

**BİYOKÜTLENİN HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA
PARAMETRELERİNİN DENEYSEL TASARIM
YAKLAŞIMIYLA OPTİMİZASYONU**

**2015
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

Gamze Nur AYKAÇ

**BİYOKÜTLENİN HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA
PARAMETRELERİNİN DENEYSEL TASARIM YAKLAŞIMIYLA
OPTİMİZASYONU**

Gamze Nur AYKAÇ

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Haziran 2015**

Gamze Nur AYKAÇ tarafından hazırlanan “BİYOKÜTLENİN HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA PARAMETRELERİNİN DENEYSEL TASARIM YAKLAŞIMIYLA OPTİMİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ

Tez Danışmanı, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 24/06/2015

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Mehmet AKYÜZ (BEÜ)

Üye : Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN (KBÜ)

.../.../2015

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Gamze Nur AYKAÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLENİN HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA PARAMETRELERİNİN DENEYSEL TASARIM YAKLAŞIMIYLA OPTİMİZASYONU

Gamze Nur AYKAÇ

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ

Haziran 2015, 80 sayfa

Bu tez çalışmasında farklı proses koşullarında hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırılması Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümüne üç bağımsız değişken olan sıcaklığın, reaksiyon süresinin ve biyokütle derişiminin etkisi cevap yüzey yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma prosesinde kullanılan modelin etkinliğinin göstergesi olan yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. Kullanılan matematiksel model biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümünü tahmin etmede başarılı olmakla birlikte kullanılan modelin uyumu biyokütle dönüşümü için biyo-yağ veriminden daha iyi olmuştur. Tasarımda en yüksek verimin elde edildiği koşulda metal karbonatların (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , ve $SrCO_3$) farklı derişimlerde (ağ. % 5-20) biyo-yağ ve katı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Metal karbonatın türü ve derişimi biyo-yağ verimini önemli derecede değiştirmezken; her bir katalizörün

derişiminin artmasıyla katı ürün verimi azalmıştır. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen optimum koşuldaki deneyden ağ. % 9,62 biyo-yağ verimi elde edilmiştir. En yüksek biyo-yağ verimi ağ. % 18,66 olup; ağ. % 10 K₂CO₃ kullanılmasıyla elde edilmiştir. Kullanılan katalizörlerin (ağ. % 10) biyo-yağların elementel içeriğine veya bileşimlerine önemli bir etkisi olmamıştır. Katalizörsüz ve katalizör varlığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen biyo-yağlar çoğunlukla fenolik bileşikler ve asit esterlerden oluşmaktadır. Ayrıca alkil fenoller, metoksi fenoller gibi fenol türevleri de tüm deneylerden elde edilen biyo-yağlarda gözlenen bileşiklerdir.

Anahtar Sözcükler : Hünnap çekirdekleri, biyo-yağ, hidrotermal sıvılaştırma, deneysel tasarım.

Bilim Kodu : 201.1.004

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

OPTIMIZATION OF HYDROTHERMAL LIQUEFACTION PARAMETERS OF BIOMASS BY EXPERIMENTAL DESIGN APPROACH

Gamze Nur AYKAÇ

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ

June 2015, 80 pages

The hydrothermal liquefaction of Jujuba stones were carried out at different process conditions using a Box-Behnken design in this thesis. The effects of three independent variables including hydrothermal liquefaction temperature, biomass concentration and residence time on the bio-oil yield and biomass conversion were analyzed using response surface methodology. High correlation coefficients which indicate the effectiveness of the adopted model were obtained from hydrothermal liquefaction process. Although the used mathematical model well predicted the experimental results of bio-oil yields and biomass conversions, the model fitted better for biomass conversions than bio-oil yields. The catalytic effects of metal carbonates (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , and $SrCO_3$) in different concentrations (from 5 to 20 wt %) on bio-oil and char yields were investigated under identical conditions obtained from the experimental design. The neither concentration of metal carbonates nor the type of catalyst affected the bio-oil yields significantly, whereas the char yields

decreased with increasing the catalyst concentration for each tested catalyst. The bio-oil yield from the non-catalytic run was found to be 9,62 wt %. The highest bio-oil yield of 18,66 wt % was achieved with the use of K_2CO_3 at a concentration of 10 wt %. The tested catalysts (for the representative concentration of 10 wt %) had no significant effects on either elemental contents or compositions of the bio-oils. The bio-oils obtained from non-catalytic and catalytic runs commonly consisted of phenolic compounds and acid esters. The phenol derivatives such as alkyl phenols and methoxy phenols were also observed in the bio-oils from all runs.

Key Word : Jujuba stones, bio-oil, hydrothermal liquefaction, experimental design.

Science Code : 201.1.004

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının planlanmasında, araŐtırılmasında ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıŐmamı bilimsel temeller ışığında Őekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, çalıŐmalarımın her aşamasında emeği olan kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN'a ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Kubilay TEKİN'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım. Bu tez alıŐması Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından KBÜ-BAP-14/2-YL-021 nolu proje ile desteklenmiŐtir.

Beni yetiŐtirip bugünlere gelmemi sağlayan değerli annem Őükran AYKAÇ'a, değerli babam Kemal AYKAÇ'a ve ayrıca sevgili kardeŐim Mehmet Uğur AYKAÇ'a tüm kalbimle sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1.	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	4
KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. ENERJİ KAYNAKLARI.....	4
2.1.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları	5
2.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	5
2.2. BİYOKÜTLE	7
2.2.1. Biyokütle Kaynakları	7
2.2.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı	8
2.2.2.1. Selüloz.....	9
2.2.2.2. Hemiselüloz.....	10
2.2.2.3. Lignin.....	11
2.2.2.4. Ekstraktifler	12
2.2.3. Biyoyakıtlar	12
2.2.3.1. Biyokütle Enerjisinin Avantaj ve Dezavantajları	13
2.3. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ	13
2.4. BİYOKÜTLENİN HİDROTERMAL DÖNÜŞÜMÜ	15
2.4.1. Kritik Altı ve Kritik Üstü Su	15

	<u>Sayfa</u>
2.4.2. Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırması.....	16
2.4.3. Hidrotermal Gazlaştırma	19
2.4.4. Hidrotermal Karbonlaştırma	19
2.5. LİTERATÜR TARAMASI.....	19
2.5.1. Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırması.....	19
2.5.2. Biyokütlenin Katalitik Hidrotermal Sıvılaştırması	21
2.6. DENEYSEL TASARIM.....	24
2.6.1. Birinci Dereceden Modeller İçin Tasarımlar	25
2.6.1.1. Faktöryel Deney Tasarımları.....	25
2.6.1.2. Plackett-Burman Tasarımı	26
2.6.2. İkinci Dereceden Modeller İçin Tasarımlar.....	26
2.6.2.1. Merkezi Kompozit Tasarım	28
2.6.2.2. Box-Behnken Tasarımı	29
2.6.3. Model Analizi	32
BÖLÜM 3.	36
DENEYSEL YÖNTEM.....	36
3.1. DENEYDE KULLANILAN MALZEME VE CİHAZLAR	36
3.2. KULLANILAN HAMMADDE, KATALİZÖRLER VE ÖZELLİKLERİ ...	39
3.2.1. Hammadde	39
3.2.2. Katalizörler ve Özellikleri	39
3.3. HAMMADDEYE YAPILAN ANALİZLER	40
3.3.1. Nem Tayini	40
3.3.2. Uçucu Madde Tayini.....	40
3.3.3. Kül Tayini.....	41
3.3.4. Ekstraktif Madde Miktarı Analizi.....	41
3.3.5. Holoselüloz Analizi.....	42
3.3.6. α -Selüloz Analizi	42
3.3.7. Lignin Analizi	43
3.3.8. Elementel Analiz.....	44
3.3.9. Hammaddenin Yüzey Analizi.....	44

	<u>Sayfa</u>
3.4. BİYOKÜTLENİN HİDROTERMAL DÖNÜŞÜMÜ İÇİN DENEYSEL TASARIM.....	44
3.5. HİDROTERMAL İŞLEM SONUCU ELDE EDİLEN SIVI VE KATI ÜRÜNLERE YAPILAN ANALİZLER.....	45
3.5.1. Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi	45
3.5.2. Elementel Analiz.....	45
3.5.3. Katı ürünlerin Yüzey Analizi	45
 BÖLÜM 4	 46
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	46
 BÖLÜM 5	 68
SONUÇLAR.....	68
KAYNAKLAR.....	71
 ÖZGEÇMİŞ.....	 80

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Dünya enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı	5
Şekil 2.2. Lignoselülozik yapı	9
Şekil 2.3. Selülozun yapısı	10
Şekil 2.4. Hemiselülozun temel yapıtaşları	11
Şekil 2.5. Ligninin monomer yapıları	11
Şekil 2.6. Biyokütle dönüşüm teknolojileri.....	14
Şekil 2.7. Üç faktörlü faktöryel deney tasarımları.....	26
Şekil 2.8. Box-Behnken tasarımının yapısı	30
Şekil 3.1. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık reaktör sistemi	36
Şekil 3.2. Biyokütleden biyo-yağ eldesi.....	38
Şekil 3.3. Kurutulmuş hünnap, hünnap çekirdeği ve öğütülmüş hünnap çekirdeği .	39
Şekil 4.1. Tahmin edilen sonuçlara karşı gözlenen sonuçlar	50
Şekil 4.2. Biyo-yağ verimi için pareto çizelgesi.....	52
Şekil 4.3. Biyokütle dönüşümü için pareto çizelgesi.....	53
Şekil 4.4. Biyo-yağ veriminin cevap yüzeyleleri.....	54
Şekil 4.5. Biyokütle dönüşümünün cevap yüzeyleleri.....	55
Şekil 4.6. Hünnap çekirdekleri ile katalizörsüz ve katalizör kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden (300 °C, 10 dakika, ağırlık % 8 biyokütle derişimi) elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. 2020 yılı Dünya tahmini enerji tüketiminin fosil yakıt türüne göre yüzdeler payları	4
Çizelge 2.2. Yenilenebilir enerji kaynakları.....	6
Çizelge 2.3. Bazı lignoselülozik biyokütellerin kimyasal bileşimleri	9
Çizelge 2.4. Suyun sıcaklık ve basınca bağlı olarak fizikokimyasal özellikleri	16
Çizelge 2.5. Üç faktörlü merkezi kompozit tasarım matrisi	29
Çizelge 2.6. Box-Behnken tasarımının yapısı	31
Çizelge 2.7. F dağılım tablosu ($\alpha=0,05$)	33
Çizelge 2.8. Varyans analizi (ANOVA) tablosu	34
Çizelge 4.1. Faktörler ve faktörlerin değer aralıkları.....	46
Çizelge 4.2. Kodlanmış değerlerle oluşturulan tasarım matrisi	48
Çizelge 4.3. Kodlanmamış değerlerle oluşturulan tasarım matrisi.....	49
Çizelge 4.4. Biyo-yag verimi ve biyokütle dönüşümü için varyans analizi tablosu ..	51
Çizelge 4.5. Biyo-yag verimi ve biyokütle dönüşümü için kritik koşullardaki tahmini ve gözlenen sonuçlar	57
Çizelge 4.6. Hünnap çekirdeklerinin katalizörsüz ve metal karbonat katalizörleri varlığında hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ürün verimleri ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10$ dakika, ağ. % 8 biyokütle derişimi)	58
Çizelge 4.7. Hünnap çekirdeklerinin katalizörsüz ve metal karbonat katalizörleri varlığında hidrotermal sıvılaştırılmasından ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10$ dakika, ağ. % 8 biyokütle derişimi) elde edilen biyo-yag bileşimi	61
Çizelge 4.8. Hünnap çekirdeklerinin katalizörsüz ve metal karbonat katalizörleri varlığında hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin elementel bileşimleri ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10$ dakika, ağ. % 8 biyokütle derişimi)	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

β	: regresyon sabiti
α	: aksenal uzaklık
SS	: kareler toplamı
Df	: serbestlik derecesi
MS	: kareler ortalaması
SS _{reg}	: regresyon kareler toplamı
SS _{art}	: artık değerlerin kareler toplamı
SS _{top}	: modeldeki varyasyonun kareler toplamı
SS _{ue}	: uyum eksikliğinin kareler toplamı
SS _{sh}	: saf hatanın kareler toplamı

KISALTMALAR

GC-MS	: Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
CCD	: Central Composite Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
BBD	: Box-Behnken Design (Box-Behnken Tasarım)
RSM	: Response Surface Methodology (Cevap Yüzey Yöntemi)
MPa	: megapaskal
psi	: pounds per square inch

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son yıllarda küresel ısınma tüm dünyada önemli bir problem olarak görülmektedir. Sıcaklık artışı ile doğal denge bozulmaktadır. Buna bağlı olarak dünyadaki ortalama sıcaklık önemli ölçüde artmıştır. Küresel ısınma buzulların erimesine, eriyen buzulların atmosfere daha fazla su buharı bırakmasına neden olmaktadır. Atmosferde olması gerekenden fazla bulunan bu su buharı da yağışlarla birlikte yeryüzüne inerek taşkınlara, sellere, deniz taşmalarına neden olmaktadır. Üstelik bu felaketler için ortalama sıcaklığın 2 °C artması yetmektedir.

İnsanoğlu için en önemli ihtiyaç olan enerji, 18. yüzyılın ikinci yarısında başlayan “Sanayi Devrimi” ile birlikte daha önemli hale gelmiştir. Bu hızlı makineleşmeyle artan enerji ihtiyacını karşılamak için fosil kaynaklı yakıtlara yönelim artmıştır. Enerji ihtiyacındaki bu artış ile birlikte ülkelerin yeraltı kaynaklarının yeterli gelmemesi ve başka ülkelere bu ihtiyaçların karşılanması, dışa bağımlılığı doğurmuştur. İlerleyen zamanla birlikte fosil kaynaklı yakıtların zararlı etkileri de görülmeye başlanmıştır. Bu olumsuzluklar insanları yeni ve temiz enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları bu anlamda önem kazanmıştır.

Yenilenebilir enerji, doğada sürekli var olan, kendini sürekli yenileyebilen çevre dostu bir enerjidir. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi birer yenilenebilir enerji türüdür. Güneş ve rüzgar enerjisinin dezavantajı elde edilebilirliğinin yere ve zamana bağlı olarak değişmesidir. Bu anlamda biyokütle enerjisinin önemi kendini daha fazla ön plana çıkarmaktadır.

Bir enerji kaynağı olarak biyokütle yenilenebilir, bol bulunur ve kullanımı ile atmosfere fazladan karbondioksit salımı gerçekleştirmez. Biyokütle enerjisi, biyolojik kökenli olan organik maddelerden çeşitli şekillerde elde edilen enerji türüdür. Bu yöntemler genel anlamda klasik ve modern olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Klasik yöntem, temel olarak biyokütlenin yakılması ve açığa çıkan ısı enerjisinin kullanılmasına dayalı tekniktir. Genellikle küçük yerleşelerde hayvan gübresinin samanla karıştırılarak ya da odun kaynaklı biyokütlelerin yakılması şeklinde görülmektedir. Modern tekniklerle gerçekleştirilen termokimyasal dönüşümler, daha az biyokütle ile daha fazla enerjinin elde edildiği tekniklerdir. Bu anlamda insanların bilinçlendirilerek, klasik yöntemlerden vazgeçip modern dönüşüm tekniklerine yönlendirilmesi gerekmektedir.

Termokimyasal dönüşüm tekniklerinden biri olan hidrotermal yöntem ilk kez 1980'lerde Shell Petrol şirketi tarafından kullanılan en önemli biyokütle dönüşüm teknolojilerinden biridir. Bu yöntemle biyokütle su içerisinde, termokimyasal olarak biyoyakıtlara ve/veya değerli kimyasallara dönüştürülmektedir. Hidrotermal yöntemde dönüşüm sırasında suyun fizikokimyasal özellikleri değişir. Örneğin suyun dielektrik sabiti yüksek sıcaklıklarda azalır. Buna bağlı olarak da su düşük sıcaklıklarda polar özellik gösterirken, yüksek sıcaklıklarda apolar özellik göstermektedir. Böylece su yüksek sıcaklıklarda apolar maddeler için iyi bir çözünen haline gelmektedir (Tekin, 2013). Hidrotermal yöntemin en önemli özelliği de nem içeriği yüksek olan biyokütleler dahil olmak üzere her türlü biyokütleye uygulanabilir olmasıdır. Ayrıca bu yöntemle biyokütle ve atıklar beraber işlenerek yakıtlara dönüştürülebilir. Hidrotermal yöntemin kullanılmadığı proseslerde nem içeren biyokütle önce kurutulur sonra işleme tabi tutulur. Bu da fazladan enerji, zaman kaybı ve yüksek maliyet demektir. Bu nedenle hidrotermal yöntem piroliz gibi diğer termokimyasal yöntemlerden daha ön planda ve son yıllarda çok çalışılan araştırma konularından biri olmuştur. Hidrotermal yöntemde sıcaklık, basınç, süre, biyokütle/su oranı gibi çeşitli parametrelerin ürün dağılımına etkisi bulunmaktadır. Bu parametreler klasik optimizasyon (bir seferde bir değişkenin değiştirilmesi) ile yapılmaktadır. Deneysel tasarım ile proses parametrelerinin optimizasyonu bir çok avantajı da beraberinde getirmektedir. Bunlar az sayıda deney, daha az madde ve kimyasal tüketimi, değişkenlerin birbiri arasındaki etkileşimleri ve bunların nihai

ürüne etkisi olarak sıralanabilir. Hidrotermal prosesle birlikte, ürün kalitesini artırmak, maliyeti düşürmek ve zamandan kazanmak için yapılan çalışmalarda deney tasarımı ve optimizasyon yöntemlerini kullanmak zorunlu hale gelmiştir. Bu çalışmalarda mümkün olan en kısa zamanda, en düşük maliyet ile en iyi sonuca ulaşmak oldukça önemlidir.

Sunulan tez çalışmasında biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırmasında deneysel tasarım yöntemi kullanılarak sıcaklık, süre ve biyokütle derişimi faktörlerinin biyo-yağ verimine ve biyokütle dönüşüm yüzdesine etkisi incelenmiştir. Ayrıca katalizör kullanılmadan elde edilen en yüksek biyo-yağ veriminin elde edildiği koşulda metal karbonatlar (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve SrCO_3) kullanılarak biyo-yağ verimine etkileri araştırılmıştır. Biyokütle olarak seçilen hünnap çekirdeği, yetiştirilmesi kolay bir meyvedir. Bu meyveden geriye kalan çekirdekler, yani katı atıklar, biyokütle kaynağı olarak seçilmiş ve hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen sıvı (biyo-yağ) ve katı (biyoçar) ürünler çeşitli analizlerle karakterize edilmiştir.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1. ENERJİ KAYNAKLARI

Artan nüfus, bilimsel ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji ihtiyacı da sürekli artış göstermektedir. Bu enerji ihtiyacının karşılanması büyük çoğunlukla fosil yakıtlarla olmaktadır. 2010 yılında dünya enerji tüketiminin % 91'i fosil yakıtlardan (petrol, kömür ve doğalgaz) karşılanmıştır. Çizelge 2.1'de 2020 yılı dünya tahmini fosil yakıt tüketiminin fosil yakıt kaynağına göre dağılımı verilmiştir (Ağaçbiçer, 2010). Dünyada enerji ihtiyacının büyük kısmının karşılandığı fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması insanları yeni ve alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Yaşanan petrol krizleri ve petrol kaynakları için verilen mücadeleler alternatif enerji kaynaklarına yönelimi hızlandırmıştır.

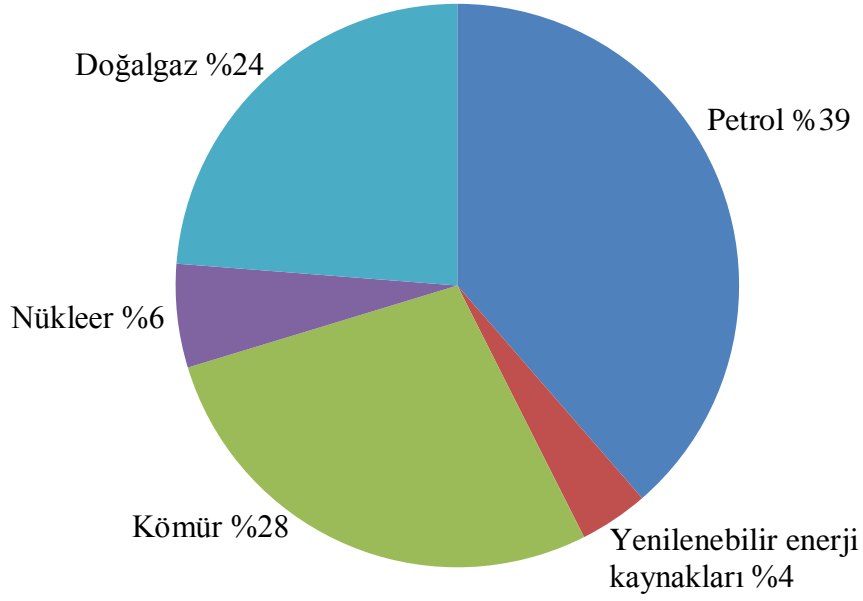
Çizelge 2.1. 2020 yılı dünya tahmini enerji tüketiminin fosil yakıt türüne göre yüzdelik payları (Ağaçbiçer, 2010).

Fosil Yakıt Türü	Enerji Tüketimindeki Tahmini Payı (%)
Petrol	38
Doğalgaz	25
Kömür	29

Gün geçtikçe fosil yakıtların tüketimi sonucu oluşan çevre kirliliği nedeniyle doğal bitki örtüsünün yanı sıra insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri artmaktadır. Ayrıca atmosferde oluşan sera etkisi sonucunda da ekolojik denge zarar görmektedir. Bu nedenle çevreye zararı olmayan, doğal döngü sonucu sürekli oluşarak tükenmeyen önemli bir alternatif olan yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi giderek artmaktadır (Tekin, 2013). Enerji kaynakları yenilenemeyen enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak iki ana başlık altında incelenebilir.

2.1.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları

Fosil enerji kaynakları olarak da adlandırılan, tüketildiği zaman yeniden oluşması zor olan ya da milyonlarca yıl sonucunda oluşabilen kaynaklara yenilenemeyen enerji kaynakları denilmektedir. Kömür, petrol ve doğalgaz bu enerji kaynaklarına örnektir (Avcı, 2009).



Şekil 2.1. Dünya enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı (Ağaçbiçer, 2010).

Gelişen bilim ve teknolojiye bağlı olarak insanlık tarihi boyunca farklı enerji kaynakları önem kazanmıştır. Bir zamanlar önemli bir enerji kaynağı olan kömür zamanla yerini petrole bırakmıştır. Günümüzde fosil yakıtlar arasında en önemli enerji kaynağı petrol olmakla birlikte doğalgaz kullanımını da önemli ölçüde artmıştır. Şekil 2.1’de 2010 yılında dünya enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı verilmiştir (Ağaçbiçer, 2010).

2.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünyada doğal döngü sonucu kısa sürelerde elde edilebilen ve sürekli yenilenen enerji kaynaklarıdır (Ağaçbiçer, 2010). Hidroelektrik enerji, jeotermal enerji, rüzgar

enerjisi, güneş enerjisi, dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi bazı önemli yenilenebilir enerji kaynaklarına örnektir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Yenilenebilir enerji kaynakları (Ağaçbiçer, 2010).

