullanılabilir (Baykan, 2011). Şekil 2.8’de lignin polimerinin genel kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Lignin polimerinin üç temel monomeri (Tekin, 2013)



Şekil 2.8. Lignin polimerinin genel kimyasal yapısı (Washburn, 2015)

2.1.2.4. Ekstraktif bileşenler

Ekstraktif maddeler, biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücülerin kullanılması ile birlikte alınabilen bileşenlerdir. Ekstrakte edilen maddeler birçok kimyasal bileşeni yapısında bulundurmaktadır. Bu kimyasal bileşenler yağlar, şekerler, nişastalar, reçineler, alkaloidler, tanenler ve zamlar şeklinde sıralanabilmektedir. Bu maddeler pek çok ürünün renk ve koku gibi özellikleri ile birçok biyokütlenin çürümeye ve böceklere karşı direnç göstermesinde etkili olmaktadır.

Ekstrakte edilen bileşenler biyokütlenin yapısından polar veya apolar çözücüler yardımıyla ayrılabilir. Kullanılan bu çözücülere örnek su, metilen klorür ve alkol polar çözücülerini ile toluen ve heksan apolar çözücülerini verilebilir. Ekstraktif maddeler yağ, parafin (wax), proteinler, alkaloidler, fenolik yapılar, basit şekerler, reçineler, zamlar, nişasta, sabun, glikozitler ve az miktarda petrol içermektedir (Işıkdag, 2007).

2.1.2.5. Kül

Yanma olayının gerçekleşmesinin ardından, biyokütlenin yapısındaki organik kısımda yer alan bileşenlerin dışında geriye kalan maddeler biyokütlenin kül kısmını oluşturmaktadır (Kanmaz, 2011).

2.1.3. Biyokütle dönüşüm prosesleri

Güneş enerjisini fotosentez aracılığıyla depo eden bitkisel organizmalar biyokütle olarak tanımlanmaktadır. Güneş var olduğu sürece bitki yetiştirilmesi devamlı olacağından biyokütle tükenmez bir enerji kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır.

Biyokütle, çeşitli dönüşüm prosesleri kullanılarak faydalı enerji türlerine dönüştürülebilmektedir. Bu dönüşüm yöntemlerinin kullanımı ekonomik koşullar, çevre standartları, biyokütle tipi ile biyokütle miktarı gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Karatok, 2012).

Biyokütle, çeşitli dönüşüm teknolojilerinin kullanılması ile katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşerek önceki hallerine göre ısı değerleri yüksek yakıtlar elde edilebilmektedir. Biyokütle dönüşüm teknolojileri biyoyakıt ve kimyasal madde üretmek amacıyla gerçekleştirilen yöntemlerdir. Bu teknolojilerin kullanılması ile biyokütlenin sahip olduğu düşük yoğunluk, düşük enerji içeriği ve taşıma zorlukları gibi dezavantajlar giderilebilmektedir (Özay vd., 2014).

Şekil 2.9’da biyokütle dönüşüm prosesleri gösterilmiştir.

BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM PROSESLERİ		
FİZİKSEL PROSESLER	BİYOKİMYASAL DÖNÜŞÜM PROSESLERİ	TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM PROSESLERİ
1. Kurutma 2. Öğütme 3. Pelletleme ve Briketleme	1. Anaerobik Bozundurma ile Biyogaz Üretimi 2. Anaerobik Bozundurma ile Etanol Üretimi 3. Anaerobik Bozundurma ile Hidrojen Üretimi	1. Yakma 2. Piroliz 3. Hidrotermal Prosesler <ul style="list-style-type: none"> a. Hidrotermal Karbonizasyon b. Hidrotermal Sıvılaştırma c. Hidrotermal Gazlaştırma

Şekil 2.9. Biyokütle dönüşüm prosesleri (Bay, 2006; Üçgül ve Akgül, 2010; Tekin, 2013)

2.1.3.1. Fiziksel prosesler

2.1.3.1.1. Kurutma

Biyokütlenin bozulmadan uzun süre depolanabilmesi amacıyla kurutma işlemi yapılmaktadır. Kurutma yöntemi güneşte kurutma, vakumla kurutma ve sıcak hava yoluyla kurutma olarak uygulanabilmektedir (Üçgül ve Akgül, 2010).

2.1.3.1.2. Öğütme

Kurumuş biyokütle proste kullanılmadan önce parçacık boyutu bıçaklar, bilyeler, miller vb. araçlar kullanılarak gerçekleşen öğütme yöntemleri ile istenilen boyuta ayarlanmaktadır (Üçgül ve Akgül, 2010).

2.1.3.1.3. Pelletleme ve briketleme

Odun parçacıklarının talaş haline getirilmesinin ardından yüksek basınç koşullarında sıkıştırılması sonucunda oluşturulan, çapları 6-10 mm arasında değişen maddelere pellet denilmektedir. Çapları 5-20 cm arasında olan maddeler ise briket olarak adlandırılmaktadır.

Biyokütlenin pellet ya da briket haline getirilip yakılması sonucunda elde edilen enerjiden yararlanılabilmektedir. Aynı ağırlığa sahip oduna kıyasla odun briketi, daha temiz olmakla birlikte daha uzun süre yanmakta olup daha fazla ısı vermektedir (Üçgül ve Akgül, 2010).

2.1.3.2. Biyokimyasal dönüşüm prosesleri

Biyokütlenin biyolojik aktivite yoluyla oksitlenmiş ürün ya da alkollerin eldesine dayanan prosesler biyokimyasal dönüşüm prosesleridir. Biyokütlenin anaerobik şartlarda mikroorganizmalar tarafından enzimatik reaksiyonla parçalanması sonucunda değişik yakıtlar üretilebilmektedir. Biyogaz, etanol ve hidrojen biyokimyasal dönüşüm prosesleri ile elde edilen önemli yakıtlardandır.

2.1.3.2.1. Anaerobik bozundurma ile biyogaz üretimi

Biyokütlenin anaerobik şartlarda mikrobiyolojik olarak bozundurulması biyometanlaştırma olarak tanımlanmaktadır. Biyometanlaştırma yoluyla biyogaz üretilebilmektedir. Elde edilen biyogaz yaklaşık olarak % 60-70 metan, % 30-40 karbondioksit ile düşük miktarlarda hidrojen ve hidrojen sülfür içermektedir. Oluşan biyogazın enerji değeri 20-26 MJ/m³ arasındadır. Kullanılan biyokütlenin özellikleri ve üretim koşulları biyogaz bileşimini etkilemektedir (Bektaş, 2006).

2.1.3.2.2. Anaerobik bozundurma ile etanol üretimi

Şekerli, nişastalı ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarının anaerobik bozundurulması sonucu etanol üretimi gerçekleşmektedir (Bektaş, 2006). Şeker ve nişasta bazlı kaynaklardan fermantasyonla etanol üretim teknolojisi çok gelişmiş olmakla birlikte ticari amaçla da kullanılmaktadır. Ancak, lignoselülozik biyokütlelerin şekerlere dönüşümü zor ve pahalı bir işlem olup ticari açıdan tercih edilmesi de uygun görülmemektedir (Tekin, 2013).

2.1.3.2.3. Anaerobik bozundurma ile hidrojen üretimi

Biyokütlenin anaerobik şartlarda fotosentetik olan ve olmayan bazı bakteri ve algler tarafından bozundurulması sonucunda hidrojen eldesi mümkün olmaktadır. Isıl enerji

içeriğinin yüksek olması ve yanma esnasında hava kirliliğine neden olmamasından dolayı hidrojen çevre dostu bir enerji kaynağı olarak kabul görmektedir (Özyurtkan, 2006).

2.1.3.3. Termokimyasal dönüşüm prosesleri

Termokimyasal dönüşüm prosesleri ısı enerji değeri düşük olan ve yüksek nem içeriğine sahip biyokütle kaynaklarından ısı enerji değeri yüksek biyoyakıtların elde edilmesi amacıyla uygulanan işlemler bütünüdür. Termokimyasal dönüşüm süreçleri sonucunda elde edilen yakıtların taşınması, dağıtımı, yakılması kolay ve ayrıca yüksek verimle, külsüz, çevreye minimum zarar veren yanma gibi önemli üstünlükler bulunmaktadır. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden elde edilen ürünler, ham biyokütleden daha değerli ve daha kolay kullanılabilir özellikte olup, bu ürünler daha kullanışlı ve değerli yakıtlar ile kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir (Bektaş, 2006). Termokimyasal dönüşüm teknolojileri yakma, piroliz ve hidrotermal prosesler olarak sınıflandırılabilir (Üçgül ve Akgül, 2010).

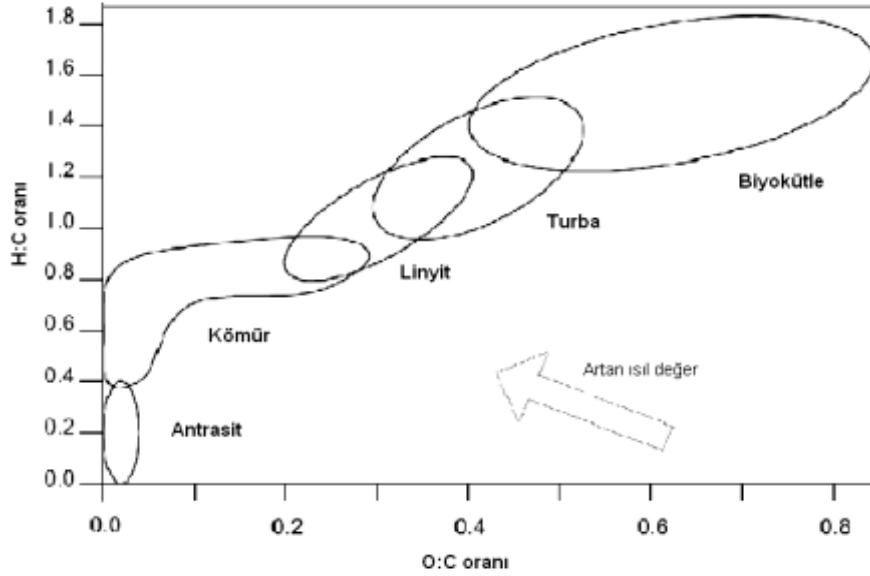
2.1.3.3.1. Yakma

Biyokütle enerjisinden yararlanma amacıyla kullanılan temel işlemlerden biri olan yakma, buhar çevrimleri yoluyla biyokütle enerjisinin ısı ya da elektrik enerjisine dönüşümünde kullanılan eski bir yöntemdir (Özay, 2014).

Isı ve elektrik üretiminde kullanılabilen orman biyokütlesinin yakılması ile elde edilen enerji değeri petrol ve kömüre kıyasla daha düşük bulunmaktadır. Bu nedenle orman biyokütlesi diğer enerji kaynakları ile karıştırılarak da yakılabilmektedir. Ağaç kabukları, tarımsal atıklar, kanalizasyon atıkları ve kağıt sanayi atıkları kömür gibi enerji değeri daha yüksek enerji kaynakları ile birlikte yakılarak gerekli enerjiye ulaşılabilmektedir. Birlikte-yakma teknolojisi kullanılarak fosil yakıt gereksinimi ile NO_x, SO_x ve CO₂ emisyonları azaltılmaktadır (Üçgül ve Akgül, 2010).

Biyokütle kömüre kıyasla daha düşük ısı değere sahiptir. Bunun nedeni biyokütlenin, yapısında daha az miktarda karbon, hidrojen ve oksijen

bulundurmasıdır. Karbon-oksijen ile karbon-hidrojen bağları, karbon-karbon bağlarına göre daha az miktarda enerji içeriğine sahiptir. Yakıtların sabit karbon içeriğinin artırılması ile ısıl değerin arttığı belirtilmektedir. Şekil 2.10'da yer alan Van Krevelen Diyagramı'nda değişik katı yakıtlar baz alınarak H/C ve O/C oranlarının ısıl değere olan etkisi gösterilmektedir. Kömür-biyokütle karışımları için artan biyokütle katkısı ile ısıl değerin düştüğü gözlenmektedir (Kopuz, 2011).



Şekil 2.10. Farklı katı yakıtlar için Van Krevelen Diyagramı (Kopuz, 2011)

Doğrudan yakma işlemi sonunda elde edilen enerji, buhar ya da ısı oluşumu endüstriyel prosesler, elektrik üretimi ya da yüzey ısıtmada kullanılabilir. Yakma işleminde elde edilen ısıl verim biyokütlenin nem miktarına bağlı olarak değişmektedir. Enerji üretiminde kullanılacak olan biyokütlenin sahip olduğu nem içeriğinin en fazla % 50 oranında kalması istenmektedir. Bu oran % 50'yi aştığı takdirde biyokütlenin ısıl değerinin, nemi buharlaştırmada harcanacak olan ısıdan daha düşük olabileceği ifade edilmektedir. % 50 nem içeriğine sahip bir biyokütlenin % 25 fazla hava kullanılarak meydana gelen yakma işleminde ısıl verim % 20-22 arasında değişmektedir. (Özay vd., 2014).

2.1.3.3.2. Piroliz

Biyokütle ya da polimerik maddelerin oksijensiz ortamda 300-650 °C sıcaklık aralığında ve belli tepkime sürelerinde termokimyasal bozundurulması işlemine

piroliz denir. Piroliz işlemi sıcaklık, basınç, tanecik boyutu, tepkime süresi, reaktör tipi, ısıtma hızı, katalizör ve piroliz ortamı gibi pek çok değişken ile yürütülen bir prosestir. Piroliz yönteminin uygulanması ile büyük kompleks yapıları hidrokarbon zincirler daha küçük ve basit yapılara ayrılmakta olup katı (biochar), sıvı (biooil) ve gaz (biogas) olarak üç ana ürün meydana gelmektedir. Elde edilen ürünlerin miktarları işlem koşullarına bağlı olarak belirlenmektedir (Salan ve Alma, 2014).

Pirolizde temel amaç sıvı yakıt elde etmektir. Piroliz işleminde sıvı ürün/katı ürün oranı ısıtma hızına göre değişiklik göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda ve uzun sürede gerçekleşen piroliz yönteminde maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleşen piroliz yönteminde ise maksimum sıvı ürün verimine ulaşılmaktadır. Katalizör varlığında, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleştirilen piroliz işlemi ile verimi yüksek sıvı ürünlerin eldesi mümkün olmaktadır (Bay, 2006).

2.1.3.3.3. Hidrotermal prosesler

Hidrotermal proses biyokütleden değerli ürünlerin elde edilmesinde kullanılan termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden biridir. Hidrotermal prosesler hidrotermal karbonizasyon, hidrotermal sıvılaştırma ve hidrotermal gazlaştırma olarak sınıflandırılabilir (Tekin K, 2013). Bu proseslerde suyun yüksek sıcaklık ve yüksek basınç özelliklerinden faydalandığı için "hidrotermal" terimi kullanılmaktadır. (Üçgül, 2013).

Hidrotermal proses tipik olarak 250-374 °C sıcaklık ve 4-22 MPa basınç koşullarında su kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal işlem ile nem içeriği yüksek olan biyokütlelerin, önceden kurutmaya tabi tutulmadan kullanılmasına olanak tanınmaktadır. Bu sebeple, tarım ve gıda endüstrisindeki yüksek nem içeriğine sahip atıkların ve sucul bitkilerin değerlendirilmesi için uygun bir yöntemdir. Hidrotermal prosesler düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir, elde edilen biyoyakıtlardan yüksek oranda oksijenin uzaklaştırılabilmesi ve basınç altında gerçekleştirilen işlem ile faz değişimlerinin önlenerek ürün veriminin iyileştirilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Hidrotermal proses koşulları suyun kritik noktası olan 374 °C sıcaklık ve 22,1 MPa basınç şartlarına göre kritik altı ve kritik üstü su koşulları olmak üzere ikiye

ayrılmaktadır. Suyun bu iki farklı koşulda sahip olduğu özellikler değişiklik göstermektedir. Bu iki farklı su koşulu kendine özgü belli avantajlara sahiptir. Pek çok biyokütle bileşeni (Selüloz, lignin vb.) ılımlı koşullar altında suda çözünmez iken; kritik altı ve kritik üstü su koşullarında çözünebilmektedir. Biyokütlerdeki makromoleküller süperkritik koşullarda, temel yapıtaşlarına ve gaz ürün vermek üzere daha küçük parçalara ayrılabilir. Makromoleküller daha düşük sıcaklık ve basınç şartlarında ise genellikle viskoz biyoilede etmek amacıyla parçalanmaktadır. Hidrotermal proses esnasında şu olaylar gerçekleşmektedir; 100 °C sıcaklıkta biyokütlenin suda çözünebilen kısmı suya geçmekte, 150 °C üzerindeki sıcaklıkta hidroliz meydana gelmekte ve bu aşamada biyokütle polimerlerinden olan selüloz, hemiselüloz gibi bileşenler monomerlerine ayrılmakta, 200 °C civarı sıcaklık ve yaklaşık 1 MPa basınç altında katı biyokütle sulu çamura dönüşmekte ve yaklaşık 300 °C sıcaklık ile 10 MPa basınç koşullarında sıvılaştırma işleminin meydana gelmesi ile sıvı biyoyakıt ürün oluşmaktadır.

Hidrotermal proste biyokütle, biyoçar (biochar) olarak adlandırılan katı ürüne, biyoyağ (biooil) olarak tanımlanan sıvı ürüne ve gaz ürüne dönüşmektedir. Elde edilen hafif biyo-yağ suda çözünebilmekte ağır biyoyağ olarak tanımlanan kısım ise biyoçar ile birlikte alınmaktadır. Düşük oksijen içerikli, yüksek enerji potansiyeline sahip, hidrofobik özellikte organik bir sıvı olan biyoyağ, deneysel koşullar ile hammaddenin yapısına bağlı olarak içerisinde pek çok bileşik bulundurabilmektedir. Elde edilen biyoyağ, ağır petrol yakıtlarının yerine doğrudan kömürle birlikte kullanılabilir veya benzin, dizel gibi yüksek kaliteli damıtık yakıtlara dönüştürülebilmektedir (Tekin, 2013).

2.1.3.3.1.Hidrotermal karbonizasyon

Hidrotermal karbonizasyon (HTC), nem oranı yüksek biyokütlenin, tarımsal atıklar ve kentsel atıkların karbon içeriği yüksek kömür benzeri katı ürüne (hidrokok) dönüştürüldüğü termokimyasal bir kömürleşme prosesi olarak tanımlanmaktadır. HTC prosesinde kullanılan reaksiyon ortamı, kritik altı sıcaklıklarda sıcak ve basınçlı su ortamıdır. HTC prosesinde su, en önemli anahtar bileşendir. Bu proses genellikle 180-350 °C arasındaki sıcaklıklarda, suyun doyma basıncından kısmen yüksek

basınçta ve bir dakikadan birkaç saate kadar çıkabilen reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmektedir (Arslan vd., 2016).

HTC prosesi düşük sıcaklıklar ve kendiliğinden oluşan basınç şartları altında gerçekleşmektedir. İşlem sonunda elde edilen ürünler karbonca zengin olan katı ürün (hidrokok), suda çözünebilir organik ve inorganik kimyasalları bulunduran sulu çözelti ve gaz fazda bulunan ürünlerdir. Kullanılan diğer termokimyasal teknolojilerin aksine HTC işlemi ekzotermik bir proses olup enerji eldesi bakımından daha fazla tercih edilmektedir. Literatürde hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile ilgili yapılmış çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan bazı biyoküteller; evsel atıksu, evsel katı atık, fermantasyon yan ürünü, domuz gübresi, sucul bitkiler, mısır silajı vb. atık türleridir. Pek çok çalışmada HTC işlemi sonucunda elde edilen biyokömürün (=hidrokok) kalite ve kimyasal bileşiminin hammadde ile sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda, sıcaklık ve sürenin artmasıyla biyokömürün enerji yoğunluğunun artış göstermesine karşılık biyokömür veriminin azaldığı belirlenmiştir. Biyokömürün kütleli veriminin % 45-70 aralığında ve kalori değerinin kullanılan biyokütleden daha fazla olduğu ifade edilmektedir. Biyoküttele bulunan inorganik bileşenlerin bir kısmı suda çözünebilir özellikte olduğundan, biyokömürün kül içeriği kullanılan hammaddeden düşük bulunmaktadır. Biyokömürün sahip olduğu kül içeriğinin düşük olması, gazlaştırma reaktörlerinde kül erimesinden dolayı meydana gelen kabuklanma ve tıkanma gibi sorunları da azaltmaktadır (Akarsu vd., 2016; Arslan vd., 2016).

HTC prosesinin sahip olduğu bazı avantajlar aşağıda belirtilmiştir: (İngelia, 2015).

- Çeşitli sayıda ıslak biyokütlerden faydalanmaya olanak sağlamakta ve atık yönetimi sektöründe önem arz etmektedir.
- Kendiliğinden oluşan basınçta çalışan çok kararlı bir prosesir.
- İşlem sonunda elde edilen hidrokok biyokütle girdisine bakılmaksızın oldukça homojen, iyi lojistik özelliklere sahip ve kolay geri kazanılabilir özelliktedir.

