

**BITÜMLÜ ŞİST VE LİGNOSELÜLOZİK  
BİYOKÜTLENİN BİRLİKTE HİDROTERMAL  
SIVILAŞTIRILMASI**

**2019  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**Ece AKALIN**

**BITÜMLÜ ŞİST VE LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN BİRLİKTE  
HİDROTERMAL SIVILAŞTIRILMASI**

**Ece AKALIN**

**Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK  
Aralık 2019**

Ece AKALIN tarafından hazırlanan “BİTÜMLÜ ŞİST VE LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN BİRLİKTE HİDROTERMAL SIVILAŞTIRILMASI” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. İlknur DURUKAN TEMUGE

İkinci Danışman, Hacettepe Üniversitesi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 02/ 12/ 2019

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU (İÜC)

Üye : Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Şaban UYSAL (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. İlknur DURUKAN TEMUGE (HÜ)

Üye : Doç. Dr. Kubilay TEKİN (KBÜ)

...../...../2019

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

Lisansüstü Eğitim 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.”*

Ece AKALIN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **BITÜMLÜ ŞİST VE LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN BİRLİKTE HİDROTERMAL SIVILAŞTIRILMASI**

**Ece AKALIN**

**Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanları:**

**Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ**

**Doç. Dr. İlknur DURUKAN TEMUGE**

**Aralık 2019, 75 sayfa**

Bu çalışmada karaçam odununun (KÇ) ve Kükersit bitümlü şistin (BŞ) hidrotermal sıvılaştırılması farklı sıcaklıklarda (250, 300, 350°C) ve 30 dakika bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma deneylerinde en yüksek yağ verimi hem karaçam (ağ. %11,60) hem de bitümlü şist (ağ. %4,96) için 300°C'de 30 dakika bekleme süresinde elde edilmiştir. Sinerjik etkiyi belirleyebilmek için optimum koşullarda (300°C ve 30 dakika) karaçam odunu ve kükersit bitümlü şistin birlikte hidrotermal sıvılaştırılması da farklı KÇ/BŞ oranlarında (2:1, 1:1, 1:2) gerçekleştirilmiştir. Ancak birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen deneylerde sinerjik etki gözlenmemiştir. Çalışmada ayrıca su yerine çözücü olarak metanol de kullanılmıştır. Birlikte süperkritik metanol prosesinde tüm karışım oranlarındaki (2:1, 1:1, 1:2) deneylerde pozitif sinerjik etki gözlenmiştir. Hidrotermal procesten elde edilen yağların ısıl değerleri, süperkritik metanol ekstraksiyonu

prosesinden elde edilen yağların ısı değerlerinden fazla olmuştur. En yüksek ısı değeri (30,22 MJ/kg) 1:2 oranındaki karaçam ve bitümlü şist karışımının birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilmiştir. Karaçam ve bitümlü şistin birlikte hidrotermal sıvılaştırılması deneylerinden elde edilen yağların oksijen içeriği, birlikte süperkritik metanol prosesinden elde edilen yağların oksijen içeriğinden daha az olmuştur. Birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen yağlar fenoller, asitler, ketonlar ve aldehitler içermektedir. 2-Metoksifenol yağlarda tespit edilen ana bileşiktir. En yüksek gayakol bağıl verimi birlikte hidrotermal prosesinde 1:2 oranında KÇ/BŞ karışımı kullanılmasıyla elde edilmiştir. Birlikte süperkritik metanol prosesinden elde edilen yağlardaki başlıca bileşikler ise esterler ve fenollerdir.

**Anahtar Sözcükler :** Karaçam, Kükersit bitümlü şisti, hidrotermal proses, süperkritik metanol prosesi.

**Bilim Kodu :** 20102

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **Co-HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF KUKERSITE OIL SHALE WITH LIGNOCELLULOSIC BIOMASS**

**Ece AKALIN**

**Karabük University  
Institute of Graduate Programs  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisors:**

**Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ**

**Assoc. Prof. Dr. İlknur DURUKAN TEMUGE**

**December 2019, 75 pages**

In this study, hydrothermal liquefaction of black pine wood (BPW) and hydrothermal liquefaction of Kukersite oil shale (KOS) were carried out at different liquefaction temperatures (250, 300, 350°C) for 30 min residence time. The highest oil yields from the hydrothermal liquefaction experiments were obtained at 300°C for 30 min for both black pine wood alone (11.60% wt) and Kukersite oil shale alone (4,96% wt). Co-hydrothermal liquefaction of blend of black pine wood and Kukersite oil shale at different blend ratios of BPW/KOS (2:1, 1:1, 1:2) was also carried out at optimum conditions, 300°C for 30 min, to investigate the synergistic effect. However, no synergistic effects on the yields from the co-hydrothermal liquefaction experiments have been observed. Methanol was also substituted with water as solvent in the study. Positive synergistic effects on the oil yields were observed for all blend ratios (BP/OS ratio 2:1, 1:1, 1:2) in the co-supercritical methanol

processing experiments. The heating values of oils from hydrothermal processing were found to be higher than the oils obtained from the supercritical methanol processing. The oil which had the highest heating value (30.22 MJ/kg) was obtained from the co-hydrothermal liquefaction of the blend of BPW and KOS (1:2). The oxygen content of the oils from co-hydrothermal processing of black pine wood with Kukersite oil shale was lower than the oils from the co-supercritical methanol processing under optimum conditions. Oils obtained from the co-hydrothermal processing contained phenols, acids, ketones and aldehydes. 2-methoxyphenol was the major compound detected in the oils. The highest relative yield of guaiacol was obtained when using 1:2 blend ratio of BPW/KOS in the co-hydrothermal processing experiments. Esters and phenols were the prominent compounds in the oils from the co-supercritical methanol processing.