Yenilenebilir enerji türü	Kaynak
Hidroelektrik Enerji	Nehirler
Jeotermal Enerji	Yeraltı suları
Rüzgar Enerjisi	Rüzgar
Güneş Enerjisi	Güneş
Dalga Enerjisi	Okyanus ve denizler
Biyokütle Enerjisi	Biyolojik atıklar

Jeotermal enerji, yerkabuğunun derinliklerinden gelen ısının doğal olarak yeraltındaki suyu ısıtması sonucu oluşan; diğer yer altı ve yer üstü sularına göre içeriğinde daha fazla mineral bulunduran sıcak sudan elde edilen bir enerji türüdür (Erkımay, 2012).

Güneş enerjisi temiz ve sınırsız bir enerji kaynağıdır. Genellikle ısıtma için kullanılan güneş panelleri ve elektrik enerjisi üretmek için kullanılan fotovoltaik piller de denilen güneş pilleri ile güneş enerjisinden faydalanılmaktadır. Fotovoltaik pillerin kendi başına üretilen enerji depolama özelliği olmayıp, enerjinin depolanabilmesi için bir aküye ihtiyaçları bulunmaktadır. Elde edilen enerji verimliliği diğer kaynaklara göre çok fazla olmamakla birlikte çevreye hiçbir zararlı atık bırakmaması önemli bir avantajdır (Erkımay, 2012).

Gel-git enerjisi, okyanuslardaki suyun alçalması ve yükselmesi sırasındaki hareketinden doğan enerjidir. Okyanuslardaki suyun hareketi sırasında yükselen su, kıyı çizgisini aşarak karaya doğru ilerler, alçalması sırasında ise kıyı çizgisinden geriye çekilir. Suyun bu gel-git sırasındaki hareketi su türbinlerini çalıştırır ve böylece elektrik enerjisi üretilir (Avcı, 2009).

Organik kökenli bir enerji olan biyokütle enerjisi, insanoğlunun en eski çağlardan beri kullandığı bir enerji türüdür. Biyokütle enerjisi çoğunlukla ısı elde etmek için

kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisinin en basit kullanım alanı havyan gübresi, ağaçlar, odunsu bitkiler gibi biyokütlelerin doğrudan yakılmasıyla enerji elde edilmesidir (Avcı, 2009).

Biyokütle kaynaklarının her yerde yetiştirilebilmesi, bol bulunması, çevre dostu olması, ısı ve elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi, değerli kimyasal maddelerin üretiminde kullanılabilmesi bu enerji kaynağının önemini artırmaktadır (Gülbay, 2009).

2.2. BİYOKÜTLE

Eski zamanlardan beri çeşitli yöntemlerle enerji kaynağı olarak kullanılan biyokütle, dünya üzerinde yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış olan tüm canlıları ve atıklarını kapsayan organik kökenli maddelerdir. Biyokütle kaynaklarının enerji kaynağı olarak kullanılmasının ya da değerli ürünlere dönüştürülmesinin önemli avantajları bulunmaktadır. Bitkisel kökenli biyokütle bozundurulduğunda ortaya çıkan karbondioksit, bitkinin fotosentez yoluyla yapısına kattığı karbondioksit olduğundan atmosfere ek bir karbondioksit salımı olmaz. Bu özelliği nedeniyle çevre dostu bir kaynak olan biyokütle, aynı zamanda açığa çıkan karbondioksitin tekrar biyokütle oluşturmak için kullanılabilmesi nedeniyle işlemi döngüsel hale getirir ve biyokütlenin aynı zamanda yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasını sağlar. Fosil yakıtların oluşması milyonlarca yıl sürerken biyokütle kaynakları her sene ya da yılda birkaç sefer tekrar oluşabilir (McKendry, 2002; Tekin and Karagöz, 2013). Dünya üzerindeki biyokütle kaynaklarının çok büyük bir çoğunluğunun ağaçlar, hayvanlar ve mikroorganizmalardan oluştuğu tahmin edilmektedir. Enerji üretmek amacıyla kullanılan bazı biyokütle kaynaklarına örnek olarak ağaçlar, yosunlar, tarımsal bitkiler, tarımsal bitki atıkları, evsel organik atıklar, gıda endüstrisi atıkları, hayvansal atıklar, kentsel atıklar verilebilir (Akalin et al., 2012; Avcı, 2009).

2.2.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarının çeşitli sınıflandırmaları bulunsa da işlenmemiş ve atık kaynaklar olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir. İşlenmemiş kaynaklar

kendi içerisinde karasal ve su kaynaklı biyokütle olmak üzere ikiye ayrılır. Orman kaynaklı biyoküteller, otsu bitkiler, ekinler karasal biyokütle kaynakları sınıfında yer alırken; su yosunları ve su bitkileri de su kaynaklı biyokütle sınıfına girer. Orman atıkları, tarımsal atıklar, kentsel atıklar, endüstriyel atıklar, meyvelerin işlenmesinden sonra kalan atıklar (posa, çekirdek, atık su vs.) ve hayvansal atıklar da atık biyokütle kaynaklarıdır. Tarımsal atıklar genellikle ekinlerden arta kalan parçalar olup; kentsel atıklar ise şehirlerden kaynaklanan çöpler, kanalizasyon atıklarıdır.

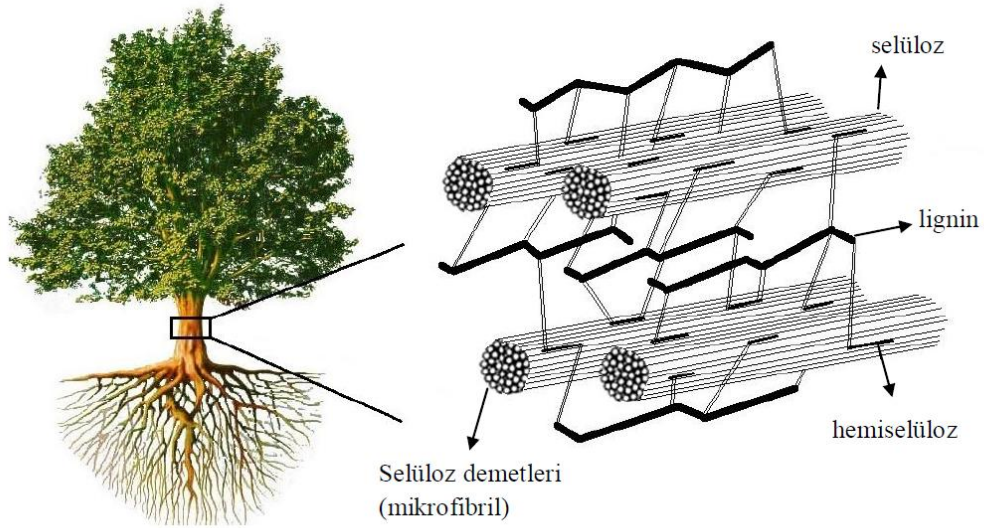
2.2.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı

Organik bileşikler ve az miktarda inorganik bileşiklerin karışımı olan lignoselülozik biyokütlenin kimyasal bileşimini selüloz, hemiselüloz, lignin, su ve inorganik bileşenleri barındıran kül oluşturmaktadır (Vassilev et al., 2013; Tekin, 2013; Jenkins et al., 2011). Biyokütlenin karbonhidrat kısmını oluşturan selüloz ve hemiselüloz bitkiye dayanıklılık özelliği kazandırırken; karbonhidrat olmayan lignin bu yapıların bir arada tutulmasını sağlamaktadır (Peterson et al., 2008; Basu, 2010). Fosil yakıtlara kıyasla yüksek oksijen içeriğine sahip biyokütlenin yapısında genel olarak kuru bazda ağırlıkça % 30-60 karbon, % 5-6 hidrojen, % 30-40 oksijen ve % 1'den daha az oranda azot, kükürt bulunmaktadır (Jenkins et al., 2011).

Lignoselülozik yapıda olan bitkisel kaynaklı biyoküteller yapılarında selüloz (% 40-50), hemiselüloz (% 20-30), lignin (% 15-20) ve az miktarda ekstraktif maddeler içermektedir (McKendry, 2002). Çizelge 2.3'de bazı lignoselülozik biyokütle kaynaklarındaki lignin, selüloz ve hemiselüloz miktarları verilmiştir. Şekil 2.2'de lignoselülozik yapı gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı lignoselülozik biyokütlelerin kimyasal bileşimleri (Zengin, 2012; Blanco Lopez et al., 2002; Gonzalez et al., 2003; Danish et al., 2014; Mohamed et al., 2010).

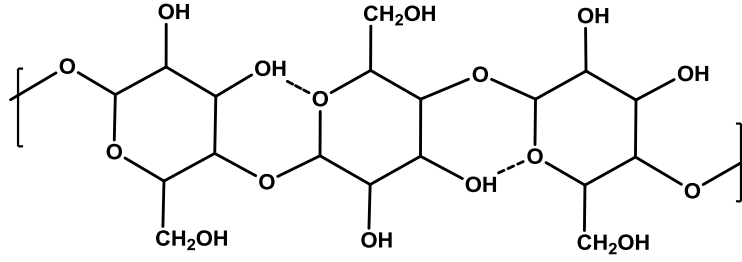
Lignoselülozik biyokütle	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Zeytin çekirdeği	11,8	24,2	50,5
Kiraz çekirdeği	29,4	14,7	30,7
Hurma çekirdeği	57,0	23,0	15,0
Kayısı çekirdeği	39,8	34,5	25,8
Şeftali çekirdeği	26,6	24,3	47,7
Fındık kabuğu	25,9	29,9	42,5
Kayın ağacı	45,8	31,8	21,9



Şekil 2.2. Lignoselülozik yapı (<https://www.bnl.gov/newsroom/news.php?a=1928>, 2015).

2.2.2.1. Selüloz

Uzun zincirli, yüksek polimerizasyon derecesi ve molekül ağırlığına sahip dünyada doğal üretimi en fazla olan ve en bol bulunan polimer olan selüloz; $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülü ile gösterilir ve D-glukopiranoz birimlerinin β -1,4 glikozidik bağlanmaları ile oluşan bir polisakkarittir (Tekin, 2013). Şekil 2.3'de selülozun yapısı gösterilmiştir.



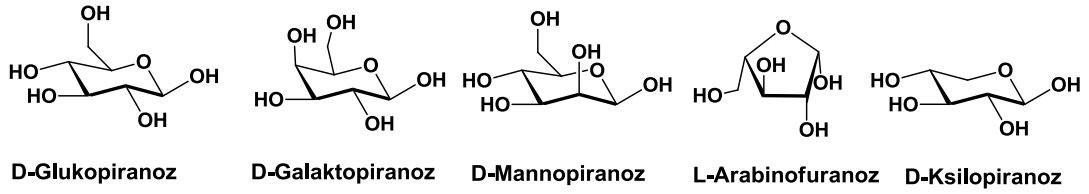
Şekil 2.3. Selülozun yapısı (Basu, 2010).

Selüloz molekülleri mikrofibril de denilen uzun silindir demetler halinde olup bunların içerisinde hidrojen bağları bulunmaktadır. Yapısındaki hidrojen bağları tarafından oluşturulan sıkı lif yapısı selülozun çoğu çözücüde ve suda çözünmemesini sağlamakla birlikte; kritik altı su koşullarında selülozun çözünmesi sağlanabilmektedir (Kumar and Gupta, 2008; Liu and Sun, 2010; Gómez Díaz, 2006).

Genel olarak selüloz biyokütlenin büyük bir kısmını oluştursa da biyokütle çeşidine göre yapısındaki selüloz oranı da değişiklik göstermektedir. Genel olarak pamuk, ayçiçeği sapı gibi zirai ve otsu bitkilerdeki selüloz içeriği odunsu bitkilerden daha fazla olmaktadır (McKendry, 2002; Basu, 2010; Vassilev et al., 2012).

2.2.2.2. Hemiselüloz

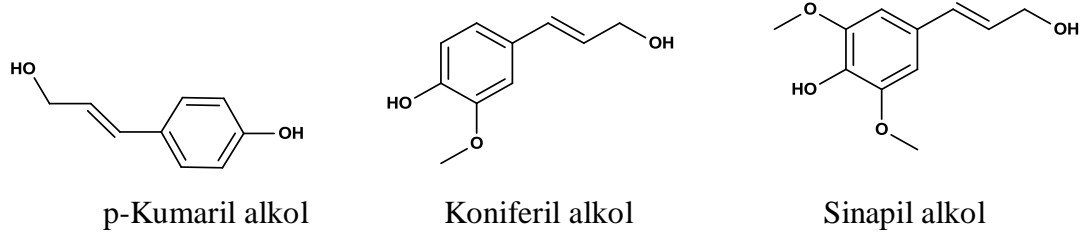
Hemiselüloz amorf yapıda bir polisakarittir. Selülozdan daha düşük polimerizasyon derecesine sahip olan hemiselüloz, temel olarak ksilan ve glukomannandan oluşan düz zincirli iskeletin yüksek derecede dallanmasından oluşur. Hemiselüloz miktarı bitki türüne göre değişmektedir. Başlıca altı karbonlu şeker olan D-glukopiranoz, D-galaktopiranoz ve D-mannopiranoz monomerlerini ve beş karbonlu şeker olan L-arabinofuranoz, D-ksilopiranoz monomerlerini içeren hemiselülozun yapısı biyokütle kaynağına bağlı olarak da değişebilmektedir. Selüloza göre daha kararsız ve kimyasal bozunması daha kolay olan hemiselüloz bazik çözeltilerde çözünebilir ve asitlerle kolayca hidroliz edilebilir. Şekil 2.4'de hemiselülozu oluşturan bu birimler gösterilmiştir (Basu, 2010; Ren and Sun, 2010; Rowell, 2005).



Şekil 2.4. Hemiselülozun temel yapıtaşları (Ren and Sun, 2010).

2.2.2.3. Lignin

Genel olarak sert odunların yapısında % 18-25 oranında, yumuşak odunların yapısında ise % 25-35 oranında bulunan lignin hidroksil- ve metoksi- grupları bağlı fenilpropan birimlerinden oluşan aromatik bir bileşiktir (Savage et al., 2010; Rowell et al., 2005). Şekil 2.5’de ligninin monomerleri verilmiştir.



Şekil 2.5. Ligninin monomerleri (Lu and Ralph, 2010).

Ligninin bitki yapısındaki görevleri genel olarak bitkiye kuvvet kazandırma, sıvı akışını düzenleme ve mikroorganizmalara karşı savunma olarak sıralanabilir (Rowell, 2005; Lu and Ralph, 2010). Bunun dışında lignin bitkide enerji depolama görevi de üstlenmekte olup; selüloz ve hemiselüloza göre enerji içeriği daha yüksek olduğundan lignin içeriği yüksek olan biyokütlelerin ısı değeri de fazla olmaktadır (Rowell, 2005; Lu and Ralph, 2010; Vassiliev et al., 2012).

Lignoselülozik biyokütle bozundurulması en zor olan bir biyokütle çeşitidir. Her bir biyokütle bileşenin bozunma sıcaklığı farklıdır. Hemiselüloz 220 °C’ de bozunur ken selüloz yaklaşık 280 °C’de bozunmaktadır. Lignin 200 ile 500 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Shen et al., 2009).

2.2.2.4. Ekstraktifler

Ekstraktifler genel olarak proteinler, yağlar, yağ asitleri, fenoller, terpenler, reçineler gibi çok çeşitli organik ve inorganik bileşenlerden oluşmakta ve bitkinin renk, koku gibi çeşitli özelliklerinin belirlenmesine katkı sağlamaktadır. Çeşitli polar ve apolar çözücülerle ekstrakte edilebilen ekstraktifler kendi arasında suda çözünür, toluen-eterde çözünür ve eterde çözünür ekstraktifler olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir (Rowell, 2005; Vassiliev et al., 2012; Peng et al., 2010). Kolza tohumu, soya fasulyesi yapısında en fazla ekstraktif madde bulunduran bitkilerdir ve genel olarak otsu bitkilerin ekstraktif madde içeriği odunsu bitkilerden daha fazladır (Telmo and Lousada, 2011; Vassilev et al., 2012).

2.2.3. Biyoyakıtlar

Biyoyakıtlar günümüzde önemi giderek artan alternatif bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyoyakıtların kullanılması sonucunda atmosfere ek bir karbondioksit salımı olmadığından çevre dostu bir enerji kaynağıdır. Kolay ve her zaman üretilebilir olması da biyoyakıtları tercih edilen bir enerji kaynağı haline getirmektedir. Özellikle ulaşım sektörü petrol türevi kaynakların (mazot, benzin, sıvılaştırılmış petrol gazı, sıvılaştırılmış doğal gaz) en fazla kullanıldığı alandır ve bu aşırı kullanım çevreye büyük zararlar vermektedir. Bu nedenle çevreye zararı olmayan biyoyakıtlar özellikle ulaşım sektöründe petrol türevi yakıtlara önemli bir alternatif olarak görülmektedir. Biyoyakıtlar başlıca iki sınıfta toplanabilir. Şeker, nişasta ve bitkisel yağ gibi insanoğlu tarafından yenilen (tüketilen) kaynaklardan elde edilen yakıtlar birincil nesil biyoyakıt olarak adlandırılırlar. İnsanoğlu tarafından tüketilmeyen kaynaklardan elde edilen yakıtlar ikincil nesil yakıtlara örnektir. Birincil nesil biyoyakıtların aksine ikincil nesil yakıtlarda biyoyakıt üretimi için kullanılacak hammadde yiyecek kaynağı değildir. İkincil nesil biyoyakıtlar için kullanılan hammaddeler odun, zirai atıklar, bitki atıkları olarak verilebilir. İkincil nesil biyoyakıtların üretimi hem daha zor ve hem de maliyetli olmasına rağmen yiyecek kaynağı olmayan hammaddelerden yakıt üretimi sürdürülebilir bir toplum için gereklidir.

Günümüzde kullanılan en yaygın birinci nesil biyoyakıt, biyoetanol olarak da adlandırılabilen etanoldür. Biyoetanol şeker kamışından, mısırdan ve samandan üretilmektedir (Hacıoğlu, 2007). Genellikle diğer yakıtlarla karıştırılarak ya da tek başına motorlu taşıtlarda kullanılabilen biyoetanolün petrole kıyasla daha yüksek oktana sahip olması, daha kısa sürede yanması gibi önemli avantajları bulunmaktadır. Ancak benzinden daha az enerji yoğunluğuna sahip olması da dezavantajlarından biridir (Bayrakçı, 2009; İmrağ, 2006).

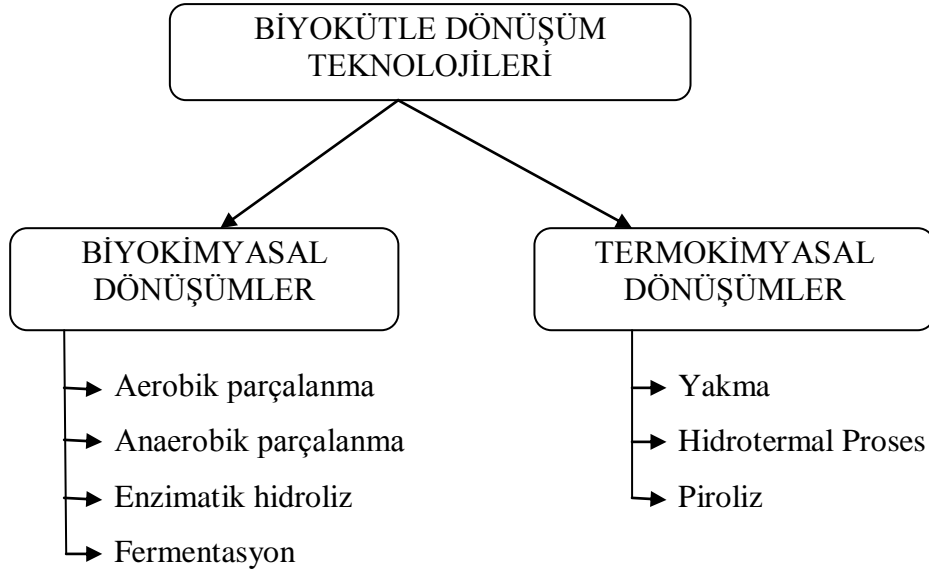
2.2.3.1. Biyokütle Enerjisinin Avantaj ve Dezavantajları

Biyokütlelerin hemen her yerde yetiştirilebilir olması, çok sayıdaki biyokütle kaynağından kolaylıkla elde edilebilmesi, kolay depolanabilir olması, çevre dostu olması, dönüşümleri sırasında atmosferdeki CO₂ dengesini bozmaması nedeniyle sera etkisine neden olmaması, enerjide dışa bağıllığı azaltabilmesi ve yenilenebilir olması biyokütle enerjisinin önemli avantajlarıdır.

Termokimyasal dönüşümlerinde düşük verim elde edilmesi, nem içeriğinin fazla olması, tarım alanlarında yetiştirilmeleri halinde gıda temini açısından olumsuz etkileri olabilmesi de biyokütle enerjisinin dezavantajları olarak sıralanabilir.

2.3. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ

Biyokütle birçok farklı yöntem kullanılarak enerji içeriği yüksek ve ekonomik olarak değerli ürünlere dönüştürülebilmektedir ve bu yöntemler Şekil 2.6'da gösterildiği gibi genel olarak biyokimyasal dönüşüm teknolojileri ve termokimyasal dönüşüm teknolojileri olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilmektedir.



Şekil 2.6. Biyokütle dönüşüm teknolojileri (Tekin, 2013).

Biyokimyasal dönüşümler, biyokütlenin enzimler ve mikroorganizmalar tarafından parçalanmasıyla oluşan dönüşümlerdir (Zengin, 2012). Biyokimyasal dönüşümler kendi içerisinde aerobik ve anaerobik parçalanma, enzimatik hidroliz, fermentasyon başlıkları altında incelenebilir. Genel olarak anaerobik parçalanma ile CH_4 elde edilebilirken, fermentasyon yöntemi ile etanol elde edilmektedir (Tekin, 2013).

Isı etkisiyle gerçekleştirilen termokimyasal dönüşümler yakma, hidrotermal proses ve piroliz olmak üzere üç ana başlık altında incelenebilir (Zengin, 2012; Gülbay, 2009). Yakma işlemi kullanılan en eski yöntemlerden biri olup, maddelerin oksijenle tepkimesi sonucu ısı enerjisi elde edilmesine dayanan yaygın bir yöntemdir. Piroliz yöntemi ise azot, argon gibi gazlar kullanılarak sağlanan inert bir ortamda organik maddelerin ısı etkisiyle bozundurulması işlemidir ve piroliz sonucunda ekonomik açıdan değerli ürünler elde edilebilmektedir (Bridgwater, 2004; Elliott, 2011). Piroliz yönteminde elde edilen ürün çeşidi ve özellikleri hammadde türü, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, tanecik boyutu gibi çeşitli parametrelere bağlı olup; elde edilen ürünler biyo-yağ, pirolitik yağ adı verilen sıvı ürün, çar adı da verilen katı ürün ve gaz ürün olmak üzere üçe ayrılır (Di Blasi, 2008; Akalın, 2011). Hidrotermal işlem, biyo kütlenin su içerisinde belirli bir sıcaklık ve basınçta bozundurulması işlemidir (Tekin, 2013).

2.4. BİYOKÜTLENİN HİDROTERMAL DÖNÜŞÜMÜ

Hidrotermal işlem; su içerisinde, 250-374 °C ve 4-22 MPa basınç altında gerçekleştirilen ve biyokütlenin sıvı, katı, gaz ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan önemli bir termokimyasal dönüşüm teknolojisidir. Hidrotermal sıvılaştırma ve gazlaştırma bu alandaki iki temel prosesdir. Buna ilaveten son yıllarda hidrotermal işlem ile karbon üretimini gerçekleştiren çalışmalar yapılmaktadır (Tekin, 2013).