2.1.3.3.2. Hidrotermal sıvılaştırma

Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması, biyokütlenin yapısında bulunan katı biyopolimerik yapıların başlıca sıvı bileşenlere parçalandığı, sıcak ve basınçlı su ortamında biyokütlenin yeterli sürede sıvı yakıtlara dönüştürülebildiği termokimyasal bir işlemdir. Tipik hidrotermal sıvılaştırmada proses şartları, 250-374 °C sıcaklık ve 40-220 bar işletme basıncıdır. Hidrotermal sıvılaştırma prosesi, nemli biyokütlelerin kurutulmasına ihtiyaç duyulmadan sürdürülebilir olarak kullanılmasına olanak tanımaktadır. Hidrotermal sıvılaştırma (HTL) işleminde biyopolimerik yapılarda pirolitik mekanizmayı başlatmak için kullanılan sıcaklık ile sıvı fazı sağlamak için kullanılan basınç yeterli olmaktadır (Reza, 2015). Hidrotermal sıvılaştırma sonunda elde edilen ürün bio-oil veya biyoyağ olarak adlandırılmaktadır (Toor vd., 2011).

Suyun eşsiz ve çevreye faydalı bir çözücü olması, biyokütlenin su bazlı sıvılaştırılmasını önemli bir konuma getirmektedir. Hidrotermal sıvılaştırma yönteminin ıslak biyokütlelere uygulanabilmesi, düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi ve biyoyakıtlardan oksijen alımının yüksek kapasiteli olması kullanımını cazip duruma getirmektedir (Tekin ve Karagöz, 2013).

Hidrotermal sıvılaştırmada sıcaklık, basınç, tepkime süresi, tepkime ortamı kullanılan biyokütle parçacıklarının boyutu, katalizör kullanımı ve kullanılan biyokütlenin türü gibi birçok faktör elde edilen bio-oil'lerin bileşimlerini ve ürün verimlerini etkilemektedir. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi yaygın şekilde 250-300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. 300-350 °C sıcaklıklara kadar bio-oil verimlerinde artış gözleniyorken, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığı takdirde ise gaz ürünlerin verimlerinde artış gözlenmektedir.

Yüksek kaliteli sıvı yakıtların elde edilmesi amacıyla bio-oillere iyileştirme işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Bu işlemler, fiziksel (ayırma, çözücü ekleme, ekstraksiyon), kimyasal ya da katalitik olarak gerçekleştirilebilmektedir (Tekin, 2013).

2.1.3.3.3. Hidrotermal gazlaştırma

Biyokütlenin yüksek sıcaklık ve basınçlı su ortamında öncelikle sıvı bileşenlere ardından gaz bileşenlere parçalandığı termokimyasal dönüşüm işlemi hidrotermal gazlaştırma olarak tanımlanmaktadır (Tekin, 2013).

Biyokütle genel olarak su içerdiğinden sıradan gazlaştırma yönteminin kullanımında kurutulması gerekmekte ve bu durum da fazladan enerji gereksinimine yol açmaktadır. Ancak, hidrotermal gazlaştırma yöntemi su ortamında gerçekleştirildiğinden fazladan bir kurutma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır (Karatok, 2012).

Hidrotermal gazlaştırma işleminde suyun kritik noktası etrafında ve kritik üstü su koşullarında çözücü ve reaktif olma özelliklerinden yararlanılmaktadır. Biyokütlenin hidrolizi kritik altı ve kritik üstü su koşullarında hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Süperkritik su koşullarında biyokütlenin parçalanması sonucunda elde edilen reaktif türlerin suda çözünmesi biyokok oluşumunu engellemekte ve elde edilen gaz veriminin yüksek olmasını sağlamaktadır.

Hidrotermal gazlaştırma yöntemi yaygın olarak metan gazı ve hidrojen gazı elde etmek amacıyla uygulanmaktadır. Hidrotermal gazlaştırma işlemi elde edilmek istenen ürünlere göre üç bölümde incelenebilmektedir:

- Kritik altı sıcaklıklarda katalizör kullanımıyla gaz ürün eldesi,
- Kritik sıcaklık civarı ile 500 °C sıcaklık aralığında katalizör kullanılarak metan içeriği yüksek gaz ürün eldesi,
- 500 °C üstü sıcaklıklarda katalizör kullanılmadan ya da metal olmayan katalizör kullanımı ile hidrojen zengin gaz ürün eldesi.

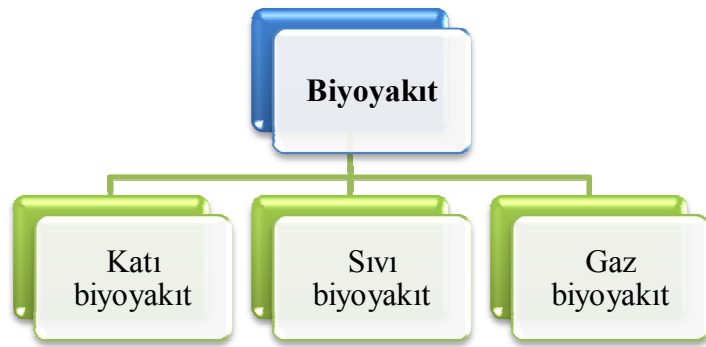
Hidrotermal gazlaştırma yöntemi ıslak biyokütlelere uygulanabilme, yüksek ısıl verim elde edilmesi, düşük CO kullanımıyla hidrojen içeriği yüksek ürün eldesi ile düşük miktarda kurum ve katran oluşturması gibi avantajlara sahiptir. Hidrotermal gazlaştırma yöntemi ile elde edilen ürünler, yakıt hücrelerinde, gaz türbinlerinde ve kimyasal sentezlerde geniş uygulama alanlarına sahiptir (Tekin, 2013).

2.2. Biyoyakıt ve Biyoyakıt Türleri

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle, biyolojik ve termokimyasal yöntemlerin kullanımıyla çeşitli biyoyakıt türlerine dönüştürülebilmektedir. Elde edilen biyoyakıtlar enerji içeriği yüksek, çevreyi koruyan, kaynak çeşitliliği ile arz güvenliğinde önem arz eden ve motor yakıtı olarak kullanıma uygun alternatif yakıtlardır (Aksoy vd., 2016). Biyoyakıtlar tek başına kullanılabilirlerinin yanı sıra fosil yakıtlarla karıştırılarak da kullanılabilir (Dağdelen, 2015).

Biyokütle kullanımıyla üretilen biyoyakıtların yapısındaki karbon (C), bitkilerin havada bulunan karbondioksiti (CO₂) parçalaması sonucunda elde edildiğinden biyoyakıtların kullanılması ile birlikte atmosferde net CO₂ artışı meydana gelmemektedir. Günümüzde küresel ısınma büyük problem oluşturduğundan biyoyakıtların önemi artmaktadır. Biyoyakıtların kullanımı enerji ve çevre politikaları ile birlikte tarımsal ve kırsal kalkınma politikalarında da önemli bir konu haline gelmiştir (Day ve Kolsarıcı, 2016).

Biyoyakıtlar Şekil 2.11’de görüldüğü üzere katı biyoyakıtlar, gaz biyoyakıtlar ve sıvı biyoyakıtlar olmak üzere 3 kısımda gruplandırılabilir (Dağdelen, 2015).



Şekil 2.11. Biyoyakıtların sınıflandırılması (Dağdelen, 2015)

- **Katı biyoyakıtlar;** biyokömür, biyopelet, odun kömürü, biyo briket,
- **Sıvı biyoyakıtlar;** biyodizel, biyoetanol, biyometanol, bio-oil,
- **Gaz biyoyakıtlar;** biyogaz, biyosentez gazı, biyohidrojen.

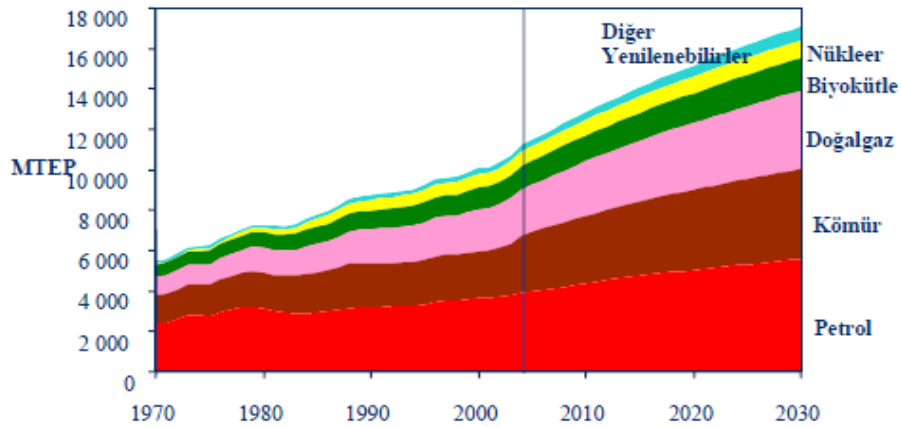
Günümüzde güncel olarak biyoyakıt kullanımını gündeme getiren gerekçeler aşağıda belirtilmektedir (Sabancı, 2010):

- Fosil kökenli yakıtların sebep olduğu çevre kirliliğini azaltmak,
- Egzoz emisyonlarının canlı yaşamında oluşturduğu riskleri azaltmak,
- Enerji güvenliğini sağlamanın yanında enerjide dışa bağımlılığı azaltmak,
- Kırsal kalkınmanın gelişmesine katkıda bulunmak.

2.2.1. Dünya’da biyoyakıtların kullanım profili

İnsanoğlunun varoluşundan beri, yaşam gereksinimlerinin karşılanması amacıyla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Tüm dünyada enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmakta olup günümüzde de enerji en güçlü stratejik konumda yer almaktadır (Kapluhan, 2014).

Fosil yakıt tüketiminin ve enerjiye olan ihtiyacın artması sonucunda, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının kullanımı ile ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır. Şekil 2.12’de dünya birincil enerji talebi referans senaryosuna göre kömür, petrol ve doğalgazın 2030 yılına kadar etkinliğini koruyacağı, biyokütle ise önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olacağı öngörülmektedir (Çağal, 2009).

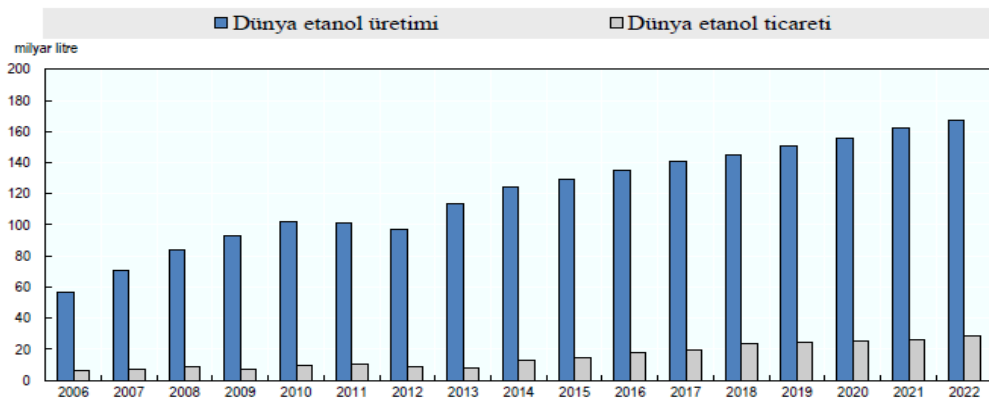


Şekil 2.12. Dünya birincil enerji talebi referans senaryosu (Çağal, 2009).

Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) hazırlamış olduğu referans senaryoya göre 2035 yılına kadar küresel elektrik ihtiyacı % 70 üzeri bir artış göstererek 32.000 Tws'e ulaşacağı belirtilmektedir. Meydana gelen bu artış çoğunlukla Çin ve Hindistan başta olmak üzere OECD dışı ülkelere kaynaklı olmaktadır. Genellikle

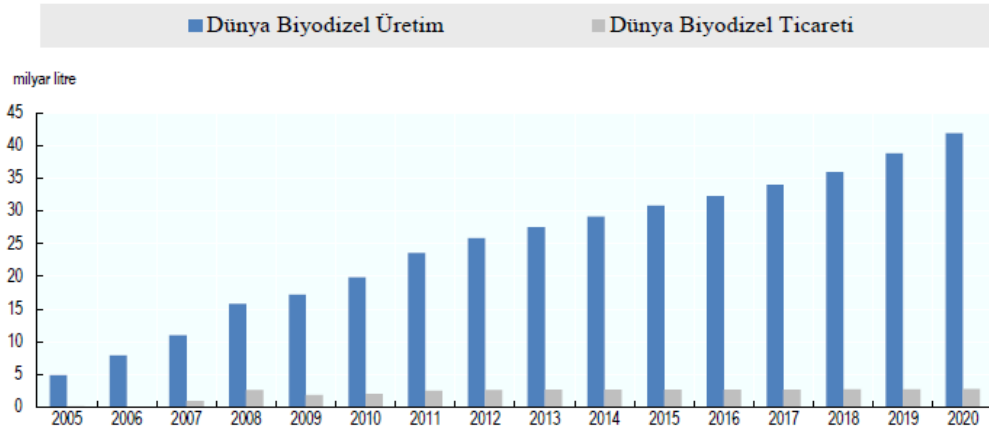
OECD dışı ülkelerde kömür küresel elektrik üretiminde önemli bir konumda yer almakta ancak, toplam bileşimdeki payında düşüş gözlenmektedir. OECD ülkelerinde kömür bazlı enerji üretiminde azalma görülmekte, doğalgaz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına bağlı elektrik üretim payının ise 2035 yılında 2010 yılına kıyasla % 20'den % 31'e yükseleceği öngörülmektedir. OECD ülkelerinde yenilenebilir enerji kaynaklarının payı genellikle rüzgâr enerjisi (% 47), biyokütle enerjisi (% 16), fotovoltaik güneş enerjisi (% 15) ve hidro enerji (% 11) kaynaklıdır. OECD dışı ülkelerde de yenilenebilir enerji kaynaklarının payını hidro enerji (% 42), rüzgâr enerjisi (% 25), biyokütle enerjisi (% 16) ve fotovoltaik güneş enerjisi (% 10) oluşturmaktadır.

Dünya etanol üretimi 2012 yılında ABD ve Brezilya'daki düşüşlerden kaynaklı olarak 2000 yılından beri ilk defa azalış göstermiştir (Şekil 2.13). OECD ve FAO' ya göre 2022 yılına kadar dünya etanol üretiminin 2010-2012 ortalamasına göre % 70 oranında artış göstereceği ve 168 milyar litreye ulaşacağı öngörülmektedir. Ayrıca, üç büyük üreticinin ABD, Brezilya ve Avrupa Birliği olarak kalacağı düşünülmektedir. Brezilya'da etanol kullanımının artması durumu, ileri düzey biyoyakıt zorunluluklarının sağlanmasında gerekli olan esnek-yakıt sanayisinin gelişimi ve ABD'nin ithalat talebi ile ilgilidir. Gelişmekte olan ülkelerde etanol üretiminin 2012 yılında 42 milyar litreden 2022 yılında 72 milyar litreye yükseleceği beklenmektedir. Piyasadaki bu arz artışının % 80'inini Brezilya oluşturmakta ve kalan kısmın büyük bölümü Çin'den gelmektedir. Çin'deki bu büyümenin, etanol üretiminde mısır kullanımının arttırılması yasaklandığından manyok ve sorgumdan geleceği tahmin edilmektedir (Dağdelen, 2015).



Şekil 2.13. Dünya etanol piyasası gelişimi (Dağdelen, 2015)

2022 yılında küresel biyodizel üretiminin 41 milyar litreye ulaşacağı ve Avrupa Birliği'nin açık ara en büyük biyodizel üreticisi ve tüketicisi olacağı öngörülmektedir (Şekil 2.14). Biyodizel üretiminde diğer önemli ülkelerin Arjantin, ABD, Brezilya, Tayland ve Endonezya olduğu belirtilmektedir. Etanolün aksine gelişmekte olan ülkelerde Brezilya, Endonezya, Tayland ve Malezya büyümenin en çok gerçekleşeceği ülkeler olmakla birlikte, biyodizel üretiminde geçmiş yıllardaki eğilimin biraz ilerisinde olması beklenmektedir. Bu ülkelerde toplam biyodizel üretiminin 2022 yılına kadar 14 milyar litreye ulaşacağı düşünülmektedir (Dağdelen, 2015).



Şekil 2.14. Dünya biyodizel piyasası gelişimi (Dağdelen, 2015)

2.2.2. Türkiye’de biyoyakıtların kullanım profili

Türkiye’de son yıllarda artan şehirleşme ile sanayi ve hizmet sektörlerinin gelişmesi sonucunda enerji talebi artmakta ve bu enerji talebinin 2020 yılında şimdiki seviyeye göre %146 oranında bir artış göstermesi beklenmektedir (Bölük ve Koç, 2013). Enerji talebinin artması ile Türkiye enerjide dışa bağımlı hale gelmekle birlikte toplam enerji talebinin yalnızca % 28’i birincil üretimden karşılanabilmektedir. Bunlara ek olarak, Türkiye’nin sera gazı emisyonu 1990 yılına göre % 115 artmış olmakta ve bu emisyonun büyük çoğunluğu enerji sektöründen kaynaklanmaktadır (Dağdelen D, 2015). Enerjide meydana gelen sorunlar ve dışa bağımlılık ülkemizde enerji konusunda alternatif enerji kaynaklarının değerlendirilmesi gerektiği sonucunu ortaya çıkarmıştır (Sabancı vd., 2010).

Dünya’da yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı giderek yaygınlaşmakta olup çevre bilincinin arttırılması ve alternatif enerji kullanımına yönelik verilen desteklerden pek çok ülke olumlu yönde faydalanmaktadır. Bu kapsamda dünyada giderek yaygınlaşan biyoyakıt enerjisi, ülkemizde de olumlu yönde etkilenmiş ve başta biyodizel olmak üzere biyoyakıtlarla ilgili çalışmalar 2000’li yıllardan sonra hız kazanmıştır. 2001 yılında Sanayi ve Ticaret Bakanlığı tarafından “Biyodizel Çalışma Grubu” nun kurulması ile birlikte biyodizelle ilgili olan çalışmaların yasal sürecinin başlamasıyla devam etmiştir. Bunu izleyen dönemde Türkiye’de biyodizel üretimi hızlı bir artış göstermiştir.

Hızlı gelişen dizel teknolojisinin benzinli araçlarla rekabet edebilir seviyeye ulaşması ve biyodizelin dizel yakıtla oranla daha düşük fiyata sahip olmasından dolayı ülkemizde biyodizelin, hızlı bir gelişim gösterdiği görülmektedir. Dizel teknolojisinin sağladığı güç ve yakıt maliyetinin benzine oranla az olması, binek araçlardaki gelişmelerin dizel araçlar lehine sonuçlanmasına neden olmaktadır (Sabancı vd., 2010).

Biyodizel üretiminin hammaddesi olan bitkisel yağ ve yağlı tohumlarda Türkiye ithalatçı konumunda bulunmaktadır. Yağlı tohumlu bitkilerde arzın yeterli olmaması nedeniyle biyoyakıt üretiminde hammadde sıkıntısı yaşanmaktadır. Türkiye’de mevcut olan biyodizel üretim tesislerinin % 90 oranında hammaddeyi ithalat yolu ile karşıladığı ifade edilmektedir. Biyodizelin akaryakıt istasyonlarında satışı ile birlikte yağlı tohumlara olan talebin daha da artacağı beklenmektedir (Dağdelen, 2015).

Türkiye’de tarımsal atıklar büyük bir biyokütle potansiyelini oluşturmaktadır. 2011 yılı verilerine göre yıllık toplam tarımsal atık miktarı 50-65 milyon ton arasında olup toplam geri kazanılabilir enerji potansiyelinin yaklaşık 17 milyon ton petrol eşdeğerinde olduğu belirtilmektedir. Tarla bitkileri, anız artıkları, bağ ve meyve bahçeleri budama artıkları, bahçe ve sera bitkileri artıkları ile meyve kılıfları ve dış kabuklar bu atıklardan bazılarıdır.

Türkiye’de hayvan yetiştiriciliğinden elde edilen artıklar da önemli bir biyokütle kaynağıdır. Biyoyakıt hammaddesi olarak kullanılan tarımsal ürünlerin yanı sıra ülkemizde genellikle süt sığırları, et sığırları, tavuk, horoz, koyun, keçi, at, eşek ve katırdan elde edilen hayvansal atıklar yakıt olarak kullanılabilir. Bu

hayvanlardan yıllık 10.849 milyon ton kuru madde (KM) kadar atık elde edilebilmektedir. 1 ton hayvansal atıktan 200 m³ biyogaz elde edilebileceği, bu nedenle Türkiye'nin biyogaz potansiyelinin 2.169 milyar m³ olduğu kabul edilmektedir.

Türkiye'de üretimi yaygın şekilde yapılmakta olan şeker pancarı, patates, mısır ve buğday gibi ürünler biyoetanol üretiminde en verimli hammaddeler olarak kullanılmaktadır. Ancak biyoetanol üretiminde hammadde olarak kullanılacak buğday üretimi toplam üretimle karşılaştırıldığında düşük seviyede kalmaktadır. Kalite sorunlarının olması nedeniyle gıda sanayinde kullanılmayan buğdayın etanol üretimine aktarılmasıyla birlikte talebin artırılması sağlanmış olacaktır (Dağdelen, 2015).