**Key Words** : Black pine, Kukersite oil shale, hydrothermal processing, supercritical methanol processing.

**Science Code** : 20102



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında danışmanlığımı üstlenen, bilgi ve tecrübeleriyle yol göstererek çalışmalarında bana her türlü desteği sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ'e en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında eş danışmanlığımı üstlenen, bilgi ve tecrübeleriyle bana her türlü konuda yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. İlknur DURUKAN TEMUGE'ye en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmada kullanılan Kükersit bitümlü şistinini teminini sağlayan ve bu konudakiengin bilgileriyle çalışmalarında yol gösteren Sayın Prof. Dr. Vahur Oja'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın bir kısmında yararlandığım Piroliz Bağlı GC-MS analizlerini gerçekleştiren Sayın Dr. Muhammad Zain Siddiqui ve Sayın Dr. Young-Min Kim'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olup bana destek olan çok sevdiğim sevgili aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xv
BÖLÜM 1. ....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2. ....	3
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. BİYOKÜTLE .....	3
2.1.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı.....	4
2.1.2. Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle .....	7
2.2. BİTÜMLÜ ŞİST.....	7
2.2.1. Bitümlü Şist Bileşimi.....	9
2.2.2. Bitümlü Şist Rezervleri.....	9
2.3. KARAÇAM.....	11
2.4. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ .....	11
2.4.1. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri .....	12
2.4.2. Hidrotermal Proses.....	13
2.4.2.1. Hidrotermal Sıvılaştırma.....	14
2.4.3. Piroliz ve Piroliz Bağlı Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi (Py-GC/MS).....	15

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 3 .....	20
MATERYAL VE YÖNTEM .....	20
3.1. HAMMADDELER .....	20
3.2. HAMMADDE VE ÜRÜNLERE YAPILAN ANALİZLER .....	20
3.2.1. Nem Tayini.....	20
3.2.2. Kül Tayini .....	21
3.2.3. Uçucu Madde Tayini.....	21
3.2.4. Elementel Analiz.....	22
3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	22
3.2.6. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizleri.....	22
3.3. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA VE SÜPERKRİTİK METANOL EKSTRAKSİYONU DENEYLERİ.....	23
3.4. PİROLİZ BAĞLI GAZ KROMATOĞRAFİSİ KÜTLE SPEKTROMETRİSİ DENEYLERİ .....	24
BÖLÜM 4 .....	25
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
4.1. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA DENEYLERİ .....	25
4.1.1. Karaçam ve Bitümlü Şistin Hidrotermal Sıvılaştırılması.....	25
4.1.2. Karaçam ile Bitümlü Şistin Birlikte Hidrotermal Sıvılaştırılması.....	27
4.2. SÜPERKRİTİK METANOL EKSTRAKSİYONU DENEYLERİ .....	29
4.2.1. Karaçam ve Bitümlü Şistin Süperkritik Metanol Ekstraksiyonu .....	29
4.2.2. Karaçam ve Bitümlü Şistin Birlikte Süperkritik Metanol Ekstraksiyonu	30
4.3. KARAÇAM VE BİTÜMLÜ ŞİSTİN HİDROTERMAL VE SÜPERKRİTİK METANOL EKSTRAKSİYONU PROSESİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ELEMENTEL BİLEŞİMLERİ .....	31
4.4. KARAÇAM VE BİTÜMLÜ ŞİSTİN HİDROTERMAL VE SÜPERKRİTİK METANOL EKSTRAKSİYONU PROSESİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞLARIN VE YAĞLARIN İÇERİKLERİ.....	35
4.5. KARAÇAM VE BİTÜMLÜ ŞİSTİN PİROLİZ BAĞLI GAZ KROMATOĞRAFİSİ KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (PY-GC/MS) DENEYLERİ .....	45
4.6. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA VE SÜPERKRİTİK METANOL EKSTRAKSİYONU PROSESLERİNDEN ELDE EDİLEN YAĞLARIN KAYNAMA NOKTALARI DAĞILIMLARI .....	61

	<b><u>Sayfa</u></b>
BÖLÜM 5 .....	64
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	64
KAYNAKLAR .....	69
ÖZGEÇMİŞ .....	75



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Selülozu oluşturan glukoz zinciri.....	5
Şekil 2.2. Ligninin yapısı .....	6
Şekil 2.3. Gazlaştırma işleminin sunduğu çeşitli alternatifler.....	13
Şekil 4.1. Karaçamın farklı sıcaklıklarda 30 dakika bekleme süresinde hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağ ve katı ürün verimleri.....	25
Şekil 4.2. Kükersit bitümlü şistin 30 dakikalık bekleme süresinde farklı sıcaklıklarda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağ ve katı ürün verimleri.....	26
Şekil 4.3. Karaçam ve bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan yağ verimleri .....	27
Şekil 4.4. Karaçam ve bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan katı ürün verimleri .....	28
Şekil 4.5. Karaçam ve bitümlü şistin süperkritik metanol ortamında 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde sıvılaştırılmasından elde edilen yağ ve katı ürün verimleri.....	29
Şekil 4.6. Karaçam ve bitümlü şistin 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte süperkritik metanol prosesinde sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan yağ verimleri .....	30
Şekil 4.7. Karaçam ve bitümlü şistin 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte süperkritik metanol prosesinde sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan katı ürün verimleri .....	31
Şekil 4.8. Karaçamın hidrotermal sıvılaştırılması (a) ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlarda ((b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağların GC/MS kromatogramları .....	37
Şekil 4.9. Karaçamın tek başına (a) ve karaçam ile kükersit bitümlü şistin farklı oranlarda (KÇ-BŞ oranları (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2) birlikte süperkritik metanol ekstraksiyonundan (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağların GC-MS analizi sonucunda elde edilen kromatogramlar .	42
Şekil 4.10. Karaçamın Py-GC-MS pirogramları a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C d) 700°C .....	46

Şekil 4.11. Kükersit bitümlü şistin Py-GC-MS pirogramları a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C .....	47
Şekil 4.12. Karaçam ve kükersit bitümlü şistin Py-GC-MS pirogramları a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C .....	48
Şekil 4.13. Bitümlü şistin Py-GC-MS pirogramları a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C .....	49
Şekil 4.14. Karaçam/bitümlü şist 1:1 oranının Py-GC-MS sonucu elde edilen genişletilmiş pirogramlar. a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C .....	50
Şekil 4.15. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının 300°C ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama noktası dağılımları .....	61
Şekil 4.16. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının 300°C ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların kaynama noktası dağılımları.....	62