Hidrotermal işlem sırasında 100 °C'de biyokütlenin suda çözünebilir kısmı suya geçer, 150 °C'nin üstünde selüloz ve hemiselüloz gibi monomerlerin parçalandığı hidroliz meydana gelir. 200 °C sıcaklık ve 1 MPa basınç civarında katı biyokütlenin sulu çamura dönüşmesinin ardından, 300 °C ve 10 MPa basınç civarındaki koşullar da sıvılaştırma meydana gelir (Tekin, 2013; Yokoyama and Matsumura, 2008). Hidrotermal işlemle biyokütle gaz ürüne, biyoçar adı da verilen katı ürüne, biyo-yağa dönüşür.

Hammaddenin yapısına, deney koşullarına bağlı olarak içeriğinde çok sayıda organik bileşik bulunduran biyo-yağ, genel olarak oksijen içeriği hammaddeye kıyasla daha düşük, enerji içeriği elde edilen hammadde daha yüksek, bir sıvı üründür. Biyo-yağlar oksijen zengin içeriğe sahip olmalarından dolayı yakıt olarak kullanımlarında bazı istenmeyen bazı özelliklere sahiptir. Bu istenmeyen özellikler, geleneksel yakıtlara göre daha düşük ısıl değere sahip olma, kimyasal ve ısıl kararsızlığa sahip olma; diğer hidrokarbon yakıtlarıyla karışmama, korozif özelliğe sahip olma olarak sıralanabilir (Graça et al, 2012).

2.4.1. Kritik Altı ve Kritik Üstü Su

Hidrotermal işlemde kullanılan suyun özelliklerinin basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişmesi de tepkime koşullarını önemli derece etkilemektedir. Su, kritik noktası olan 374 °C ve 22,1 MPa basınç koşullarına göre kritik üstü su ile kritik altı su olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu iki koşulda suyun özelliklerinin önemli derece farklılık göstermesi hidrotermal proses için önemli bir avantajdır. Kritik noktanın altındaki su kritik altı su, bu noktadan daha yüksek sıcaklık ve basınç değerlerindeki su ise kritik

üstü su ya da süperkritik su olarak tanımlanmaktadır (Onwudili and Williams, 2008; Pourali et al., 2009).

Suyun çözücü özelliği uygulanan sıcaklığa ve basınca bağlı olarak değişir; dolayısıyla kritik altı ve kritik üstü suyun çözücü özelliği birbirinden farklıdır. Kritik nokta altında su polar özellik gösterirken, kritik koşullarda apolar özellik göstererek organik bileşikler, lignin ve karbonhidratları çözebilme özelliğine sahip olur (Tekin, 2013).

Çizelge 2.4. Suyun sıcaklık ve basınca bağlı olarak fizikokimyasal özellikleri (Bröll et al., 1999).

	Normal su	Kritik altı su	Kritik üstü su	Kritik üstü su
Sıcaklık T (°C)	25	250	400	400
Basınç P (MPa)	0,1	5	25	50
Özkütle ρ (g.cm ⁻³)	0,997	0,80	0,17	0,58
Dielektrik sabiti (ϵ)	78,5	27,1	5,9	10,5
pK_{su}	14,0	11,2	19,4	11,9
Isı kapasitesi c_p (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	4,22	4,86	13	6,8
Viskozite μ (mPa.s)	0,89	0,11	0,03	0,07
Termal iletkenlik λ (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)	608	620	160	438

Çizelge 2.4’de görüldüğü üzere kritik üstü noktada aynı sıcaklığa sahip farklı basınçlardaki suyun özellikleri de farklılık göstermektedir. 25 °C suyun dielektrik sabiti, kritik noktaya yaklaştıkça azalır ve bu sayede suyun çözücü özelliği de değişir. Sıcaklığın artışı suyun daha düşük viskoziteye sahip olmasını sağlar ve bu sayede suyun yüksek oranda difüzlenebilmesine olanak sağlar (Guo et al., 2010; Raynie, 2006). Yüksek sıcaklıklarda suyun fizikokimyasal özelliklerindeki bu değişimler suyun iyi bir çözücü ve katalizör gibi davranmasına yol açmaktadır.

2.4.2. Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırması

Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırması, genellikle kritik altı su koşulları ve yüksek basınçlarda gerçekleştirilen bir işlemdir. Hidrotermal işlem otojenik basınçlarda da

gerçekleştirilebilir. Bu işlem ile biyokütleden biyo-yağ adı verilen içerisinde çok sayıda organik bileşik bulunan sıvı elde edilir (Toor et al., 2011; Savage et al., 2010; Elliott, 2011).

Hidrotermal sıvılaştırma diğer yöntemler ile kıyaslandığında önemli avantajlara sahiptir. Bu işlem nem içeriği yüksek biyokütlelere önceden kurutma gibi ilave işlemler yapmadan uygulanabilir. Hidrotermal sıvılaştırmada kullanılan suyun kolay bulunabilir ve çevre dostu olması da bu prosesi önemli hale getirmektedir. Hidrotermal prosesin piroliz gibi işlemlere nazaran daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir olması ve elde edilen biyo-yağların daha düşük oksijen içeriğine dolayısıyla, daha yüksek ısı değere sahip olması da önemli avantajlardır (Tekin, 2013). Hidrotermal yöntem her çeşit biyokütleye uygulanabildiği gibi biyokütleyle atıkların beraber işlenmesine de olanak vermektedir (Peterson et al. 2008, Tekin et al., 2013a). Hidrotermal yöntemde kullanılan reaktör ve sistemlerin pahalı olması dezavantajlarından biridir (Tekin et al., 2013b). Ayrıca lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında biyo-yağın verimli bir şekilde elde edilebilmesi için katalizör kullanımı şarttır. Bu da hem maliyeti arttırmakta hem de kullanılan katalizörün sistemden uzaklaştırılması gibi sorunları beraberinde getirebilir. Lignoselülozik biyokütle için en yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler reaktör sisteminde korozyon etkiye yol açabilir.

Biyoyağların verim ve bileşimleri, biyokütle çeşidi, reaksiyon süresi, sıcaklık, basınç, biyokütle parçacıklarının boyutu, katalizör kullanımı gibi çok çeşitli parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Genellikle 250-350 °C'de yapılan dönüşümlerde biyo-yağ verimi fazla olurken; daha yüksek sıcaklıklar gaz ürün veriminin artmasına neden olmaktadır (Savage, 2009). Lignoselülozik biyokütle temel olarak karbonhidrat (selüloz ve hemiselüloz) ve ligninden oluşan kompleks yapısı hidrotermal sıvılaştırma esnasında meydana gelen kimyasal tepkimelerin karmaşık olmasına neden olmaktadır. Bu kompleks bileşenlerin kritik altı su koşullarında bozunma ürünleri farklılık gösterse de genel olarak bozunma mekanizmaları biyokütlenin depolimerizasyonu, monomerlerin bölünme, dehidrasyon, dekarboksilasyon ile ayrışması ve reaktif bileşenlerin tekrar birleşmesi

olmak üzere üç ana basamak şeklinde üç basamaktan oluşur (Zhang, 2010; Toor et al., 2011).

Biyokütlenin her bir bileşenin hidrotermal sıvılaştırmada bozunma davranışları ve oluşan ürünlerin açıklamak için model bileşikler kullanılmıştır. Srokol ve arkadaşları karbonhidratlara örnek model bileşikler olan glikoz, galaktoz, mannoz ve fruktozu 340 °C'de, 27,5 MPa basınçta, 25–204 saniyede asidik ve bazik katalizörler varlığın da hidrotermal işleme tabii tutmuşlardır (Srokol et al., 2004). Asit katalizörlü reaksiyonlarda dehidrasyon ile başlıca 5-hidroksimetil furfural elde edilirken, baz katalizörleri varlığında retro-aldol ve β -eliminasyonu ile başlıca glikol ve gliser-aldehit oluşumu gözlenmiştir. Bu ürünlerin parçalanmasıyla dehidrasyonu formik asit, asetik asit, laktik asit, akrilik asit, 2-furaldehit ve 1,2,4-benzentriol gibi çok sayıda bileşik oluşmuştur. Bir başka çalışmada Yan ve arkadaşları glukozdan hidrotermal yöntemle laktik asit oluşumunu incelemişlerdir (Yan et al., 2007). Hidrotermal işlem 270, 300, 350 ve 400 °C'de farklı sürelerde (30-180 saniye) NaOH ve Ca(OH)₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hem NaOH hem de Ca(OH)₂ laktik asit veriminin artmasına yol açarken, en yüksek laktik asit verimi 300 °C, 60 saniye ve 2,5 M NaOH kullanılarak elde edilmiştir. Bu deneylerde laktik asit yanında formaldehit, glikol aldehit, gliserol aldehit, formik asit, asetik asit, akrilik asit, ve bazı keton türevleri elde edilmiştir.

Lignin için model bir bileşik olan 2-metoksi fenolü kritik altı (210-290 °C) ve kritik üstü (380-400 °C) koşullarda 30-120 dakika sürelerinde hidrotermal işleme tabii tutulmuştur (Wahyudiono et al., 2008). Kritik altı koşullarda 2-metoksi fenol dönüşümü düşük iken kritik üstü koşullarda yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Ayrıca reaksiyon süresindeki artışların dönüşümü arttırdığı rapor edilmiştir. 2-metoksi fenolün bozunmasından fenol türevleri, benzendiol türevleri, benzaldehit türevi gibi bileşikler elde edilmiştir.

Hidrotermal sıvılaştırma sonunda elde edilen biyo-yağların dizel ya da benzin yerine ya da bunlarla karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilmesi için iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu iyileştirme işlemleri fiziksel, kimyasal ve katalitik olarak gerçekleştirilebilmektedir (Tekin, 2013).

2.4.3. Hidrotermal Gazlaştırma

Hidrotermal gazlaştırmada suyun kritik noktası civarında ve kritik üstü koşullarda çözücü ve reaktif olma özelliğinden faydalanılarak biyokütlenin önce sıvı bileşenlere daha sonra da gaz bileşenlere parçalanarak hidrojen zengin gaz elde edilmesi amaçlanmaktadır (Tekin, 2013; Savage, 2009).

2.4.4. Hidrotermal Karbonlaştırma

Hidrotermal karbonlaştırma, biyokütlenin değerli kimyasallara dönüşümünde hidrotermal sıvılaştırma ve gazlaştırma kadar yaygın olmayan, yeni kullanılmaya başlanan bir dönüşüm işlemidir. Karbonlaştırma genel olarak biyokütlenin su içerisinde 180-250 °C sıcaklık ve otojenik basınçlarda saatlerle ifade edilen sürelerde gerçekleştirilir (Xiao et al., 2012). Hidrotermal karbonlaştırmada fonksiyonel gruplara sahip karbon küreler elde edilmektedir.

2.5. LİTERATÜR TARAMASI

Hidrotermal sıvılaştırma konusunda literatürde geniş yer tutan çalışmalar genel olarak katalizörsüz olarak gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma ve katalitik hidrotermal sıvılaştırma olmak üzere iki kısma ayrılabilir.

2.5.1. Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırması

Hidrotermal sıvılaştırma çalışmalarında çok çeşitli biyokütle kaynakları kullanılmıştır. Palmiye ağacının çeşitli kısımlarının kritik altı ve kritik üstü su koşullarında hidrotermal sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada sıcaklığın (330, 360, 390 °C) ve basıncın (25, 30, 35 MPa) biyo-yağ verimine etkisi incelenmiştir (Chan et al., 2014). En yüksek biyo-yağ verimi (ağ. % 38,53) süperkritik su koşullarında 390 °C ve 25 MPa basınçla gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. Bu çalışmalar arasında önemli biyokütle kaynaklarından biri olan yosunlarla ilgili olanlar da mevcuttur. *Nannochloropsis sp.* mikroalg yosununun hidrotermal sıvılaştırıldığı çalışmada 60 dakika bekleme süresinde 200-500 °C sıcaklıklar arasın-

da deneyler gerçekleştirilmiş (Brown et al., 2010); bir yosun türü olan *Spirulina plantesis*'in hidrotermal sıvılaştırılmasında 200-380 °C'de 0-120 dakika alıkonma sürelerinde çalışılmıştır (Jena et al., 2011). Her iki çalışmada da en yüksek biyo-yağ verimleri sırasıyla ağ. % 43 ve % 39,9 olarak 350 °C ve 60 dakika bekleme sürelerinde elde edilmiştir. Yosun (*Chlorella pyrenoidosa*) ve lignoselülozik biyokütlenin (pirinç çeltiği) birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasında çeşitli proses parametrelerinin biyo-yağ verimine etkisi incelenmiştir (Gai et al., 2015). Test edilen parametreler sıcaklık (200-350 °C), süre (10-90 dk), katı derişimi (ağ. %10-30) ve yosun/lignoselülozik biyokütle oranıdır. En yüksek biyo-yağ verimi 300 °C, 60 dk, ağ. % 20 katı konsantrasyonu ve 1:1 yosun lignoselülozik biyokütle oranında elde edildiği rapor edilmiştir. Başka bir yosun türü olan mikroalg *Dunaliella tertiolecta*'nın 300-380 °C'de, 10-100 dakika bekleme sürelerinde hidrotermal sıvılaştırılmasında ise elde edilen en yüksek biyo-yağ verimi ağ. % 36,9 olup; 360 °C'de 30 dakikada elde edilmiştir (Zou et al., 2010). Pirinç çöpü, su sümbülü, selüloz ve ksilanın 360 °C ve 30 dakika bekleme süresinde hidrotermal sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada ise en yüksek yağ verimi (ağ. % 21,62) pirinç çöpünden elde edilmiştir (Gao et al., 2011).

Selvi ağacının hidrotermal sıvılaştırılması 260 °C sıcaklıkta 0 dakika reaksiyon süresinde 10 g selvi ile farklı su miktarlarında (40, 60, 80, 100, 120 mL) çalışıldı (Liu and Li, 2014). Su miktarının 40 dan 120 mL arttırılmasıyla katı bakiye ağ. % 46,1'den 33,4'e azaldığı rapor edilmiştir. Su miktarının arttırılması ısı değeri düşürürken, en yüksek ısı değeri (25,7 MJ/kg) 40 mL su ile yapılan deneylerde elde edilirken en düşük ısı değeri (22,7 MJ/kg) 120 mL su kullanılan deneyde elde edilmiştir. Kızılçık çekirdeklerinin 200, 250, 300 °C sıcaklık, 0, 15, 30 dakikalarda hidrotermal sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada en yüksek toplam biyo-yağ verimi 0 dakikada, 250 ve 300 °C sıcaklıklarda (yaklaşık ağ. % 28) elde edilmiştir (Akalin et al., 2012). Çalışmada en yüksek biyo-yağ verimlerinin kısa reaksiyon sürelerinde elde edildiği, ve uzun sürelerde elde edilen biyo-yağ veriminin azaldığı rapor edilmiştir.

İki farklı biyokütle çeşiti (*Agave americana* ve *Capsicum annuum*) hidrotermal işleme 360 °C ve aşırı uzun reaksiyon süresinde (72 saat) sıvılaştırılmıştır (Hartman

and Hatcher, 2015). Gerek biyo-yağ verimleri gerekse biyo-yağların ısı değerleri her iki biyokütle içinde birbirine yakın değerler bulunmuştur. Biyo-yağ verimleri yaklaşık ağ. % 35 ve biyo-yağların ısı değeri yaklaşık 40,5 MJ/kg olarak bulunmuştur. Yang ve arkadaşları mısır koçanından elde edilen lignini hidrotermal yöntemle farklı sıcaklıklarda (210-290 °C) ve sürelerde (0-40 dk) sıvılaştırarak proses koşullarının sıvı ürüne etkilerini incelemiştir (Yang et al., 2015). Çalışmada en yüksek yağ verimi (yaklaşık ağ. % 39) test edilen en yüksek sıcaklık (290 °C) ve en kısa sürede (0 dk) elde edilmiştir. Elde edilen biyo-yağda fenolik bileşikler, aldehit ve ketonlar ve benzen türevleri gözlenmiştir. Lignin, selüloz, pirinç çeltiği ve odun hidrotermal yöntemle 280 °C de 15 dakika sürede sıvılaştırılmıştır (Karagöz et al., 2005). En yüksek biyo-yağ verimi odunla elde edilirken, maksimum suda çözünen ürünler selüloz ile elde edilmiştir. Biyo-yağ içeriği ve oluşan organik bileşiklerin bağıl miktarları kullanılan hammadde çeşidine göre değişiklik gösterdiği rapor edilmiştir.

2.5.2. Biyokütlenin Katalitik Hidrotermal Sıvılaştırması

Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında heterojen ve homojen katalizörler kullanılabilir (Yang et al., 2008; Yoosuk et al., 2012; Maldas and Shiraishi, 1997; Karagöz et al 2005; Yin and Tan, 2012). *Litsea cubeba* çalı meyvasının çekirdekleri 250-350 °C sıcaklık, 30-120 dakika, 0,5-4,5 g miktarlarında hammadde kullanılarak katalizörsüz ve Na₂CO₃ katalizörü varlığında (ağ. % 0-10) hidrotermal sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. En yüksek biyo-yağ verimi (ağ. % 56,9) 290 °C'de, 60 dakika sürede, 2,5 g hammadde kullanılan deneyden elde edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan Na₂CO₃'ün biyo-yağ verimini azalttığı çalışmada rapor edilmiştir (Wang et al., 2013). *Dunaliella. Tertiolecta* yosununun hidrotermal yöntemle 360 °C 30 dk sürede asidik (ZrO₂/SO₄⁻², HZSM-5) ve bazik (MgO/MCM-41, t-BuOK) katalizörler varlığında sıvılaştırılmıştır (Chen et al., 2015). Hem en yüksek biyo-yağ (ağ. % 49,09) hem de dönüşüm (94,84 %) t-BuOK katalizörünün kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir. Selvi odununun NaOH ile ön muamele edilerek hidrotermal sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada bazik katalizör ön muamelesinin 300 °C'de biyo-yağ verimini ağırlıkça % 17,5'ten % 48,4'e artırdığı rapor edilmiştir (Liu et al, 2014). Arpa saplarının hidrotermal sıvılaştırılması 300

°C’de katalizörlü (ağ. % 10 K_2CO_3) ve katalizörsüz olarak 15 dakikada gerçekleştirilmiştir (Zhu et al., 2015). Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerde biyo-yağ verimi ağ. % 17,88 iken, katalizör kullanımı ile biyo-yağ verimi ağ. % 34,85 olmuştur. Ayrıca katalizör kullanımının hem biyo-yağın ısıl değerini arttırdığı hem de oksijen içeriğini azalttığı rapor edilmiştir.

Odunsu biyokütlenin K_2CO_3 , KOH, Na_2CO_3 ve NaOH katalizörleri kullanılarak hidrotermal sıvılaştırıldığı çalışmada en yüksek biyo-yağ verimi (ağ. % 33,7) K_2CO_3 kullanılan deneyden elde edilmiş olup; biyo-yağ veriminin sırasıyla K_2CO_3 , KOH, Na_2CO_3 , NaOH katalizörlerinin kullanımında azaldığı rapor edilmiş (Karagöz et al., 2005); boş palmye meyvesi demetinin katalitik hidrotermal sıvılaştırılmasının (K_2CO_3 , KOH, NaOH) gerçekleştirildiği çalışmada da en yüksek katalitik aktiviteyi K_2CO_3 göstermiştir (Akhtar et al., 2010). $Ca(OH)_2$, KOH, K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , RbOH, CsOH, Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 gibi katalizörlerin odunsu biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında kullanıldığı çalışmalarda katalizörlerin sıvı ürün verimi ve içeriğine önemli oranda etki etmiştir (Karagöz et al., 2004; 2005; 2006). Ürün dağılımına kullanılan biyokütle çeşidinin de etkisinin olduğu belirtilen çalışmaların bir kısmında katalizör olarak kullanılan K_2CO_3 ’ün hidrojenasyon tepkimesini hızlandırdığı da rapor edilmiştir (Wahyudiono et al., 2007; 2008). Bazik katalizörün sıvı ürün verimini artırdığının rapor edildiği bir başka çalışmada Na_2CO_3 ve Ni katalizörleri varlığında selülozun hidrotermal sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir (Minowa et al., 1998). En yüksek biyo-yağ verimi (ağ. % 41,3) 280 °C’ de 12 dk sürede % 21 biyokütle konsantrasyonunda ve % 1,03–1,56 katalizör konsantrasyonlarında elde edildiği rapor edilmiştir. Mısır koçanının farklı sıcaklıklarda (280-340 °C), farklı sürelerde (12-48 dakika), farklı biyokütle konsantrasyonlarında (% 9-21) ve farklı katalizör (NaOH) konsantrasyonlarında (% 0,76-2,25) hidrotermal yöntemle sıvılaştırılmasında merkezi kompozit tasarımla her bir parametrenin biyo-yağ verimine etkileri incelenmiştir (Gan and Yuan, 2013).

Buğday kabuklarının hidrotermal sıvılaştırılması 280 °C sıcaklıkta, 15 dakika reaksiyon süresinde, KOH ve K_2CO_3 çözeltileri (500 mol/m^3) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Singh et al., 2013). Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneyden elde edilen toplam biyo-yağ verimi ağ. % 28 olurken; her iki katalizör varlığında

biyo-yağ veriminin az da olsa arttığı rapor edilmiştir. En yüksek toplam biyo-yağ verimi ağ. % 31 ile K_2CO_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilirken; KOH kullanılmasıyla elde edilen verim de (ağ. % 30) bu değere yakın olmuştur. Çam odunlarının hidrotermal sıvılaştırılmasının 200-275 °C sıcaklıkta, farklı biyokütle:çözücü oranlarında (1:10, 1:30, 1:75) gerçekleştirildiği çalışmada katalizör olarak nitrat tuzları [$Ni(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$] kullanılmıştır (Tungal and Shende, 2014). Kullanılan katalizörler arasında en etkili olanın $Ni(NO_3)_2$ olduğu belirtilmiş ve en yüksek biyo-yağ veriminin (ağ. % 55) 250 °C sıcaklıkta, 1:30 biyokütle:çözücü oranında, 200 psi azot kısmi basıncında ve ağ. % 5 $Ni(NO_3)_2$ kullanılmasıyla elde edildiği rapor edilmiştir. Mısır saplarının 350 °C'de 20 MPa basınçta hidrotermal sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada, asit-klorür (sodyum klorür ve asetik asit) ön muamelesinin biyo-yağ verimine etkisi incelenmiştir (Liu et al., 2011). Çalışmada asit-klorür muamelesiyle mısır saplarının fiziksel yapılarının ve temel bileşenlerinin değiştiği; aynı zamanda muamelenin biyo-yağ verimini önemli ölçüde artırdığı rapor edilmiştir. Kısa reaksiyon sürelerinde toplam biyo-yağ veriminin fazla olduğu; ayrıca daha çok su kullanıldığında toplam biyo-yağ ve suda çözünen yağ veriminin arttığı belirtilmiştir.