2.3. Kaynak Özetleri

Makrofit bitkilerden hidrotermal dönüşüm yöntemlerinin kullanımı ile biyoyakıt elde edilebilirliği üzerine yapılan çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Bu çalışmalar ile ilgili literatürde yer alan kaynak özetleri aşağıda açıklanmıştır:

Duan vd. (2013), sucul bitkilerden olan *Lemna* türü su mercimeğinin hidrotermal dönüşümü işleminde ürün dağılımı ve bileşimi üzerinde reaksiyon koşullarının etkisini incelemişlerdir. Su mercimeğinin hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünler (bio-oil, suda çözünenler, gaz ve katı ürünler) üzerinde sıcaklık (270-380 °C), zaman (10-120 dk), reaktör yüklemesi (0.5-5.5 g) ve K₂CO₃ yüklemesi (ağırlıkça % 0-50) gibi reaksiyon şartlarının etkisi belirlenmiştir. Bu dört değişkenden sıcaklık ve K₂CO₃ yüklemesinin her zaman her bir bileşenin miktarına en fazla etki eden faktörlerden olduğu tespit edilmiştir. Ancak K₂CO₃ kullanımının bio-oil ve gaz üretimi için olumsuz olduğu belirlenmiştir. Kullanılan su mercimeğinin hidrotermal dönüşümünden orijinal su mercimeği hammaddesine göre C ve H bakımından zengin, O seviyesi azaltılmış olan bio-oil üretilmiştir. Elde edilen bio-oilin üst ısıl değeri 26-32 MJ/kg aralığında bulunmuştur. Temel bio-oil bileşenlerinin ketonlar ve onların alkilleştirilmiş türevleri, alkoller, heterosiklik nitrojen içeren bileşikler, doymuş yağ asitleri ve hidrokarbonları içerdiği rapor edilmiştir. Elde edilen gaz ürünlerin de temelde CO₂ ve H₂ ile az miktarda CH₄ ve CO olduğu belirtilmiştir.

Gao vd. (2013), zararlı sucul makrofitlerden olan su sümbülünün hidrotermal karbonizasyon işlemi ile elde edilen hidrokokun kimyasal ve yapısal özellikleri üzerinde alıkonma süresinin etkisini incelemişlerdir. Su sümbülünün hidrotermal karbonizasyonu deneysel olarak 240 °C’de 30 dk -24 h aralığında gerçekleştirilmiş ve hidrokok ürünlerinin kimyasal ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Tüm hidrokok ürünlerinde H/C ve O/C oranlarına bağlı üst ısıl değerler 16.83-20.63 MJ/kg aralığında bulunmuştur. Alıkonma süresinin hidrokok numunelerinin kimyasal özellikleri üzerinde 4 saatten sonra biraz etkili olduğu belirlenmiştir. Alıkonma süresinin 4 saatten fazla olduğu durumlarda hidrokok ürünlerinin termogravimetrik analizinde piroliz davranışına neredeyse benzer bir davranış sergilediği görülmüştür. Zamanın artmasıyla birlikte hidrokok daha iyi yapısal karakterizasyon sergilemiştir. Hidrokokların yüzeyinde mikrogözeneklerin oluşumu ile mikrogözenek üretim reaksiyonunda selüloz ve hemiselülozun dönüşümü gözlenmiştir.

Zhang vd. (2013), makrofit bitkilerden istilacı etkileri olan su sümbülünü değerlendirme yoluna gitmişlerdir. Su sümbülünü hidrotermal sıvılaştırma yönteminde kullanarak ürün dağılımı ve belirlenmesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Su sümbülünün hidrotermal sıvılaştırma işlemi 240-340 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Ürün belirlenme ve ürün dağılımı gaz kromatografisi, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Ağır yağlar ile suda çözünür yağların bileşimi çeşitli sıvılaştırma sıcaklıklarında belirlenmiştir. Toplam bio-oil veriminin sıcaklık artışı ile arttığı, 320 °C sıcaklıkta en yüksek seviyeye ulaştığı, sonrasında ise düştüğü belirlenmiştir. Su sümbülü biyokütlesi düşük sıcaklıklarda küçük moleküler bileşenlere ayrılabilirken, sekonder polimerizasyon reaksiyonlarının biyoyakıt üretiminde önemli bir ekonomik faktör olan daha yüksek üst ısıl değerli yağlı ürün formları ile 280 °C sıcaklığın üzerinde gerçekleştiği saptanmıştır. Daha yüksek sıcaklıkların suda çözünebilir yağlardaki fenoller ve siklopentenler gibi yüksek katma değerli ürünlerin üretiminde fayda sağladığı bulunmuştur. Elde edilen verilere göre hidrotermal sıvılaştırma yöntemi kullanılarak su sümbülünden biyokimyasallar veya rafine biyoyakıtların üretilebileceği belirtilmiştir.

Singh vd. (2015), su sümbülünün (*Eichornia crassipes*) 250-300 °C sıcaklık aralığında su sümbülü:H₂O (1:3, 1:6 ve 1:12) değerlerini kullanarak termal ve

katalitik hidrotermal sıvılaştırılmasını incelemişlerdir. Termal çalışmalar (250, 280 ve 300 °C) sıcaklıklar ile (15, 30, 45 ve 60 dk) alıkonma süreleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ayrıca 15dk alıkonma süresi ve 280°C reaksiyon şartlarında biyokütle:H₂O oranının (1:3, 1:6 ve 1:12) etkisi incelenmiştir. Katalitik çalışmalar KOH ve K₂CO₃ katalizörleri kullanımıyla 280 °C ve 15 dk alıkonma süresinde yürütülmüştür. Buna ek olarak ürün dağılımı üzerinde katalizör etkisi incelenmiştir. Yüksek bio-oil verimi ve bio-oil dönüşümü için optimum reaksiyon şartlarının 280°C sıcaklık, 15 dk alıkonma süresi ve biyokütle:H₂O (1:6) olduğu tespit edilmiştir. Alkali katalizör kullanımının bio-oil1 ve toplam bio-oil verimini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Maksimum dönüşümün (% 89) 1 N KOH çözeltisi kullanımıyla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Alkali katalizörlerin kullanımı bio-oil1'inalifatik ve aromatik içeriğini arttırırken bio-oil2'nin alifatik içeriğinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre alkali katalizör kullanımının katma değerli hidrokarbonların üretiminde su sümbülündeki karbon ve hidrojenden faydalanmak için etkili bir yol olduğu sonucuna varılmıştır.

Poerschmann vd. (2015), istilacı sucul bitkilerden olan *Elodea nuttallii*'nin hidrotermal karbonizasyonu yoluyla elde edilen hidrokok ve çözünmüş organik madde fazlarının karakterizasyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada *Elodea nuttallii* hidrokok üretmek amacıyla 200 °C ve 240 °C sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyona tabi tutulmuştur. İşlenmemiş bitkideki organik karbon miktarının ağırlıkça yaklaşık % 58'inin işlem sıcaklığında katı hidrokoka dönüştüğü gözlenmiştir. Çözünmüş organik maddede yoğun olarak bulunan proses suyunun biyogaz üretiminde iyi bir substrat sağladığı belirlenmiştir. Sodyum ve potasyum dışında temelde hidrokoka taşınan çok miktarda inorganik fonksiyonun toprak iyileştirilmesinde hidrokokun olası uygulamalarını engelleyebileceği ifade edilmiştir. Hidrokokun sahip olduğu kül içeriğinin ağırlıkça % 40 ve nispeten daha düşük organik karbon içeriğinin ağırlıkça % 36 olmasının düşük üst ısıl değere sahip olmakla ilgili olduğu belirtilmiştir. Yağ asitleri hidrotermal işlemde dolayı yağlardan tamamen hidroliz edilmiştir. Düşük molekül ağırlıklı karboksilik asitler (asetik asit ve laktik asit) fenoller ve fenolik asitler temel organik ürünlere ayrılmıştır.

Golzary vd. (2016), dünyada en hızlı büyüyen sucul makrofitlerden olan *Azolla* türlerinin yetiştirme ve dönüşüm uygulamaları ile birlikte biyorafineride hammadde olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışma yetiştirme ve dönüşüm olarak iki bölümde incelenmiştir. Yetiştirme kısmı, laboratuvar koşullarında *Azolla*'nın en yüksek büyüme hızı için gerekli olan optimum şartları bulmak için yapılmıştır. Elde edilen sonuçların, kullanılan su altı eğreltisinin yetişmesini kontrol etmede ve ayrıca sulak alanların korunmasını sağlamada yardımcı olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada *Azolla*'nın maksimum büyüme hızı için en önemli değişkenlerin nem oranı ve pH olduğu belirtilmiştir. Dönüşüm kısmında, tüm denemeler *Azolla-Anabaena* birlikteliğinin faydalı özelliklerini maksimuma çıkarmak ve bu birlikteliğin yeni uygulamalarını bulmak için yapılmıştır. *Azolla*'nın yetiştirme ve hasat işlemlerinin ardından bu biyokütlenin termokimyasal dönüşüm prosesinde bir hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Biyodizel, sıvı gübre, ham bio-oil ve hidrokok üretmek amacıyla kullanılan *Azolla* yağ ekstraksiyonu, hidrotermal işlem, hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz yöntemleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Bu işlemlerin ardından, sıvı ve katı kalıntı ayrılmış, sırasıyla gelecekte sıvı gübre üretiminde ve ağır metal gideriminde kullanımı analiz edilmiştir. Ayrıca yüksek büyüme hızına sahip bu zararlı otun biyorafinerilerde besleme olarak kullanılabilirliği incelenmiş ve hasat edilmesiyle sulak alanların korunacağı ifade edilmiştir. *Azolla*'nın maksimum büyüme hızının iki katına çıkma süresi olarak görülen 2.1 gün ile 22 °C sıcaklık, 20 lüks ışık şiddeti, % 75 nemlilik ve pH=6.4 şartlarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Sulu hasat edilen *Azolla* hidrotermal şartlarda ham bio-oile dönüştürülmüş ve ısıl değer 0.86'dan 31.0 MJ/kg değerine yükseltilmiş, verim de % 39 olarak bulunmuştur. Piroliz işleminden elde edilen ham bio-oillerin ise % 29 verime ve 33.2 MJ/kg üst ısıl değere sahip olduğu gözlenmiştir. 300 °C sıcaklıkta gerçekleşen hidrotermal sıvılaştırma işleminden önce 180 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ön işleme en yüksek kaliteli bio-oil üretilmiştir. *Azolla*'nın yağ içeriğinin yaklaşık % 11.7 olduğu ve sırasıyla % 38.7 doymuş, % 39.49 tekli doymamış, % 19.81 çoklu doymuş yağ asitlerini içerdiği belirlenmiştir. Hidrotermal işleme birlikte ayrıca azotça zengin sıvı elde edilmiştir.

Miranda vd. (2016), sucul bitkilerden olan *Azolla* türlerinin biyoyakıt üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. *Azolla filiculoides* türünün hidrotermal sıvılaştırma işlemi 260, 280 ve 300 °C sıcaklıklarda, 15 dk

alıkonma süresinde, çözücü olarak saf su kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. 260, 280 ve 300 °C sıcaklıklarda bio-oil verimleri sırasıyla % 15.83, 21.50 ve 16.0 olarak bulunmuş ve en yüksek bio-oil verimi 280 °C’de elde edilmiştir. Toplam bio-oil miktarı sıvı kısmın ekstraksiyonundan elde edilen eter fraksiyonu olan bio-oil1 ve katı kısmın ekstrakte edilmesinden oluşan aseton fraksiyonu olan bio-oil2’den oluşmuştur. Bio-oil2’nin yüksek viskoziteye sahip katranımsı görünümde olduğu belirlenmiştir. Katı kalıntı verimlerinin 260 °C’den 300 °C’ye kadar artan sıcaklıklarda, % 63.83’den % 33.83’e kadar devamlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. 260 °C’den 280 °C’ye geçişte gaz veriminin düştüğü belirlenmiştir. 280 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda gaz veriminin % 7.1’e yükseldiği görülmüştür. *Azolla filiculoides* biyokütlesinin hidrotermal sıvılaştırma işleminin, pirolizden elde edilen verilere göre iki temel ürün olan biyogaz ve hidrokok dağılımının benzerlik gösterdiği bulunmuştur. Hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz işlemlerinden elde edilen ortalama biyogaz miktarları sırasıyla % 6.05 ve % 12 iken, hidrokok miktarlarının her iki yöntem için de yaklaşık % 50 olduğu tespit edilmiştir. Fakat bio-oil veriminin hidrotermal sıvılaştırma işlemi ile % 21.5’e kadar çıkabildiği piroliz işlemiyle ise bu verimin % 14’de kaldığı saptanmıştır.

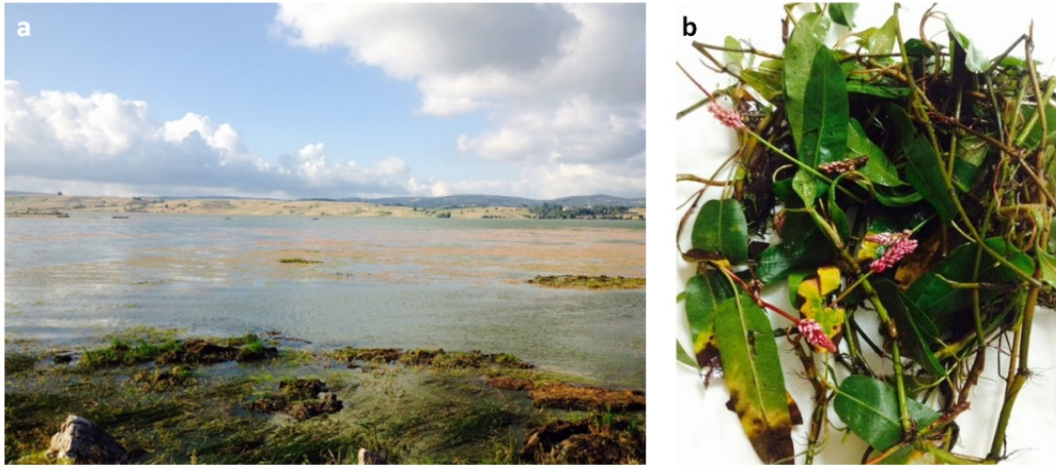
Rather vd. (2016) istilacı makrofitlerden boynuzotunun (*Ceratophyllum demersum*) ikinci nesil biyoyakıtlardan olan hidrokoka dönüşümünü laboratuvar ölçekli katalitik hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle incelemiştir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi katalizörlü ve katalizörsüz olarak yüksek basınçlı bir reaktörde, kritik altı sıcaklıklarda (240-320 °C), 10-40 dk alıkonma süresinde ve farklı biyokütle:su (1:4, 1:6, 1:8 ve 1:12) oranlarında gerçekleştirilmiştir. Katalizörün kullanılmadığı şartlarda, 300 °C sıcaklıkta ve 30 dk alıkonma süresinde en yüksek üst ısıl değer ve enerji yoğunluğu sırasıyla 24.11 MJ/kg ve 1.64 olarak bulunmuştur. Katalizör kullanılmadan elde edilen hidrokokun ısıl değeri KOH, Na₂CO₃ ve asetik asit katalizörlerinin kullanımıyla sırasıyla 29.0, 27.5 ve 26.48 MJ/kg değerlerine yükseltilmiştir. Katalitik hidrokokun üst kademeli bitümlü kömüre (taş kömürüne) benzer H/C O/C atomik oranlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon işleminde elde edilen hidrokok verimi % 38 iken sırasıyla asetik asit>Na₂CO₃>KOH katalizörlerinin kullanımında azaldığı fakat, enerji veriminin KOH>Na₂CO₃>asetik asit katalizörleri kullanımında arttığı tespit edilmiştir.

Rather vd. (2017), makrofit yapılı göl bitkilerinden olan *Potamogeton Lucens*'in hidrotermal karbonizasyon (HTC) yoluyla katı biyoyakıtta dönüştürülebilirliğini incelemişlerdir. HTC işlemleri yüksek basınçlı bir reaktörde 240-320 °C sıcaklık aralığında, 10-40 dk reaksiyon süresinde, 1:4-1:12 biyokütle:su oranlarında gerçekleştirilmiştir. KOH, Na₂CO₃ ve asetik asit kimyasal ilavesinin yapıldığı durumda gerçekleştirilen HTC işlemi ile elde edilen hidrokokun, bitümlü ve alt bitümlü kömür seviyesi ile hiç kimyasal ilavesinin olmadığı durumda gerçekleştirilen HTC işlemiyle elde edilen hidrokoka kıyasla üst ısıl değer (HHV) ve enerji yoğunluğunun (E_d) arttığı gözlenmiştir. Üst ısıl değerdeki artış kullanılan kimyasal katkı maddesine göre asetik asit>Na₂CO₃>KOH şeklinde bulunmuştur. Hidrokok veriminin herhangi bir kimyasal ilavesinin olmadığı durumda % 39, KOH ve Na₂CO₃ ilavesinde % 36, asetik asit ilavesinde ise % 37 olduğu belirlenmiştir. Enerji yoğunluğunun (E_d) HTC işleminde kimyasal eklemesinin yapılmadığı durumda 1.69 olduğu KOH, Na₂CO₃ ve asetik asit ilavesiyle sırasıyla 1.72, 1.76 ve 1.84 olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmada HTC yöntemiyle elde edilen hidrokokun alternatif yakıt olarak kullanım potansiyelinin yüksek olduğu ifade edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda biyokütle kaynağı olarak makrofit yapılı göl bikilerinden, Türkçe’de “Su Çoban Değneği” olarak bilinen *Polygonum amphibium* (PA) kullanılmıştır. PA deneysel işlemlerde kullanılmak amacıyla Samsun-Ladik Gölü’nden örneklenmiştir. Şekil 3.1’de Ladik Gölü yüzeyini kaplayan makrofitler ile gölden örneklenen *Polygonum amphibium* gösterilmiştir.



Şekil 3.1. a) Ladik Gölü yüzeyini kaplayan makrofit yapılı göl bitkileri b) *Polygonum amphibium*

Polygonum amphibium'un kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. *Polygonum amphibium*'un kimyasal bileşimi (Ho, 1979)

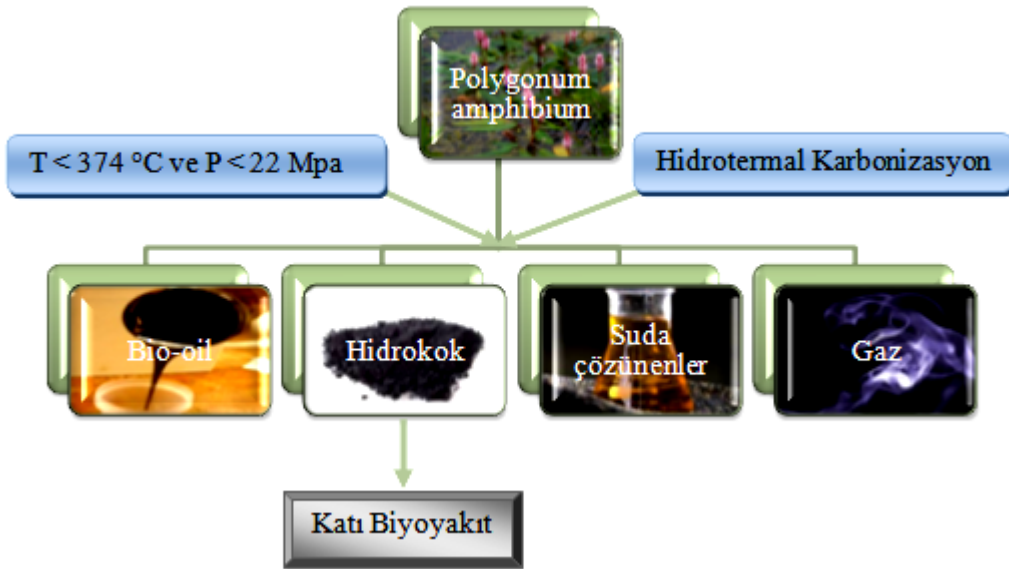
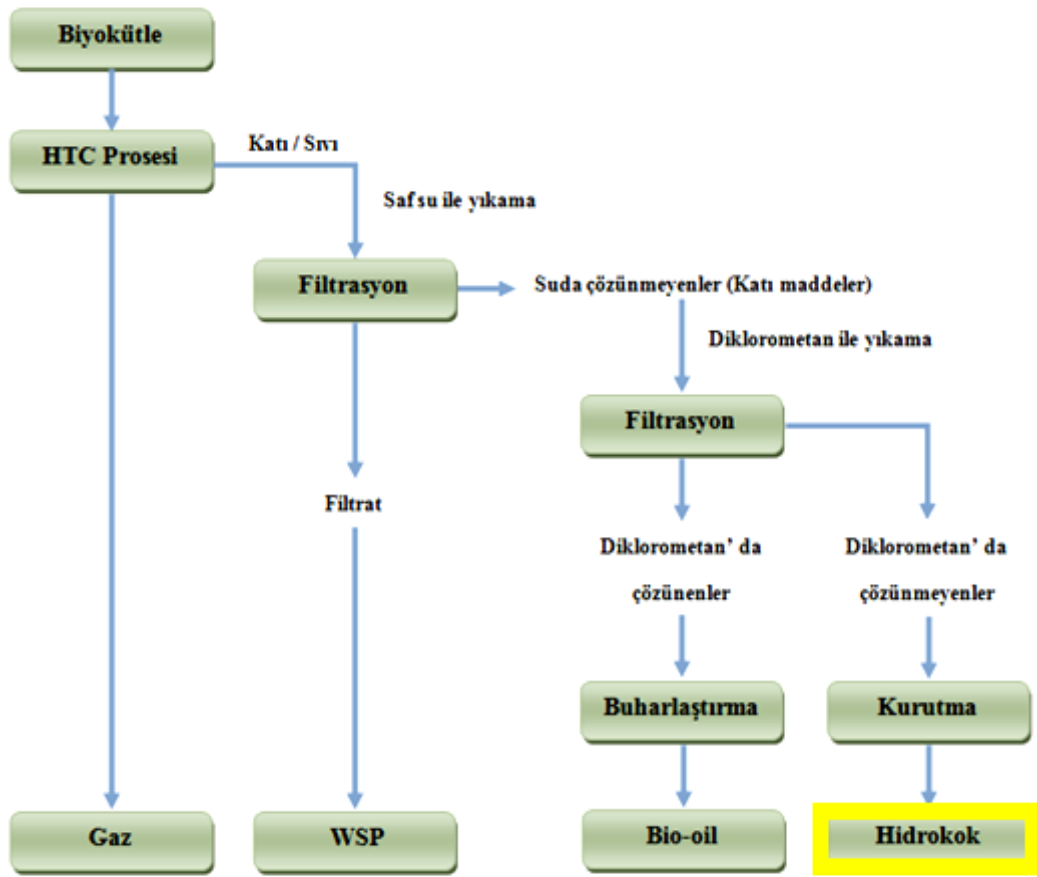
<i>Polygonum amphibium</i> ' un Kimyasal Bileşimi		
	Sap (Kök) Kısmı	Yaprak Kısmı
Kül İçeriği (mg/g)	86.30	75.00
Karbon İçeriği (mg/g)	480.00	19.00
Azot İçeriği (mg/g)	19.76	36.58
Fosfor İçeriği (mg/g)	4.52	3.26