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1. Türkiye'deki başlıca bitümlü şist rezervleri .....	10
Çizelge 4.1. Hammaddeler ile karaçam ve bitümlü şistin hidrotermal ve farklı karaçam-bitümlü şist oranlarında (2:1, 1:1, 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen yağların ve katı ürünlerin elementel bileşimleri .....	33
Çizelge 4.2. Karaçam ve bitümlü şistin ayrı ayrı ve farklı oranlardaki (1:2, 1:1, 1:2) karışımlarının süperkritik metanol ekstraksiyonu prosesine (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) tabi tutulması sonucu elde edilen ürünler ile hammaddelerin elementel analiz sonuçları .....	35
Çizelge 4.3. Karaçamın hidrotermal sıvılaştırılması ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağlarda bulunan bileşikler. 38	
Çizelge 4.4. Karaçam ile karaçam-bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte süperkritik metanol ekstraksiyonundan (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağlarda bulunan bileşikler .....	43
Çizelge 4.5. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam/bitümlü şist karışımının (1:1) 400°C'de piroliz bağlı GC/MS sisteminden elde edilen pirogramlardaki tanımlanan bileşikler .....	53
Çizelge 4.6. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam/bitümlü şist karışımının (1:1) 500°C'de piroliz bağlı GC/MS sisteminden elde edilen pirogramlardaki tanımlanan bileşikler .....	55
Çizelge 4.7. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam/bitümlü şist karışımının (1:1) 600°C'de piroliz bağlı GC/MS sisteminden elde edilen pirogramlardaki tanımlanan bileşikler .....	57
Çizelge 4.8. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam/bitümlü şist karışımının (1:1) 700°C'de piroliz bağlı GC/MS sisteminden elde edilen pirogramlardaki tanımlanan bileşikler .....	59

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### KISALTMALAR

GC-MS : Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi

Py-GC-MS : Piroliz Bağlı Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi

KÇ : Karaçam

BŞ : Bitümlü Şist





## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Günümüzde dünyada kullanılan enerji ihtiyacı büyük ölçüde fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Gelişen teknoloji ve sanayileşme ile artan üretim ve tüketimin bir sonucu olarak bu kaynaklar azalmaya başlamakta ve gerekli hammaddelerin temini konusunda sıkıntılar baş göstermektedir. Ayrıca fosil yakıtların aşırı tüketimi önemli ölçüde atmosferi kirletmekte ve buna bağlı olarak da sera gazları emisyonu artmaktadır. Karbon dioksit en önemli sera gazı olup, başlıca fosil yakıtların kullanımıyla miktarı artış göstermektedir. Tüm bu olumsuzluklarına ve çevresel endişelere rağmen ulaşım amaçlı kullanılan sıvı yakıtlar arasında petrol önemli bir yer tutmaktadır. Çevre üzerindeki tüm bu olumsuzlukların azaltılması ve sürdürülebilir bir sanayinin oluşturulması açısından alternatif enerji kaynakları çok önemli hale gelmiştir.

Biyokütle bol bulunabilirliği ve atmosfere ek bir karbon dioksit salımı olmaması nedeniyle alternatif enerji kaynakları arasında en önemlisidir. Biyokütle dönüşüm teknolojileriyle biyokütleden fosil yakıtlara alternatif olabilecek biyoyakıtlar üretilmekle birlikte aynı zamanda biyokütle çeşitli sanayilerde kullanılacak bir kimyasal hammadde kaynağı olması sebebiyle de önemlidir.

Fosil bir kaynak olan bitümlü şist, genel olarak organik ve inorganik fazlar içeren tortul kayadır. Dünyanın birçok bölgesinde bitümlü şist rezervleri bulunmaktadır ve çeşitli termokimyasal proseslerle bitümlü şistten ham yağlar elde edilebilmektedir.

Küresel karbon dioksit emisyonunu azaltmak için en etkili yöntemlerden birisi de fosil kaynaklarla lignoselülozik biyokütlelerin birlikte kullanıldığı proseslerdir. Böylelikle yakın zamanda tükenmesi söz konusu olan petrol yerine halihazırda kullanımı pek yaygın olmayan bitümlü şist kaynaklarından daha etkili bir şekilde

faýdalanabilmek mümkin olabilmektedir. Yenilenebilir biyokütle ile birlikte kullanılması sebebiyle de daha az fosil yakıt kullanımına bağlı olarak karbon dioksit emisyonunda önemli ölçüde azalma olacaktır.

Bu sebeplerden dolayı gerçekleştirilen çalışmada yenilenebilir bir biyokütle kaynağı olan karaçam odunu ile potansiyeli yüksek bir fosil kaynak olan bitümlü şisti birlikte hidrotermal proses ve süperkritik metanol prosesiyle sıvılaştırılmıştır. Bu proseslerde sıcaklık, çözücü gibi parametrelerin etkisi ve her iki hammaddenin birlikte kullanımı sonucunda meydana gelen sinerjik etki incelenmiştir.



## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. BİYOKÜTLE

Biyokütle, yakın zamana ait biyolojik kökenli her türlü organik madde olarak tanımlanabilmektedir (Montross and Crofcheck, 2010; Jenkins et al., 2011). Uluslararası Enerji Ajansı (International Agency of Energy, IAE) ise biyokütleyi yenilenebilir olarak bitkilerden ve hayvanlardan türetilen parçalanabilir madde olarak tanımlamıştır (Dufour, 2016). Genel olarak lignoselülozik biyokütle %65-85 selüloz ve hemiselüloz, %10-25 lignin içermekte olup; elementel bazda bakıldığında ise kuru bir biyokütle %30-60 karbon, %30-40 oksijen ve %5-6 hidrojenen oluşmaktadır. Bazı biyoküteller yapısında az miktarda da olsa kükürt ve kül olarak da adlandırılan inorganik maddeler de bulunabilmektedir. Biyokütle genel olarak yapısında bu bileşenleri buldursa da biyokütlenin kaynağına göre içeriğinde farklı bileşenler de bulunabilmektedir. (Montross and Crofcheck, 2010; Jenkins et al., 2011).

Biyokütle kaynakları çok çeşitlidir ve bunların yapılarındaki bileşenlerin miktarı ve çeşidi biyokütlenin türüne göre değişiklik gösterir. Ağaçlar ve bunlardan elde edilen ürünler, mısır, buğday, pamuk gibi tarımsal bitkiler ve bunların artıkları, meyve ve sebze atıkları, hayvansal atıklar bazı yaygın biyokütle kaynaklarıdır. Aynı zamanda kentsel ve endüstriyel atıklar da önemli ölçüde biyokütle içerebilmektedir (Tekin, 2013; Uysal, 2011). Odun veya tarımsal ürünler ise lignoselülozik biyokütle olarak ayrı bir sınıfta incelenebilmektedir. Bunlar yapısında büyük oranda polisakkaritler (selüloz ve hemiselüloz) ve çoğunlukla aromatik bileşiklerden oluşan lignin bulundurur (Ding, 2014; Dufour, 2016). Biyokütle aynı zamanda yenilenemeyen ve yakın zamanda tükenmesi söz konusu olan fosil yakıtlara alternatif olan önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Fosil yakıtlara kıyasla biyokütlenin