Ceviz kabuklarının 200-300 °C, 1,5-8,6 MPa koşullarda katalizörsüz olarak ve farklı derişimlerde bazik katalizörler (KOH ve Na_2CO_3) ve asidik katalizör (HCl) varlığında hidrotermal sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada baz derişiminin veya sıcaklığın artışının genel olarak yüksek dönüşüm oranlarına ve düşük molekül ağırlıklı organik moleküllerin elde edilmesine yol açtığı rapor edilmiştir. Bazik katalizörlerin kullanıldığı deneyler sonucunda genel olarak fenol türevi bileşikler elde edilirken, HCl'nin katalizör olarak kullanılması levulinik asit oluşumuna neden olmuştur. Ancak HCl kullanımı sonucunda dönüşüm oranları düşük olmuştur. En yüksek biyokütle dönüşümü % 98,3 ile 300 °C'de 1,0 M KOH kullanılmasıyla elde edilmiştir (Liu et al., 2006). *Pinus banksiana* çamının hidrotermal sıvılaştırılması 280-380 °C sıcaklıklarda, 2 MPa basınçta, katalizörsüz ve ağ. % 5 katalizör varlığında ($Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $FeSO_4$) gerçekleştirilmiştir. Tüm sıvılaştırma deneylerinde 280-340 °C sıcaklıklarda elde edilen biyo-yağ ve toplam yağ miktarının fazla olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca test edilen bütün katalizörlerin bu sıcaklık aralığında biyo-yağ miktarını önemli derece artırdığı rapor edilmiştir (Xu and Lad,

2008). Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında alkali tuz katalizörlerinin önemli etkisi olduğunu ve biyo-yağ verimini artırdığını rapor eden çalışmalar da bulunmaktadır (Kruse et al., 2000; 2007; Kruse and Dinjus, 2005).

2.6. DENEYSEL TASARIM

Deneysel tasarımda, deneyler belirli bir tasarım yöntemine göre planlanır ve bu tasarımdan elde edilen plana göre deneyler gerçekleştirilir. Tasarım yöntemine göre belirlenip gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar çeşitli matematiksel yöntemlerle değerlendirilerek incelenmek istenen sistem için bir model oluşturulur ve bu modelin sistemi tanımlamadaki yeterliliği değerlendirilir (Webster, 2002; Baş, 2010).

Tipik bir deneysel tasarımda, sisteme etki eden bağımsız değişkenler, değiştirilebilen parametreler, eksenler, model parametreleri gibi terimlerle de adlandırılabilen faktörler mevcuttur. Cevaplar, deney sonunda incelenmek istenen bağımlı değişkenler, bağımlı parametreler, cevap değişkenleri gibi terimlerle de adlandırılmaktadır. Tasarımcı sistemde incelemek istediği cevaplar ve faktörleri belirledikten sonra faktör değerleri yani bir çalışma aralığı belirleyerek tasarım planı oluşturur (Akalin, 2014; Baş, 2010; Webster, 2002).

Deneysel tasarım ilk olarak tarım alanında uygulanmış olup; sistemdeki cevaplar eğriler kullanılarak değerlendirilmiştir. Ancak sonraki yıllarda cevap eğrileri yerine cevap yüzeyleriyle ilgilenen cevap yüzey yöntemi (Response Surface Methodology) geliştirilmiştir. Cevap yüzey yöntemini (RSM) geliştiren Box ve Wilson'ın çalışmaları deneysel tasarım yöntemlerinden biri olan merkezi kompozit tasarımın gelişmesine de önemli katkı sağlamıştır (Baş, 2010).

Deneysel tasarımda kullanılan cevap yüzey yönteminde tasarımlar birinci dereceden modeller ve ikinci dereceden modeller olmak üzere ikiye ayrılabilir. Birinci dereceden modeller için tam faktöryel deney tasarımı, kesirli faktöryel deney tasarımı, Plackett-Burman tasarımı kullanılırken; ikinci dereceden modeller için

merkezi kompozit tasarım (CCD), Box-Behnken tasarımı (BBD) gibi yöntemler kullanılmaktadır (Baş, 2010; Bradley, 2007; Webster, 2002; Öztürk, 2007).

2.6.1. Birinci Dereceden Modeller İçin Tasarımlar

Faktörler ile cevaplar arasındaki ilişkinin belirlenmesi ve optimum koşulların bulunması için kullanılan cevap yüzey yönteminde faktörler ile cevabın ilişkisini belirleyen fonksiyon lineer olduğunda model birinci derecedendir. Genellikle basit yapılarından dolayı birinci derece modeller daha çok tercih edilmekle birlikte ikinci dereceden modellerin kullanılmasının gerekli olduğu durumlar da mevcuttur (Akalin, 2014).

Fonksiyon bölgesinin çok büyük ve çok fazla eğimli olmadığı durumlarda kullanılan birinci dereceden modeller için genel denklem şu şekildedir (Bradley, 2007):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (2.1)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \dots + \beta_k x_k \quad (2.2)$$

y: Bağımlı değişken

x_1, x_2, \dots, x_k : Bağımsız değişkenler

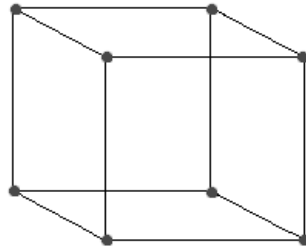
$\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$: Regresyon sabitleri

Burada x_1, x_2, \dots, x_k bağımsız değişkenleri (faktörleri), y gözlenen cevap değeri ve $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ ise regresyon sabitlerini göstermektedir (Bradley, 2007; Baş, 2010). Birinci dereceden modeller için kullanılan tasarımlar faktöryel deney tasarımları ve Plackett-Burmann tasarımıdır.

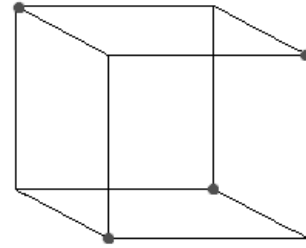
2.6.1.1. Faktöryel Deney Tasarımları

Klasik yöntemlere göre daha az sayıda deney sayısı veren bu yöntemde faktörler birlikte değiştirilerek etkileşimleri incelenir. Bu yöntem genellikle fazla sayıda faktörler bulunduğu ya da eleme için kullanılır. Eleme işlemi hangi faktörlerin

cevap üzerine etkisinin önemli olduğunun belirlenmesi ve fazla önemli olmayan faktörlerin göz ardı edilmesidir (Webster, 2002; Öztürk, 2007). Faktöryel deney tasarımları kendi içerisinde tam faktöryel tasarım ve kesirli faktöryel tasarım olmak üzere ikiye ayrılır. Tam faktöryel deney tasarımı her faktörün bütün değerlerinin kombinasyonlarının bütün aralıklarda test edildiği tasarımdır. Kesirli faktöryel tasarım ise deney sayısının çok fazla olduğu durumlarda deney sayısını azaltmak için kullanılmaktadır. Kesirli faktöryel tasarımın dezavantajlarından biri tüm faktörler arasındaki bütün etkileşimlerin hesaplanmasının mümkün olmamasıdır (Montgomery, 2005; Akalın, 2014).



Tam Faktöryel



Yarım Kesirli Faktöryel

Şekil 2.7. Üç faktörlü faktöryel deney tasarımları (Brereton, 2004).

2.6.1.2. Plackett-Burman Tasarımı

Kesirli faktöryel tasarımların özel bir türü olan Plackett-Burman tasarımlarında faktörler arasındaki etkileşimlerin hesaplanamaması nedeniyle faktörler arasındaki etkileşimlerin önemli olup olmadığının belirlenmesi gerekir. Bu tasarımda en az sayıda deney ile en fazla sayıda faktörün cevap üzerine etkisi belirlenebilmektedir. Faktörler arası etkileşimlerden herhangi birinin önemli olması, ana etkilerin önemini belirlemede yanlış sonuçlar elde edilmesine neden olur.

2.6.2. İkinci Dereceden Modeller İçin Tasarımlar

Cevap yüzeyinde eğri, kavis olduğunda birinci dereceden modeller sistemi analiz etmede yetersiz kalır. Bu nedenle parabolik eğrilerin olduğu cevap yüzeylerinde,

yapısında birinci dereceden modellerdeki tüm terimlerle birlikte karesel terimler ve çapraz çarpım terimleri bulunan ikinci dereceden modellerin kullanılması gerekir. Genel olarak ikinci dereceden bir model şu şekilde ifade edilir (Cornell, 1990):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (i=1, 2, 3, \dots, k) \quad (2.3)$$

y: Bağımlı değişken

x_1, x_2, \dots, x_k : Bağımsız değişkenler

β_i : Lineer terimler için regresyon sabitleri

β_{ii} : Karesel terimler için regresyon sabitleri

β_{ij} : Etkileşim terimleri için regresyon sabitleri

Üç faktörlü bir ikinci dereceden eşitlik ve eşitlikteki terimler şu şekilde ifade edilir (Brereton, 2004):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (2.4)$$

β_0 : Kesişim noktası

$\beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3$: Her bir faktöre bağlı lineer terimler

$\beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2$: Her bir faktöre bağlı ikinci dereceden (karesel) terimler

$\beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3$: Faktörler arasındaki etkileşim terimleri

y: Cevap değişkeni

Denklemden belirli şartlardaki bir ortalama değer olan kesişim terimi; cevapla verilen faktör arasındaki doğrudan ilişkiyi sağlayan lineer terimler; eğim olmasını sağlayan, maksimumla minimumun elde edilmesinde rol oynayan ve lineer terimleri dengeleyen karesel terimler ile iki faktörün cevap üzerine etkisini belirten etkileşim terimleri mevcuttur (Brereton, 2004).

Gerçek cevap yüzeyini iyi derecede tahmin edebilme özelliğine sahip ikinci dereceden modeller arasında en yaygın kullanılan tasarım çeşitleri Merkezi Kompozit Tasarım (Central Composite Design) ve Box-Behnken tasarımıdır (Bradley, 2007; Baş, 2010)

2.6.2.1. Merkezi Kompozit Tasarım

Merkezi kompozit tasarım faktöryel noktaları, merkez noktaları ve aksenal noktaları içeren; deneyi oluşturan noktaların 2^k tane faktöryel deneye ait, $2k$ tane ekseninde, n_c tane merkez noktadan oluşan bir yöntemdir (Myers et al., 2009; Bradley, 2007).

Tasarımda faktöryel noktalar birinci dereceden model tasarımlarını temsil eder. Merkezi kompozit tasarımındaki faktöryel noktalar etkileşim terimlerinin değerlendirilmesini sağlar. Hatanın değerlendirilmesi ve karesel terimlerin tahminine yardımcı olan merkez noktalarıdır. Sistemde eğim varsa eklenmiş olan aksenal noktalar karesel terimler için etkili bir değerlendirme sağlar. Aksenal noktaların tasarım merkezine olan uzaklığı olan aksenal uzaklık (α) tasarım çalışılan bölgenin büyüklüğüne bağlıdır (Myers et al., 2009; Webster, 2002; Öztürk, 2007, Akalın, 2014).

Merkezi kompozit tasarımın dönel ya da dikey olmasına göre aksenal uzaklık (α) farklı değerler alır (Webster, 2002).

Dönel tasarımlarda aksenal uzaklık:

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad (2.5)$$

α : aksenal uzaklık

k: faktör sayısı

Dikey tasarımlarda aksenal uzaklık:

$$\alpha = \pm \left(\frac{\sqrt{n_f n} - n_f}{2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

α : aksenal uzaklık

n: toplam nokta sayısı

n_f : faktöryel tasarımdaki nokta sayısı

Her iki koşuldaki α değerleri arasındaki fark çok fazla değildir. Bu farkın az olması bazı durumlarda önem de teşkil etmeyebilir (Brereton, 2004). Üç faktörlü bir merkezi kompozit tasarımda oluşturulan tasarım matrisi ve bu matrisi oluşturan bileşenler Çizelge 2.5’de gösterilmiştir. Burada faktörün aldığı minimum değer -1, maksimum değer +1, merkez değer 0 olup, α ise eksenel uzaklıktaki değeri temsil etmektedir (Brereton, 2004).

Çizelge 2.5. Üç faktörlü merkezi kompozit tasarım matrisi.

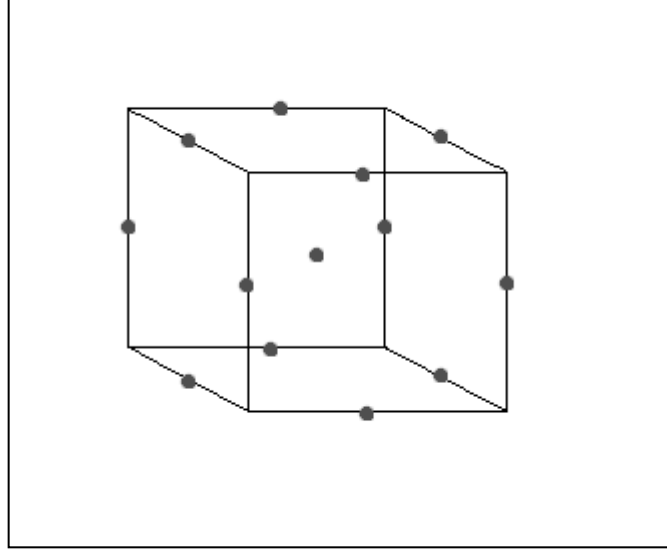
X_1	X_2	X_3	
-1	-1	-1	Faktöryel noktalar
-1	-1	+1	
-1	+1	-1	
-1	+1	+1	
+1	-1	-1	
+1	-1	+1	
+1	+1	-1	
+1	+1	+1	
$-\alpha$	0	0	Eksenel noktalar
$+\alpha$	0	0	
0	$-\alpha$	0	
0	$+\alpha$	0	
0	0	$-\alpha$	Merkez noktalar
0	0	$+\alpha$	
0	0	0	
0	0	0	
0	0	0	

2.6.2.2. Box-Behnken Tasarımı

Box-Behnken tasarımları 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilen ve merkezi kompozit tasarıma önemli bir alternatif olan, üç düzeyli tamamlanmamış faktöryel tasarıma dayalı ikinci dereceden tasarımlardır (Bruns et al., 2006).

Box-Behnken tasarımlarda merkez nokta dışında tüm noktalar bir kübün kenarlarının orta noktalarında bulunur. Bu tasarım, tasarımda köşe noktalarının olmadığı ya da bu noktaların istenmediği küresel bölgeler için uygun bir yöntemdir. En önemli avantajlarından birisi de tüm deney noktalarının faktörlere verilen en düşük ve en

yüksek değerler içerisinde olmasıdır. Dolayısıyla merkezi kompozit tasarımdaki gibi verilen faktör değerlerinin dışında bir bölgede deney noktası bulunmaz. Ayrıca merkezi kompozit tasarıma göre daha ekonomik olup, daha az deney sayısı vermektedir. Bununla birlikte özel blok yapısına sahip olmasından dolayı yüksek faktörlü sistemlere uygun olmayışı dezavantajdır (Webster, 2002; Baş, 2010; Bruns, 2006).



Şekil 2.8. Box-Behnken tasarımının yapısı (Bruns et al., 2006).

Bu tasarımda faktöryel ve yüzey noktalar bulunmamaktadır (Şekil 2.8). Kübün köşelerinde deney noktası bulunmayıp, noktalar kübün kenarlarında ve tasarım merkezinden $\sqrt{2}$ uzaklığındadır. Tasarımdaki deney sayısı k faktör sayısını ve n_c de merkez nokta sayısını göstermek üzere $2k(k-1)+n_c$ formülüyle hesaplanır (Myers et al., 2009; Baş, 2010).

Çizelge 2.6. Box-Behnken tasarımının yapısı (Webster, 2002).

X_1	X_2	X_3
-1	-1	0
+1	-1	0
-1	+1	0
+1	+1	0
-1	0	-1
+1	0	-1
-1	0	+1
+1	0	+1
0	-1	-1
0	+1	-1
0	-1	+1
0	+1	+1
0	0	0

Bir D tasarım matrisi, cevapları içeren y vektörü ve sabitler arasındaki ilişkiyi oluşturan b vektörü matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Brereton, 2004).

$$Y = D.b \quad (2.7)$$

y : Cevapları içeren vektör

D : Tasarım matrisi

b : Sabitler arasındaki ilişkiyi oluşturan vektör

Genellikle regresyon modellerindeki sabitlerin bulunmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisi en küçük kareler yöntemidir.

Doğrusal denklemlerdeki sabitlerin bulunmasında kullanılan en küçük kareler yöntemi doğrusal olmayan denklemdeki sabitlerin bulunması için de kullanılabilir. Tasarım matrisindeki değerler ile cevap değerleri bilindiği için regresyon analiziyle sabitlerin bulunmasıyla bir cevap modeli oluşturulabilir. Sabitlerin büyüklüğüne bağlı olarak da hangi sabitin önemli olduğu değerlendirilebilir (Brereton, 2004).

2.6.3. Model Analizi

Regresyon modelinde hatanın önemli derecede azaltılıp azaltılmadığı ya da regresyon modelinin sistemi tanımlamada uygun olup olmadığı varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilebilir (Deniz Gibbins, 2010). Varyans analizi özellikle çok parametrelili veya çok seviyeli modellerde kullanılır. Varyans analizi tablosunda genel olarak kareler toplamları (toplam, regresyon, artık), serbestlik dereceleri, ortalama kare değerler ve modelin verileri ne kadar tanımlayabildiğinin belirlenmesini sağlayan F değerleri bulunur. Varyans analizi tablosunda ayrıca modelin uygunluğunun belirlenmesine yarayan, deney sayısından modeldeki sabit sayısının çıkarılmasıyla elde edilen serbestlik derecesi terimi de bulunmaktadır.

Bir faktörün serbestlik derecesi o faktörün sayısından bir çıkarılmasıyla; toplam serbestlik derecesi toplam gözlem sayısından bir çıkarılmasıyla; hatanın serbestlik derecesi toplam gözlem sayısından parametre sayısının çıkarılmasıyla bulunabilmektedir (Bozan, 2012). Varyans analizinden elde edilen sonuçlar kullanılarak modelin uygunluğu F-testi ile değerlendirilebilmektedir. Çalışılan güven aralığındaki F dağılım tablolarından (Çizelge 2.7) deney sayısı ve serbestlik derecesine göre F değeri belirlendikten sonra modelin F değeri ile karşılaştırılır. F oranının belirlenen güven aralığındaki F dağılım tablolarındaki değerden büyük olması modelin geçerli ve deneysel verileri öngörmeye başarılı olduğunun göstergesidir (Brereton, 2004; Khayet et al., 2010; Khayet et al., 2011). Modelin F değeri ortalama karesel regresyon değerinin ortalama karesel hata değerine bölünmesiyle hesaplanır (Bozan, 2012). Varyans analizi tablosu Çizelge 2.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7. F dağılım tablosu ($\alpha=0,05$) (Bruns, 2006).

v_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

Çizelge 2.8. Varyans analizi tablosu (ANOVA).

Varyasyon	SS	Df	MS	F	F _{tablo}
Regresyon	SS _{reg}	p-1	SS _{reg} / Df _{reg}	MS _{reg} / MS _{art}	A
Artık	SS _{art}	n-p	SS _{art} / Df _{art}		
Uyum eksikliği	SS _{ue}	m-p	SS _{ue} / Df _{ue}		
Saf hata	SS _{sh}	n-m	SS _{sh} / Df _{sh}		
Toplam	SS _{top}	n-1			

SS : Kareler toplamı

Df : Serbestlik derecesi

MS : Kareler ortalaması

n : Toplam gözlem sayısı

p : Modeldeki parametrelerin sayısı

m : Faktör değerleri kombinasyonlarının sayısı

A : Tablodan okunan değer

Cevaptaki değişikliklerin ne kadarının model tarafından açıklanabildiği R^2 değerinden (belirlilik katsayısı) anlaşılabilir. R^2 değeri maksimum 1 olmaktadır ve bu değer ne kadar 1'e yakın olursa model deneysel verileri o kadar fazla açıklamaktadır. Genel olarak R^2 değeri regresyon kareler toplamının toplam kareler toplamına bölünmesiyle hesaplanmaktadır. Düzeltilmiş belirlilik katsayısı (Düzeltilmiş- R^2) değeri ise modeldeki faktör sayısı için hesaplanmaktadır (Bruns, 2006; Bozan, 2012).

Deneysel tasarım yönteminde ilk olarak sistemi etkileyen bağımsız parametreler yani faktörler ve çalışma aralığını ifade eden faktör değerleri belirlenir. Tasarım matrisi

oluşturulduktan sonra tasarıma göre gerçekleştirilecek deneyler belirlenir. Deneyler gerçekleştirildikten sonra elde edilen sonuçlara göre cevap yüzeyinin detaylı bir matematiksel modellemesi yapılabilir. Son olarak matematiksel modelleme yapıldıktan sonra modelin uygunluğunun değerlendirilmesi, faktör etkileşimlerinin, faktörlerin önemliliğinin belirlenmesi için varyans analizi, F-testi gibi yöntemler uygulanarak modelin analizi yapılır (Brereton, 2004).

BÖLÜM 3

DENEYSEL YÖNTEM

3.1. DENEYDE KULLANILAN MALZEME VE CİHAZLAR

Deneyde yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Reaktör 500 mL kapasiteye sahip, sökülebilir başlıklı, esnek grafit düz contaya sahip ve maksimum 500 °C de çalışmaya uygundur. Paslanmaz çelikten imal edilmiş olan reaktör karıştırıcı sistemine de sahiptir. Sıcaklık ölçümü sabit termoçift ile yapılmaktadır. Sistem de maksimum 5000 psi çalışılabilmektedir. Parr/USA marka 4570 reaktör soğutma sistemine sahiptir. Reaktöre yüksek basınç regülatörlü azot tüpü bağlanmıştır.



Şekil 3.1. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık reaktör sistemi.