3.2. Yöntem

3.2.1. PA biyokütlesinin hidrotermal karbonizasyonu

Bu tez çalışmasında biyokütleden biyoyakıt elde etmek amacıyla hidrotermal dönüşüm yöntemlerinden olan hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemi kullanılmıştır. Biyokütlenin HTC deneylerinde, özel yapım paslanmaz çelik reaktör (otoklav) kullanılmıştır. Örneklenen *Polygonum amphibium* (PA) literatüre uygun şekilde saf su ile yıkanmış, etüvde 75 °C’de 24 saat sürede kurutulmuş ve ardından öğütülmüştür. 125-250 µm arasındaki tanecik boyutundaki PA numunesietüvde 225, 250, 275, 300 °C sıcaklıklarda 1:8 PA:su oranında (0.5 g kuru bazda PA:4 mL saf su), 30 dk süre ile paslanmaz çelik reaktör içinde HTC işlemine tabi tutulmuştur. HTC işlemi ayrıca kimyasal ilavesi asetik asit (1 M çözeltinin 0.1 mL’si), KOH (hammadenin ağırlıkça % 3’ü) ve Na₂CO₃ (hammadenin ağırlıkça % 0.5’i) alınarak gerçekleştirilmiştir. İşlemler sonunda etüvden alınan reaktör, hızlı soğutma uygulanarak çeşme suyu kullanımıyla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrasında reaktör haznesinde yer alan katı ve sıvı ürünler belli hacimlerde saf su ile durularak alınmıştır. Alınan bu sulu karışım, Rundfilter 100 Stück 100 mm No: 300210 filtre kağıdı kullanılarak filtrelenmiş, suda çözünmeyen katı kısım diklorometan ile yıkanarak ayrılmıştır. Hidrokok olarak adlandırılan bu numune etüvde 70 °C’de 24 saat süresince bekletilerek kurutulmuş ve etiketlenmiştir. Yapılan deneylerde hidrokok verimi ve diğer enerji karakteristikleri (sıcaklık, biyokütle:su seyreltme oranı ve alıkonma süresinin etkisi) üzerinde çalışılmış ve hidrokokun enerji karakteristikleri üzerinde asetik asit, KOH ve Na₂CO₃ kimyasallarının ilavesinin rolü incelenmiştir.

Şekil 3.2’de hidrotermal karbonizasyon prosesindeki işlem basamakları gösterilmektedir. Çalışma kapsamında hedeflenen ürün hidrokok olduğundan diğer HTC ara ürünleri (gaz ürünler, suda çözünen ürünler “WSP”, bio-oil) ile ilgilenilmemiştir.



Şekil 3.2. Hidrotermal karbonizasyon prosesi işlem basamakları

Kurutulmuş olan hidrokokların elementel analizi (C, H, N) hizmet alımı yapılarak Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Analiz Laboratuvarında CHNS Element analiz cihazında (*LECO TruSpec Micro*) ile gerçekleştirilmiştir. Hidrokokların kül analizleri ASTM D1102-84 (2013) standardına uygun olarak 580°C’de 30 dk bekletilerek yapılmıştır. Numunelerin oksijen içeriği literatür’e uygun olarak 100-(C+H+N+kül) bağıntısı ile hesaplanmıştır. Hidrokokların üst ısı değerleri (HHV) aşağıda gösterilen Channiwalaa ve Parikh’in eşitliği,

$$HHV (MJ/kg) = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211A \quad (3.1)$$

ile hesaplanmıştır. Burada C, H, O, N, S ve A değerleri numunede (kuru bazda) kütleli yüzde olarak sırasıyla elementel karbon, hidrojen, oksijen, azot, sülfür ve kül miktarlarını ifade etmektedir.

Kuru numunelerin hidrokok verimi (Y), enerji yoğunluğu (E_d), enerji verimi (E_y) ve karbon geri kazanımı (C_{rec}) gibi diğer enerji karakteristikleri aşağıdaki formüller,

$$Y(\%) = \frac{\text{Kuru hidrokok kütlesi}}{\text{Kuru hammadde kütlesi}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$E_d = \frac{\text{Hidrokokun üst ısı değeri (HHV}_{kok})}{\text{Hammaddenin üst ısı değeri (HHV}_{ham})} \quad (3.3)$$

$$E_y(\%) = E_d \times Y \quad (3.4)$$

$$C_{rec} = \frac{\frac{\%C_{kok}}{100} \times \text{hidrokok kütlesi}}{\frac{\%C_{ham}}{100} \times \text{kuru hammadde kütlesi}} \times 100 \quad (3.5)$$

kullanılarak hesaplanmıştır (Rather vd., 2017).

3.2.2. PA hidrokoklarının termal analizi

Termal analiz yöntemleri, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları termogravimetrik analiz (TGA) ile diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleridir.

TGA, kontrollü atmosfer ortamında programlı bir ısıtmaya maruz bırakılan numunelerin, sıcaklık artışı ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemeye en yaygın kullanılan termal analiz yöntemidir. TGA ile numunenin saflığı, termal bozunma davranışı, ayrışma kinetiği ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kayıpları incelenebilmektedir. TGA'da sıcaklığın artmasıyla birlikte eş zamanlı olarak meydana gelen kütle kayıplarıyla ilgili veriler analiz cihazında bulunan kontrol birimi ve fırın ile bağlantılı çalışan bir bilgisayar aracılığıyla kaydedilmektedir.

DTA yöntemi ile analizi gerçekleştirilecek numune ile inert bir referans madde arasındaki sıcaklık farkı sürekli olarak kaydedilir. Bu sayede sıcaklıkla beraber numunede meydana gelen fiziksel veya kimyasal değişikliklerin ısı alan (endotermik) veya ısı veren (ekzotermik) süreçlerin hangisiyle gerçekleştiği belirlenebilir. (Işıtan, 2016; Anonim, 2017d).

Bu çalışmada eş zamanlı TGA ve DTA analizini gerçekleştirebilen bir TGA (Shimadzu DTG-60, Japan) cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz, ± 0.1 K sıcaklık, ± 0.1 μ VDTA ve ± 0.1 μ g mikroterazi hassasiyetine sahiptir. TGA cihazında platin örnek haznesi içine yaklaşık 5-10 mg numune eklenmiş ve referans madde olarak da sinterlenmiş α -alumina kullanılmıştır. PA hidrokok numuneleri iki basamaklı bir ısıtma programı uygulanarak analiz edilmiştir. İlk basamak kurutma amacıyla tüm numuneler için 20 °C/dk ısıtma hızında sıcaklık 110 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 20 dk bekletilmiştir. Ardından tüm numuneler doğrusal olarak farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30 ve 40 °C/dk) 1000 °C'ye kadar ısıtmaya maruz bırakılmıştır. Yanma kinetiği çalışmalarında bu işlemler uygulandığından 20 mL/dk gaz akış hızında dinamik kuru hava atmosferinde çalışılmıştır.

TGA ve DTG eğrileri yardımıyla termal bozunma ile ilgili karakteristik değerlerden başlangıç, bitiş ve maksimum pik sıcaklık değerleri ile kütle kaybı yüzdeleri belirlenmiştir.

3.2.3. PA hidrokoklarının yanma kinetiği analizi

Biyokütle olarak kullanılan PA numunesinin hidrotermal karbonizasyonu ile elde edilen hidrokokların yanma kinetiği termogravimetrik analiz verilerinin kullanılması ile incelenmiştir. İzodönüşümsel metotlar karbonlu maddeler ve onların kalıntılarının

yanma kinetiği parametrelerini ve reaksiyon mekanizmasını belirlemede etkili olarak kullanılmaktadır. Literatürde yanma kinetiği parametrelerinin belirlenmesinde Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Coats-Redfern (CR) ve Distributed Activation Energy Model (DAEM) gibi farklı yöntemler mevcuttur. Bu çalışmada DAEM metodu kullanılarak hidrokok örneklerinin yanma kinetiği incelenmiş ve kinetik parametreleri belirlenmiştir (Islam vd., 2015; Işıtan, 2016).

İzodönüşümsel metotların kullanımı ile reaksiyon mekanizmasından bağımsız olarak kinetik parametreler belirlenebilmektedir. Bu yöntemde sabit bir dönüşüm oranında (x), reaksiyon hızı, ısıtma hızıyla değişmemekte yalnızca sıcaklığın fonksiyonuna bağlı olmaktadır.

Yanma reaksiyonunda dönüşüm aşağıdaki eşitliğe,

$$x = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (3.6)$$

göre hesaplanabilmektedir.

Burada m_0 , m_i , ve m_f sırasıyla başlangıç, anlık ve son kütleleri temsil etmektedir.

Katı bir substratın tek basamaklı yanma hızının sıcaklığa bağlı ifadesi,

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (3.7)$$

şeklindedir.

Burada $f(x)$ fonksiyon modelini belirtmektedir. $k(T)$ Arrhenius denkleminde yer alan reaksiyon hız sabitidir ve aşağıdaki gibi,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.8)$$

hesaplanabilmektedir.

Burada, A Arrhenius frekans faktörü, E_a aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Eşitlik 3.8 eşitlik 3.7'de yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik,

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(x) \quad (3.9)$$

elde edilmektedir.

Zamanın bir fonksiyonu olan sıcaklık, sabit bir ısıtma hızı (β) ile arttığından aşağıdaki eşitlik,

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (3.10)$$

yazılabilmektedir.

Eşitlik 3.9 ve eşitlik 3.10' un birleştirilmesi ile aşağıdaki denklem,

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} \int_{\alpha}^{\infty} u^{-2} e^{-u} = \frac{AE_a}{\beta R} P(\alpha) \quad (3.11)$$

elde edilmektedir.

Burada $\alpha = \frac{E}{RT}$, dir. $P(\alpha)$ fonksiyonunun tam olarak çözümü bulunmamaktadır. Nümerik metotlar yardımıyla gerekli varsayımlar yapılarak yaklaşık çözümler yapılabilmektedir. Bu çalışmada DAEM izodönüşümsel metodu kullanılmıştır (Işıtan, 2016).

3.2.3.1. Dağılımlı aktivasyon enerjisi modeli (DAEM)

DAEM metodu yanma kinetiği parametrelerinin belirlenmesinde yaygın kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Modele göre yanma sırasında sonsuz miktarda tersinmez ve aktivasyon enerjileri (E_a) birbirinden farklı olan sıralı reaksiyonlar meydana gelmektedir (Işıtan, 2016).

Termal bozunma süreci aşağıdaki eşitlikte,

$$1 - V/V^* = \int_0^{\infty} \exp(-k_0 \int_0^t e^{-E_a/RT} dt) f(E_a) dE_a \quad (3.12)$$

gösterilmektedir.

Bu eşitlikte V/V^* bozunma hızı, R evrensel gaz sabiti, T her bozunma basamağı için sıcaklık değeri ve $f(E_a)$ aktivasyon enerjisinin dağılım fonksiyonunu ifade etmektedir.

Herhangi bir t zamanında biyokütlenin sıcaklığı aşağıdaki formülle,

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.13)$$

hesaplanabilmektedir.

Burada T_0 reaksiyonun oluşamadığı en düşük bir sıcaklık ve β ısıtma hızıdır. Eşitlik 3.12 aşağıdaki,

$$1 - V/V^* = \int_0^\infty \phi(e, t) F(E_a) dE_a \quad (3.14)$$

gibi yazılabilmektedir.

Burada;

$$\phi(E, T) = \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT\right) \quad (3.15)$$

$$1 - V/V^* = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{E_a/RT} dT\right) f(E_a) dE_a \quad (3.16)$$

$E/RT = \alpha$ olarak alınır, eşitlik 3.15 aşağıdaki eşitlik,

$$\phi(E, T) = \exp\left[\left(-\frac{k_0 E_a}{\beta R} \left(\frac{e^{-\alpha}}{\alpha} - \int_0^\infty \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} d\alpha\right)\right)\right] \quad (3.17)$$

gibi yazılabilmektedir.

$$\phi(E, T) = \exp\left(\frac{-k_0 E_a}{\beta R} P(\alpha)\right) \quad (3.18)$$

$P(\alpha) = e^{-\alpha/\alpha^2}$ yaklaşımı yapıldığında, eşitlik 3.18 aşağıdaki,

$$\phi(E, T) = \exp\left(-\frac{k_0 R T^2}{\beta E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}}\right) \quad (3.19)$$

forma dönüştürülmektedir.

Belirli bir sıcaklıkta aktivasyon enerjisi ile değişiklik gösteren $\phi(E, T)$ fonksiyonunda $E_a = E_s$ yaklaşımı yapılmaktadır. Bu yaklaşımda herhangi bir T sıcaklığında oluşan aktivasyon enerjisi E_s ile birinci dereceden olan bir reaksiyon temsil edilmektedir. Bu yaklaşımla birlikte eşitlik 3.12 aşağıdaki,

$$\frac{V}{V^*} \cong 1 - \int_{E_s}^\infty f(E_a) dE_a = \int_0^{E_s} f(E_a) dE_a \quad (3.20)$$

gibi sade bir forma dönüşmektedir.

E_s aktivasyon enerjisi için, $\varphi(E_s, T)=0.58$ olarak alınmaktadır. E_s değerinin β, T ve k_0 ile ilişkisi aşağıdaki eşitlikte,

$$\frac{0.545\beta E_s}{k_0 RT^2} = e^{-\frac{E_s}{RT}} \quad (3.21)$$

verilmektedir.

E_s aktivasyon enerjisi ile spesifik sıcaklık T ve β ısıtma hızında meydana gelen ön yaklaşımları aşağıdaki eşitlikte,

$$\frac{dV}{dT} \cong \frac{d(\Delta V)}{dT} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} (\Delta V^* - \Delta V) \quad (3.22)$$

ifade edilmektedir.

Bu eşitlikte yer alan (dV/dt) genel hız ifadesi, yalnızca reaksiyonun meydana geldiği sıcaklıktaki spesifik reaksiyon hız ifadesi ile tahmin edilmektedir. ΔV ve ΔV^* değerleri sırasıyla aynı reaksiyondaki uçucu miktarı ile etkili uçuculuk içeriğini göstermektedir. Eşitlik 3.22' nin integrali alındığında ve φ fonksiyon yaklaşımı uygulandığında aşağıdaki eşitlik,

$$1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*} = \exp - k_0 \int_0^t e^{-E_a/RT} dt \cong \exp \left(-\frac{k_0 RT^2}{\beta E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \quad (3.23)$$

elde edilmektedir.

Bu denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa aşağıdaki eşitlik,

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{k_0 R}{E_a} \right) - \ln \left(-\ln \left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*} \right) \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.24)$$

elde edilmektedir.

Bu denklemde $(1-\Delta V/\Delta V^*)=\varphi(E,T)\sim 0.58$ yaklaşımı uygulandığında eşitlik aşağıdaki basit integral formuna,

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{k_0 R}{E_a} \right) + 0.6075 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.25)$$

dönüşmektedir.

3.2.4. PA biyokütle ve hidrokoklarının FT-IR analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi metodu olarak adlandırılan FT-IR, genel olarak maddelerin kimyasal yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlamaktadır. FT-IR analizi ile kimyasal bağların karakteristik titreşim frekanslarından yararlanılarak numunenin yapısındaki bileşenler ya da fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilebilmektedir (Işıtan, 2016).

Bu çalışmada PA numunesinin hidrotermal karbonizasyonu sonucunda elde edilen hidrokok ürünlerinin karakterizasyonu FT-IR spektrometre cihazında (Miracle Single-Reflection Diamond ATR düzeneğine sahip Perkin Elmer marka Spectrum Two model) incelenmiştir. İşlem sonunda elde edilen pikler değerlendirilerek hidrokok ürünlerinin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar literatürde yer alan FT-IR tablolarının incelenmesiyle belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Samsun Ladik Gölü'nden örneklenen Polygonum amphibium (PA) biyokütlesi farklı reaksiyon koşullarında hidrotermal karbonizasyon işlemine maruz bırakılarak hidrokok (katı biyoyakıt) üretiminde kullanılabilirliği incelenmiştir. HTC işleminde ayrıca sıcaklık, zaman, seyreltme oranı ve kimyasal ilavesinin etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar tablolarda verilmiştir. Ham biyokütle ile hidrokok numunelerinin elementel analizi ile TGA ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş, elde edilen veriler tablolarda gösterilmiştir. Termogravimetrik analiz metodu ile hidrokokların yanma davranışı incelenmiş olup elde edilen veriler yardımıyla literatürde yer alan DAEM izodönüşümsel metodu kullanılarak hidrokokların yanma kinetiğindeki kinetik parametreler belirlenmiştir.

4.1. Biyokütlenin Karakterizasyonu

4.1.1. PA biyokütlesinin yaklaşık ve tam analizi

PA numunesinin yaklaşık ve tam analizleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

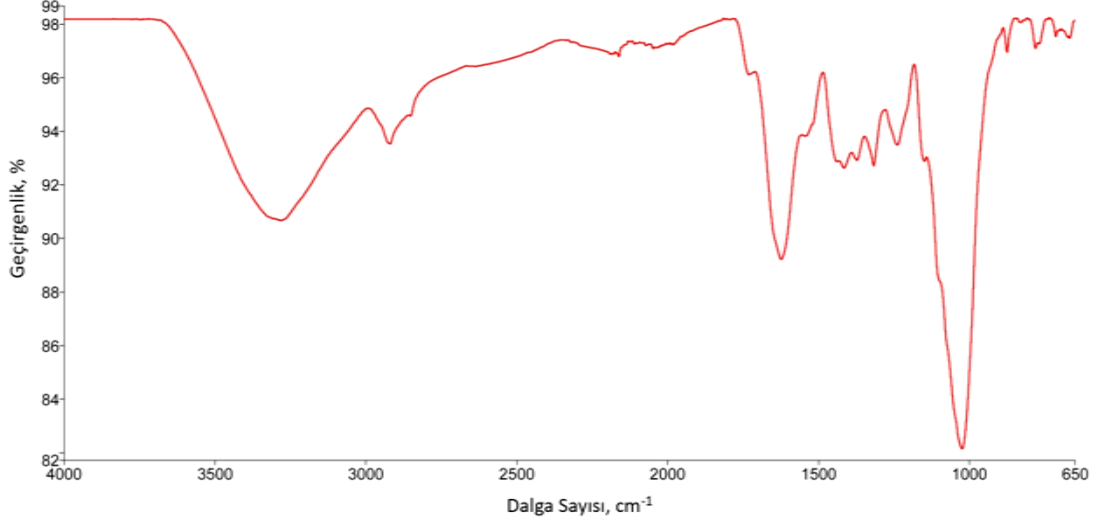
Çizelge 4.1. Polygonum amphibium biyokütlesinin yaklaşık ve tam analizleri

Polygonum amphibium (PA) biyokütlesi	
Yaklaşık analiz (%)	
Uçucu madde	71.25
Nem	3.13
Sabit karbon	14.85
Kül	10.77
Tam analiz (%)	
Karbon, C	48.63
Hidrojen, H	5.20
Azot, N	4.58
Oksijen, O	30.82
Üst Isıl değer (HHV, MJ/kg)	19.62

Analiz değerleri Ho (1979) tarafından rapor edilen ve Çizelge 3.1'de verilen değerlerle uyumlu bulunmuştur.

4.1.2. PA biyokütlesinin FT-IR spektrumu

PA ham biyokütle numunesinin FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. PA ham biyokütle numunesinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda 3200-3400 cm^{-1} geniş bant aralığında O-H gerilme titreşimleri bulunmakta olup -OH gruplarının varlığı görülmektedir (Rather vd., 2017). 2840-2930 cm^{-1} bant alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir (Uskan, 2009). 1735 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} piklerinde C=O (karbonil) grubu gerilme titreşimleri görülmektedir. (Marino vd., 2015). 1510-1545 cm^{-1} aralığındaki bantta aromatik C=C iskelet gerilmesigörülmektedir (Uskan, 2009; Çetin vd., 2010). 1410-1445 cm^{-1} aralığındaki pikler alifatik C-H ve aromatik C=C gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (Rather vd., 2017). 1371 cm^{-1} 'deki selüloz ve hemiselülozdaki alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1317 cm^{-1} 'deki pik, selülozdaki -CH titreşimini göstermektedir (Çetin vd., 2010). 1240 cm^{-1} civarındaki bant, hemiselülozdaki C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir (Marino vd., 2015). 1152 cm^{-1} 'deki pik selüloz ve hemiselülozdaki C-O-C grubu titreşimini göstermektedir (Çetin vd., 2010). 1107 cm^{-1} civarındaki bant lignin yapısındaki aromatik C-H deformasyon pikini temsil etmektedir. 1024 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H deformasyonundan kaynaklanmaktadır (Poletto ve Zattera, 2013). 873 cm^{-1} 'deki pik, selülozun C-H deformasyon pikini göstermektedir (Çetin vd., 2010). 760-785 cm^{-1} 'de aromatik C-H deformasyon pikleri görülmektedir (Gao vd., 2013).