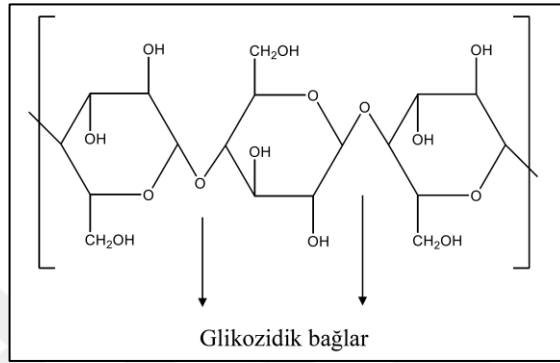
yenilenebilir ve bol bulunabilen bir kaynak olması önemli avantajlarından biridir. Ayrıca fosil yakıtların kullanılmasıyla ortaya çıkan karbon dioksit artışı sera etkisine neden olurken, biyokütle kaynaklarının kullanılmasında böyle bir durum söz konusu değildir. Çünkü bitkilerin topraktan suyu ve atmosferden karbon dioksiti alarak fotosentez yolu ile biyokütleyi meydana getirirler. Bunun enerji elde etmek amacıyla kullanılması sonucunda oluşan karbondioksitin tekrar doğal döngü içerisine alınması mümkündür (Önal, 2007).

### **2.1.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı**

Çoğunlukla organik bileşenlerden oluşan lignoselülozik biyokütlenin yapısını genel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin oluşturmaktadır. Selüloz ve hemiselüloz bu yapıdaki polisakkaritler olarak sınıflandırılmaktadır (Ding, 2014). Bu bileşenler dışında, biyokütlenin türüne bağlı olarak proteinler, basit şekerler, su, kül de yapısında bulunabilmektedir. Lifli bir yapıya sahip olan lignoselülozik biyoküteller yapısında çoğunlukla selüloz, hemiselüloz, lignin bulundurmakla birlikte, çok az miktarda kül içerir. Bunun dışında terpenler, terpenoidler, reçineler, pigmentler gibi ekstraktifler adı verilen bileşenler içermektedir (Montross and Crofcheck, 2010; Tekin, 2013; Bond et al., 2013; de Wild, 2011). Uygulanacak dönüşüm yöntemlerinde kullanılacak biyokütle türünün seçiminde biyokütlenin içeriğindeki bu bileşenler önemli olmaktadır. Örneğin biyokütlenin sahip olduğu nem içeriği kullanılacak proses için önemlidir. Piroliz gibi termokimyasal dönüşüm teknolojilerinde düşük nem içeriğine sahip biyoküteller tercih sebebiyken; biyokimyasal süreçlerde ise fazla nem içeriği tercih edilen bir durum olmaktadır. Yapısındaki kül miktarı biyokütlenin sahip olduğu enerji miktarını azalttığından, düşük kül içeriğine sahip biyoküteller tercih sebebidir (Önal, 2007).

Özellikle lignoselülozik biyokütellerin yapısında önemli oranda bulunan selüloz, yığınlar halinde lifler oluşturup bitkiye kuvvet sağlayan ve  $\beta$ -1,4 bağları içeren D-glukopiranoz monomerlerinin lineer bir polimeridir. Her bir polisakkarit zinciri 5000 ile 10000 glukoz birimlerinden oluşmaktadır. Selüloz polimerizasyon derecesine, bir selüloz fibrilindeki zincir sayısına, moleküler içi ve dışı hidrojen bağlarına ve van der Waals etkileşimlerine bağlı olarak kompleks fiziksel özelliklere sahiptir. Moleküler

içi ve moleküler dışı hidrojen bağları hidrofobik yüzeylere imkân vererek, sert ve düz ağ yapısı oluşturmasını sağlar. Sahip olduğu kristal yapısı selülozun başta su olmak üzere birçok çözücüde çözünmesine engel olmakla birlikte bu yapı asit hidroliziyle bozunabilmektedir (Montross and Crofcheck, 2010; Liu and Sun, 2010; Kumar and Gupta, 2008; Bond et al., 2013; Ding, 2014). Şekil 2.1’de selülozu meydana getiren glukoz zinciri verilmiştir (Brown, 2011).



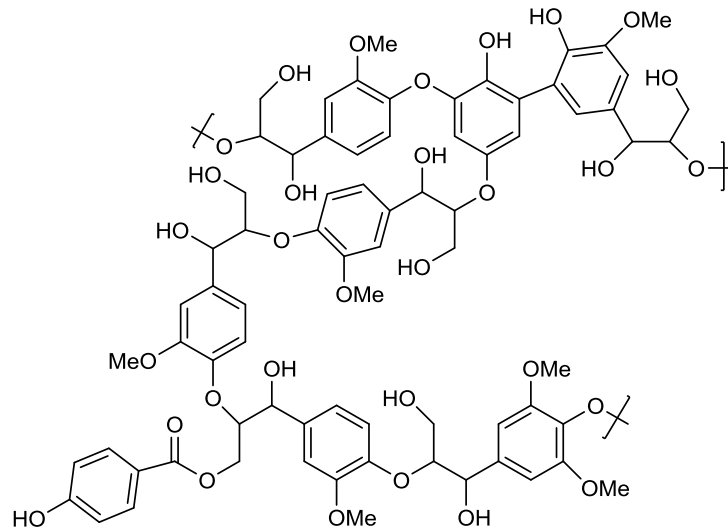
Şekil 2.1. Selülozu oluşturan glukoz zinciri (Brown, 2011).

Yüksek polimerizasyon derecesine sahip, bol bulunan ve besin olarak kullanılmayan selüloz, yakıt ve kimyasalların üretiminde kullanılabilir önemli bir hammadde kaynağıdır. Biyokütle yapısındaki oranı kullanılacak dönüşüm prosesleri için önemlidir. Biyolojik olarak biyokütlenin yapısındaki diğer bir bileşen olan ligninden daha kolay bozunması, biyokimyasal süreçlerde yüksek selüloz ve hemiselüloz içeriğine sahip biyokütlelerin tercih edilmesine neden olmaktadır. Termokimyasal süreçlerde ise selülozun bozunması yaklaşık olarak 240-350°C’de meydana gelmektedir (Önal, 2007; Tekin, 2013; Uysal, 2011).