Hidrotermal dönüşüm deneyinde reaktöre 100 mL saf su ve deneysel tasarımdan elde edilen değerlere göre belirlenen biyokütle derişiminde biyokütle kullanılarak sistem kapatılmıştır. Biyokütle derişimi şu şekilde hesaplanmıştır:

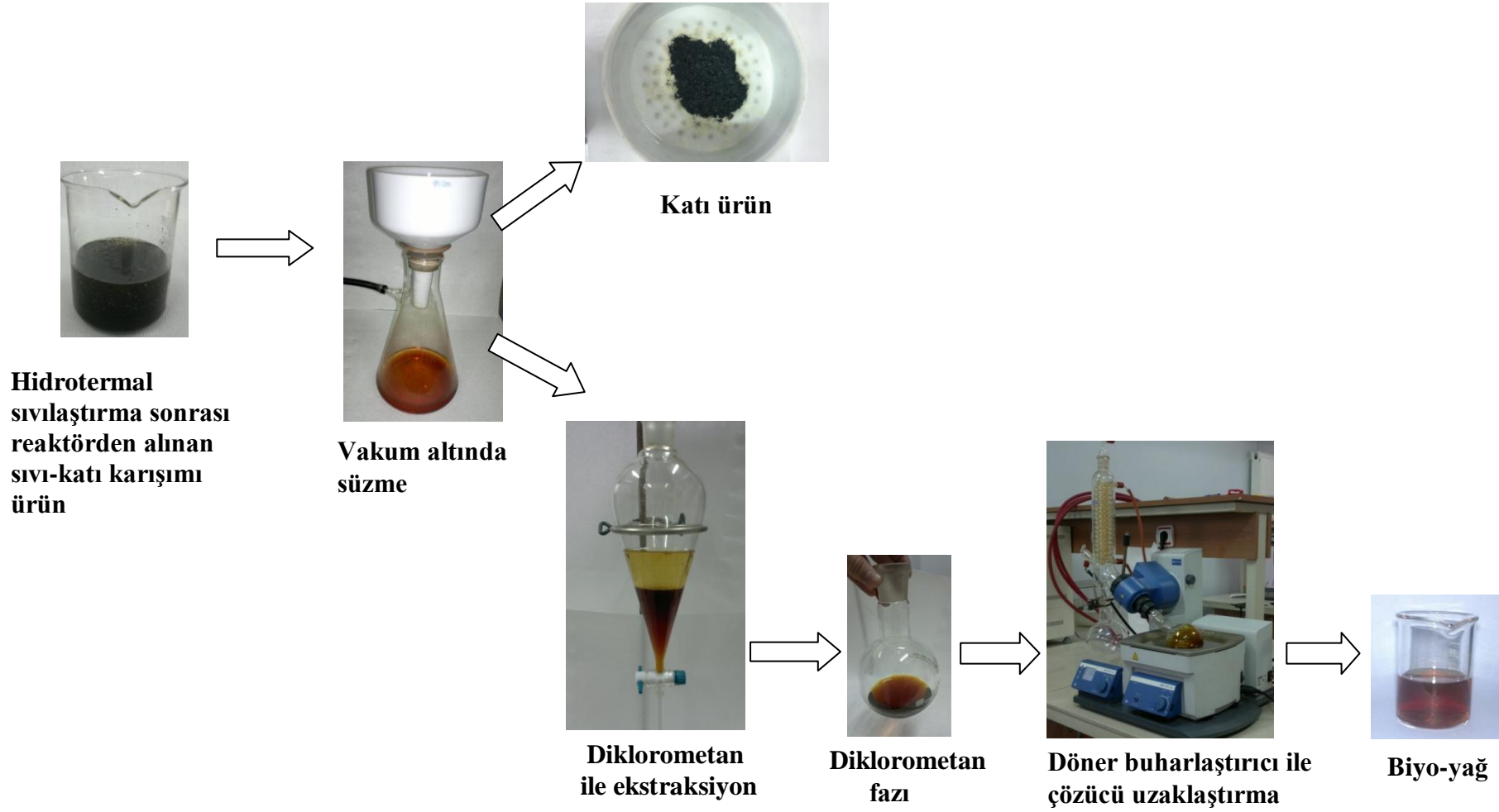
$$\text{Biyokütle derişimi (\%)} = \frac{\text{Biyokütle miktarı (g)}}{\text{Su miktarı (mL)}} \times 100 \quad (3.1)$$

Sistemden üç kere azot gazı geçirilerek ortamın inert olması sağlanmış ve deneyler 2 MPa başlangıç azot basıncı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç basıncı verildikten sonra reaktör deneysel tasarımdan elde edilen değerlere göre belirlenen sıcaklığa ısıtılarak deney belirlenen sürelerde gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda soğutmaya alınan reaktör oda sıcaklığına geldiğinde açılarak katı ve sıvı ürünler bir behere alınmıştır. Deney sonunda elde edilen katı ve sıvı ürünlere ayırma ve ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır. İlk olarak vakum altında süzme ile katı ve sıvı ürünler birbirinden ayrılmıştır. Alınan katı ürün etüvde 105 °C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş ve desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tartılmıştır. Sıvı ürün ise üç kere eşit miktarda diklorometan ile ekstrakte edildikten sonra elde edilen diklorometan fazına susuz sodyum sülfat eklenmiş ve süzölmüştür. Çözücü diklorometan döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Diklorometanın uzaklaştırılması sonucu elde edilen kısmın miktarı belirlenip biyo-yağ olarak adlandırılmıştır. Biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$\text{Biyo-yağ verimi (ağ.\%)} = \frac{\text{Biyo-yağ miktarı (g)}}{\text{Biyokütle miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Biyokütle dönüşümü (\%)} = \left[1 - \frac{\text{Katı ürün miktarı (g)}}{\text{Biyokütle miktarı (g)}} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

Ayrıca deneysel tasarım koşullarına göre gerçekleştirilen deneyler sonunda en yüksek biyo-yağ veriminin elde edildiği koşulda biyokütlenin ağırlıkça % 5, 10 ve 20’lik oranlarında metal karbonat katalizörleri kullanılarak biyo-yağ verimine etkisi incelenmiştir. Katalizörlü deneylerde, reaktörden alınan katı ve sıvı ürüne pH=1-2 olana kadar HCl eklenmiştir.



Şekil 3.2. Biyokütleden biyo-yağ eldesi.

3.2. KULLANILAN HAMMADDE, KATALİZÖRLER VE ÖZELLİKLERİ

3.2.1. Hammadde

Latince ismi *Ziziphus Jujuba* olan hünnap kışın yapraklarını döken *Rhamnaceae* familyasına ait bir bitkidir. Yapısında yüksek oranda şeker bulunduran, ayrıca vitaminler, pektin, fosfor ve kalsiyum açısından zengin olan hünnap meyvesi antioksidan, anti kanser ve anti bakteriyel özellikler göstermektedir. Genel olarak dünyada tropikal ve tropik altı bölgelerde dağılmış olan hünnap bitkisi bazı ülkelerde taze olarak, kurutulmuş olarak ya da işlenmiş halde değerlendirilmektedir. Yüksek oranda şeker ve yüksek oranda vitamin içeriğinin yanı sıra yapısında yüksek oranda fosfor ve kalsiyum da bulunur (Shanmugavasan et al., 2011; San and Yildirim, 2010).

Deneylerde Karabük'ün Safranbolu ilçesinde yerel aktardan temin edilen hünnapların çekirdekleri kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Kurutulmuş hünnap, hünnap çekirdeği ve öğütülmüş hünnap çekirdeği.

3.2.2. Katalizörler ve Özellikleri

Deneyde Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve SrCO_3 olmak üzere 3 farklı homojen ve bazik özellikte katalizör kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan katalizörler, kimyasallar ve tüm çözücüler analitik saflıktadır.

3.3. HAMMADDEYE YAPILAN ANALİZLER

3.3.1. Nem Tayini

Biyokütlenin nem içeriğinin belirlenmesinde ilk olarak örnek oda sıcaklığındaki hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak ilk ağırlığı (G_o) belirlenmiştir. Daha sonra örnek saat camına alınarak 103 ± 2 °C deki etüvde yaklaşık bir saat bekletilmiştir. Etüvden alınan örnek desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulup tekrar tartılmıştır ve son ağırlık (G_s) belirlenmiştir.

Örnekteki yüzde nem içeriği aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Nem (\%)} = [(G_o - G_s) / G_o] \times 100 \quad (3.4)$$

G_o : alınan örnek ağırlığı (g)

G_s : deney sonrası ürün ağırlığı (g)

Deneyde kullanılan hünnap çekirdeğinde nem içeriği % 5,91 olarak bulunmuştur.

3.3.2. Uçucu Madde Tayini

Uçucu madde tayininde kuru örnekten yola çıkılmıştır. Kuru örnek oda sıcaklığında ki hassas terazide (0,0001 g hassaslıkta) tartılarak 1 g örnek (G_o) alınmıştır. Sabit tartıma getirilmiş porselen krozede kapalı bir şekilde, 950 ± 5 °C deki fırında 7 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda fırından çıkarılan madde desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuş ve hassas terazide tartılmıştır. Boş kroze ağırlığının tartımdan çıkarılmasıyla (G_s) belirlenmiştir.

Örnekteki yüzde uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = [(G_o - G_s) / G_o] \times 100 \quad (3.5)$$

G_o : kuru halde alınan örnek ağırlığı (g)

G_s : deney sonrası ürün ağırlığı (g)

Deneyde kullanılan hünnap çekirdeğinde uçucu madde miktarı % 89,18 olarak bulunmuştur.

3.3.3. Kül Tayini

Kuru örnek üzerinden yapılan kül tayininde, kuru örnek hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak 2 g örnek (G_o) sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konulmuştur. Kroze kül fırınına konularak sıcaklık yavaş yavaş 600 °C ye çıkarılarak bu sıcaklıkta madde içerisindeki tüm karbon yanana kadar beklenilmiştir. İşlem sonunda fırından çıkarılan kroze desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur. Tartım sonucundan krozenin ağırlığının çıkarılmasıyla G_s elde edilmiştir.

Örnekteki yüzde kül miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Kül (\%)} = (G_s / G_o) \times 100 \quad (3.6)$$

G_o : kuru halde alınan örnek ağırlığı (g)

G_s : deney sonrası ürün ağırlığı (g)

Deneyde kullanılan hünnap çekirdeğinde kül miktarı % 0,54 olarak bulunmuştur.

3.3.4. Ekstraktif Madde Miktarı Analizi

40 °C de 24 saat kurutulmuş örnek (G_o), soxhlet ekstraktörüne yerleştirilmiş ve 1:2 oranında etanol/toluen ile 6 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Daha sonra numune alınarak süzölmüş ve 40 °C de 24 saat kurutulmuştur. Numune desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tartılmıştır (G_s) (Teramoto et al., 2008).

Örnekteki ekstraktif madde miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Ekstraktif Madde (\%)} = [(G_o - G_s) / G_o] \times 100 \quad (3.7)$$

G_o : kuru halde alınan örnek ağırlığı (g)

G_s : deney sonrası ürün ağırlığı (g)

Deneyde kullanılan hünnap çekirdeğinde ekstraktif miktarı % 7,25 olarak bulunmuştur.

3.3.5. Holoselüloz Analizi

Ekstraktif madde uzaklaştırılmış numune hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak 2,5 g (G_o) örnek alınmıştır. Daha sonra 2 g NaClO_2 ve seyreltik 150 mL asetik asit çözeltisi ilave edilerek 75 °C de 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra süzülen numune distile su ve asetonla yıkanarak 105 °C de 24 saat kurutulmuştur. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulup, tartılmıştır (G_s) (Teramoto et al., 2008).

Örnekteki yüzde holoselüloz miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Holoselüloz (\%)} = (G_s / G_o) \times 100 \quad (3.8)$$

G_o : alınan örnek ağırlığı (g)

G_s : deney sonrası ürün ağırlığı (g)

Deneyde kullanılan hünnap çekirdeğinde holoselüloz miktarı % 64,42 olarak bulunmuştur.

3.3.6. α -Selüloz Analizi

Holoselüloz tayini sonunda kalan katıdan 1 g örnek hassas terazide tartılarak alınmıştır (G_o). ağı. % 17,5 NaOH çözeltisinden 25 mL ilave ediliyor ve 20 °C de 40 dk karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 25 mL distile su ilave edilip, 5 dk sonra

karışım süzölmüştür. Katıya 40 mL % 10 asetik asit çözeltilisi ilave edilerek tekrar süzölmüştür. Katı 1 L kaynayan su ile yıkanmış ve 105 °C'de 48 saat kurutulmuştur. Katı desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulup ve tartılmıştır (G_s) (Teramoto et al., 2008).

Örnekteki yüzde α-selüloz miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\alpha\text{- selüloz (\%)} = (G_s / G_o) \times 100 \quad (3.9)$$

G_o: alınan örnek ağırlığı (g)

G_s: deney sonrası ürün ağırlığı (g)

Deneyde kullanılan hünnap çekirdeğinde α-selüloz miktarı % 34,45 olarak bulunmuştur.

3.3.7. Lignin Analizi

Ekstraktif maddesinden ayrılmış numune hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak 1 g (G_o) örnek alınmıştır. Örneğe 15 mL ağı. % 72 H₂SO₄ eklenerek 20 °C de 4 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 560 mL distile su eklenerek 4 saat daha karıştırılmıştır. Örnek süzölerek sıcak ve soğuk su ile yıkanmıştır. 105 °C de 24 saat kurutulan katı, desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulup tartılmıştır (G_s) (Teramoto et al., 2008).

Örnekteki yüzde lignin miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\text{Lignin (\%)} = (G_s / G_o) \times 100 \quad (3.10)$$

G_o: alınan örnek ağırlığı (g)

G_s: deney sonrası ürün ağırlığı (g)

Deneyde kullanılan hünnap çekirdeğinde lignin miktarı % 35,75 olarak bulunmuştur.

3.3.8. Elementel Analiz

Biyokütle olarak kullanılan hünnap çekirdeğine LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. Biyokütlenin içeriğindeki karbon, hidrojen ve azot miktarları belirlenmiştir. Oksijen miktarı farktan yararlanarak bulunmuştur. Biyokütlenin üst ısıl değeri Dulong formülünden yararlanılarak bulunmuştur (Tekin, 2013).

$$\text{Üst ısıl değer (ÜİD)} = 0,338C + 1,428(H-O/8) + 0,095S \quad (3.11)$$

3.3.9. Hammaddenin Yüzey Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzey yapılarının karakteristiğinin belirlenmesini sağlayan hızlı, kolay ve etkili bir yöntemdir. Analizde FEI QUANTA FEG 450 tipi SEM cihazı kullanılmıştır.

3.4. BİYOKÜTLENİN HİDROTERMAL DÖNÜŞÜMÜ İÇİN DENEYSEL TASARIM

Hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırılmasında Box-Behnken tasarım yöntemi uygulanmıştır. Uygulanan tasarımda sıcaklık, süre ve biyokütle derişimi faktörlerinin elde edilen biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Tasarımda belirlenen faktörlerin değer aralıkları ön denemeler sonunda belirlenmiştir.

Ön denemelerle faktörlerin değer aralıkları belirlendikten sonra deney tasarımından elde edilen koşullara göre deneyler yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sonuçlara göre matematiksel model oluşturulmuş ve sonuçlar Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodolgy) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca matematiksel modelin geçerliliğinin, faktörlerin önemlilik derecesinin belirlenmesi amacıyla sonuçlar analiz edilmiştir.

Deneysel tasarım çalışmalarında STATISTICA 8.0 yazılımı kullanılmıştır.

3.5. HİDROTERMAL İŞLEM SONUCU ELDE EDİLEN SIVI VE KATI ÜRÜNLERE YAPILAN ANALİZLER

3.5.1. Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Biyokütlenin sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlar, gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz işlemi 30 m x 0.25 mm i.d. fenil metil siloksan kapiler kolona sahip 6890 Gas Chromatograph Agilent kullanan HP5MS ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografi fırını 40 °C'de başlatılmak üzere programlanmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Ardından 2 °C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık 170 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletildikten sonra 5 °C/dk ısıtma hızıyla 10 dakika bekletilmek üzere sıcaklık 270 °C'ye çıkarılmıştır. Son olarak 5 °C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık 280 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C'dir. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (1 mL/dk) kullanılmıştır. Kolon sonunda elektron çarpışma iyonizasyonu moduyla çalıştırılan Agilent 5973 serisi kütle seçici detektörü kullanılmıştır. Verileri alan sistem NIST kütüphanesine sahip G1035A yazılımıdır.

3.5.2. Elementel Analiz

Elementel analiz için, LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlerin karbon, hidrojen ve azot miktarları belirlenmiştir. Oksijen miktarı farktan hesaplanmıştır. Elde edilen katı ve sıvı ürünlerin üst ısıl değeri Dulong formülü ile hesaplanmıştır (Eşitlik 3.11).

3.5.3. Katı Ürünlerin Yüzey Analizi

Analizde FEI QUANTA FEG 450 tipi SEM cihazı kullanılarak hidrotermal işlem sonucu elde edilen katı ürünlerin yüzey yapıları incelenmiştir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında bir biyokütle olan hünnap çekirdeklerinden biyo-yağların hidrotermal sıvılaştırılması için Box-Behnken tasarımı uygulanmıştır. Biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümüne hidrotermal sıvılaştırma sıcaklığı, süre ve biyokütle derişimi faktörlerinin etkisi incelenmiştir. Üç değişkenli Box-Behnken tasarımda sıcaklık, süre ve biyokütle derişimi sırasıyla x_1 , x_2 ve x_3 olarak kodlandıktan sonra ön denemeler sonucunda faktörlerin değer aralıkları (minimum, maksimum ve merkez noktalar) belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de faktörler ve faktör aralıkları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Faktörler ve faktörlerin değer aralıkları.

Faktörler	Sembol	Faktörlerin değer aralıkları		
		-1	0	+1
Sıcaklık (°C)	x_1	280	300	320
Süre (dk)	x_2	60	90	120
Biyokütle derişimi (%)	x_3	8	10	12

Çizelge 4.1’de faktörlerin minimum değerleri -1, maksimum değerleri +1 ve merkez değerleri de 0 olarak kodlanmıştır. Bu faktör değerlerine göre oluşturulan kodlanmış ve kodlanmamış değerlerle verilen tasarım matrisi ve tasarımdaki deney şartlarından elde edilen cevap değerleri Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

Bağımsız değişken olan faktörler ile deneyden elde edilen cevaplar olan bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi oluşturmak için ikinci dereceden polinom eşitliği

kullanılmıştır. Bağımlı değişkenler olan biyo-yağ verimi (Y_1) ve biyokütle dönüşümü (Y_2) ile bağımsız değişkenler olan sıcaklık (x_1), süre (x_2) ve biyokütle derişimi (x_3) arasındaki ilişki için oluşturulan ikinci dereceden polinom eşitlikleri aşağıdaki gibidir.

$$Y_1 = -45.554 + 0.354x_1 + 0.564x_2 - 0.714x_3 - 0.0006x_1^2 - 0.0018x_2^2 - 0.0366x_3^2 - 0.0018x_1x_2 + 0.003x_1x_3 + 0.004x_2x_3 \quad (4.1)$$

$$Y_2 = -105.96 + 1.23x_1 + 0.78x_2 - 6.03x_3 - 0.002x_1^2 + 0.006x_2^2 + 0.213x_3^2 - 0.003x_1x_2 + 0.003x_1x_3 + 0.003x_2x_3 \quad (4.2)$$

Y_1 ve Y_2 : Biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü

x_1 , x_2 , x_3 : Sıcaklık, süre, biyokütle derişimi

Tasarım matrisindeki deney koşullarından elde edilen biyo-yağ verimleri ağ. % 7,12-9,62 arasında değişiklik gösterirken; elde edilen biyokütle dönüşüm yüzdesi % 59,56-65,37 arasında değişiklik göstermiştir.

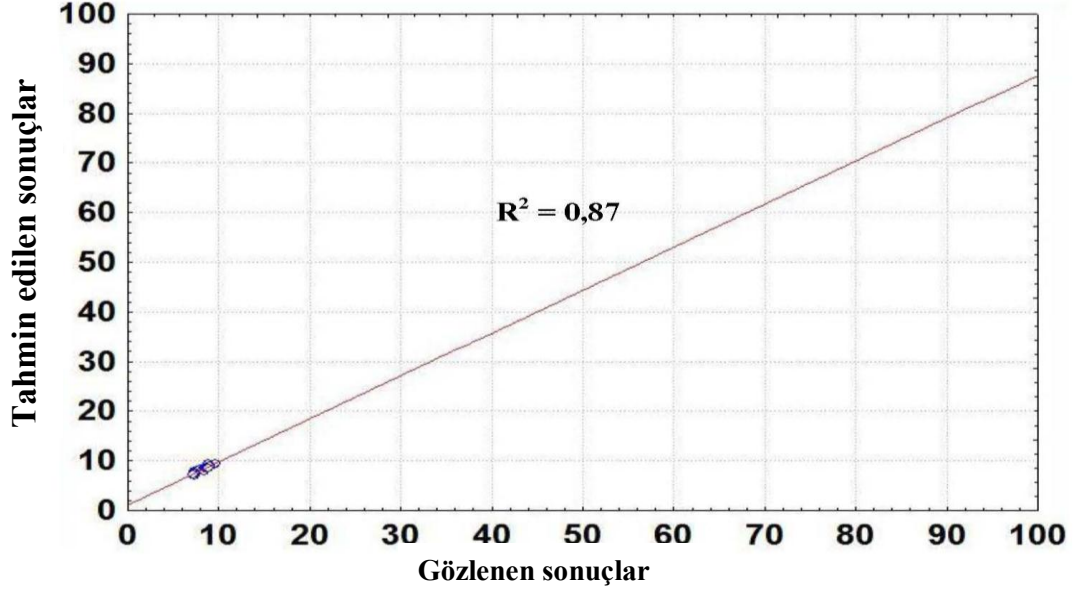
Çizelge 4.2. Kodlanmış değerlerle oluşturulan tasarım matrisi.

Deney	Bağımsız değişkenler			Cevaplar	
	x ₁	x ₂	x ₃	Y ₁	Y ₂
	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon süresi (dk)	Biyokütle derişimi (%)	Biyo-yağ verimi (ağ. %)	Biyokütle dönüşümü (%)
1	-1	-1	0	7,32	59,79
2	+1	-1	0	9,25	64,68
3	-1	+1	0	7,90	61,05
4	+1	+1	0	8,37	63,20
5	-1	0	-1	9,44	63,24
6	+1	0	-1	8,87	65,17
7	-1	0	+1	7,39	59,56
8	+1	0	+1	7,29	61,96
9	0	-1	-1	9,62	65,37
10	0	+1	-1	8,99	65,34
11	0	-1	+1	7,42	62,10
12	0	+1	+1	7,12	62,30
13	0	0	0	8,36	62,40
14	0	0	0	8,56	62,80
15	0	0	0	8,65	62,10
16	0	0	0	8,90	62,20

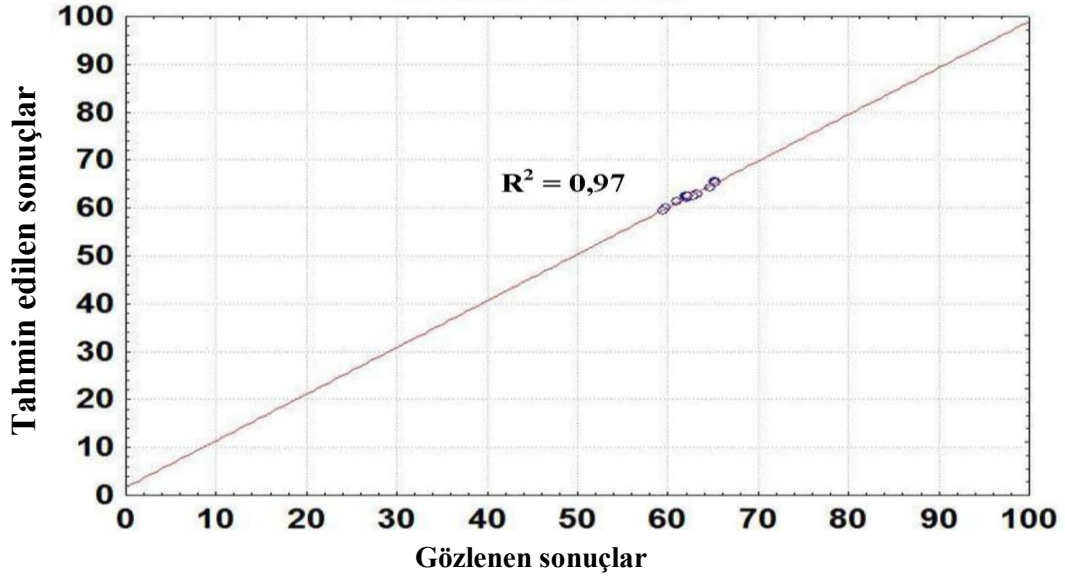
Çizelge 4.3. Kodlanmamış değerlerle oluşturulan tasarım matrisi.

Deney	Bağımsız değişkenler			Cevaplar	
	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂
	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon süresi (dk)	Biyokütle derişimi (%)	Biyo-yağ verimi (ağ. %)	Biyokütle dönüşümü (%)
1	280	10	10	7,32	59,79
2	320	10	10	9,25	64,68
3	280	30	10	7,90	61,05
4	320	30	10	8,37	63,20
5	280	20	8	9,44	63,24
6	320	20	8	8,87	65,17
7	280	20	12	7,39	59,56
8	320	20	12	7,29	61,96
9	300	10	8	9,62	65,37
10	300	30	8	8,99	65,34
11	300	10	12	7,42	62,10
12	300	30	12	7,12	62,30
13	300	20	10	8,36	62,40
14	300	20	10	8,56	62,80
15	300	20	10	8,65	62,10
16	300	20	10	8,90	62,20

Biyo-yağ verimi (ağ. %) ve biyokütle dönüşümü (%) için gözlenen sonuçlara karşı tahmin edilen sonuçlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. Tahmin edilen sonuçlara karşı gözlenen sonuçlar a) Biyo-yağ verimi b) Biyokütle dönüşümü.