4.2. PA Biyokütlesinin Hidrotermal Karbonizasyon İşlem Verileri

PA biyokütlesinin hidrotermal karbonizasyon işlemi (HTC) literatüre benzer şekilde (Rather vd., 2017) 4 aşamada incelenmiştir. İlk aşamada HTC üzerine sıcaklığın etkisi, ikinci aşamada alıkonma süresinin etkisi, üçüncü aşamada biyokütle:su oranının etkisi, son aşamada ise kimyasal ilavesinin etkisi incelenmiştir.

İlk aşamada, 4 farklı sıcaklık belirlenerek (225, 250, 275 ve 300 °C), 30 dk alıkonma zamanı ile 1:8 biyokütle:su oranı temel alınarak ve herhangi bir kimyasal katkısı yapılmadan gerçekleştirilmiş olup burada hidrokok verimi ve enerji karakteristikleri üzerine sıcaklık etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de listelenmiştir. Buna göre sıcaklık arttıkça genel olarak verim değerlerinin düşüş eğiliminde olduğu (% 48,20’den % 43,60’a), üst ısıl değerlerin (HHV) ise sıcaklığın 225 °C’ den 275 °C’ ye çıkmasıyla arttığı (225, 250 ve 275 °C için sırasıyla 23.09, 23.18, 23.92 MJ/kg), 300 °C’de ise kısmen azaldığı (23.65 MJ/kg) tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan 275 °C sıcaklık değerinin optimum değer olduğu anlaşılmış olup ilerleyen basamaklarda bu sıcaklık değeri kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. PA hidrokoklarının verimi (%) ve diğer enerji karakteristikleri üzerine sıcaklık etkisi

Sıcaklık °C (30 dk, 1:8)	Verim (%)	Elementel analiz verileri (%)					H/C	O/C	HHV (MJ/kg)	E _d	E _v (%)	C _{rec}
		C	H	N	Kül (kb)	O ^a						
225	48.20	53.28	5.73	5.19	18.41	17.39	1.29	0.25	23.09	1.17	56.71	52.81
250	45.80	52.58	5.99	5.72	18.82	16.89	1.36	0.24	23.18	1.18	54.12	49.52
275	44.80	55.31	5.72	4.84	17.93	16.20	1.24	0.22	23.92	1.22	54.62	50.95
300	43.60	54.13	5.96	5.11	17.12	17.68	1.32	0.25	23.65	1.20	52.56	48.53

kb = kuru bazda

a = Toplam C/H/N/kül oranları 100’den çıkarılarak hesaplandı.

İkinci aşamada önceki aşamada belirlenen optimum sıcaklık değeri (275 °C) seçilmiş ve biyokütle:su oranı sabit tutularak (1:8) farklı alıkonma sürelerinin (10, 20, 30 ve 40 dk) hidrokok verimi ve enerji karakteristikleri üzerine etkisi

incelenmiştir. Çizelge 4.3'teki veriler genel olarak değerlendirildiğinde farklı alıkonma sürelerinin HHV üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte alıkonma süresinin 10 dk'dan 30 dk'ya çıkmasıyla HHV değerlerinin yükselme eğiliminde olduğu, 40 dk alıkonma süresinde ise HHV değerinde kısmi bir azalma olduğu belirlenmiştir. Alıkonma süresindeki artışın ayrıca verim ve karbon geri kazanım (C_{rec}) değerlerinde kısmi bir düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlardan, 30 dk alıkonma süresi optimum süre olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. PA hidrokoklarının verimi (%) ve diğer enerji karakteristikleri üzerine alıkonma süresinin etkisi

Zaman dk (275 °C, 1:8)	Verim (%)	Elementel analiz verileri (%)					H/C	O/C	HHV (MJ/kg)	E_d	E_v (%)	C_{rec} (%)
		C	H	N	Kül (kb)	O ^a						
		10	47.60	54.35	5.41	4.37						
20	45.80	55.18	5.67	4.76	17.01	17.38	1.23	0.24	23.71	1.20	55.36	51.97
30	44.80	55.31	5.72	4.84	17.93	16.20	1.24	0.22	23.92	1.22	54.62	50.95
40	45.20	54.97	5.69	4.73	16.73	17.88	1.24	0.24	23.62	1.20	54.41	51.09

kb = kuru bazda

a = Toplam C/H/N/kül oranları 100'den çıkarılarak hesaplandı.

Üçüncü aşamada optimum olarak belirlenen 275 °C işlem sıcaklığı ve 30 dk alıkonma süresi değerlerinde biyokütle:su oranı 1:4, 1:6, 1:8 ve 1:12 şeklinde değiştirilerek HTC parametreleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.4'teki verilere göre seyreltme oranının 1:4'ten 1:8'e çıkmasıyla HHV değerlerinin arttığı ve 1:6 ile 1:8 biyokütle:su oranlarındaki HHV değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Seyreltme oranının 1:12'ye çıkmasıyla ise HHV değerinde kısmen bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar 1:8 PA:su oranının optimum değer olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.4. PA hidrokoklarının verimi (%) ve diğer enerji karakteristikleri üzerine biyokütle:su oranının etkisi

Biyokütle :su oranı (275 °C, 30 dk)	Verim (%)	Elementel analiz verileri (%)					H/C	O/C	HHV (MJ/kg)	E _d	E _v (%)	C _{rec} (%)
		C	H	N	Kül (kb)	O ^a						
1:4	48.00	51.76	5.87	4.79	16.22	21.36	1.36	0.31	22.36	1.14	54.71	51.09
1:6	45.20	54.84	5.79	4.74	17.53	17.10	1.27	0.23	23.75	1.21	54.73	50.97
1:8	44.80	55.31	5.72	4.84	17.93	16.20	1.24	0.22	23.92	1.22	54.62	50.95
1:12	44.40	54.83	5.68	5.08	17.38	17.03	1.24	0.23	23.63	1.20	53.47	50.06

kb = kuru bazda

a = Toplam C/H/N/kül oranları 100'den çıkarılarak hesaplandı.

Dördüncü ve son aşamada asidik ve bazik koşulların HTC işlemi üzerine etkisinin incelenmesi için önceki aşamalarda belirlenen optimum koşullarda asetik asit, KOH ve Na₂CO₃ ortamında HTC işlemi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.5'teki verilere göre bütün kimyasal ilavelerinin kül miktarını önemli ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir. Asetik asitli ortamda elde edilen hidrokokun kül değerinin en düşük (% 8.91) olduğu tespit edilmiştir. Asetik asit ilavesiyle elde edilen hidrokokların HHV değerlerinin daha yüksek olduğu, KOH ve Na₂CO₃ kimyasal ilaveli hidrokokların HHV değerlerinin birbirine ve kimyasal ilavesi yapılmayan hidrokokların HHV değerlerine yakın olduğu belirlenmiştir(Asetik asit, Na₂CO₃ ve KOH kimyasal katkılı hidrokoklardaki HHV değerleri sırasıyla 25.52, 23.48 ve 23.35 MJ/kg). Kimyasal katkı ilavesinin HHV üzerine olumlu etkisinin yanında verim ve karbon geri kazanım değerlerinde ise önemli ölçüde düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. Asetik asit, KOH ve Na₂CO₃ kimyasal ilaveli hidrokoklarda verim (%) değerleri sırasıyla (38.20, 39.60 ve 37.40) önce artış sonra azalış eğilimini, karbon geri kazanım değerleri (%) ise sırasıyla (47.74, 46.11 ve 42.31) sürekli bir azalma eğilimini göstermiştir.

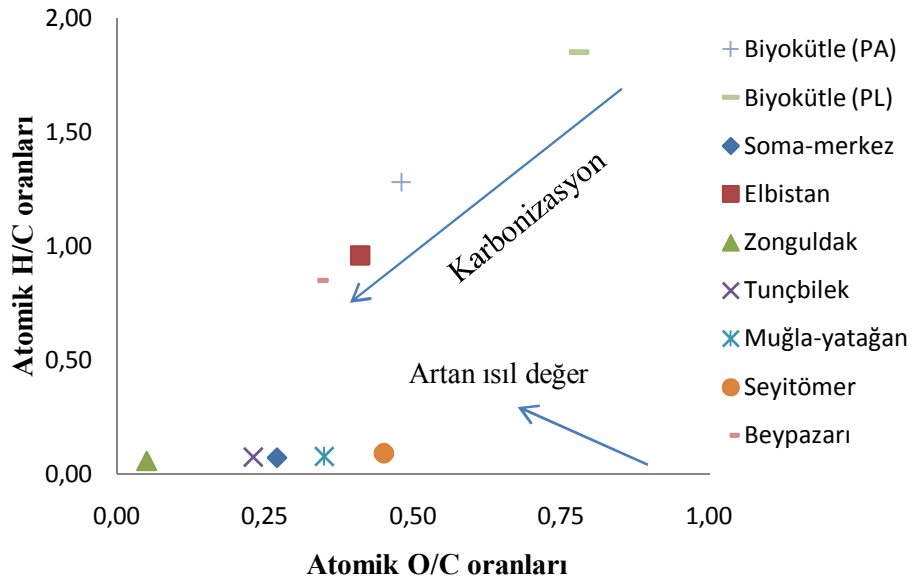
Çizelge 4.5. PA hidrokoklarının verimi (%) ve diğer enerji karakteristikleri üzerine kimyasal ilavesinin etkisi

Kimyasal ilavesi (275 °C, 30 dk, 1:8)	Verim (%)	Elementel analiz verileri (%)					H/C	O/C	HHV (MJ/kg)	E _d	E _y (%)	C _{rec} (%)
		C	H	N	Kül (kb)	O ^a						
		Asetik asit	38.20	60.78	5.54	5.87						
KOH	39.60	56.62	5.16	5.34	12.02	20.86	1.09	0.27	23.35	1.19	47.14	46.11
Na₂CO₃	37.40	55.02	5.66	4.76	15.22	19.34	1.23	0.26	23.48	1.20	44.76	42.31

kb = kuru bazda

a = Toplam C/H/N/kül oranları 100'den çıkarılarak hesaplandı.

Aşağıda verilen Şekil 4.2'de bazı Türk kömürleri ile HTC işleminde kullanılan PA biyokütlesinin yer aldığı Van Krevelen diyagramı verilmiştir.



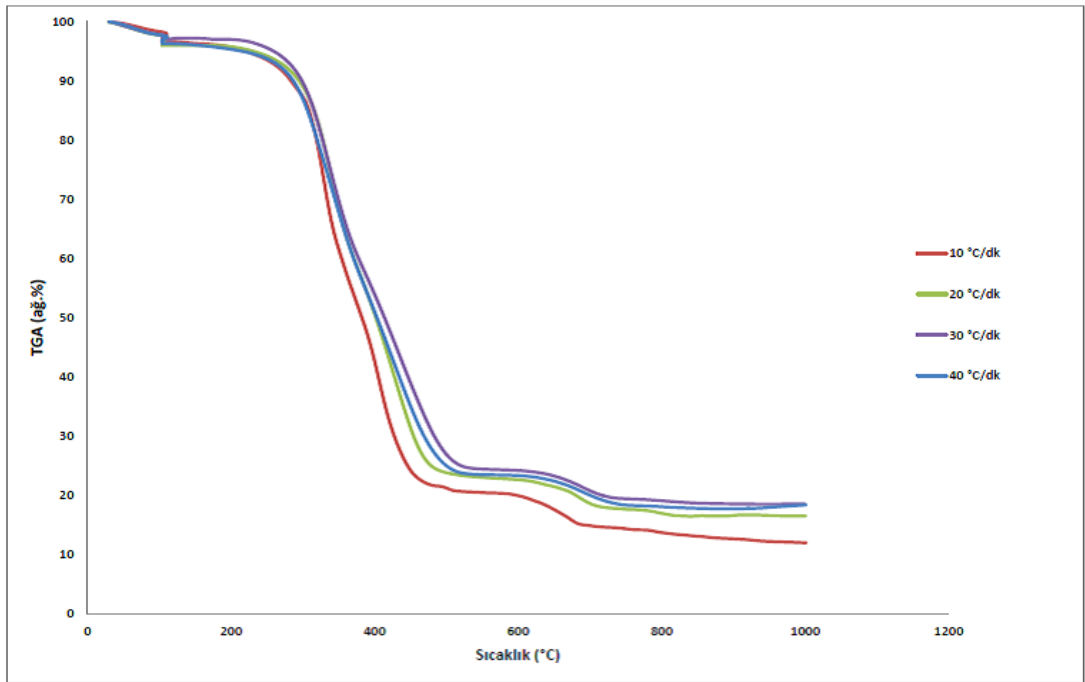
Şekil 4.2. Bazı Türk kömürleri ile PA biyokütlesinin Van Krevelen diyagramı

Van Krevelen diyagramı karbonizasyon prosesinde hidrokokun atomik H/C ve O/C oranlarını göstermektedir. Bu diyagrama göre HTC işleminde kullanılan PA biyokütlesindeki H/C ve O/C atomik oranlarının bazı Türk kömürlerine kıyasla daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde H/C oranının demetilasyon (CH₃ kaybı), O/C oranının dekarboksilasyonu (CO₂ kaybı) gösterdiği rapor edilmektedir (Rather

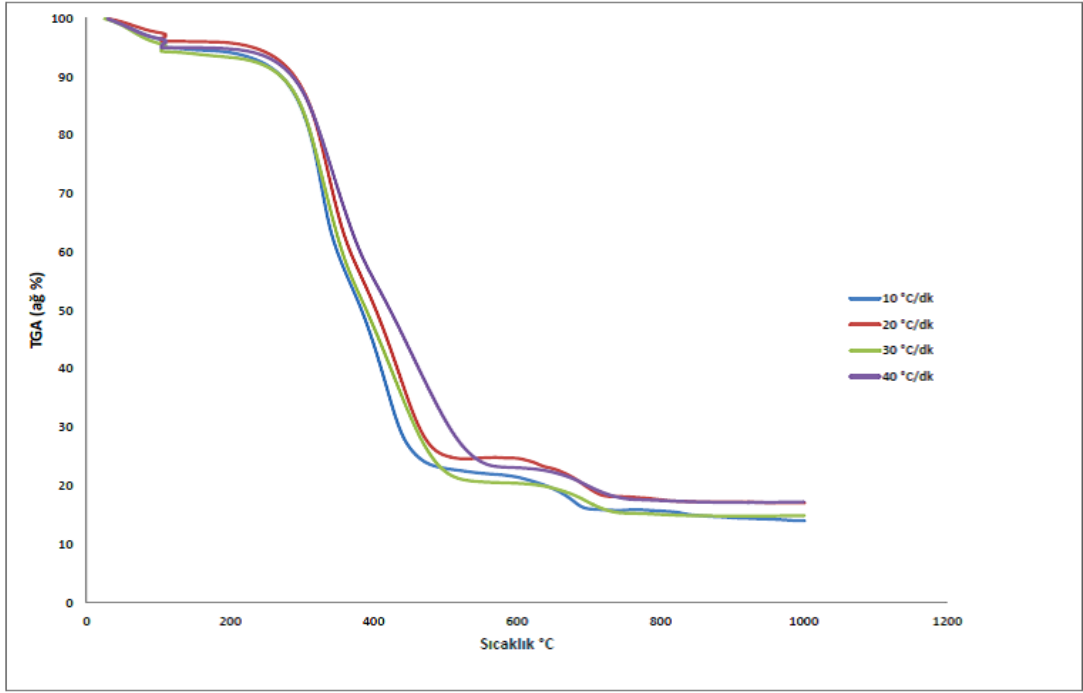
vd., 2017). Verilen diyagramda HTC işleminde kullanılan PA makrofit bitkisinin literatürde yer alan *Potamogeton Lucens* (PL) makrofit bitkisine kıyasla daha yüksek enerji değerine sahip olduğu görülmektedir.

4.3. PA Hidrokoklarının Termogravimetrik Analiz Verileri

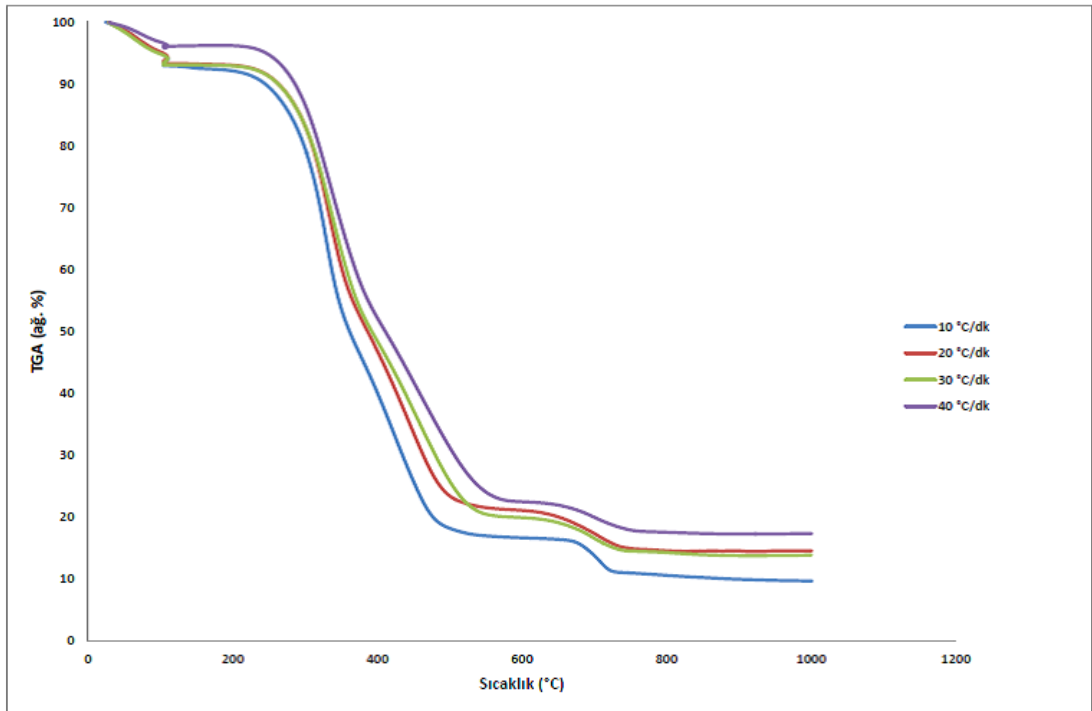
Polygonum amphibium (PA) numunesinin hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmasının ardından elde edilen PA hidrokoklarının termal analizi farklı ısıtma hızları kullanılarak TGA cihazı yardımıyla incelenmiştir. Termogravimetrik analiz ölçümleri dört farklı sıcaklık değerinde elde edilmiş olan hidrokoklar (225, 250, 275 ve 300 °C) için saf kuru hava atmosferinde (20 mL/dk), 10, 20, 30 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da PA hidrokoklarının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri gösterilmektedir.