Hemiselüloz selülozdan daha düşük polimerizasyon derecesine sahip olan karbohidrat makromolekülleri olup; az sayıda sakkarit monomerleri içermesine bağlı olarak ana polimer zincirinde meydana gelen kısa yan zincirler sebebiyle amorf yapıda bir heteropolisakkarittir. Bir şeker polimeri olan hemiselüloz yapısında glukoz, galaktoz, mannoz gibi çeşitli altı karbonlu şekerler ile ksiloz, arabinoz gibi çeşitli beş karbonlu şekerler içermektedir (Dufour, 2016; Uysal, 2011; Crocker and Andrews, 2010; de Wild, 2011; Ding, 2014). Genel olarak odunsu biyokütlelerde miktarı daha fazla olsa da biyokütlelerin hemiselüloz içeriği biyokütle türüne bağlı

olarak değişiklik gösterir. Yaklaşık olarak kuru odunda %25, yumuşak odunlarda %28, sert odunlarda %35 oranlarında bulunan hemiselüloz, amorf yapısı nedeniyle selüloza göre hidrolize daha yatkın olup, yaklaşık olarak 200-260°C’de bozunmaktadır (Uysal, 2011; Crocker and Andrews, 2010; Atadana, 2010). Selülozdan daha düşük moleköl ağırlığına sahip olan hemiselüloz selülozla hidrojen bağları, biyokütlenin yapısında bulunan diğer bir bileşen olan ligninle kovalent bağlar meydana getirerek selüloz ile lignin arasında bağlantı görevi görür. (Tekin, 2013; Uysal, 2011; de Wild, 2011).

Biyokütlerdeki üçüncü ana bileşen olan lignin, kesin bir yapısı olmayan, hidroksil- ve metoksi- grupları bağlı fenilpropan birimlerinin birbirlerine bağlandığı üç boyutlu amorf yapıda bir polifenolik maddedir (Crocker and Andrews, 2010; de Wild, 2011). Amorf olması sebebiyle büyük oranda dallanmış yapıdaki lignin hidrofobik özellikte bir organik bileşiktir. Birimleri arasında başlıca eter bağları bulunmakta olan ve yaklaşık olarak olarak 280-500°C sıcaklıklarda bozulan ligninin bitkideki görevlerinden birisi hücre duvarlarına mekanik destek sağlamaktır (Rowell et al, 2005; Lu and Ralph, 2010; Vassilev et al., 2013; Uysal, 2011). Bunun dışında vasküler dokular boyunca su transferi kısıtlayarak bitki içerisinde etkin bir sıvı iletimi sağlar ve patojen saldırılarına karşı savaşmada rol oynar (Ding, 2014). Şekil 2.2’de ligninin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Ligninin yapısı (Akalin et. al, 2017).

### **2.1.2. Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle**

Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütle yaygın olarak enerji elde etmek amacıyla biyoyakıt kaynağı olarak kullanılmakla birlikte; kimyasal ürünlerin elde edilmesinde de kullanılabilir. Biyokütle dışında güneş, rüzgâr, su ve jeotermal kaynaklar da yenilenebilir olmakla birlikte; bunlar arasında yalnızca biyokütle yakıt, malzeme ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılabilen yenilenebilir karbon kaynağıdır (de Wild, 2011). Enerji kaynağı olarak biyokütle kullanımının çeşitli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Yenilenebilir bir kaynak olan biyokütlenin kullanılması fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmanın yanında sera gazlarının net emisyonunu da azaltacaktır (Akalin et al., 2017). Ayrıca biyokütle diğer yenilenebilir kaynaklara göre bol bulunması ve düşük maliyetli olması sebebiyle fosil yakıtlara alternatif en önemli kaynaklardan biridir (Crocker and Andrews, 2010; de Wild, 2011). Biyokütle dönüşüm teknolojileriyle elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler biyoyakıt dışında kimyasalların ve maddelerin üretiminde de kullanılabilmesi sebebiyle sürdürülebilir bir kalkınma oluşturulabilir. Bu teknolojilerle elde edilen ürünlerin verimleri ve içeriğindeki bileşiklerin türü ile miktarı kullanılan dönüşüm prosesine, prosesdeki parametrelere ve biyokütle türüne göre değişiklik göstermektedir. Biyokütlenin nem içeriği, kül içeriği, selüloz/lignin oranı, sabit karbon ve uçucu madde miktarı önemli olan bazı parametrelerdir. Biyokütle yapısındaki nem içeriği dönüşüm prosesi seçiminde göz önüne alınması gereken önemli bir parametredir. Nem içeriği yüksek biyokütlelerin kullanılabildiği dönüşüm proseslerinde (biyokimyasal prosesler) selüloz/lignin oranı önemli iken; kuru biyokütlelerin kullanılabildiği proseslerde (termal dönüşüm prosesleri) sabit karbon miktarı, uçucular ve kül gibi parametreler önemlidir (Kauriinoja, 2010). Bu amaçla elde edilen ürün türleri fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak doğrudan yakıt olarak, mevcut yakıtlarla karıştırılarak ya da çeşitli iyileştirme yöntemleri sonrasında kalitesi artırılmak suretiyle yakıt olarak kullanılabilirler.

### **2.2. BİTÜMLÜ ŞİST**

Bitümlü şist genel olarak organik ve inorganik fazlar içeren tortul kayadır. Çeşitli miktardaki katı organik maddeler dağınık olarak bir mineral faz içerisinde bulunur

(Oja and Suuberg; 2013). Farklı yataklardan elde edilen bitümlü şistler mineral içeriği ve türü, organik maddenin kimyasal bileşimi, tortulaşmanın jeolojik periyodu gibi özellikler bakımından farklılık göstermektedir. Bu sebeple bitümlü şistlerin uygulamaya ve bilimsel bakış açısına bağlı olarak da birçok tanımı mevcuttur. Yapısındaki organik madde petrole tam olarak benzememekle birlikte, mineral madde de her zaman şist olarak sınıflandırılmamaktadır (Oja and Suuberg; 2013).