Deneysel verilerle ikinci dereceden polinom eşitlikleri arasındaki uyum belirlilik katsayısı R^2 değeri ile değerlendirilir. Şekil 4.2’den görüldüğü gibi R^2 değerleri biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü için sırasıyla 0,87 ve 0,97 olmuştur. Bu sonuçlar bağımsız değişkenlerle alakalı olarak cevaplardaki değişimlerin % 87 ve % 97’sinin

model tarafından açıklanabildiğini göstermektedir. R^2 değerinin 0,75'den yüksek olması bu deney aralığında modelin yeterliliğini ifade etmektedir (Daneshvand et al., 2012; Banik and Pandey, 2008; Mohapatra et al, 2011; Haaland, 1989). Ayrıca biyo-yağ verimi için % 5,79 ve biyokütle dönüşümü için % 0,73 olarak hesaplanan varyasyon katsayısı yüzdelerinin düşük olması, deneysel veriler arasındaki tahmin ve güvenilirliğin iyi olduğunun göstergesidir (Liu et al., 2009). Bu sonuçlara göre kullanılan model biyo-yağ verimine kıyasla biyokütle dönüşümüne daha uygun olmuştur.

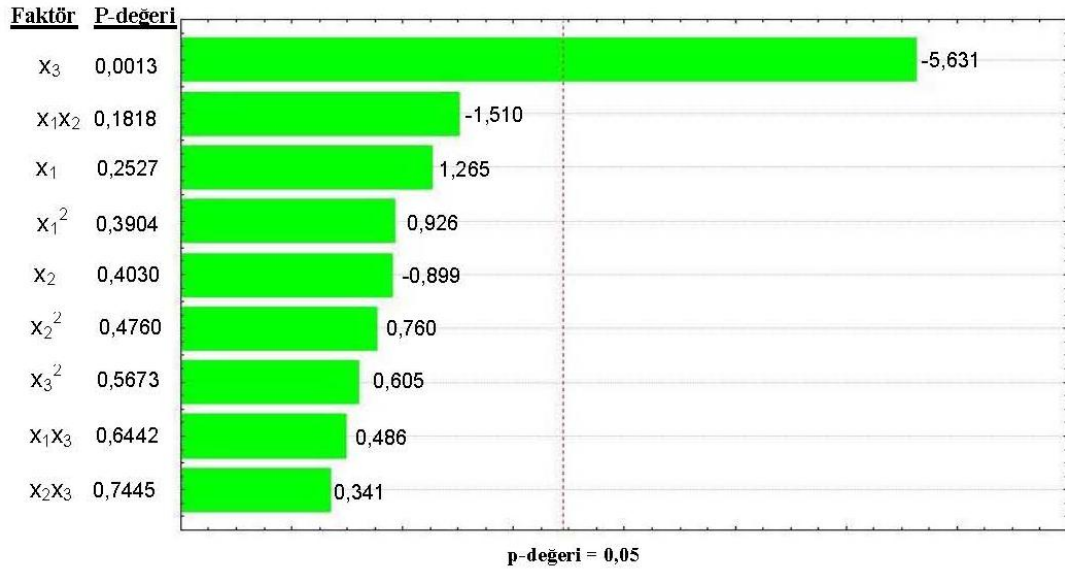
Çizelge 4.4. Biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü için varyans analizi tablosu.

Varyasyon	SS	Df	MS	F _{hes}	F _{0.05}
<i>Biyo-yağ verimi</i>					
Regresyon	9,01	9	1,00	4,35	4,10
Artık	1,40	6	0,23		
Uyum eksikliği	1,25	3	0,42		
Saf hata	0,15	3	0,05		
Toplam	10,41	15			
R^2 0,87	Düzeltilmiş- R^2		0,66		
<i>Biyokütle dönüşümü</i>					
Regresyon	46,22	9	5,14	24,48	4,10
Artık	1,27	6	0,21		
Uyum eksikliği	0,98	3	0,33		
Saf hata	0,29	3	0,10		
Toplam	47,49	15			
R^2 0,97	Düzeltilmiş- R^2		0,93		

İkinci dereceden polinomların istatistiksel açıdan önemi varyans analizi tablosu ile incelenmiştir. Çizelge 4.4'de biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü için varyans analizi gösterilmiştir. Çizelge 4.4'den görüldüğü gibi biyo-yağ verimi için hesaplanan F değeri (4,35), tablodan okunan (4,10) değerden büyüktür. Benzer şekilde biyokütle dönüşümü için hesaplanan F değeri (24,48), tablodan okunan F değerinden (4,10) büyük olmuştur. Hesaplanan F değerinin tablodan okunan $F_{0,05}$ değerinden büyük olması deneysel verilerin iyi derecede tahmin edilebilirliğinin ve modelin önemli derecede geçerli olduğunun göstergesidir.

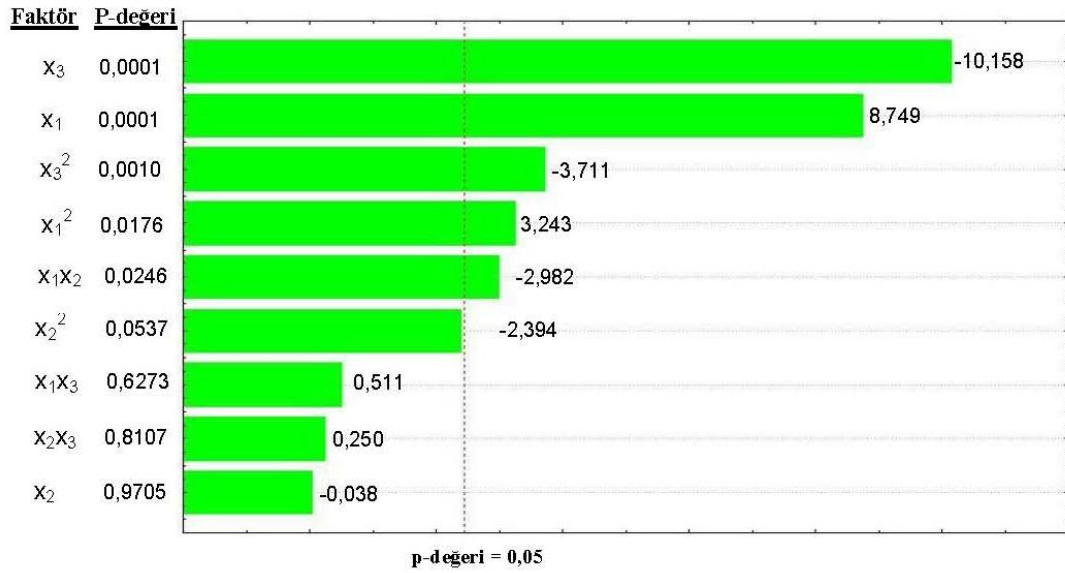
Şekil 4.2'de biyo-yağ verimi için pareto çizelgesi verilmiştir. Faktörleri önemlilik derecesine göre sıralayan pareto çizelgeleri varyans analizi etki değerlendirmesini

göstermektedir. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi biyo-yağ verimi için en önemli faktör biyokütle derişiminin lineer terimi olmuştur. Biyokütle derişiminin ve sürenin lineer terimleri, sıcaklık ve sürenin etkileşim terimi negatif değere sahipken, diğer terimler pozitif değere sahip olmuştur.



Şekil 4.2. Biyo-yağ verimi için pareto çizelgesi.

Şekil 4.3’de ise biyokütle dönüşümü için pareto çizelgesi verilmiştir. Şekil 4.3’den görüldüğü gibi biyokütle dönüşümü için en önemli faktör biyokütle derişiminin lineer terimidir. Ayrıca sıcaklığın lineer terimi; biyokütle derişiminin ve sıcaklığın karesel terimleri, sıcaklık ve sürenin etkileşim terimi de istatistiksel olarak önemli faktörlerdir. Sıcaklığın lineer ve karesel terimleri, sıcaklık ve biyokütle derişiminin etkileşim terimi, süre ve biyokütle derişiminin etkileşim terimi pozitif değere sahipken; diğer terimler negatif değere sahiptir. Buna göre hem biyokütle verimi hem de biyokütle dönüşümü için en önemli değişkenin biyokütle derişimi olduğu anlaşılmaktadır.

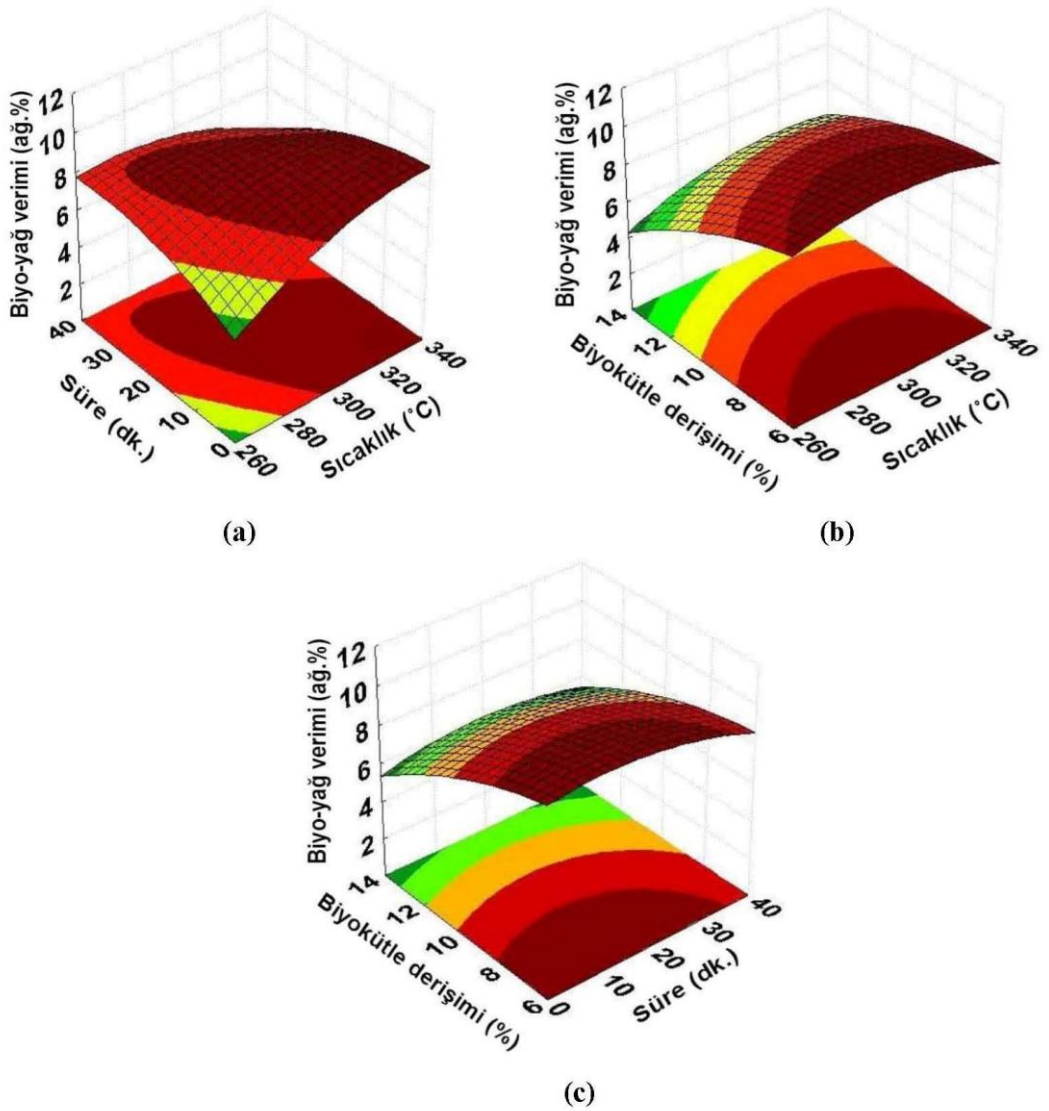


Şekil 4.3. Biyokütle dönüşümü için pareto çizelgesi.

Sıcaklık, süre ve biyokütle derişimi faktörlerinin biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümüne etkisi cevap yüzey yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.4’de (a) süre ve sıcaklığın; (b) biyokütle derişimi ve sıcaklığın; (c) süre ve biyokütle derişiminin fonksiyonu olarak biyo-yağ veriminin cevap yüzey grafiği verilmiştir. Şekil 4.4 (a)’dan anlaşıldığı üzere düşük sıcaklık (260 °C civarı) ve kısa reaksiyon süreleri (0 dk civarı) ile yüksek sıcaklık (340 °C) ve uzun sürelerde en düşük biyo-yağ verimleri elde edilmiştir. 0-10 dakika sürelerde sıcaklığın artırılmasıyla birlikte elde edilen biyo-yağ veriminde artış olurken; 40 dakika reaksiyon süresi civarında

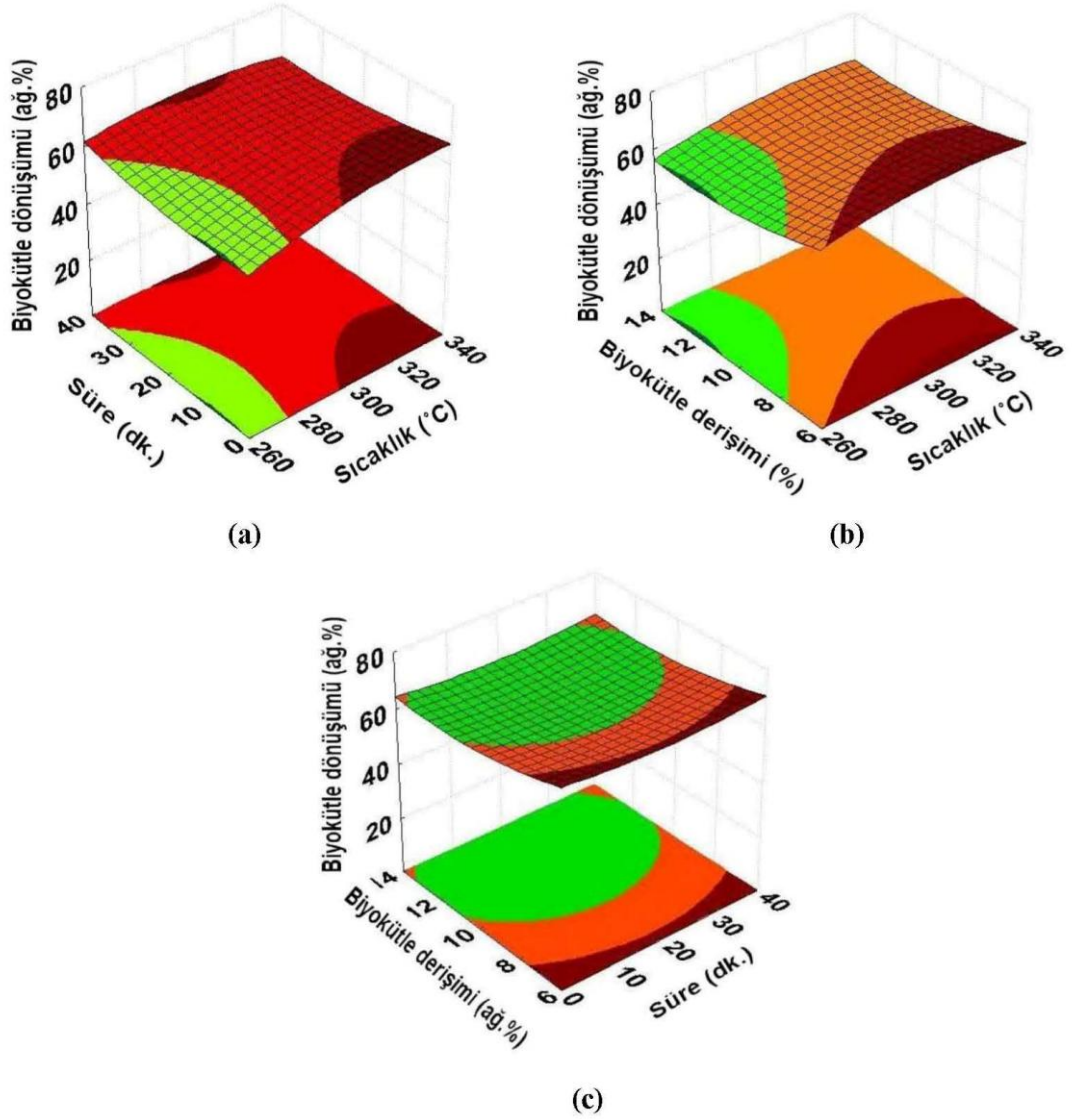
sıcaklığın artırılmasıyla biyo-yağ verimi azalmıştır. En yüksek biyo-yağ verimleri yüksek sıcaklıklarda (330-340 °C) ve 10 dakikadan kısa sürelerde elde edilmiştir.

Şekil 4.4 (b)'ye göre tüm reaksiyon sıcaklıklarında yüksek biyokütle derişiminde (% 14) en düşük biyo-yağ verimleri elde edilirken, biyokütle derişiminin azalmasıyla elde edilen biyo-yağ verimi artarak en yüksek biyo-yağ verimleri % 6-8 biyokütle derişimlerinde elde edilmiştir. Düşük biyokütle derişimlerinde % 6 civarı sıcaklığın 300 °C'ye artırılmasıyla biyo-yağ verimi en yüksek seviyeye gelirken, bu noktadan sonra biyo-yağ verimi azalmaya başlamıştır.



Şekil 4.4. Biyo-yağ veriminin a) sıcaklık ve sürenin b) sıcaklık ve biyokütle derişiminin c) süre ve biyokütle derişiminin fonksiyonu olarak cevap yüzeyleri.

Şekil 4.4 (c)'ye göre biyo-yağ veriminin biyokütle derişimi ve reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak verildiği grafikte genel olarak tüm reaksiyon sürelerinde yüksek biyokütle derişimlerinde en düşük olan biyo-yağ verimleri, biyokütle derişiminin azalmasıyla artmıştır. En yüksek biyo-yağ verimleri % 6-9 civarı biyokütle derişimlerinde, 10-15 dakika civarlarında elde edilmiştir.



Şekil 4.5. Biyokütle dönüşümünün a) sıcaklık ve sürenin b) sıcaklık ve biyokütle derişiminin c) süre ve biyokütle derişiminin fonksiyonu olarak cevap yüzeyleri.

Şekil 4.5'de (a) süre ve sıcaklığın; (b) biyokütle derişimi ve sıcaklığın; (c) süre ve biyokütle derişiminin fonksiyonu olarak biyokütle dönüşümünün cevap yüzey grafiği verilmiştir. Biyokütle dönüşümünün sıcaklığın ve sürenin fonksiyonu olarak verildiği

Şekil 4.5 (a)'ya göre en yüksek dönüşüm oranları 0-10 dk reaksiyon sürelerinde, 320-340 °C sıcaklıklarda elde edilmiştir. 0-10 dk sürelerde sıcaklığın artışı dönüşümü artırırken; 40 dk civarındaki sürelerde sıcaklığın 300 °C'ye artırılmasıyla dönüşüm oranı artmış, bu noktadan sonra sıcaklığın daha fazla artırılmasıyla dönüşüm azalmıştır.

Dönüşümün sıcaklığın ve derişimin fonksiyonu olarak verildiği Şekil 4.5 (b)'de genel olarak tüm sıcaklıklarda yüksek derişimlerde dönüşüm düşük olurken, derişimin azalmasıyla dönüşüm artmıştır. En yüksek dönüşüm yüzdeleri % 6 civarı derişimlerde 310-320 °C sıcaklıklarda elde edilmiştir.

Şekil 4.5 (c)'de görüldüğü gibi genel olarak en yüksek dönüşüm yüzdeleri düşük derişimlerde (% 6 civarı) elde edilmiştir. % 6 civarındaki düşük derişimlerde, kısa ekstraksiyon sürelerinde (0 dk) yüksek olan dönüşüm, sürenin 20 dakikaya kadar artırılmasıyla azalmıştır. Bu noktadan sonra ise reaksiyon süresinin artırılmasıyla dönüşüm tekrar artmıştır. En yüksek dönüşümler % 6 civarı derişimde, 0 ve 40 dakikalık reaksiyon sürelerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.5'de deney tasarımının geçerliliğini belirleyen ve tasarım sınırları içinde olan kritik koşullar gösterilmektedir. Deneysel tasarıma göre biyo-yağ verimi için 310 °C hidrotermal sıvılaştırma sıcaklığı, 16 dakika reaksiyon süresi, % 3,4 biyo kütle derişimi kritik noktalar olup; bu kritik koşullardaki tahmini biyo-yağ verimi ağ. % 10,29 olmuştur. Biyokütle dönüşümü için ise 316 °C sıvılaştırma sıcaklığı, 25 dakika reaksiyon süresi, % 11,8 biyokütle derişimi kritik noktalar olup; bu koşullardaki tahmini biyokütle dönüşümü ağ. % 62,21 olmuştur.

Model tahmininin geçerliliğini belirlemek amacıyla kritik koşullarda deneyler yapılmıştır. Biyo-yağ veriminde biyokütle derişimi için belirlenen kiritik değer, tasarım için belirlenen değer aralığı dışında kalmıştır. Biyo-yağ verimi için tahmini değer % 10,29 olurken, deney sonucunda % 9,44 verim elde edilmiştir. Bu verilere göre biyo-yağ verimi için tahmini değer ile gözlenen değer arasında % 8,3 sapma bulunmaktadır. Biyokütle dönüşümü için ise tahmini değer % 62,21 olurken, deney sonucunda % 61,05 dönüşüm elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre tahmini değer ile

gözlenen değer arasında % 1,9 sapma bulunmaktadır. Her iki değer de modelin geçerliliği için kabul edilebilir oranlardır.

Çizelge 4.5. Biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü için kritik koşullardaki tahmini ve gözlenen sonuçlar.

Faktörler	Gözlenen minimum	Kritik değerler	Gözlenen maksimum
<i>Biyo-yağ verimi</i>			
Sıcaklık (°C)	280	310	320
Ekstraksiyon süresi (dk.)	10	16	30
Biyokütle derişimi (%)	8	3,4	12
Tahmini biyo-yağ verimi (ağ. %)		10,29	
Gerçek biyo-yağ verimi (ağ. %)		9,44	
<i>Biyokütle dönüşümü</i>			
Sıcaklık (°C)	280	316	320
Ekstraksiyon süresi (dk.)	10	25	30
Biyokütle derişimi (%)	8	11,8	12
Tahmini biyokütle dönüşümü (%)		62,21	
Gerçek biyokütle dönüşümü (%)		61,05	

Gerçekleştirilen çalışmada ağırlıkça % 5, 10 ve 20 oranlarda potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve stronsiyum karbonat ($SrCO_3$) bileşiklerinin hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırılmasında katalitik etkisi de incelenmiştir. En yüksek verimin elde edildiği 300 °C, 10 dakika süre ve ağ. % 8 biyokütle derişimindeki koşulda katalizörlü deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi bu koşullarda katalizör kullanılmadan elde edilen biyo-yağ verimi ağ. % 9,62 olurken, metal karbonatların kullanılmasıyla verim neredeyse iki katna çıkmıştır. Katalizörlü gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen verimler birbirine yakın olurken; en düşük derişimde bile katalizörlerin etkisi görülmüştür. En yüksek biyo-yağ verimi ağ. % 18,66 ile ağ. % 10 oranında K_2CO_3 kullanılan deneyden elde edilmiştir. Metal karbonatların katı ürün verimini de önemli ölçüde azaltmış olup; en düşük katı ürün verimi ağ. % 11,89 ile ağ. % 20 oranında K_2CO_3 kullanılan deneyden elde edilmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneyde maksimum biyokütle dönüşümü % 65,37 bulunmuştur. Katalizör

kullanımıyla biyokütle dönüşümü artarken, en fazla biyokütle dönüşümü % 88,11 ile ağırlık % 20 K₂CO₃ kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. Ayrıca katalizör miktarındaki artışın biyokütle dönüşümünde artışa neden olmuştur. Tüm derişimlerde SrCO₃'ün diğer katalizörlere kıyasla daha fazla katı ürün verimi elde edilmesine yol açtığı görölmektedir.