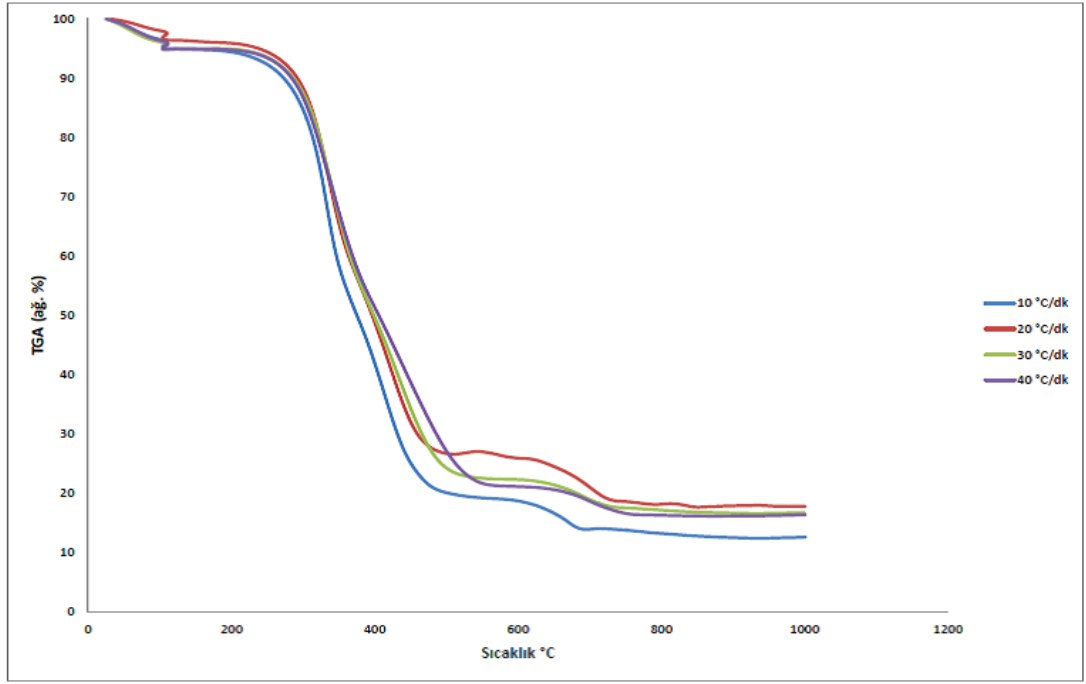
Şekil 4.3. 225 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri



Şekil 4.4. 250 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri



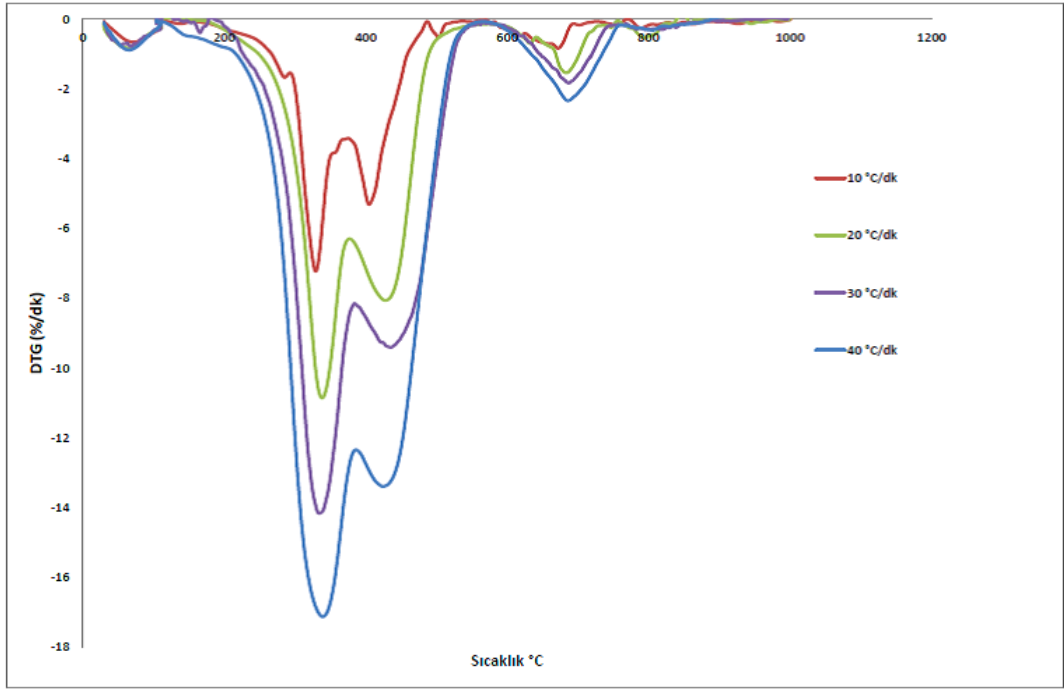
Şekil 4.5. 275 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokunun dört farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri



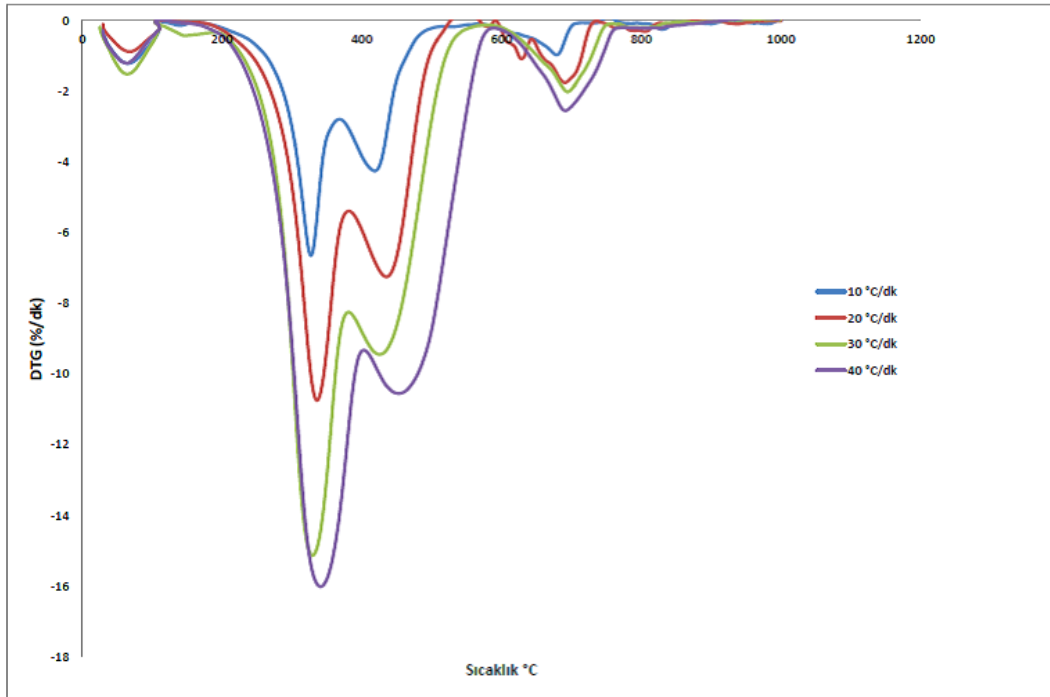
Şekil 4.6. 300 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokoku'nun dört farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri

Şekillerde görüldüğü gibi PA hidrokoklarının bozunma eğiliminin ısıtma hızlarının farklılık göstermesine karşılık değişmediği görülmüştür. Yaklaşık 700 °C sıcaklıktan sonra kütleli değişimin oldukça az olduğu tespit edilmiştir. TG eğrilerinin benzerlik göstermesi ile PA hidrokoku'nun yanma reaksiyonlarının ısıtma hızına bağlı olmadığı tespit edilmiştir.

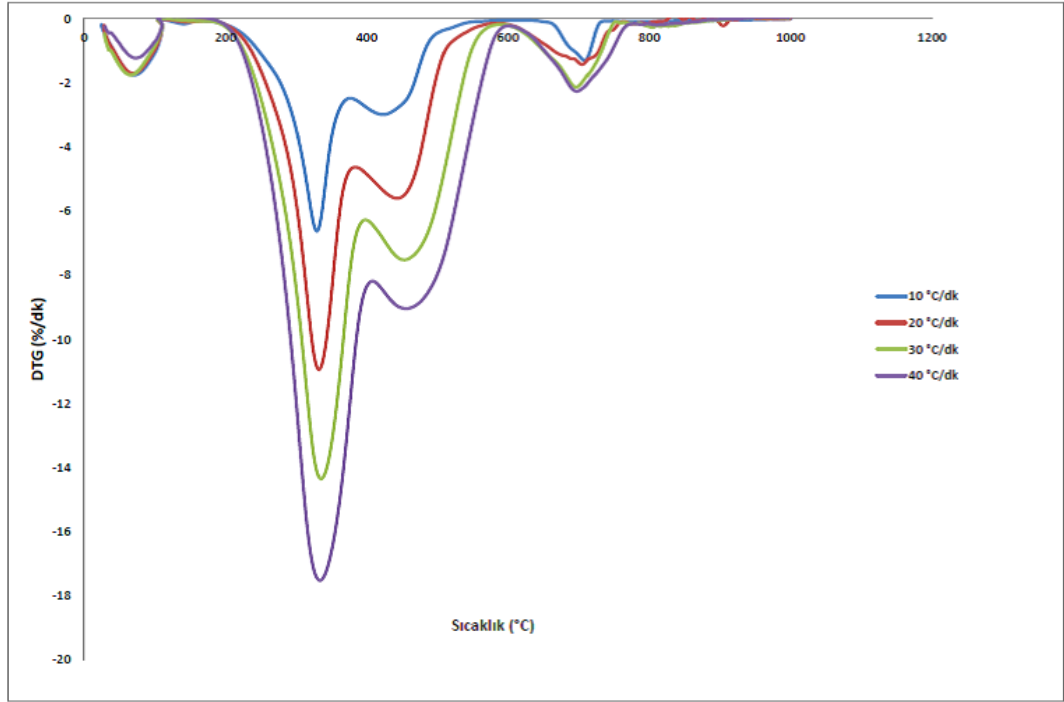
TGA cihazı yardımıyla yapılan yanma reaksiyonlarının incelemelerinde, elde edilen DTG eğrileri reaksiyonun başlangıç, bitiş ve maksimum hızda sahip olduğu değerlerin tespit edilmesinde daha hassas sonuçlar vermektedir. Aşağıda PA hidrokoklarının DTG eğrileri görülmektedir.



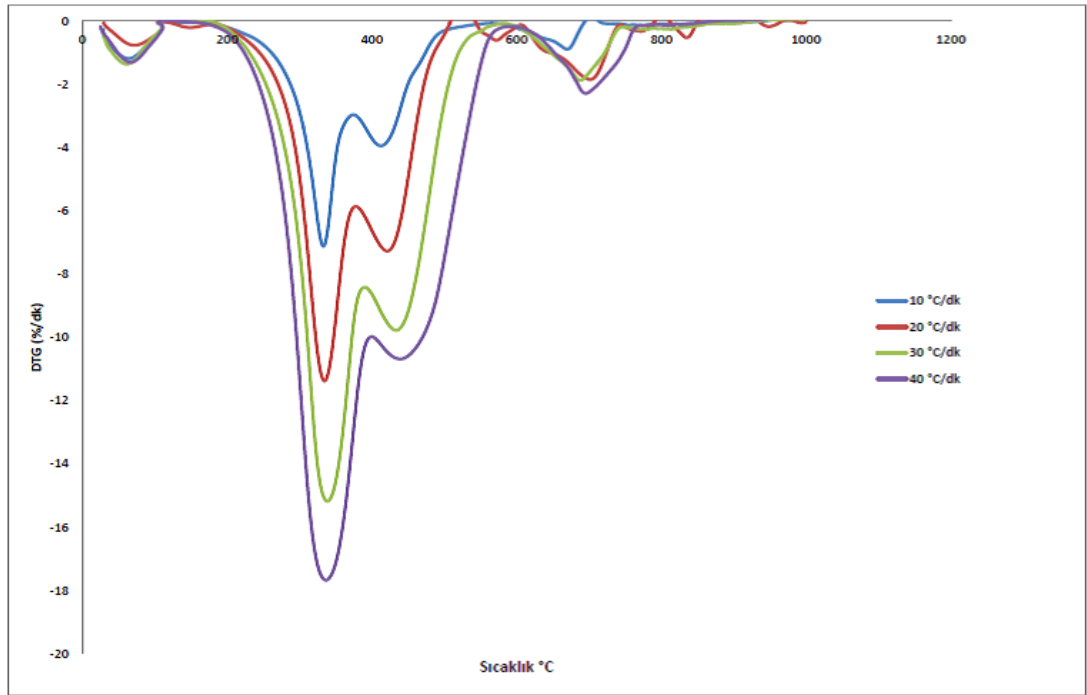
Şekil 4.7. 225 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokuunun dört farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri



Şekil 4.8. 250 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokuunun dört farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri



Şekil 4.9. 275 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokuunun dört farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri



Şekil 4.10. 300 °C sıcaklıkta elde edilen PA hidrokokuunun dört farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri

Yukarıda verilen şekiller yorumlandığı takdirde 225, 250, 275 ve 300 °C sıcaklıklarda elde edilen PA hidrokoku örneklerinin 10, 20, 30 ve 40 °C/dk dört

farklı ısıtma hızındaki DTG eğrilerinin üç yanma bölgesine sahip olduğu ve bu eğrilere göre ısıtma hızının artmasıyla birlikte kütle kaybı hızının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca ısıtma hızı arttıkça yanma reaksiyonunun başlangıç, bitiş ve maksimum sıcaklıklarının değiştiği gözlenmiştir.

Dört farklı sıcaklıkta (225, 250, 275 ve 300 °C) elde edilen PA hidrokoklarının dört farklı ısıtma hızında (10, 20, 30 ve 40 °C/dk) ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termik analizinde yanma bölgelerindeki ağırlık kayıpları ile yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. 225 °C’de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde sıcaklık bölgelerindeki % ağırlık kayıpları

Isıtma hızı β (°C/dk)	Sıcaklık aralıkları (°C)			Numunelerin ağırlık kayıpları (ağ.%)		
	Birinci bölge	İkinci bölge	Üçüncü bölge	Birinci bölge	İkinci bölge	Üçüncü Bölge
10	30-175	175-525	525-875	3.836	75.556	7.794
20	30-175	175-555	555-880	3.954	72.988	6.487
30	30-175	175-575	575-900	2.942	72.692	5.764
40	30-175	175-580	580-940	4.193	72.365	5.568

Çizelge 4.7. 225 °C’de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları

Isıtma hızı β (°C/dk)	Pik sıcaklığı (°C)			Yanma bitiş sıcaklığı(°C)
	İkinci bölge	Üçüncü bölge		
10	327	402	667	875
20	343	435	689	880
30	345	440	703	900
40	346	444	708	940

Çizelge 4.8. 250 °C’de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde sıcaklık bölgelerindeki % ağırlık kayıpları

Isıtma hızı β (°C/dk)	Sıcaklık aralıkları (°C)			Numunelerin ağırlık kayıpları (ağ.%)		
	Birinci bölge	İkinci Bölge	Üçüncü bölge	Birinci bölge	İkinci Bölge	Üçüncü bölge
10	30-175	175-557	557-898	5.412	72.305	7.498
20	30-175	175-527	527-906	3.978	71.334	7.393
30	30-175	175-548	548-915	6.154	72.888	5.884
40	30-175	175-571	571-949	4.961	71.573	6.137

Çizelge 4.9. 250 °C’de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları

Isıtma hızı β (°C/dk)	Pik sıcaklığı (°C)			Yanma bitiş sıcaklığı (°C)
	İkinci bölge	Üçüncü bölge	Üçüncü bölge	
10	325	411	671	898
20	332	424	683	906
30	324	409	684	915
40	331	430	673	949

Çizelge 4.10. 275 °C’de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde sıcaklık bölgelerindeki % ağırlık kayıpları

Isıtma hızı β (°C/dk)	Sıcaklık aralıkları (°C)			Numunelerin ağırlık kayıpları (ağ.%)		
	Birinci bölge	İkinci bölge	Üçüncü bölge	Birinci bölge	İkinci bölge	Üçüncü bölge
10	30-175	175-560	560-905	7.424	75.402	6.950
20	30-175	175-571	571-942	6.695	71.820	6.797
30	30-175	175-583	583-952	6.787	72.892	6.225
40	30-175	175-588	588-957	3.704	73.611	5.265

Çizelge 4.11. 275 °C’de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları

Isıtma hızı β (°C/dk)	Pik sıcaklığı (°C)			Yanma bitiş sıcaklığı (°C)
	İkinci bölge		Üçüncü bölge	
10	326	402	697	905
20	328	425	686	942
30	330	437	689	952
40	326	447	684	957

Çizelge 4.12. 300 °C’de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde sıcaklık bölgelerindeki % ağırlık kayıpları

Isıtma hızı β (°C/dk)	Sıcaklık aralıkları (°C)			Numunelerin ağırlık kayıpları (ağ.%)		
	Birinci bölge	İkinci bölge	Üçüncü bölge	Birinci bölge	İkinci bölge	Üçüncü bölge
10	30-175	175-561	561-907	5.218	75.461	6.630
20	30-175	175-587	587-949	3.984	71.913	6.217
30	30-175	175-590	590-955	4.871	72.577	5.708
40	30-175	175-594	594-961	4.927	73.204	5.427

Çizelge 4.13. 300 °C’de HTC işleminden elde edilen PA hidrokokunun termogravimetrik analizinde yanma reaksiyonunun pik ve bitiş sıcaklıkları

Isıtma hızı β (°C/dk)	Pik sıcaklığı (°C)			Yanma bitiş sıcaklığı (°C)
	İkinci bölge		Üçüncü bölge	
10	329	402	657	907
20	330	412	684	949
30	332	416	675	955
40	329	418	685	961

Yukarıda verilen çizelgelerdeki verilere göre PA hidrokoklarının termik analizinin üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamak PA’nın yapısında bulunan nemin uzaklaşması ve hemiselülozun bozunmasına karşılık gelmektedir. İkinci bölgede genel olarak PA’nın yapısındaki selüloz içeriği yanmaktadır. Üçüncü bölgede ise lignin yanmakta olup yanma sonucunda kül oluşmaktadır.

Literatürde hemiselülozun selülozdan daha reaktif olduğu ve bu sebeple daha düşük sıcaklıkta bozunduğu rapor edilmiştir (Islam vd., 2015). Termik analiz eğrileri incelendiğinde ikinci bölgede selülozun iki basamaklı bozunmasına karşılık gelen iki pik görülmektedir. Bu piklerden ilkinde hidrokok numunelerinde HTC işlemi esnasında çözeltiye geçmeden kalan hemiselüloz ve selüloz'un bozunduğu, ikinci basamakta ise kalan selüloz'un bozunduğu düşünülmektedir. Verilen pik değerleri bozunma hızının maksimum olduğu (DTG_{max}) sıcaklık değerlerine karşılık gelmekte olup bu değerler ısıtma hızlarına bağlı olarak küçük farklılıklar göstermesine rağmen birbirine oldukça yakın değerlerde oldukları tespit edilmiştir.

4.4. PA Hidrokoklarının Yanma Kinetiği Verileri

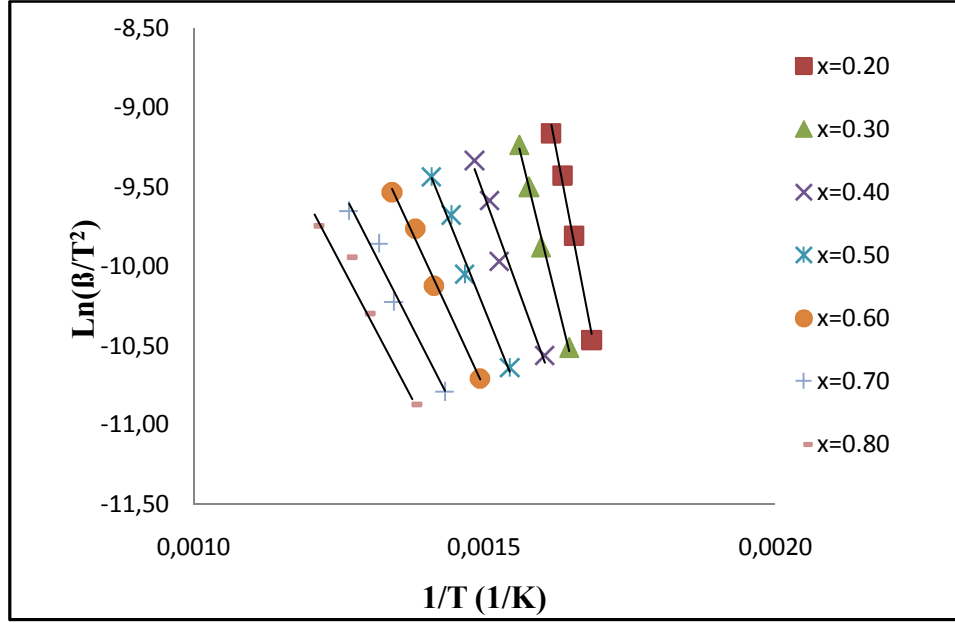
Bu tez çalışmasında PA hidrokoklarının termogravimetrik analizinden elde edilen veriler kullanılarak yanma kinetiği incelenmiştir. Yanma kinetiği parametreleri izodönüşümsel metotlardan biri olan DAEM yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu yöntemde aktivasyon enerjisini hesaplamak için dört farklı ısıtma hızında (10, 20, 30 ve 40 °C/dk) TGA verileri kullanılmıştır.

DAEM metodunda,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a}\right) + 0.6075 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

formülünden yararlanılmıştır.