Bitümlü şistin enerji ve teknolojik kullanım amaçlarına bağlı olarak farklı tanımlamalarında vurgulanan bazı özellikleri mevcuttur. Bitümlü şistin mineral içeriği kerojen olarak da adlandırılan organik madde içeriğine kıyasla çok yüksek (yaklaşık beş katı) miktardadır. Bu oran kömürdeki mineral miktarından çok daha yüksektir. Yapısında bulunan organik maddenin hidrojen içeriği kömürden daha fazla ancak ham petrolden daha azdır. Bu organik maddenin büyük bir kısmı da organik çözücülerde çözünmemektedir. Bitümlü şist yapısındaki organik ve mineral maddenin ayrılmasına gerek olmaksızın tutuşma ve yanma özelliğine sahiptir. Termal bozunmaları sonucunda da önemli miktarda sıvı organik ürün veya şist yağı oluşabilmektedir (Oja and Suuberg; 2013).

Bitümlü şistlerdeki organik madde içeriği %10 ile %40 arasında değişmekte olup; organik maddenin enerji veya sentetik yakıt kaynağı olmasına bağlı olarak bitümlü şistlerin sınıflandırılmasında minimum ve maksimum organik madde içeriği göz önünde bulundurulmaktadır. 500°C'ye ısıtmak için bitümlü şistlerin yapısında kabaca %2,5 oranında organik madde bulunması gerektiğinden, ticari yatakların en az %5 organik madde içeriğine sahip olması gerekmektedir. Bitümlü şistlerin derecesi veya enerji potansiyeli ticari amaçlar için ısı değerine veya ortalama yağ verimi baz alınarak sınıflandırılmakta ve karakterize edilmektedir (Oja and Suuberg; 2013). Dünyada 600'den fazla bitümlü şist yatağı keşfedilmiştir ve yaklaşık 100 büyük yatak 27 ülkede bulunmaktadır. Bu yataklar kaynaklar ve rezervler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Kaynaklar tipik olarak bitümlü şistin tüm yatağına karşılık gelirken; rezervler ise varolan teknolojiler kullanıldığında yağ ekstraksiyonunun ekonomik olarak kârlı bir şekilde yapılabilen kısmına karşılık gelir.



### **2.2.1. Bitümlü Şist Bileşimi**

Bitümlü şist farklı oranlarda mineral ve organik maddeden oluşmaktadır. Bitümlü şistlerin yapısındaki mineral madde karbonatlar (kalsit ve dolomit), silikatlar, sülfidler gibi çeşitli sınıflardaki mineralleri içermektedir. Estonya'daki karbonatça zengin kükersit bitümlü şisti tipik olarak yalnızca mineral madde baz alındığında ağırlıkça %3 dolomit, %65 kalsit, %8 kuvars, %15 illit, %5 ortoklas, %3 pirit ve %1 klorit içermektedir. Farklı bölgelerdeki bitümlü şistlerin bileşimi de farklılık göstermektedir. Örneğin, karbonatça zengin olan Mahogany bölgesi US Green River bitümlü şistinde dolomit miktarı (ağ. %32) fazla, kalsit miktarı (ağ. %16) nispeten daha azdır. Silisli yapıya sahip olan Birleşik Devletler'in doğusundaki Devonian bitümlü şistin mineral yapısında çoğunlukla illit (ağ. %40) ve kuvars (ağ. %28) bulunmaktadır (Oja and Suuberg; 2013).

Bitümlü şistin yapısındaki organik madde çözücüde çözünen ve çözünmeyen organik maddelerden oluşmakta oluşmakta olup, büyük bir çözücüde çözünmeyen çapraz bağlı makromoleküler yapıda veya kerojenidir. Ancak, kerojen çoğunlukla bitümlü şistin yapısındaki tüm organik madde için kullanılmaktadır. Bitümlü şist kerojeni bir homopolimer olmayıp, makromoleküler yapısı komplekstir. Organik maddenin kolaylıkla ekstrakte edilememesinden dolayı bitümlü şistin yapısındaki miktarının nasıl belirleneceği ayrı bir konudur. Bunun basit bir yolu organik maddenin yakılabilen kısım olduğunu varsaymaktır. Ancak yanma sırasında meydana gelebilecek mineral bileşen kaybı bu değerlerin fazla çıkmasına neden olacaktır (Oja and Suuberg; 2013).

### **2.2.2. Bitümlü Şist Rezervleri**

Dünyada en yüksek bitümlü şist rezervine sahip ülke Amerika (%62) olup, ardından Brezilya gelmektedir. Türkiye'de bitümlü şist ikinci en büyük potansiyel fosil yakıttır ve başlıca bitümlü şist kaynakları orta ve batı Anadolu'da bulunmaktadır. Kanıtlanmış rezerv miktarı ortalama 2 milyar ton olup, toplam rezervin de 3 ile 5 milyar ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. Ancak bu rezervlerin tamamı ticari rezerv olarak kabul edilemez (Altun et al., 2006). Türkiye'de başlıca kanıtlanmış

bitümlü şist rezervlerinin bulunduğu bölgeler Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bunun dışında kanıtlanmamış ancak olası rezervlerin olduğu Ulukışla, Mengen, Beydili, Sarıcakaya gibi birçok yerde Türkiye’de bulunmaktadır.

Çizelge 2.1. Türkiye’deki başlıca bitümlü şist rezervleri (Altun et al., 2006).

Yatağın adı	Kanıtlanmış rezerv (*10 <sup>6</sup> ton)	Olası rezerv (*10 <sup>6</sup> ton)	Toplam (*10 <sup>6</sup> ton)
Beypazarı (Ankara)	327,68	-	327,68
Seyitömer (Kütahya)	83,32	38,85	122,17
Himmetoğlu (Bolu)	65,97	-	65,97
Hatıldağ (Bolu)	78,37	389,20	467,57

Bitümlü şist kaynakları dünyada bol ve yaygın olmasına rağmen, Estonya, Çin, Brezilya, Almanya, Amerika ve İsrail gibi yalnızca birkaç ülke ticari anlamda bundan faydalanmaktadır. Bunun en önemli sebebi bitümlü şistin düşük dereceli katı yakıt olması nedeniyle kömürle rekabet edememesidir. Bitümlü şist potansiyel bir sıvı yakıt kaynağı olmakla birlikte, dünya petrol pazarı bakımından tercih edilmemektedir. Birim enerji başına sera gazı emisyonu göz önüne alındığında da ilgi çeken bir kaynak değildir. Buna karşılık bitümlü şist, kömür gibi çok fonksiyonlu organik-mineral hammadde kaynağı olup, ekonomik değeri bazen yakıt değerini aşmaktadır. Örneğin, bazı bitümlü şistlerden bazı mineraller ve nadir elementler ekstrakte edilebilmektedir. Geçmişte bitümlü şistten faydalanmak için pek çok proses ve teknoloji geliştirilmiş ve birçoğundan da ekonomik nedenlerden dolayı vazgeçilmiştir (Oja and Suuberg; 2013).