Çizelge 4.6. Hünnap çekirdeklerinin katalizörsüz ve metal karbonat katalizörleri varlığında hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ürün verimleri (T=300 °C, t=10 dakika, ağırlık % 8 biyokütle derişimi).

Katalizör	Biyoyağ verimi (ağırlık %)	Katı ürün (ağırlık %)	Biyokütle dönüşümü (%)
-	9,62	34,63	65,37
K ₂ CO ₃ (ağırlık % 5)	16,62	21,13	78,87
Na ₂ CO ₃ (ağırlık % 5)	17,95	18,96	81,04
SrCO ₃ (ağırlık % 5)	16,77	22,94	77,06
K ₂ CO ₃ (ağırlık % 10)	18,66	15,41	84,59
Na ₂ CO ₃ (ağırlık % 10)	18,06	14,93	85,07
SrCO ₃ (ağırlık % 10)	17,56	19,86	80,14
K ₂ CO ₃ (ağırlık % 20)	18,50	11,89	88,11
Na ₂ CO ₃ (ağırlık % 20)	18,08	12,50	87,50
SrCO ₃ (ağırlık % 20)	16,93	19,38	80,62

Çizelge 4.7’de katalizörsüz ve katalizörle gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen biyoyağların bileşimi verilmiştir. Biyoyağların içeriğinde çok çeşitli organik bileşikler bulunmaktadır. Katalizörsüz ve katalitik deneylerden elde edilen biyoyağlardaki öne çıkan bileşikler (E)-9-Oktadekenoik asit, 2,6-dimetoksifenol ve 2-metoksifenol olmuştur.

Alkil fenoller, metoksi fenoller gibi fenol türevleri de tüm deneylerden elde edilen biyoyağlarda gözlenen bileşiklerdir. Ligninin termal ve katalitik bozunması sonucunda yapısındaki C-O ve C-C bağların parçalanmasıyla fenol türevleri gibi daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere parçalandığı belirtilmiştir (Ragauskas et al., 2014).

Biyoyağların yapısındaki fenolik bileşiklerinin oluşumunun hünnap çekirdeklerindeki ligninin bozunması sonucu olduğu düşünülmektedir. Klein ve Virk

matematiksel model kullanarak 300-600 °C sıcaklıklarda ligninin bozunmasını inceledikleri çalışmada 2-metoksifenolün parçalanmasıyla 1,2-benzendiol ve fenolün oluştuğunu rapor etmişlerdir (Klein and Virk, 2008).

Biyo-yağların bileşimindeki benzendiollerin 2-metoksifenolün metal karbonat katalizörleri yardımıyla hidrotermal ortamda bozunmasıyla oluştuğu düşünülmektedir.

Ekstraktiflerin hidrotermal ortamda bozunması sonucunda da (E)-9-oktadekenoik asit (oleik asit) oluştuğu düşünülmektedir (Akalin et al., 2012).

2-Metil-3-pentanol, furfural, 2-bütanon, 2-metil benzofuran, 4-(1-metiletil)-2-siklohekzen-1-on, 2-etil-1,1'-bifenil, bisiklo[6.4.0]dodeka-9,11-dien, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)fenol, 4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 2-[(2,6-dimetilfenil)imino] tetrahidro-2H-1,3-oksazin, 8-(Difenilmetilen)-bisiklo[4.3.0]nonan-2-on, 6-metil-2-fenil-7-(4-nitrofenilmetil)indolizin, 1,3,7-trimetil-8-[2-[4-hidroksi-3,5-dimetoksifen] etenil]-purin-2,6-dion, 3,4-dihidro-6,7-dihidroksi-1(2H)-naftalenon bileşikleri katalizör kullanılmayan deneylerde gözlenmiştir. Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde bu bileşikler gözlenmemiştir.

3-Pentanol, 2-metilsiklopentanon, 3-metilsiklopentanon, sikloheksanon, 3-etilsiklopentanon, 3,4-dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on, trans-oktahidro-1H-inden, 4-metoksi-3-metilfenol, 4,5,6,6a-tetrahidro-2(1H)-pentalenon, 3,4-dimetilfenol, 3-metoksi-1,2-benzendiol, 3-hidroksi-4-metoksibenzoik asit, homovanilil alkol, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metoksinaftalen, tris-1,1',1''-(1-etanil-2-iliden)benzen bileşikleri ise katalizör kullanılarak elde edilen biyo-yağlarda ortak olarak gözlenirken, katalizör kullanılmayan deneylerde bu bileşikler gözlenmemiştir.

GC-MS analiz sonucuna göre siklopentanon, 2-siklopenten-1-on, 2-etilfuran, 2-metil-2-siklopenten-1-on, 1-(2-furanil)etanon, 4-hidroksi bütanoik asit, 2-siklohekzen-1-on, 2,5-hekzandion, dihidro-5-metil-2(3H)-furanon, 3-metil-2-siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-2-siklopenten-1-on, fenol, 3,4-dimetil-2-siklopenten-1-on, 3-metil-2-siklohekzen-1-on, 2,3,4-trimetil-2-siklopenten-1-on, 3-etil-2-

hidroksi-2-siklopenten-1-on, 2-metoksi-4-metilfenol, 2-metilfenol, 3-etil-2-siklopenten-1-on, 2-metoksifenol, 4-etil-2-metoksifenol, 2,6-dimetoksifenol, 2-metoksi-4-propilfenol, n-hekzadekanoik asit, 9-oktadekanoik asit metil ester, (E)- 9-oktadekanoik asit, oktadekanoik asit, trans-5-hidroksi-6-metoksi-1,3-sikloheksadien-1-karboksilik asit 1,1-dimetiletil ester bileşikleri tüm biyo-yağlarda gözlenen bileşiklerdir.

Çizelge 4.7. Hünnap çekirdeklerinin katalizörsüz ve metal karbonat katalizörleri varlığında hidrotermal sıvılaştırılmasından (T=300 °C, t=10 dakika, ağı. % 8 biyokütle derişimi) elde edilen biyo-yağ bileşimi.

A.S. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik	Alan (%)			
			-	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	SrCO ₃
4,97	90	Siklopentanon	0,28	0,65	0,90	0,76
5,36	72	3-Pentanol		0,16	0,34	0,27
5,40	78	2-Metil-3-pentanol	0,08			
6,46	81	Bütanoik asit				0,10
6,62	91	2-Siklopenten-1-on	0,10	1,34	1,55	1,96
6,72	74	Furfural	2,92			
6,87	96	2-Metilsiklopentanon		0,30	0,48	0,46
7,18	94	3-Metilsiklopentanon		0,15	0,22	0,23
7,97	80	2-Bütanon	0,23			
8,37	87	2-Etilfuran	0,07	0,11	0,13	0,14
9,50	81	Sikloheksanon		0,14	0,17	0,15
9,86	78	2,5,8,11,14-Pentaoksapentadekan		0,31		
10,35	94	2-Metil-2-siklopenten-1-on	1,92	3,25	3,71	3,37
10,69	91	1-(2-Furanil)-etanon	0,91	0,11	0,10	0,38
11,03	83	4-Hidroksi bütanoik asit	0,41	1,25	1,26	0,76
11,82	87	2-Sikloheksen-1-on	0,14	0,08	0,11	0,11
12,03	90	2,5-Hekzandion	2,52	0,11	0,08	0,29
12,71	72	1,6-Dimetilsikloheksen		0,26		
13,34	90	3-Etilsiklopentanon		0,11	0,16	0,11
13,49	90	Dihidro-5-metil-2(3H)-furanon	0,33	0,27	0,27	0,33
14,08	91	3-Metil-2-siklopenten-1-on	2,24	2,06	2,21	2,12
15,91	93	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,28	3,55	3,84	3,53
16,71	94	Fenol	1,19	0,78	0,86	1,00
17,84	87	3,4-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,18	1,20	1,37	1,19
18,01	80	1-Etilsikloheksen		0,23		
18,83	94	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on		0,46	0,40	
20,22	90	3-Metil-2-sikloheksen-1-on	0,17	0,11	0,13	0,15
20,75	93	2,3,4-Trimetil-2-siklopenten-1-on	0,11	0,34	0,41	0,41
20,94	90	3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on		0,52	0,66	0,42
21,47	95	2-Metilfenol	0,31	0,90	0,74	0,57
21,87	90	3-Etil-2-siklopenten-1-on	0,37	0,70	0,92	0,82
22,47	83	Trans-oktahidro-1H-inden		0,56	0,45	0,27
22,90	97	2-Metoksifenol	9,25	10,07	11,08	11,16
23,02	93	4-Metilfenol	0,27	0,40	0,68	
23,13	91	3-Metilfenol	0,64	0,56		0,90
23,59	95	2-Metil benzofuran	0,22			
23,71	72	2-Bütiltetrahidrofuran		0,31		
24,25	93	2,3-Dimetilfenol		0,20		0,45
25,15	96	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,34	0,50	0,46	0,42
26,46	72	1-(1-Metil-siklopentil)-etanon		0,18		

Çizelge 4.7. (devam ediyor).

A.S. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik	Alan (%)			
			-	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	SrCO ₃
26,51	72	Propilsikloheksan		0,21		
27,81	93	3,5-Dimetilfenol		0,23	0,08	
28,27	70	4,6-Dimetil-2H-piran-2-on		0,17		
28,34	91	1-Metilsiklookten		0,11		0,10
28,80	87	4-Metoksi-3-metilfenol		0,21	0,16	0,21
29,97	95	2-Metoksi-4-metilfenol	1,80	2,18	2,29	2,40
30,59	95	4,5,6,6a-Tetrahidro-2(1H)-pentalenon		0,57	0,47	0,41
31,02	89	3,4-Dimetilfenol		0,60	0,45	0,35
31,24	83	2-Hidroksi-3-propil-2-siklopenten-1-on		0,19	0,09	
33,56	95	1,2-Benzendiol				0,07
34,02	72	4-(1-Metiletil)- 2-siklohekzen-1-on	0,98			
34,33	91	4-Metilen-spiro[2.4]heptan		0,20		0,29
35,17	96	3-Metoksi-1,2-benzendiol		4,75	4,54	5,07
35,49	93	2,3-Dihidro-1H-inden-1-on			0,98	
35,79	91	4-Etil-2-metoksifenol	2,01	2,58	3,08	2,63
41,10	93	2,6-Dimetoksifenol	14,11	11,01	11,67	14,45
41,54	87	2-Metoksi-4-propilfenol	0,60	2,05	1,95	1,51
43,89	94	Vanilin	1,73			0,41
45,41	94	1-(3-Hidroksifenil)-etanon	0,45			0,36
46,74	72	3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit		1,92	1,83	2,15
49,13	97	1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon	0,96	0,38		0,55
51,45	72	2-Etil-1,1'-bifenil	1,31			
51,75	72	Homovanilil alkol		1,01	1,02	1,17
53,72	81	Bisiklo[6.4.0]dodeka-9,11-dien	0,47			
57,96	70	1,2,3,4-Tetrahidro-5-metoksinaftalen		0,62	0,72	0,35
58,95	70	3-Hidroksi-4-metoksisinnamik asit		0,46	0,56	
58,98	76	2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)fenol	0,33			
59,20	96	4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit	1,09			
63,06	93	1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon	0,93			0,56
65,03	74	1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon		0,86	0,86	
66,57	90	3,4-Dihidro-6,7-dihidroksi-1(2H)-naftalenon	0,44			

Çizelge 4.7. (devam ediyor).

A.S. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik	Alan (%)			
			-	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	SrCO ₃
68,43	70	2-[(2,6-Dimetilfenil)imino]tetrahydro-2H-1,3-oksazin	0,35			
76,02	98	n-Hekzadekanoik asit	2,03	1,64	1,40	1,22
80,68	99	8,11-Oktadekadienoik asit metil ester		0,48		
80,94	99	9-Oktadekenoik asit metil ester	0,43	0,68	0,47	0,39
83,08	99	(E)- 9-Oktadekenoik asit	17,89	19,05	15,74	11,76
83,32	92	7,10,13-Hekzadekatrienoik asit metil ester	1,04		1,34	
83,52	98	Oktadekanoik asit	1,02	0,93	1,14	0,70
84,77	98	(Z,Z)- 9,12-Oktadekadienoik asit		0,47		0,74
86,66	72	4-Hidroksi-3-metoksibenzenasetik acid metil ester			1,31	
92,48	86	5,6-Dihidroksi-8-metoksi-2-metil-4H-nafto[2,3-b]piran-4-on		0,19		
92,53	76	1,2,5,8-tetrahidroksi-9,10-antrasendion				0,37
92,86	90	5-Hidroksi-7-metoksi-2-(4-metoksifenil)- 4H-1-benzopiran-4-on				0,11
94,49	76	Tris-1,1',1''-(1-etanil-2-iliden)benzen		0,23	0,64	0,36
94,53	70	(Z,Z)- 3,4-Dietil-2,4-hekzadiendioik asit			0,22	
96,43	78	Trans-5-hidroksi-6-metoksi-1,3-sikloheksadien-1-karboksilik asit 1,1-dimetiletil ester	0,62	0,58	0,48	0,33
96,55	76	8-(Difenilmetilen)-bisiklo[4.3.0]nonan-2-on	0,51			
99,02	86	6-Metil-2-fenil-7-(4-nitrofenil metil)indolizin	0,43			
102,08	91	1,1',1'',1'''-(1,2-Etendiiliden)tetrakisbenzen	0,23	0,29		0,49
104,59	92	1,3,7-Trimetil-8-[2-[4-hidroksi-3,5-dimetoksifen]etenil]-purin-2,6-dion	0,67			

Çizelge 4.8’de hünnap çekirdeklerinin ve çekirdeklerin katalizörsüz ve katalizör kullanılarak hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel bileşimleri verilmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deney de dahil olmak üzere elde edilen tüm biyo-yağlar hammaddeden daha yüksek karbon ve daha düşük oksijen içeriğine sahiptir. Biyokütlenin ısı değeri 15,55 MJ/kg olurken; biyo-yağların ısı değeri 26,78-28,87 MJ/kg arasında değişiklik göstermektedir. H/C oranı biyo-yağların aromatik içeriği hakkında bilgi vermekte olup, düşük H/C oranı biyo-yağlardaki aromatik içeriğin yüksek olduğunu göstermektedir. Hammaddenin ve katalizörsüz hidrotermal sıvılaştırma deneyinden elde edilen biyo-yağın H/C oranı sırasıyla 1,56 ve 1,31 olup; katalizör kullanılmasıyla biyo-yağların H/C oranı azalmıştır. Biyo-yağlardaki en fazla aromatik içerik SrCO₃ kullanılan deneyden elde edilmiştir. Hammaddenin O/C oranı 0,78 iken; hidrotermal sıvılaştırma işlemi sonucunda bu oran 0,27’ye düşmüştür. Hidrotermal sıvılaştırma sonucunda elde edilen biyo-yağların deoksijenasyonu biyokütle türü, katalizör türü, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Literatürdeki önceki çalışmalar da herhangi bir biyokütle türünün hidrotermal sıvılaştırmasının önemli ölçüde deoksijenasyona yol açtığını göstermektedir (Brown et al., 2010; Akalın et al., 2012; Valdez et al., 2013; Hartman and Hatcher, 2015). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar da önceki çalışmalarla uyumludur.

Katalizörlü deneylerden elde edilen katı ürünlerin karbon içeriği ve ısı değerleri katalizörsüz olarak gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneyinden elde edilen biyo-yağdan az olmuştur.

Çizelge 4.8. Hünnap çekirdeklerinin katalizörsüz ve metal karbonat katalizörleri varlığında hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin elementel bileşimleri (T=300 °C, t=10 dakika, ağı. % 8 biyokütle derişimi).

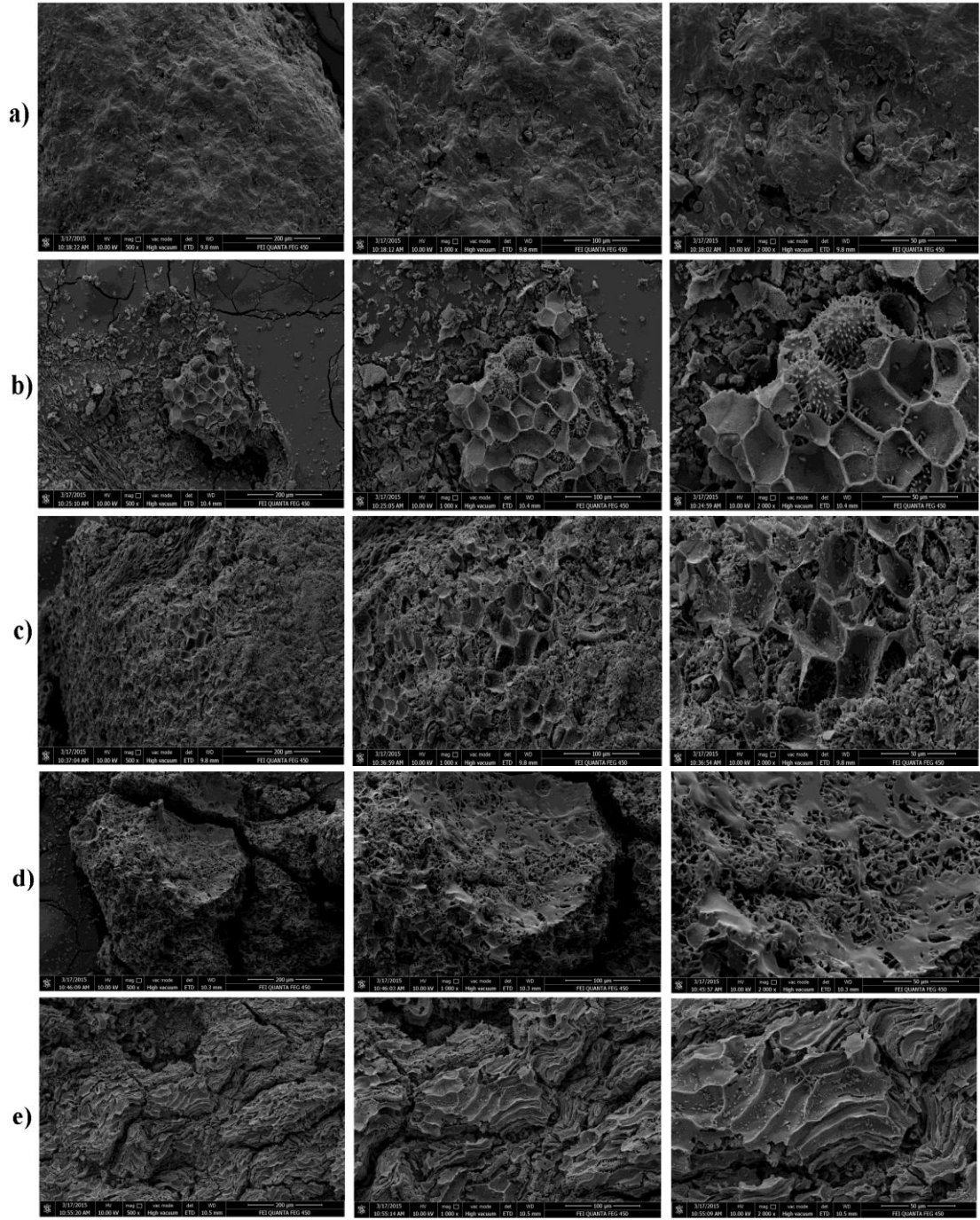
Katalizör	Ürün çeşidi	C	H	N	O ^a	S	H/C	O/C	N/C	ÜİD ^b (MJ/kg)
-	Hammadde	45,91	5,97	0,46	47,59	0,07	1,56	0,78	0,009	15,55
-	Biyoyağ	67,44	7,36	0,33	24,84	0,03	1,31	0,28	0,004	28,87
K ₂ CO ₃ (ağı. % 10)	Biyoyağ	67,65	7,09	0,47	24,73	0,06	1,26	0,27	0,006	28,58
Na ₂ CO ₃ (ağı. % 10)	Biyoyağ	66,47	7,03	0,18	26,28	0,04	1,27	0,30	0,002	27,82
SrCO ₃ (ağı. % 10)	Biyoyağ	65,94	6,56	0,07	27,37	0,06	1,19	0,31	0,001	26,78
-	Katı ürün	63,11	4,50	0,41	31,93	0,05	0,86	0,38	0,006	22,06
K ₂ CO ₃ (ağı. % 10)	Katı ürün	55,82	5,24	0,77	38,14	0,03	1,13	0,51	0,012	19,54
Na ₂ CO ₃ (ağı. % 10)	Katı ürün	54,42	5,33	0,59	39,63	0,03	1,18	0,55	0,009	18,93
SrCO ₃ (ağı. % 10)	Katı ürün	58,69	5,45	0,40	35,44	0,02	1,11	0,45	0,006	21,30

^aFarktan

^bÜİD (Üst Isıl Değer): =0,338C + 1,428(H-O/8) + 0,095S

Hünnap çekirdekleri ile katalizörsüz ve katalizörlü hidrotermal sıvılaştırma (300 °C, 10 dk, % 8 biyokütle derişimi) sonucu elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri (sırasıyla 500x, 1000x ve 2000x) Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Katalizörsüz olarak ve katalizör varlığında (ağ. % 10 oranında K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $SrCO_3$) hidrotermal işlem katı ürünlerin yüzeyinde oyuklar oluşmasına neden olmuştur. Bu oyukların uçucuların sıcaklık yardımı ile katı matriksinden ayrılmasıyla oluştuğu düşünülmektedir. Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen katı yüzeyinde oyuklarla birlikte düz yüzeyler de bulunmaktadır. Katalizör varlığında bu düz yüzeylerin bozunarak çar yapısının değiştiği görülmektedir. Bu değişimin nedeninin sıcaklıkla birlikte katalizörlerin de etkisiyle uçucuların çar matriksinden uzaklaşması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Hünnap çekirdekleri ile katalizörsüz ve katalizör kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden (300 °C, 10 dakika, ağ. % 8 biyokütle derişimi) elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri a) Hammadde, b) Katalizörsüz, c) ağ. % 10 K_2CO_3 varlığında, d) ağ. % 10 Na_2CO_3 varlığında, e) ağ. % 10 $SrCO_3$ varlığında.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırılmasında üç faktörlü Box-Behnken tasarımı uygulanmış ve bu üç faktörün (sıcaklık, süre ve biyokütle derişimi) elde edilen biyo-yağ verimi ile biyokütle dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma için seçilen faktör değer aralıkları gerçekleştirilen ön denemeler sonucunda belirlenmiştir.

Deneysel tasarımla belirlenen koşullarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlara göre oluşturulan matematiksel modelin geçerliliğinin göstergesi olan R^2 değerleri hem biyo-yağ verimi hem de biyokütle dönüşümü için yüksek olup, sırasıyla 0,87 ve 0,97 olarak bulunmuştur.

Varyans analizi kullanılarak modelin deneysel verileri tahmin edebilme özelliği ve geçerliliği incelenmiştir. Hem biyo-yağ verimi için kullanılan modelin hem de biyokütle dönüşümü için kullanılan modelin hesaplanan F değeri % 95 güven aralığında tablodan okunan F değerinden yüksek olmuştur. Bu sonuçlar deneysel verilerin iyi derecede tahmin edilebilirliğinin ve modelin önemli oranda geçerli olduğunun göstergesidir.