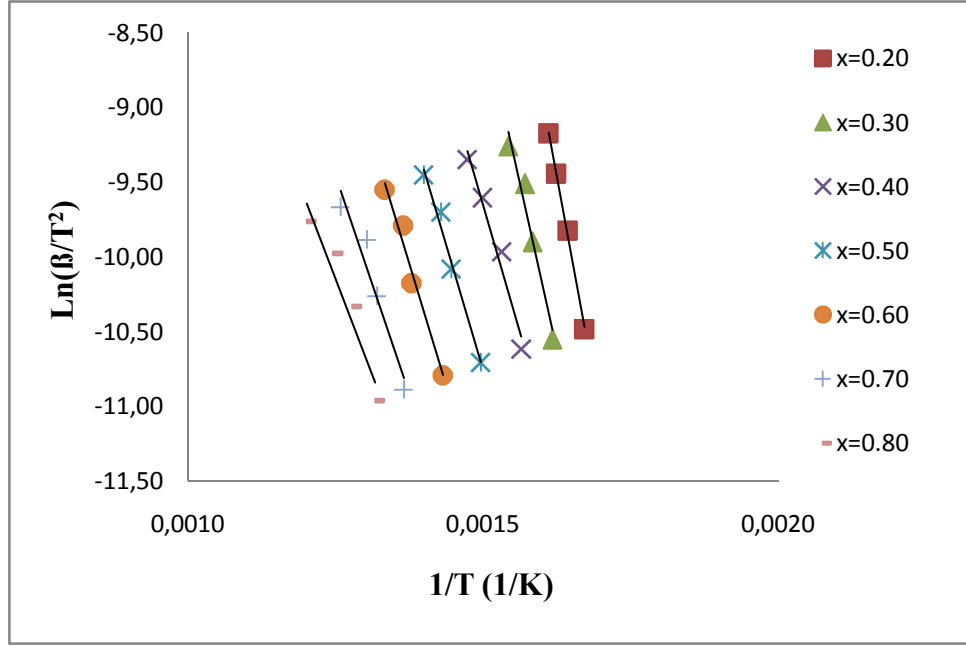
Yukarıda verilen denklemde her ($1/T$ ($1/K$)) değerlerine karşılık denklemin sol tarafı ($\ln\frac{\beta}{T^2}$) grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiklerin eğimlerinden aktivasyon enerjileri (E_a , kJ/mol) ve kayma değerlerinden (b) frekans faktörü (k_0 , dk^{-1}) 0.2-0.8 dönüşüm oranları (x) için hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen grafikler ve her bir dönüşüm oranına karşılık gelen E_a , k_0 ve R^2 değerleri aşağıdaki şekil ve çizelgelerde gösterilmiştir. DAEM yönteminde eğim $m=-E_a/R$ 'ye eşittir. Buradan $E_a=-mR$ değeri hesaplanır. DAEM formülündeki kayma noktasını gösteren $\ln(k_0 R/E_a)+0.6075$ 'den k_0 değeri, $k_0=-me^{b-0.6075}$ olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 4.11. 225 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun DAEM model yanma kinetiği grafiği

Çizelge 4.14. 225 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun farklı dönüşüm (x) değerlerindeki yanma kinetiği parametreleri

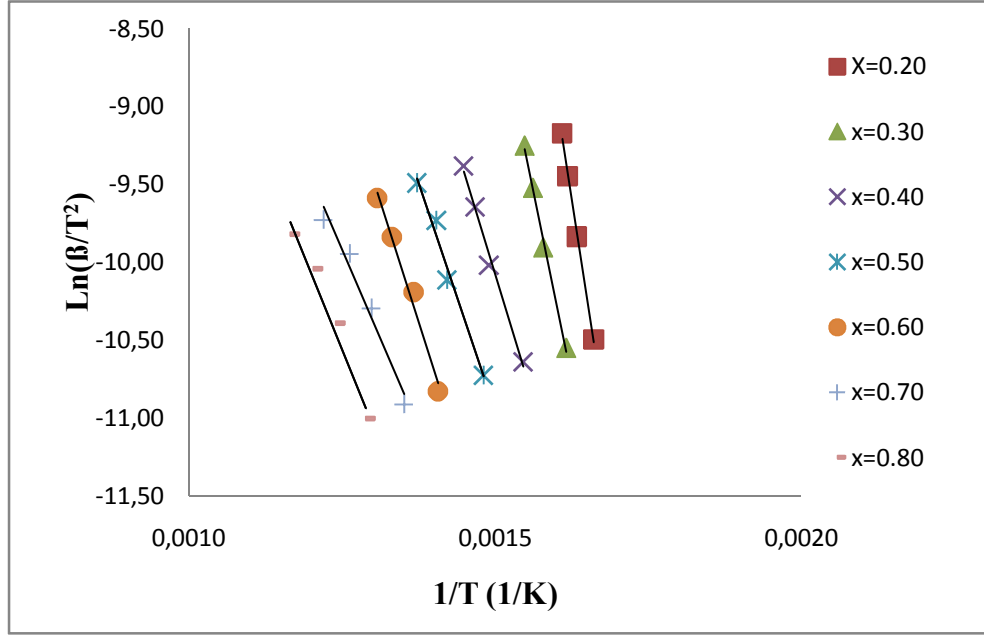
x	E_a , kJ/mol	k_0 , dk ⁻¹	R ²
0.2	157.04	2.00E+13	0.99
0.3	123.40	8.71E+9	0.99
0.4	84.45	1.61E+6	0.96
0.5	75.24	1.35E+5	0.98
0.6	65.80	1.29E+4	0.99
0.7	59.56	6.63E+3	0.97
0.8	57.58	1.39E+4	0.97



Şekil 4.12. 250 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun DAEM model yanma kinetiği grafiği

Çizelge 4.15. 250 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun farklı dönüşüm (x) değerlerindeki yanma kinetiği parametreleri

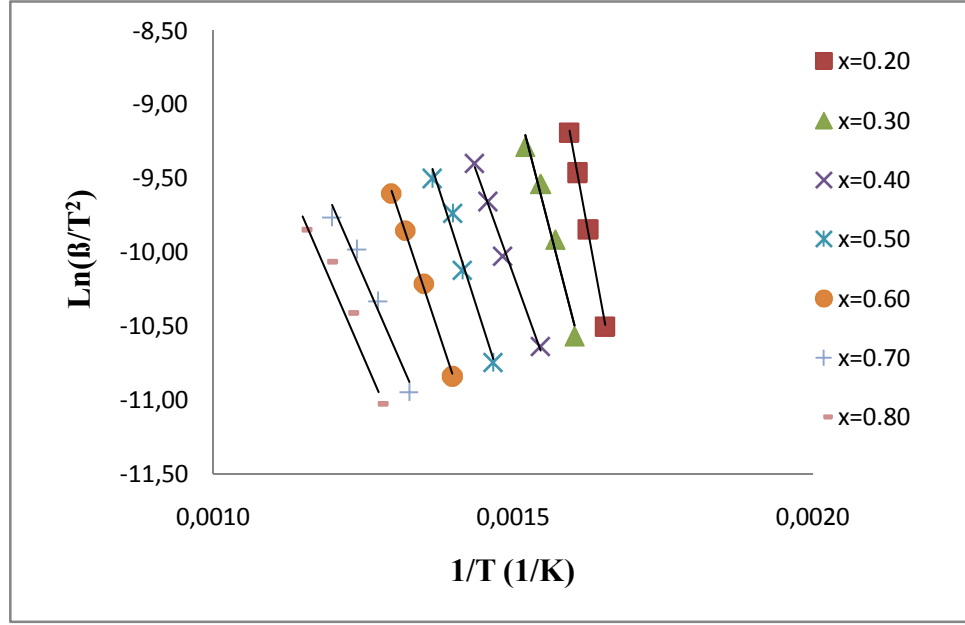
x	E_a , kJ/mol	k_0 , dk ⁻¹	R ²
0.2	180.05	1.73E+15	0.99
0.3	148.15	8.69E+11	0.96
0.4	113.66	3.84E+8	0.97
0.5	111.47	8.39E+7	0.98
0.6	108.09	1.76E+7	0.97
0.7	97.13	1.09E+6	0.94
0.8	85.48	8.29E+4	0.93



Şekil 4.13. 275 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun DAEM model yanma kinetiği grafiği

Çizelge 4.16. 275 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun farklı dönüşüm (x) değerlerindeki yanma kinetiği parametreleri

x	E_a , kJ/mol	k_0 , dk ⁻¹	R ²
0.2	210.55	6.94E+17	0.99
0.3	158.06	5.77E+12	0.99
0.4	107.48	7.79E+7	0.99
0.5	96.95	4.38E+6	0.98
0.6	102.48	4.77E+6	0.98
0.7	76.12	2.28E+4	0.97
0.8	80.08	2.29E+4	0.97



Şekil 4.14. 300 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun DAEM model yanma kinetiği grafiği

Çizelge 4.17. 300 °C’de hava atmosferinde PA hidrokokunun farklı dönüşüm (x) değerlerindeki yanma kinetiği parametreleri

x	E_a , kJ/mol	k_0 , dk ⁻¹	R ²
0.2	181.69	1.65E+15	0.99
0.3	130.40	1.94E+9	0.97
0.4	93.88	5.47E+6	0.99
0.5	105.67	1.69E+7	0.97
0.6	100.88	2.90E+6	0.99
0.7	77.64	2.79E+4	0.97
0.8	78.02	1.72E+4	0.96

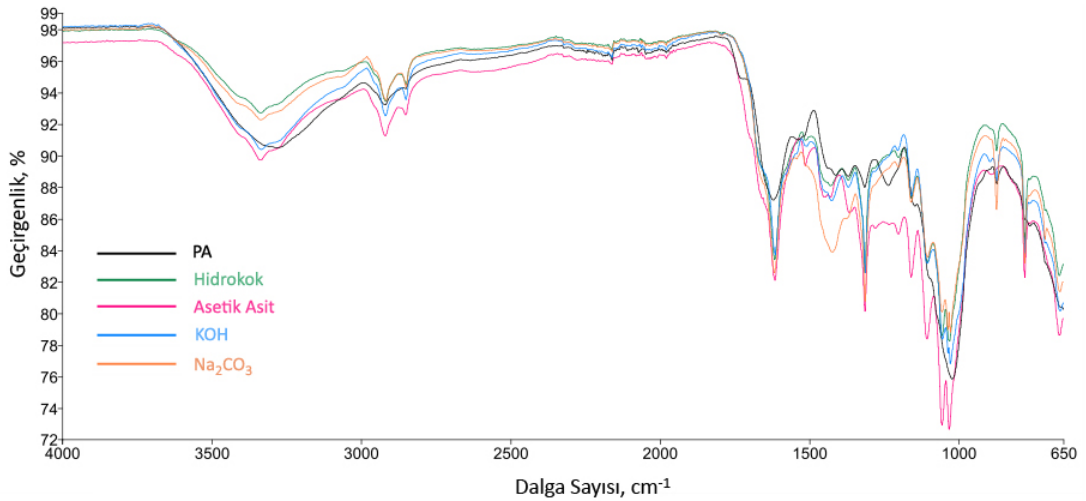
DAEM metodu kullanımıyla elde edilen kinetik parametreler, hidrokok yanmasında kompleksreaksyon mekanizmalarıyla ilgili olan hidrokok dönüşüm seviyeleri ile değişiklik göstermiştir. Hidrokokların hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinin genel olarak dönüşüm derecelerinin 0.2’den 0.8’e artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Diğer dönüşüm oranlarına kıyasla hidrokok yanmasına en yüksek direnci ifade eden maksimum aktivasyon enerji değerleri 4 farklı sıcaklıkta (225, 250, 275 ve 300°C) elde edilen hidrokoklar için 0.2 dönüşüm oranında hesap edilmiştir. Kinetik parametrelerdeki değişimler, hidrokok yanmasının çok aşamalı gerçekleşmesiyle açıklanmaktadır. Elde edilen aktivasyon enerjileri incelendiğinde

hidrokok yanması işleminde ilk olarak hemiselülozun bozunması gerçekleşmekte ardından selüloz bozunmakta olup son olarak ise yüksek aktivasyon enerji değerlerinde lignin bozunmaktadır (Islam vd., 2015).

4.5. PA Biyokütle ve Hidrokoklarının FT-IR Spektrum Verileri

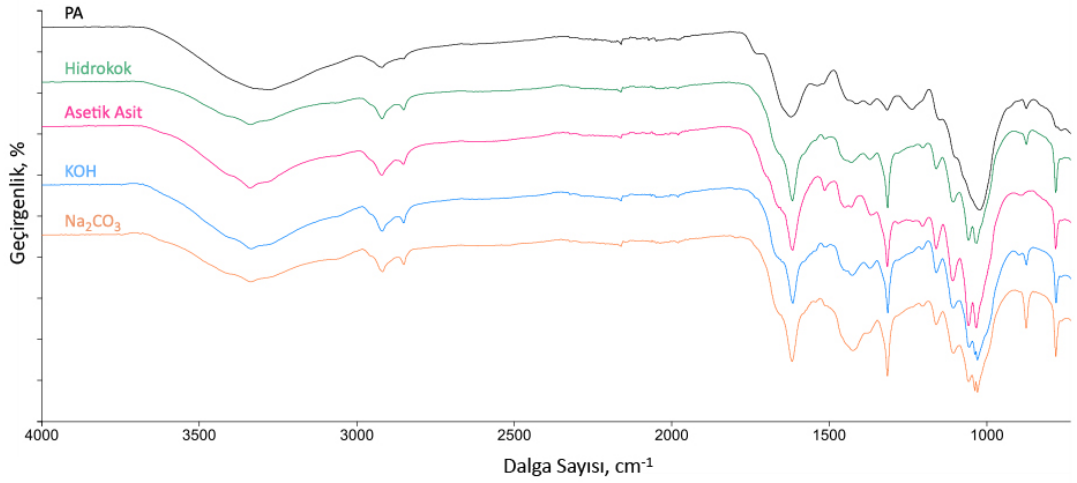
Bu çalışmada, PA biyokütlesi ve biyokütlenin hidrotermal karbonizasyon işleminden (HTC) elde edilen hidrokokların yapısında bulunan fonksiyonel gruplar FT-IR spektroskopisi yoluyla incelenmiştir.

ATR düzeneğine sahip FT-IR spektrometrenin kaydettiği şekilde ve herhangi bir düzeltme işlemi (smoothing vs) uygulanmaksızın kaydedilen spektrumlar üst üste çakışık halde Şekil 4.15’de görülmektedir.



Şekil 4.15. PA numunesi ile termal ve katalitik hidrokokların çakışık haldeki FT-IR spektrumları

Şekil 4.16’da ise piklerdeki değişimlerin daha net görülebilmesi için spektrumlar kaydırılmıştır. Burada geçirgenlik değerleri bağlı değerler olduğundan geçirgenlik ekseninde herhangi bir değer yer almamaktadır.



Şekil 4.16. PA numunesi ile termal ve katalitik hidrokokların FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumlarına bakıldığında, 3200-3400 cm⁻¹ aralığındaki bant ham PA biyokütlesi ile termal olarak ve kimyasal ilavesiyle elde edilen hidrokoklarda OH fonksiyonel grubunu göstermektedir (Rather vd., 2017). Hidrojen bağlı O-H gerilme titreşimlerini belirten 3335 cm⁻¹'deki bantta termal ve katalitik hidrokoklardan Na₂CO₃'ün diğer hidrokok numunelerine göre gerilme titreşimi şiddetinin daha düşük olduğu görülmektedir. Tüm örneklerde görülen 2840-2930 cm⁻¹'deki iki pik alifatik –CH gerilmelerine aittir (Uskan, 2009). Ham PA biyokütlesinde 1735 cm⁻¹'deki pikte hemiselülozun (ksilan) bünyesinde bulunan C=O gerilme titreşimine ait pik gösterilmiş olup termal ve katalitik hidrokoklarda bu pikin kaybolduğu veya şiddetinin azaldığı görülmektedir (Çetin vd., 2010). Tüm örneklerde 1620 cm⁻¹ civarında karbonil titreşimlerinin yer aldığı bant, hemiselüloz ve lignin yapısındaki ester ve asetil gruplarını temsil etmekte olup, bu pikin termal ve katalitik hidrokoklarda şiddetinin arttığı görülmektedir (Marino vd., 2015). Tüm örneklerde 1514 cm⁻¹ civarındaki pik, ligninin yapısında bulunan aromatik gruplardan kaynaklanmakta olup aromatik C=C iskelet gerilmesini belirtmektedir (Uskan, 2009; Çetin vd., 2010). PA numunesi ile termal ve katalitik hidrokoklarda 1410-1445 cm⁻¹ aralığındaki pikler alifatik C-H ve aromatik C=C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Rather vd., 2017). Tüm örneklerde 1371 cm⁻¹ civarında görülen bant selüloz ve hemiselülozdaki alifatik C-H gerilme titreşimlerini belirtmektedir. 1317 cm⁻¹'deki pik tüm örneklerde selülozdaki –CH titreşimini göstermekte olup bu pikin termal ve katalitik hidrokoklarda daha keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir (Çetin vd.,

2010). PA numunesinde 1240 cm^{-1} civarındaki bant, hemiselülozdaki C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir (Marino vd., 2015). Tüm hidrokoklarda gözlenen 1200 cm^{-1} civarındaki bant, C-O bağ titreşimini (karboksil, ester ve eter gruplarında) ifade etmektedir (Arellano vd., 2016). PA numunesindeki 1152 cm^{-1} 'deki pik selüloz ve hemiselülozdaki C-O-C grubu titreşimini göstermekte olup bu pikin termal ve katalitik hidrokoklarda daha şiddetli olduğu ve 1158 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir (Çetin vd., 2010). Tüm örneklerde 1107 cm^{-1} civarındaki bant lignin yapısındaki aromatik C-H deformasyon pikini temsil etmekte olup bu pikin termal ve katalitik hidrokoklarda şiddetinin arttığı görülmektedir. 1024 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H deformasyonundan kaynaklanmakta olup bu pikin hidrokoklarda ikiye ve Na_2CO_3 ilavesiyle elde edilen hidrokokta üçe yarıldığı görülmektedir (Poletto ve Zattera, 2013). $870\text{-}899\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant, selülozun C-H deformasyon pikini göstermekte olup, özellikle Na_2CO_3 ilaveli hidrokokta pik şiddetinin arttığı gözlenmektedir (Çetin vd., 2010). Tüm örneklerde yer alan $760\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ civarındaki bantta yer alan aromatik C-H deformasyon piklerinin termal ve katalitik hidrokoklarda pik şiddetinin önemli derecede arttığı görülmektedir (Gao vd., 2013).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, biyokütle kaynağı olarak kullanılan makrofit yapılı göl bitkilerinden olan *Polygonum amphibium* (PA)'un hidrotermal dönüşüm metotlarından biri olan hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutularak katı biyoyakıtlara dönüştürülebilirliği incelenmiştir.

Hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemi literatür çalışmaları dikkate alınarak yapılmış olup hidrokokların verimi ve diğer enerji karakteristikleri üzerinde sıcaklık, alıkonma süresi, biyokütle:su karıştırma oranı ile kimyasal ilavesinin etkileri incelenmiştir.

Dört farklı sıcaklık değerinde (225, 250, 275 ve 300 °C) gerçekleştirilen HTC işleminin ilk aşamasında sıcaklık arttıkça hidrokok verimlerinin (%) sırasıyla, 48.20, 45.80, 44.80 ve 43.60 eğilimde azaldığı tespit edilmiştir. En düşük kül yüzdesinin 300 °C' de (% 17.12) en yüksek kül yüzdesinin ise 250 °C sıcaklıkta (% 18.82) ortaya çıktığı görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrokokların karbon geri kazanımı, enerji verimi yüzdesi ile enerji yoğunluğu değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Üst ısıl değerler (HHV, MJ/kg) incelendiğinde 225 ve 250 °C sıcaklıklar ile 275 ve 300 °C sıcaklıklardaki HHV değerlerinin birbirine yakın oldukları belirlenmiştir. HTC işleminin ilk basamağında en yüksek üst ısıl değere (23.92 MJ/kg) sahip hidrokokun 275 °C sıcaklıkta elde edildiği tespit edilmiştir.

HTC işleminin ikinci aşamasında, ilk aşamada en yüksek üst ısıl değer bulduğu sıcaklık (275 °C) referans alınarak HTC işlemi dört farklı alıkonma süresinde (10, 20, 30 ve 40 dk) gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, alıkonma zamanı arttıkça hidrokokların % verim değerlerinin 10 dakikadan 30 dakikaya kadar olan sürede azaldığı 40 dk'da ise arttığı tespit edilmiştir. Hidrokokların % Kül miktarlarında 10-30 dk reaksiyon süresinde bir artmanın olduğu 40 dk'ya gelindiğinde ise kül yüzdesinde düşüşün olduğu gözlenmektedir. 10-30 dk alıkonma sürelerinde hidrokokların karbon geri kazanımı (% C_{rec}) değerlerinde azalma olduğu, sürenin 40 dk'ya yükselmesi sonucunda ise bu değerlerde kısmi bir artış olduğu görülmektedir. Alıkonma sürelerinin artmasıyla enerji verimi yüzdelilerinin (% E_y)

azaldığı belirlenmiştir. İncelenen reaksiyon sürelerinde en yüksek üst ısıl değere sahip hidrokokun (23.92 MJ/kg) 30 dk'da elde edildiği tespit edilmiştir.

Üçüncü aşamada, birinci ve ikinci aşamada en yüksek üst ısıl değerlerin tespit edildiği sıcaklık ve alıkonma süresi (275 °C ve 30 dk) kullanılarak HTC parametreleri üzerine biyokütle:su oranlarının (1:4, 1:6, 1:8 ve 1:12) etkisi incelenmiştir. Seyreltme oranının 1:4'den 1:8'e çıkmasıyla HHV değerlerinin arttığı ve 1:6 ile 1:8 seyreltme oranlarında benzer HHV değerlerinin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Seyreltme oranının 1:12 olduğu durumda ise HHV değerlerinde kısmi bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Farklı karışım oranlarında elde edilen hidrokoklarda C_{rec} değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Biyokütle:su oranı etkisinin incelendiği HTC işleminde optimum HHV değerinin (23.92 MJ/kg) 1:8 karıştırma oranında gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Dördüncü aşamada asidik ve bazik koşulların HTC işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu aşamadaki HTC işlemleri, önceki aşamalarda belirlenen optimum koşullar referans alınarak asetik asit, KOH ve Na_2CO_3 ortamında gerçekleştirilmiştir. Asetik asitli ortamda elde edilen hidrokokun kül değerinin en düşük (% 8.91) olduğu tespit edilmiştir. Asetik asit ilavesiyle elde edilen hidrokokun HHV değerinin daha yüksek olduğu, KOH ve Na_2CO_3 kimyasal ilaveli hidrokokların HHV değerlerinin birbirine ve kimyasal ilavesi yapılmayan hidrokokların HHV değerlerine yakın olduğu belirlenmiştir. Asetik asit, Na_2CO_3 ve KOH kimyasal katkılı hidrokoklardaki HHV değerleri sırasıyla 25.52, 23.48 ve 23.35 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Van Krevelen Diyagramına göre kullanılan biyokütle ile Türkiye'deki bazı kömürlerin H/C ve O/C oranları karşılaştırılmıştır. Buna göre H/C ve O/C değerleri azaldıkça ısıl değerin arttığı görülmektedir. Bu diyagrama bakılarak makrofit yapılı PA biyokütlesinin literatürde yer alan PL makrofit bitkisine kıyasla üst ısıl değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve PA makrofit bitkisinin PL biyokütlesine kıyasla katı biyoyakıt dönüşebilirliğinin daha elverişli olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan çalışmada ayrıca PA'nın hidrotermal karbonizasyon işleminden elde edilen veriler kullanılarak farklı reaksiyon şartlarında oluşan hidrokokların termogravimetrik analizleri (TGA) 4 farklı ısıtma hızında (10, 20, 30 ve 40 °C/dk) incelenmiştir. Analiz sonunda elde edilen TG eğrileri incelendiğinde PA

hidrokokunun yanma reaksiyonlarının ısıtma hızına bağlı olmadığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun başlangıç, bitiş ve maksimum olduğu sıcaklık değerlerinin belirlenmesi amacıyla hidrokokların DTG analizi yapılmıştır ve elde edilen eğrilere göre ısıtma hızının artmasıyla kütle kaybı hızının arttığı tespit edilmiştir.