Temelde kömür için geliştirilen ve uygulanan yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma, piroliz gibi termokimyasal prosesler bitümlü şist için de kullanılabilir. Burada amaç kabaca bitümlü şist içerisinde saklı olan kimyasal enerjiyi daha konsantre ve uygun kullanılabilir formlara dönüştürmektir (Oja and Suuberg; 2013).

### 2.3. KARAÇAM

Karaçam (*Pinus nigra* Arnold) genel olarak kuru ve sıcak iklimlerde yetişen, aynı zamanda soğuk iklime de dayanabilen iğne yapraklı ağaç türlerindedir. Genel olarak Güney ve Güneydoğu Avrupa, Balkanlar ve Türkiye’de yayılış göstermektedir. Kızılçamın ardından en fazla yayılışa (yaklaşık olarak 4 milyon hektar) sahip olan karaçam Türkiye’de Anadolu’nun kuzey, güney, orta ve batısı ile Trakya bölgesinde yayılış göstermektedir. Karaçam yapısında yaklaşık olarak %70-74 holoselüloz, %25-29 lignin ve %45-55  $\alpha$ -selüloz bulunabilmektedir (Sarıusta, 2007; Güngör, 2014). Karaçamın kazık kök geliştirip su rezervlerine ulaşabilme özelliği bozkıra en çok girebilen ağaç türü olmasını sağlamıştır. Karaçamın *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *dalmatica* (Vis.) Franco, *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *salzmannii* (Dunal) Franco, *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *larico* (Poiret) Maire, *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *nigra* ve *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe olmak üzere beş ayrı alt türü bulunmaktadır (Sarıusta, 2007; Güngör, 2014).

### 2.4. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ

Biyokütle dönüşüm teknolojileri genel olarak biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm teknolojileri altında iki başlıkta incelenebilir. Dönüşüm için biyokimyasal teknolojiler mikroorganizma ve enzimleri kullanırken, termokimyasal teknolojilerde ise ısı kullanılır (Dufour, 2016; Crocker and Andrews, 2010). Her ikisi arasındaki en önemli farklardan birisi biyokimyasal dönüşüm proseslerinde (fermentasyon, anaerobik bozundurma, v.b.) çoğunlukla tek bir ürün veya spesifik ürünler (biyoetanol ve biyogaz gibi) elde edilirken; termokimyasal dönüşüm proseslerinde (piroliz, hidrotermal proses, v.b.) ise çoğunlukla fazla sayıda ve kompleks yapıda ürünler elde edilmektedir. Genel olarak biyolojik süreçler termokimyasal süreçlere göre daha seçici olsa da kuvvetli yapısı nedeniyle biyokütlenin yapısındaki lignin bu proseslerde değerlendirilememektedir (Bridgwater, 2010; Atadana, 2010; Crocker and Andrews, 2010). Biyokimyasal dönüşüm uzun sürelerde (saatler, günler, haftalar) meydana gelirken, termokimyasal dönüşümler daha kısa sürelerde (dakikalar, saatler) meydana gelmektedir (Bridgwater, 2010).

### 2.4.1. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri

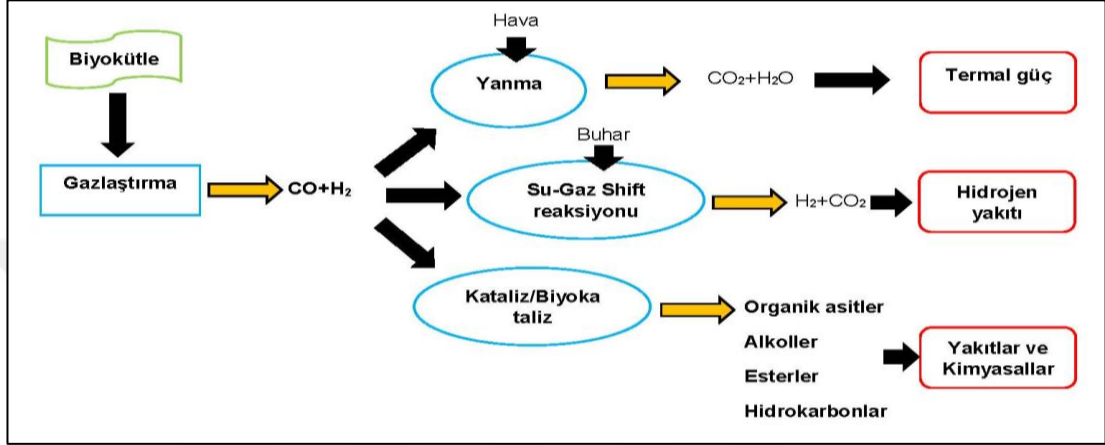
Termokimyasal teknolojilerde ısı kullanılarak biyokütlenin yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüşümü sağlanır. Biyokimyasal proseslere göre daha eski bir teknolojidir. Bu teknolojilerin biyokimyasal yöntemlere göre bazı avantajları şu şekilde sıralanabilir (Brown, 2011; Chen and Peng, 2014):

- Çok çeşitli hidrokarbon yakıtların üretilmesini sağlaması
- Kullanılabilecek biyokütle çeşidinin fazla olması
- Reaksiyon süresinin daha kısa olması
- Biyokimyasal yöntemlerde biyolojik süreçler için gerekli olan sterilizasyona ihtiyaç olmaması
- Bazı durumlarda selülozik biyokütlelerin dönüşümünde çok daha küçük reaktörler kullanılabilmesine imkân sağlaması

Termokimyasal dönüşüm teknolojileri kendi içerisinde yakma, gazlaştırma, piroliz, hidrotermal proses olarak sınıflandırılabilir. Yakma işlemi yakıt ve oksijenin hızlı tepkimesi sonucu ısı enerjisi ile karbon dioksit, su gibi maddeleri de içeren baca gazlarının meydana geldiği bir yöntem olup; orta ve yüksek sıcaklıklar elde etmek amacıyla özellikle elektrik üretiminde yaygın olarak kullanılmakla birlikte, bunun yanında çeşitli yakma hücrelerinde de uygulanan bir yöntemdir. Elde edilen alev sıcaklığı yakıtın ısıl değeri, nem içeriği, kullanılan havanın miktarı gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Özellikle hava ile yakıtın iyi derecede karıştırılması önemlidir. Bu yöntemde biyokütlenin nem içeriği önemli olup düşük nem içeriği tercih edilir. Bu nedenle nem içeriğinin düşük maliyetli sistemlerle azaltılması tercih sebebidir. Ayrıca biyokütle yapısındaki alkali bileşiklere bağlı olarak aglomerasyon oluşumu ve büyük miktarda oluşan külün kirliliğe neden olması da problemlerden birisidir (Kauriinoja,2010; Brown, 2011; Dufour, 2016).