Hidrotermal sıvılaştırma işleminde elde edilen biyo-yağ verimi ile biyokütle dönüşümüne etki eden faktörlerin önemlilik derecesi pareto çizelgeleri ile değerlendirilmiştir. Hem biyo-yağ verimi hem de biyokütle dönüşümü için en önemli faktör biyokütle derişimi olmuştur. Biyo-yağ verimi için diğer faktörler istatistiksel açıdan önemli olmazken; biyokütle dönüşümü için sıcaklığın lineer ve karesel terimleri, sıcaklık ve sürenin etkileşim terimleri ile biyokütle derişiminin karesel terimi de istatistiksel açıdan önemli olmuştur.

Biyo-yağ verimi ile biyokütle dönüşümünün sıcaklık-süre; sıcaklık-biyokütle derişimi ve reaksiyon süresi-biyokütle derişiminin fonksiyonu olarak verildiği üç boyutlu cevap yüzeyleri incelendiğinde genel olarak düşük biyokütle derişimlerinde biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü fazla olmuştur. Ayrıca genel olarak kısa hidrotermal sıvılaştırma sürelerinde de biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü yüksektir. Cevap yüzeylerinden görüldüğü gibi düşük biyokütle derişimlerinin biyo-yağ verimini ve biyokütle dönüşümüne önemli derece etki etmesi, en önemli faktörün biyokütle derişimi olmasını destekler niteliktedir.

Hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırılması için kullanılan Box-Behnken tasarımıda en yüksek biyo-yağ veriminin elde edildiği koşulda (300 °C, 10 dakika ve ağırlıkça % 8 biyokütle derişimi) katalizörlü deneyler gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 5, 10 ve 20 oranlarda potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve stronsiyum karbonat ($SrCO_3$) bileşiklerinin hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırılmasında katalitik etkisi incelenmiştir. Katalizör kullanılmadan elde edilen biyo-yağ verimi, metal karbonatların kullanılmasıyla iki katına çıkmıştır. Katalizörlü gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen verimler birbirine yakın olurken; en düşük derişimde bile katalizörlerin etkisi görülmüştür.

Katalizörsüz ve katalizörle gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen biyo-yağların bileşimi GC-MS analizi yapılarak incelenmiştir. Biyo-yağların içeriğinde çok çeşitli organik bileşikler bulunmaktadır. Katalizörsüz ve katalitik deneylerden elde edilen biyo-yağlardaki öne çıkan bileşikler (E)- 9-Oktadekenoik asit, 2,6-dimetoksifenol ve 2-metoksifenol olmuştur. Alkil fenoller, metoksi fenoller gibi fenol türevleri de tüm deneylerden elde edilen biyo-yağlarda gözlenen bileşiklerdir.

Hünnap çekirdekleri ile katalizörsüz olarak ve katalizör varlığında gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma sonrası elde edilen biyo-yağların elementel bileşimleri incelenmiştir. Katalizör kullanılmadan ve katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen tüm biyo-yağlar hammaddeden daha yüksek karbon ve daha düşük oksijen içeriğine sahip olmuştur. Hammaddenin ve katalizörsüz hidrotermal sıvılaştırma deneyinden elde edilen biyo-yağın H/C oranı sırasıyla 1,56 ve 1,31 olup;

katalizör kullanılmasıyla biyo-yağların H/C oranı azalmıştır. Düşük H/C oranı biyo-yağlardaki aromatik içeriğin yüksek olduğunu göstermektedir. Biyo-yağlardaki en fazla aromatik içerik SrCO₃ kullanılan deneyden elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma sonucunda hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırması için Box-Behnken tasarım kullanılarak tasarlanan modellerin sistemi tanımlamada uygun olduğu görülmüştür. Hem biyo-yağ verimi hem de biyokütle dönüşümü için en önemli faktör biyokütle derişimi olmuştur. Hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırılmasında sistemi tanımlamak ve sistemi etkileyen faktörleri belirlemek için Box-Behnken tasarımının kullanılabileceği ortaya konmuştur. Ayrıca en yüksek biyo-yağ veriminin elde edildiği koşulda ağırlıkça % 5, 10 ve 20 oranlarda potasyum karbonat (K₂CO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve stronsiyum karbonat (SrCO₃) bileşiklerinin hünnap çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırılmasında katalitik etkisi de incelenmiştir. Katalizör kullanılmadan elde edilen biyo-yağ verimi, metal karbonatların kullanılmasıyla iki katına çıkmıştır. En düşük derişimde bile katalizörlerin etkisi görülmüştür. Hidrotermal sıvılaştırma sonucu biyokütleden elde edilen biyo-yağlar iyileştirilerek biyo-yakıt olarak ya da kimyasal hammadde elde edilmesinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Ağaçbiçer, G., “Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye ekonomisine katkısı ve yapılan SWOT analizler”, Yüksek Lisans Tezi, **Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü**, Çanakkale, 1-28 (2010).

Akalın, M. K., “Tütün artığının katalitik pirolizi”, Yüksek Lisans Tezi, **Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Karabük, 2-27 (2011).

Akalın, M. K., Tekin, K. and Karagöz, S., “Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production”, **Bioresource Technology**, 110: 682-687 (2012).

Akalın, M. K., “Biyokütle ve bitkiden organik bileşiklerin süperkritik etanol ekstraksiyonu için deneysel tasarım”, Doktora Tezi, **Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 22-47 (2014).

Akhtar, J., Kuang, S.K. and Amin, N.S., “Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water”, **Renewable Energy**, 35: 1220-1227 (2010).

Avcı, Ö., “Türkiye-Avrupa Birliği enerji üretim ve tüketiminin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 42-68 (2009).

Banik, R. M. and Pandey, D. K., “Optimizing conditions for oleanolic acid extraction from *Lantana camara* roots using response surface methodology”, **Industrial Crops and Products**, 27: 241-248 (2008).

Basu, P., “Biomass Gasification and Pyrolysis”, **Academic Press**, Boston (2010).

Baş, C., “Cevap yüzeyi tasarımları ve sınır ağları yaklaşımı”, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-66 (2010).

Bayrakçı, A. G., “Değişik biyokütle kaynaklarından biyoetanolün elde edilmesi üzerine bir araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, **Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 3-8 (2009).

Blanco Lopez, M. C., Blanco, C. G., Martinez-Alonso, A. and Tascon, J. M. D., “Composition of gases released during olive stones pyrolysis”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 65: 313–322 (2002).

Bozan, A., “Optimization of laser welding seam geometry using response surface methodology (RSM)”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 15-39 (2012).

Bradley, N., “The response surface methodology”, Yüksek Lisans Tezi, **Indiana University Department of Mathematical Sciences**, Indiana, US, 4-46 (2007).

Brereton, R. G., “Chemometrics, Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant”, **John Wiley&Sons**, Bristol, UK, 15-102 (2004).

Bridgwater, A.V., “Biomass fast pyrolysis”, **Thermal Science**, 8, 2: 21-49 (2004).

Brown, T. M., Duan, P. and Savage, P.E., “Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis sp.*”, **Energy and Fuels**, 24: 3639-3646 (2010).

Bröll, D., Kaul, C., Krämer, A., Krammer, P., Richter, T., Jung, M., Vogel, H. and Zehner, P., “Chemistry in supercritical water”, **Angewandte Chemie International Edition**, 38: 2998–3014 (1999).

Bruns, R. E., Scarminio, I. S., Barros Neto, B., “Statistical Design Chemometrics”, **Elsevier**, Netherlands, 199-308 (2006).

Chan, Y. H., Yusup, S., Quitain, A. T., Uemura, Y. and Sasaki, M., “Bio-oil production from oil palm biomass via subcritical and supercritical hydrothermal liquefaction, liquefaction”, **Journal of Supercritical Fluids**, 95: 407–412 (2014).

Chen, Y., Wu, Y., Ding, R., Zhang, P., Liu, J. and Yang, M., “Catalytic hydrothermal liquefaction of *D. tertiolecta* for the production of bio-oil over different acid/base catalysts” **AIChE Journal**, 61: 1118-1128 (2015).

Cornell, J. A., “How to Apply Response Surface Methodology, 2nd Ed.”, **American Society for Quality Control Statistics Division**, Wisconsin, US, 1-60 (1990).

Daneshvand, B., Ara, K. M. and Raofie, F., “Comparison of supercritical fluid extraction and ultrasound-assisted extraction of fatty acids from quince (*Cydonia oblonga* Miller) seed using response surface methodology and central composite design”, **Journal of Chromatography A**, 1252: 1-7 (2012).

Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. and Sulaiman, O., “Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass”, **Biomass and Bioenergy**, 61: 167-178 (2014).

Deniz Gibbins, R., “Optimization of aqueous enzymatic oil extraction from safflower via response surface methodology”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 22-29 (2010).

Di Blasi, C., “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”, **Progress in Energy and Combustion Science**, 34: 47-90 (2008).

Elliott, D. C., “Hydrothermal Processing, Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels”, Chemicals and Power, (eds: Brown, R. C.), **Department of Mechanical Engineering**, Iowa State University, 200-231 (2011).

Erkinay, P. U., “Yenilenebilir enerji kaynaklarından rüzgar enerjisinin Türkiye’de binalarda kullanımı üzerine bir inceleme”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 7-53, (2012).

Gai, C., Li, Y., Peng, N., Fan, A. and Liu, Z., “Co-liquefaction of microalgae and lignocellulosic biomass in subcritical water”, **Bioresource Technology**, 185: 240-245 (2015).

Gan, J. and Yuan, W., “Operating condition optimization of corncob hydrothermal conversion for bio-oil production”, **Applied Energy**, 103: 350-357 (2013).

Gao, Y., Chen, H. P., Wang, J., Shi, T., Yang, H. P. and Wang, X. H., “Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass”, **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 39: 893-900 (2011).

Graça, I., Lopes, J. M., Cerqueira, H. S. and Ribeiro, M. F., "Bio-oils upgrading for second generation biofuels.", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52: 275-287 (2012).

Gómez Díaz, C. J., “Understanding biomass pyrolysis kinetics: Improved modeling based on comprehensive thermokinetic analysis”, Doktora Tezi, **Universitat Politècnica de Catalunya**, Barcelona, 3-4 (2006).

Gonzalez, J. F., Encinar, J. M., Canito, J. L., Sabio, E. and Chacon, M., “Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 67: 165–190 (2003).

Guo, Y., Wang, S. Z., Xu, D. H., Gong, Y. M., Ma, H. H. and Tang, X. Y., “Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14: 334-343 (2010).

Gülbay, S., “Selülozun suyun kritik altı ve kritik üstü şartlarında hidrotermal dönüşümü”, Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 10-17: 25-28 (2009).

Haaland, P. D., “Experimental Design in Biotechnology”, **Marcel Dekker Inc.**, New York, US, 55-85 (1989).

Hacıoğlu, K., “Biyokütlenin kullanıldığı termokimyasal dönüşüm proseslerinin modellenmesi ve ekserji analizi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 12-14 (2007).

Hartman, B. E. and Hatcher, P. G., “Hydrothermal liquefaction of isolated cuticle of *Agave americana* and *Capsicum annuum*: Chemical characterization of petroleum-like products”, **Fuel**, 156: 225-233 (2015).

İmrağ, H., “Benzinli motorlarda biyoetanol kullanımının motor karakteristik değerlerine ve egzoz emisyonlarına etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Balıkesir, 36 (2006).

İnternet: Brookhaven National Laboratory “Plant Gene Mapping May Lead To Better Biofuel Production”, <https://www.bnl.gov/newsroom/news.php?a=1928> (2015).

Jena, U., Das, K. C. and Kastner, J.R., “Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*”, **Bioresource Technology**, 102: 6221-6229 (2011).

Jenkins, B. M., Baxter, L. L. and Koppejan, J., “Biomass Combustion, Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels”, Chemicals and Power, (eds: Brown, R. C.), **Department of Mechanical Engineering**, Iowa State University, 13-46 (2011).

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y., “Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass”, **Fuel**, 83: 2293-2299 (2004).

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y., “Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: Effect of RbOH and CsOH on product distribution”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 80: 1097-1102 (2005).

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y., “Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment”, **Fuel**, 84: 875-884 (2005).

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T. and Kishimoto, T., “Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products”, **Chemical Engineering Journal**, 108: 127-137 (2005).

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y., “Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K₂CO₃ concentration and biomass/water ratio on products distribution”, **Bioresource Technology**, 97: 90-98 (2006).

Khayet, M., Abu Seman, M. N. and Hilal, N., “Response surface modeling and optimization of composite nanofiltration modified membranes”, **Journal of Membrane Science**, 349: 113–122 (2010).

Khayet, M., Zahrim, A. Y. and Hilal, N., “Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology”, **Chemical Engineering Journal**, 167: 77–83 (2011).

Klein, M. T. and Virk, P. S., “Modeling of lignin thermolysis”, **Energy and Fuels**, 22 (4): 2175-2182 (2008).

Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P. and Schacht, M., "Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39: 4842-4848 (2000).

Kruse, A. and Dinjus, E., "Influence of salts during hydrothermal biomass gasification: the role of the catalysed water-gas shift reaction", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 219: 341-366 (2005).

Kruse, A., Maniam, P. and Spieler, F., "Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model compounds", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46: 87-96 (2007).

Kumar, S. and Gupta, R. B., "Hydrolysis of microcrystalline cellulose in subcritical and supercritical water in a continuous flow reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 9321-9329 (2008).

Liu, H. M. and Li, M. F. "Hydrothermal liquefaction of cypress: effect of water amount on structural characteristics of the solid residue", *Chemical Engineering & Technology*, 37: 95-102 (2014).

Liu, C. F. and Sun, R. C., "Cellulose", Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels", Ed: Sun, R. C., *Elsevier*, 131-167 (2010).

Liu, H. M., Wang, F. Y. and Liu, Y. L., "Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108: 136-142 (2014).

Liu, A., Park, P., Huang, Z., Wang, B., Ankumah, R. O. and Biswas, P. K., "Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells", *Energy and Fuels*, 20: 446-454 (2006).

Liu, J., Miao, S., Wen, X. and Sun, Y., "Optimization of polysaccharides (ABP) extraction from the fruiting bodies of *Agaricus blazei* Murill using response surface methodology (RSM)", *Carbohydrate Polymers*, 78: 704-709 (2009).

Liu, H. M., Feng, B. and Sun, R. C., "Acid Chlorite pretreatment and liquefaction of cornstalk in hot-compressed water for bio-oil production", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 10524-10531 (2011).

Lu, F. and Ralph, J., "Lignin", Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels, Ed: Sun, R. C., *Elsevier*, Amsterdam, 169-207 (2010).

Maldas, D. and Shiraishi, N., "Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalies and salts as the catalyst", *Biomass and Bioenergy*, 12: 273-279 (1997).

McKendry, P., "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", *Bioresource Technology*, 83 (2002).

Minowa, T., Zhen, F. and Ogi, T., “Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 13: 253-259 (1998).

Mohamed, A. R., Mohammadi, M. and Darzi, G. N., “Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14: 1591–1599 (2010).

Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D. and Surampalli, R. Y., “Parameter optimization of ferro-sonication pre-treatment process for degradation of bisphenol A and biodegradation from wastewater sludge using response surface model”, *Journal of Hazardous Materials*, 189: 100-107 (2011).

Montgomery, D. C., “Design and Analysis of Experiments, 6th Ed.”, *John Wiley&Sons*, USA, 1-22 (2005).

Myers, R. H., Montgomery, D. C. and Anderson-Cook, C. M., “Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, 3rd Ed.”, *John Wiley&Sons*, New Jersey, 511-735 (2009).

Onwudili, J. A. and Williams, P. T., “Hydrothermal gasification and oxidation as effective flameless conversion technologies for organic wastes”, *Journal of the Energy Institute*, 81: 102-109 (2008).

Öztürk, P., “Chemometric evaluation and optimization of blood alcohol determination by using gas chromatography”, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 35-45 (2007).

Peterson, A.A., Vogel,F., Lachance,R.P., Fröling, M., Antal Jr, M.J. and Tester, J.W., “Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies”, *Energy & Environmental Science*, 1: 32-65 (2008).

Pourali, O., Asghari, F.S. and Yoshida, H., “Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials”, *Food Chemistry*, 115: 1-7 (2009).

Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F., Davison, B. H., Dixon, R. A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A. K., Saddler, J. N., Tschaplinski, T. J., Tuskan, G. A. and Wyman, C. E., “Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery”, *Science*, 344 (2014).

Raynie, D.E., “Modern Extraction Techniques”, *Analytical Chemistry*, 76: 4659-4664 (2006).

Ren, J. L. and Sun, R. C., “Hemicelluloses”, Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels, Ed: Sun, R. C., *Elsevier*, Amsterdam, 73-130 (2010).

Rowell, R. M., Pettersen, R., Han, J. S., Rowell, J. S. and Tshabalala, M. A., “Cell wall chemistry”, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, (eds: Rowell R. M.), *Taylor & Francis Group*, Boca Raton, 9-40 (2005).

San, B. and Yildirim, A. N., “Phenolic, alpha-tocopherol, beta-carotene and fatty acid composition of four promising jujube (*Ziziphus jujuba* Miller) selections”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 706-709 (2010).

Savage, P.E., “A perspective on catalysis in sub- and supercritical water”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 47: 407-414 (2009).

Savage, P. E., Levine, R. B. and Huelsman, C. M., “Hydrothermal processing of biomass: Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals”, (Ed: Crocker, M.), *RSC Publishing*, Cambridge, 192-215 (2010).

Shanmugavasan, A., Vaitheeswaran, K. S. R. and Ramachandran, T., “Design and development of pyrolyser to extract medicinal oil from the stem of *Ziziphus jujuba*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92: 176-178 (2011).

Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H. and Bridgwater, A. V., “Analysis of wood structural changes under thermal radiation”, *Energy and Fuels*, 23: 1081–1088 (2009).

Singh, R., Bhaskar, T., Dora, S. and Balagurumurthy, B., “Catalytic hydrothermal upgradation of wheat husk”, *Bioresource Technology* 149: 446-451 (2013).

Srokol, Z., Bouche, A. G., Van Estrik, A., Strik, R. C., Maschmeyer, T. and Peters, J. A. “Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds”, *Carbohydrate Research*, 339: 1717-1726 (2004).

Tekin, K., and Karagöz, S., “t-BuOK catalyzed bio-oil production from woody biomass under sub-critical water conditions”, *Environmental Chemistry Letters*, 11: 25-31 (2013).

Tekin, K., “Biyokütlenin bor katalizörleri varlığında hidrotermal dönüşümü”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 16-35 (2013).

Tekin, K., Karagöz, S. and Bektaş, S., "Hydrothermal conversion of woody biomass with disodium octaborate tetrahydrate and boric acid", *Industrial Crops and Products*, 49: 334-340 (2013).

Tekin, K., Karagöz, S. and Bektaş, S., “Effect of sodium perborate monohydrate concentrations on product distributions from the hydrothermal liquefaction of Scotch pine wood”, *Fuel Processing Technology*, 110: 17-23 (2013).

Telmo, C. and Lousada, J., “The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood”, *Biomass and Bioenergy*, 35: 1663-1667 (2011).

Teramoto, Y., Tanaka, N., Lee, S. H. and Endo, T., "Pretreatment of eucalyptus wood chips for enzymatic saccharification using combined sulfuric acid-free ethanol cooking and ball milling", *Biotechnology and Bioengineering*, 99: 75-85 (2008).

Toor, S.S. and Rosendahl, L., "Rudolf, A., Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water Technologies", *Energy*, 36: 2328-2342 (2011).

Tungal, R. and Shende, R. V., "Hydrothermal liquefaction of pinewood (*Pinus ponderosa*) for H₂, biocrude and bio-oil generation", *Applied Energy*, 134: 401-412 (2014).

Valdez, P.J., Nelson, M.C., Faeth, J.L., Wang, H.Y., Lin, X.N. and Savage, P.E., "Hydrothermal liquefaction of bacteria and yeast monocultures", *Energy and Fuels*, 28: 67-75 (2013).

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. and Vassileva, C. G., "An overview of the composition and application of biomass ash, Part 1: Phase-mineral and chemical composition and classification", *Fuel*, 105: 40-76 (2013).

Wahyudiono, Kanetake, T., Sasaki, M. and Goto, M., "Decomposition of a lignin model compound under hydrothermal conditions", *Chemical Engineering and Technology*, 30: 1113-1122 (2007).

Wahyudiono, Sasaki, M. and Goto, M., "Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, no. 9-10: 1609-1619 (2008).

Wang, F., Chang, Z., Duan, P., Yan, W., Xu, Y., Zhang, L., Miao, J. and Fan, Y., "Hydrothermal liquefaction of *Litsea cubeba* seed to produce bio-oils", *Bioresource Technology* 149: 509-515 (2013).

Webster, P. G., "Design of experiments in the Möbius modeling framework", Yüksek Lisans Tezi, *University of Illinois Department of Electrical Engineering*, Illinois, 9-54 (2002).

Xiao, L.P., Shi, Z.J., Xu, F. and Sun, R.C., "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass", *Bioresource Technology*, 118: 619-623 (2012).

Xu, C. and Lad, N., "Production of Heavy Oils with High Caloric Values by Direct Liquefaction of Woody Biomass in Sub/Near-critical Water", *Energy and Fuels* 22: 635-642 (2008).

Yan, X., Jin, F., Tohji, K., Moriya, T. and Enomoto, H., "Production of lactic acid from glucose by alkaline hydrothermal reaction", *Journal of Materials Science*, 42: 9995-9999 (2007).

Yang, Y. Q., Tye, C. T. and Smith, K. J., "Influence of MoS₂ catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols", *Catalysis Communications*, 9: 1364-1368 (2008).

Yang, S., Yuan, T. Q., Li, M. F. and Sun, R. C., “Hydrothermal degradation of lignin: Products analysis for phenol formaldehyde adhesive synthesis”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72: 54-62 (2015).

Yin, S. and Tan, Z., “Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions”, *Applied Energy*, 92: 234-239 (2012).

Yokoyama, S. and Matsumura, Y., “The Asian Biomass Handbook”, *The Japan Institute of Energy*, Japan, 21-135, (2008).

Yoosuk, B., Tumnantong, D. and Prasassarakich, P., “Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation”, *Fuel*, 91: 246-252 (2012).

Zengin, A., “Biyokütleden aktif karbon hazırlanması ve ağır metal uzaklaştırılması amacıyla kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 2-10 (2012).

Zhang, Y., “Hydrothermal liquefaction to convert biomass into crude oil, Biofuels from agricultural wastes and byproducts”, (eds: Blaschek, H. P., Ezeji, T., Scheffran, J.), *Wiley-Blackwell*, USA, 100-276 (2010).

Zhu, Z., Toor, S. S., Rosendahl, L., Yu, D. and Chen, G., “Influence of alkali catalyst on product yield and properties via hydrothermal liquefaction of barley straw”, *Energy*, 80: 284-292 (2015).

Zou, S., Wu, Y., Yang, M., Li, C. and Tong, J., “Bio-oil production from sub- and supercritical water liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* and related properties”, *Energy & Environmental Science*, 3: 1073-1078 (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Gamze Nur AYKAÇ 1989 yılında Karabük’de doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Fevzi Çakmak Lisesi’nden 2006 yılında mezun oldu. 2008 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde öğrenime başlayıp 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Merkez Belen Köyü
601.Cadde 15D/C
Merkez / KARABÜK

Tel : 0 (545) 920 4616

E-posta : gamze_aykac@hotmail.com