PA hidrokoklarının termogravimetrik analizinden elde edilen veriler kullanılarak hava atmosferinde yanma kinetiği incelenmiş ve kinetik parametreler izodönüşümsel metotlardan biri olan DAEM yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen eğrilerin eğim ve kayma değerlerinden yararlanılarak aktivasyon enerji değerleri ile k_0 frekans faktörleri hesaplanmıştır. Artan dönüşüm oranlarında genel olarak aktivasyon enerji değerlerinin azaldığı tespit edilmiş olup dört farklı sıcaklıkta elde edilen hidrokoklar için en yüksek aktivasyon enerji değerleri 0.2 dönüşüm derecesinde belirlenmiştir. Kinetik parametrelerin değişiklik göstermesi hidrokok yanma işleminin çok adımlı kinetik yoluyla gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. İlk adımda hemiselüloz sonraki basamakta selüloz bozunmakta olup son olarak yüksek aktivasyon enerji değerlerinde ligninin bozunması gerçekleşmektedir.

Kullanılan biyokütle ve farklı koşullarda elde edilen hidrokokların kimyasal yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla gerçekleştirilen FT-IR analizinde spektrumlar incelendiğinde biyokütlenin hidrokoka dönüştürülmesiyle genel olarak pik sayısının arttığı tespit edilmiştir. Asetik asit ilavesiyle elde edilen hidrokokta diğer termal ve katalitik hidrokoklara göre pik şiddetinde bir artış olduğu tespit edilmiştir.

PA biyokütlesinin HTC işleminde kömür ile karıştırılarak kömürün emisyon değerlerini düşüreceği veya diğer hidrotermal dönüşüm yöntemleri kullanılarak daha yüksek ısı verimli biyoyakıtlara dönüşümün sağlanabileceği öngörülmektedir.

PA biyokütlesinin hidrotermal dönüşümü üzerine yapılan bu çalışmalar suyun yanında farklı çözücüler ve çeşitli katalizörler kullanılarak HTC işlemi üzerine çözücü ve katalizör etkisi araştırılabilir. Elde edilen hidrokokların çeşitli kömürlerle karışımları hazırlanarak yanma ve emisyon üzerine etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Ak, İ. 2015. Sucul Ortamın Ekonomik Bitkileri. *Dünya Gıda Dergisi*, Aralık: 88-97.
- Akarsu, K., Yılmaz, A., Arslan, K., Taban, B., Gündoğdu, T.K., Azbar, N. ve Yanık, J. (2016). Pazar Atıklarından Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Biyokömür Eldesi ve Biyokömürün Su Buharı Gazlaştırılması. 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, 27-30 Eylül, 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 311-317, Samsun, Türkiye.
- Aksoy, P., Ünsal, M., Budak, M. S., Gülsaç, I.I., Üresin, E., Okur, O. ve Balıkçı, A. (2016). Biyoyakıtların Alternatif Yakıt Açısından Değerlendirilmesi. 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, 27-30 Eylül, 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 173-178, Samsun, Türkiye.
- Anonim (2017a). University of Florida, Institute of Food and Agricultural Sciences. <https://plants.ifas.ufl.edu/plant-directory/potamogeton-pectinatus> (Erişim tarihi: 15.02.2017)
- Anonim (2017b). Discover Life http://www.discoverlife.org/mp/20p?see=I_TQBH9874&res=640 (Erişim tarihi: 14.05.2017)
- Anonim (2017c). Alternative Fuels From Biomass Sources. <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/664> (Erişim tarihi: 21.02.2017)
- Anonim (2017d). Termal Analiz Yöntemleri. http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf (Erişim tarihi: 14.04.2017)
- Arellano, O., Flores, M., Guerra, J., Hidalgo, A., Rojas, D. and Strubinger, A. 2016. Hydrothermal Carbonization of Corn cob and Characterization of the Obtained Hydrochar. *Chemical Engineering Transactions*, 50: 235-240.
- Arslan, K., Taban, B., Aksoy S., Akarsu, K., Gündoğdu, T. K., Yanık, J. ve Azbar, N. (2016). Kentsel Katı Atıkların (KKA) Hidrotermal Karbonizasyon (HTC) Sularının Biyokimyasal Metan Potansiyellerinin (BMP) İncelenmesi. 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, 27-30 Eylül, 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 217-225, Samsun, Türkiye.
- Bakır, N. 2015. Su Çerçeve Direktifine Göre Biyolojik Kalite Unsuru: Makrofit. T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- Bay, B. (2006). Çeşitli Biyokütle Kaynaklarının Termal Davranımının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 96, İstanbul.
- Baykan, A. (2011). Düşey Boru Fırında Biyokütlenin Termal Davranımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 155, İstanbul.

- Beishenbekova, A., (2013). Balıkadamı Gölü Makrofit Florası (Sivrihisar/Eskişehir). Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, 94, Ankara.
- Bektaş, İ. (2006). Antep Fıstığı Kabuklarının Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 75, İstanbul.
- Bingel, F. 2012. Deniz Biyolojisi ve Balıkçılık Terimler ve Tanımlar. http://www.ims.metu.edu.tr/DenizSozluk/index_tr.html (Erişim tarihi: 16.02.2017)
- Bölük, G. ve Koç, A. A. 2013. The Implications of Biofuel Policy in Turkey. *International Journal of Energy Economics and Policy*, 3 (Special issue): 14-22.
- Çağal, F. E. (2009). Biyokütle Enerji Potansiyelinin Türkiye Açısından Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, 76, İstanbul.
- Çetin, N. S., Birinci, E. ve Özmen, N. (2010). Doğu Ladini (*Picea orientalis*) ve Sarıçam (*Pinus sylvestris*) Öz ve Diri Odunlarının Kahverengi (*Coniophora puteana*) ve Beyaz (*Trametes versicolor*) Çürüklük Mantarlarına Karşı Dayanımının Araştırılması III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 20-22 Mayıs, 4: 1639-1648, Artvin, Türkiye.
- Dağdelen, D. (2015). Küresel Biyoyakıt Politikalarının AB ve Türkiye Açısından Değerlendirilmesi. AB Uzmanlık Tezi, T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Avrupa Birliği ve Dış İlişkiler Genel Müdürlüğü, 128, Ankara.
- Day, S. ve Kolsarıcı, Ö. (2016). Biyokütle Enerjisinin Önemi ve Yan Ürünlerin Değerlendirilmesi 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, 27-30 Eylül, 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 101-106, Samsun, Türkiye.
- DSİ, 2009. Su Yabancı Otları Yayılış Alanları, Yaşamları, Çevresel İlişkileri, Sorunları ve Savaşım Yöntemleri. DSİ İdari ve Mali İşler Dairesi Başkanlığı Basım ve Foto-Film Şube Müdürlüğü, 7-8;32-33, Ankara.
- Duan, P., Chang, Z., Xu, Y., Bai, X., Wang, F. and Zhang, L. 2013. Hydrothermal processing of duckweed: Effect of reaction conditions on product distribution and composition. *Bioresource Technology*, 135: 710-719.
- Ersöz, T., Elitaş, M. N. ve Ersöz, F. 2015. OECD Ülkelerinde Biyokütle Enerji Üretiminin Çok Boyutlu Ölçekleme Analizi İle İncelenmesi. *TÜBAV Bilim*, 8(3): 1-11.

- Gao, Y., Wang, X., Wang, J., Li, X., Cheng, J., Yang, H. and Chen, H. 2013. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy*, 58: 376-383.
- Golzary, A., Abdoli, M. A., Yoshikawa, K., Khodadadi, A. and Karbassi, A. 2016. *Azolla* as a Feedstock for Bio-Refinery: Cultivation, Conversion and Application. *Qatar Foundation Annual Research Conference Proceedings*. doi: 10.5339/qfarc.2016.EESP2082
- Gürkahraman, M. ve Pehlivan D. 1999. Odunun Sabit Yatak ve Atmosferik Şartlarda Ekstraksiyonu. *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 23: 239-250.
- Ho, Y. B. 1979. Chemical Composition Studies on Some Aquatic Macrophytes in Three Scottish Lochs. I. Chlorophyll, Ash, Carbon, Nitrogen and Phosphorus. *Hydrobiologia*, 63(2): 161-166.
- Islam, M. A., Kabir, G., Asif, M. and Hameed, B. H. 2015. Combustion kinetics of hydrochar produced from hydrothermal carbonisation of Karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 194, 14-20.
- Işıkdag, M. A. (2007). Değişik Biyokütle Kaynaklarından Piroliz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi ve Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 145, Eskişehir.
- Işıtan, S. (2016). Endüstriyel Biyokütle Atıklarının Piroliz ve Ürünlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 89, Samsun.
- İngelia. 2015. Potentials of Hydrothermal Carbonization Technology. *Delivering Local Bioenergy to NW Europe*, Brussels.
- Kanmaz, G. (2011). Biyokütlenin Katalitik Piroliz. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 121, Eskişehir.
- Kapluhan, E. 2014. Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye’deki Kullanım Durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30: 97-125. doi: 10.14781/MCD.2014308146
- Karatok, M. (2012). Çeşitli Katalizörlerin Hidrotermal Biyokütle Dönüşümünden Elde Edilen Gaz Fazın Verimine ve Bileşimine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 70, Ankara.

- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. ve Kurt, R. 2011. Biyokütle'nin Türkiye'de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 13 (19), 63-75.
- Kayaalp, N. 2014. Makrofit Örnekleme Yöntemleri. http://suyonetimi.ormansu.gov.tr/Libraries/su/Makrofit_Örnekleme_Yöntemleri_sflb.sflb.ashx (Erişim tarihi: 16.02.2017)
- Kayfeci, M. (2011). Alternatif Enerji Kaynakları Ders Notları. Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği, Karabük.
- Koçar, G., Eryaşar, A., Ersöz, Ö., Arıcı, Ş. ve Bayrakçı, A. G. 2013. Biyokütle Enerjisine Sektörel Yaklaşım: İzmir Örneği. *Mühendis ve Makina*, 54(639):78-85.
- Kopuz, D. (2011). Kömür-Biyokütle Karışımlarının Yanma Davranımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 115, İstanbul.
- Marino, M., Silva, L. L., Duran, N. and Tasic, L. 2015. Enhanced Materials from Nature: Nanocellulose from Citrus Waste. *Molecules*, 20: 5908- 5923.
- Miranda, A. F., Biswas, B., Ramkumar, N., Singh, R., Kumar, J., James, A., Roddick, F., Lal, B., Subudhi, S., Bhaskar, T. and Mouradov, A. 2016. Aquatic plant Azolla as the universal feedstock for biofuel production. *Biotechnology for Biofuels*, 9: 221.
- Muradov, N., Taha, M., Miranda, A. F., Kadali, K., Gujar, A., Rochfort, S., Stevenson, T., Ball, A. S., and Mouradov, A. 2014. Dual application of duckweed and azolla plants for wastewater treatment and renewable fuels and petrochemicals production. *BioMedCentral Biotechnology for Biofuels*, 7:30. doi: 10.1186/1754-6834-7-30
- Ozmak, M. (2010). Biyokütle Atıklardan Aktif Karbon Üretimi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 203, Ankara.
- Özay, Y., Ateş, H. ve Taner, F. (2014). Biyokütle Dönüşüm Süreçleri. 2. Uluslararası Çevre Ahlak Sempozyumu (ISEM 2014), 24-26 Ekim, ISEM 2014 Sempozyum Kitabı, 1068-1076, Adıyaman, Türkiye.
- Özyurtkan, M. H. (2006). Melez Kavağın Karbonizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı, 86, İstanbul.
- Peker, H. ve Atılğan, A. 2015. Doğal Bir Enerji Kaynağı Odun: Yanma Özelliği ve Koruma Yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15: 1-12.

- Poerschmann, J., Weiner, B., Wedwitschka, H., Zehnsdorf, A., Koehler, R. and Kopinke, F. D. 2015. Characterization of biochars and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of *Elodea nuttallii*. *Bioresource Technology*, 189: 145-153.
- Poletto, M. and Zattera, A. J. 2013. Materials Produced from Plant Biomass. Part III: Degradation Kinetics and Hydrogen Bonding in Lignin, *Materials Research*, 16(5): 1065-1070.
- Rather, M. A., Khan, N. S. and Gupta, R. 2016. Catalytic hydrothermal carbonization of invasive macrophyte Hornwort (*Ceratophyllum demersum*) for production of hydrochar: a potential biofuel. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* doi: 10.1007/s13762-016-1227-5
- Rather, M. A., Khan, N. S. and Gupta, R. 2017. Hydrothermal carbonization of macrophyte *Potamogeton lucens* for solid biofuel production: Production of solid biofuel from macrophyte *Potamogeton lucens*. *Engineering Science and Technology an International Journal*.
- Reza, M. T. (2015). Hydrothermal Liquefaction: Effect of Various Waste Streams As Reaction Medium. AIChE Annual Meeting, 11 November, Conference Presentation, Abstract, Salt Lake City, Utah, America.
- Sabancı, A., Ören, M. N., Yaşar, B., Öztürk, H. H. ve Atal, M. (2010). Türkiye' de Biyodizel ve Biyoetanol Üretimine Tarım Sektörü Açısından Değerlendirilmesi. Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, 11-15 Ocak, Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı-1, Ankara, Türkiye.
- Salan, T. ve Alma, M. H. (2014). Antep Fıstığı Atık Kabuklarının Enerji, Kimyasal Madde ve Biyomalzeme Üretiminde Değerlendirilmesinde Kullanılabilecek Termokimyasal Yöntemlere Genel Bir Bakış. Yeşil Altın Antepfıstığı Zirvesi, Yeşil Altın Antepfıstığı Çalıştayı, 19 Eylül, Gaziantep, Türkiye.
- Savcı, S., (2005). Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 105, Adana.
- Say, A. N., Keriş, Ü. D., Şen, Ü. ve Gürol, M. D. (2010). Mikroalglerden Biyokütle Enerjisi Üretimi ve Türkiye. VIII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 1-5 Aralık, 263-271, Bursa, Türkiye.
- Singh, R., Balagurumurthy, B., Prakash, A. and Bhaskar, T. 2015. Catalytic hydrothermal liquefaction of water hyacinth. *Bioresource Technology*, 178: 157-165.
- Taylor, R. 2011. Plantinvasivekruger - Species information - Taxonomy - *Azolla filiculoides* Lam *Pl@ntNet*. <http://publish.plantnet-project.org/project/>

plantinvasivekruger/collection/collection/synthese/taxo_view_gallery/Salvin
iaceae%20-%20Azolla%20filiculoides%20Lam (Erişim tarihi: 21.03.2017)

- Tekin, K. (2013). Biyokütlenin Bor Katalizörleri Varlığında Hidrotermal Dönüşümü. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 163, Ankara.
- Tekin, K. ve Karagöz, S. 2013. Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass. *Research on Chemical Intermediates*, 39(2): 485-498.
- Thakur, V. K., Thakur, M. K. and Gupta, R. 2014. Raw Natural Fiber-Based Polymer Composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19: 256-271. doi: 10.1080/1023666X.2014.880016
- Toor, S. S., Rosendahl, L. and Rudolf, A. 2011. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5): 2328-2342.
- Topcu, C. ve Yünsel, D.T. 2012. Yenilenebilir Enerji Araştırma Raporu. Çukurova Kalkınma Ajansı, Adana.
- Uskan, B. (2009). Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 109, Ankara.
- Üçgöl, İ. 2013. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi (Yekarum). Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Üçgöl, İ. ve Akgöl, G. 2010. Biyokütle Teknolojisi. *Yekarum Dergi*, 1(1): 3-11.
- Washburn, N. R. (2015). <http://www.chem.cmu.edu/groups/washburn/res-lignin.html> (Erişim tarihi: 16.02.2017)
- Wilkie, A. C. and Evans, J.M. 2010. Aquatic plants: an opportunity feedstock in the age of bioenergy. *Future Science*, 1(2): 311-321.
- Yağcı, M. A. 2010. Göllerde Ötrofikasyon, Kontrolü ve Planktonik Gösterge Türler. *Yunus Araştırma Bülteni*, (1): 11-14.
- Yeter, H.O. (2005). Biyokütle Bileşenlerinin Biyokütlenin Termal Davranımına Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 144, İstanbul.
- Zhang, L., Li, C. J., Zhou, D., Zhang, S. C. and Chen, J. M. 2013. Hydrothermal Liquefaction of Water Hyacinth: Product Distribution and Identification. *Taylor & Francis Group*, 35: 1349-1357.

EK:

T.C. Samsun Valiliği, evre ve Şehircilik İl Müdürlüğü İzin Belgesi

T.C.
SAMSUN VALİLİĞİ
Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü

Sayı : 67238339/299/
Konu : Araştırma İzin talebi

Sayın: Yıldırım TOPÇU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
55139 Kurupelit/SAMSUN

İlgi : a) Bakanlığımızın (Tabiat Varlıklarını Koruma Genel Müdürlüğü) 08.05.2015 tarih ve 5447 sayılı yazısı.
b) Doç. Dr. Yıldırım TOPÇU imzalı 04.05.2016 tarihli dilekçe.

İlgi (b) dilekçeniz ile; Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi olduğunuz belirtilerek, TÜBİTAK'a sunulmak üzere hazırlanan proje kapsamında İlimiz dahilinde göllerden her bir tür için 500 gramı geçmeyecek şekilde su bitkisi örnekleri toplama konusunda izin verilmesi istenilmektedir.

Konunun, Müdürlüğümüzce Bakanlığımızın ilgi (a) yazısı uyarınca yapılan değerlendirilmesinde;

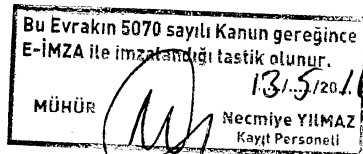
İlimiz dahilinde doğal sit alanları içinde kalan göllerde (Kızılırmak Deltası Kuş Cenneti içinde yer alan göller ve Terme Simenit Gölü ve Akgöl) ;
-Çalışmaların sahada bulunan flora, fauna, doğal ve kültürel değerlere, ekosisteme zarar vermeyecek şekilde yapılması,
-Çalışmalar kapsamında toplanacak örneklerde temsil edici yeterlilikte miktarın aşılması,
-Arazi çalışmalarının tarihi ve lokalitesi konusunda (çalışmadan en az 1 hafta öncesinde), Müdürlüğümüze bilgi verilmesi,
-İlgili diğer kurum ve kuruluşlardan (DSİ 7. Bölge Müdürlüğü, Orman ve Su İşleri 11. Bölge Müdürlüğü vb.) gerekli izinlerin alınması,
-Araştırma sonucu hazırlanan raporun bir örneğinin dijital olarak Bakanlığımıza (Tabiat Varlıklarını Koruma Genel Müdürlüğü) ve Müdürlüğümüze gönderilmesi,
-Ayrıca çalışmaların yazımız ekinde yer alan "Araştırma ve Çekim İzinleri Uygulama Kararları" doğrultusunda gerçekleştirilmesi şartıyla,

Söz konusu çalışmanın yapılmasında Müdürlüğümüzce sakınca görülmemektedir.

Bilgi ve gereğini rica ederim.

Salih SAĞIR
İl Müdürü V.

Ek; İlgi (a) yazı ve ekleri (6 sayfa)



Bahçelievler Mah. Lise Cad.No:41 İlkadım/SAMSUN Ayrıntılı Bilgi İçin İrtibat: Telefon:(0362)2308040 Fax: (0362) 2308061 elektronik ağ: www.csb.gov.tr

Bu belge 5070 sayılı elektronik imza kanununa göre güvenli elektronik imza ile imzalanmıştır.

Evrak teyidinde <http://evrakdogrulama.csb.gov.tr> adresinden Belge Num.:67238339-299-E.3365 ve Barkod Num.:7032670 bilgileriyle erişebilirsiniz.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Onur TEZER
Doğum Yeri : Çorlu/TEKİRDAĞ
Doğum Tarihi : 25.08.1992
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Babaeski Anadolu Lisesi (2010)
Lisans : İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2014)
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Mühendisliği Ana Bilim Dalı (09.2015–07.2017)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Edirne Yağ Sanayi ve Tic. A.Ş Olin Yağ (Stajyer, 2013)

Yayınlar

Tezer, O., Yiğit, H. ve Topcu, Y. (2016). Time Depended Hydrothermal Liquefaction of *Polygonum amphibium*. İkinci Uluslararası Enerji Sistemleri Konferansı (CES-2016), 21-23 Aralık, İkinci Uluslararası Enerji Konferansı Bildiriler Kitabı, 287, 288, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Yiğit, H., Gedikbaş, M., Tezer, O. ve Topcu, Y. (2016). Methylene Blue Removal From Aqueous Solutions by H₂O₂-Modified Hydrochar Obtained From Sunflower Stalks. İkinci Uluslararası Enerji Sistemleri Konferansı (CES-2016), 21-23 Aralık, İkinci Uluslararası Enerji Konferansı Bildiriler Kitabı, 299, 300, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

İletişim Bilgileri

Adres: Katranca Köyü, Babaeski/KIRKLARELİ

e-posta: onur39tezer@gmail.com

Tel No: 05435193543