Gazlaştırma karbon içeren biyokütle ve karbondan oluşan maddelerin kısmi oksidasyonla yüksek sıcaklıklarda sentez gazı ya da jeneratör gazı adı verilen ve içeriğinde düşük miktarda hidrokarbonlar, metan, karbon monoksit, hidrojen, azot, karbon dioksit gibi bileşiklerin bulunduğu yanabilir bir gaz karışımına

dönüştürülmesi işlemidir (Kauriinoja, 2010; Brown, 2011). Biyokütle kömürden daha reaktif olmakla birlikte genellikle 800 ve 1000°C arasında gazlaşır (Dahlquist, 2013; Chen and Peng, 2014). Bu işlemin en önemli özelliklerinden birisi uygulamalarının esnekliğidir. Şekil 2.3’de gazlaştırma yönteminin sunduğu çeşitli alternatifler gösterilmiştir (Brown, 2011).



Şekil 2.3. Gazlaştırma işleminin sunduğu çeşitli alternatifler (Brown, 2011).

Bu yöntem termal güç üretiminde, hidrojen üretiminde, yakıt ve kimyasalların sentezlenmesinde kullanılabilir. Özellikle kömürün gazlaştırılarak sıvı yakıtların elde edilmesi ikinci dünya savaşından beri kullanılmaktadır. Bu sayede gazlaştırma tabanlı enerji rafinerilerinde aynı anda kimyasal ürünlerin ve enerjinin üretilmesi mümkün olabilmektedir (Brown, 2011; Nemanova, 2014). Gazlaştırma prosesini etkileyen parametreler hammadde parçacık boyutu, nem içeriği, basınç, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, gaz-katı etkileşimi olarak sıralanabilir (Kauriinoja, 2010).

#### 2.4.2. Hidrotermal Proses

Hidrotermal proses su içerisinde genel olarak basınç altında 200-500°C sıcaklıkta gerçekleştirilen biyokütleden deoksijenasyona uğramış sıvı ürün elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir (Brown, 2011; Tekin, 2013; Chen and Peng, 2014). Biyokütlenin yapısındaki organik yapıların, su içerisinde sıcaklık ve basınç etkisiyle yararlı kimyasal ve yakıtlara dönüştürülmesi işlemi olup biyokütle için uygun bir

yöntemdir. Pirolize göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu işlem hidrotermal sıvılaştırma ve hidrotermal gazlaştırma olmak üzere iki ana grupta incelenebilir. Eğer düşük sıcaklıklarda hidrotermal proses gerçekleştirilirse sıvılaştırma ön plana çıkmaktadır. Islak gazlaştırma olarak da adlandırılabilen hidrotermal gazlaştırmada ise daha yüksek sıcaklıklar uygulanarak, sıvılaştırma mekanizmasının daha ileri düzeyde, büyük moleküllerin bozundurulmasıyla gaz oluşturmak üzere parçalanması işlemidir. Hidrotermal gazlaştırmanın enerji etkinliği yaklaşık olarak %45-70 aralığındadır. Süperkritik koşullardaki su biyokütlenin etkili gazlaştırmasında ön koşul olmakla birlikte, katalizörlerin kullanılmasıyla daha düşük sıcaklıklarda da bu işlem gerçekleştirilebilmektedir (Savage et al., 2010; Brown, 2010; Elliott, 2011; Akalın et al., 2017). Hidrotermal işlemin nem içeriği yüksek biyokütlelere uygulanabilmesi dolayısıyla proses etkinliğini azaltan, ek bir enerji ve zaman sarfiyatına neden olan kurutma işleminin olmaması en önemli avantajlarından birisidir. Aynı zamanda prosesdeki suyun çözücü, reaktant ve katalizör olarak davranması da prosesin avantajlarından biridir. Avantajları yanında bu prosesin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan birisi hidrotermal prosesde suyun buharlaşmasını azaltmak amacıyla basınç kullanılması gerektiğidir. Bu da fazladan enerji sarfiyatı gerektirir. Ayrıca proses sonucunda oluşan ıslak atıkların basınç altında pompalanarak uzaklaştırılması da sorunlardan birisidir. Suyun kullanılması farklı ürünlerin oluşumuna neden olan iyonik reaksiyonlara sebep olurken; bu reaksiyonlar aynı zamanda sistemde korozyona da neden olabilmektedir. Sisteme su transferinin gerçekleştirilmesi de dezavantajlarından birisidir (Savage et al., 2010; Elliott, 2011).

#### **2.4.2.1. Hidrotermal Sıvılaştırma**

Hidrotermal sıvılaştırma konusunda araştırmaların başlangıcı 1930'lu yıllara kadar dayanmakla birlikte, ticari ölçekte selüloz biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırması konusundaki önemli bir çalışma 1970 yılında Pittsburgh Enerji Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir (Cao et al., 2017; Gollakota et al., 2018). Biyokütle karmaşık yapıda olmasından dolayı biyokütlenin sıvılaştırma mekanizması ve reaksiyonları da karmaşık olmakla birlikte hidrotermal sıvılaştırma mekanizmasında üç ana basamak bulunmaktadır. Bunlar depolimerizasyon, bozunma

(dekompozisyon) ve yeniden birleşmedir (rekombinasyon) olup; kısaca biyokütlenin bozunma ve depolimerizasyon sonucu küçük bileşiklere ayrılması meydana gelir (Gollakota et al., 2018). Depolimerizasyon kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak makromoleküllerin ardışık olarak çözünmesi olup, belirleyici parametreler olan sıcaklık ve basınç uzun zincirli polimerleri kısa zincirli hidrokarbonlara dönüştürür. Biyokütlenin dekompozisyonu aşaması yarıma, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyon basamakları içerir. Dehidrasyon ve dekarboksilasyon biyokütleden oksijenin H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> olarak uzaklaştırılmasını sağlar. Makromoleküller de polar oligomer ve monomerler oluşturmak üzere hidroliz olurlar. Son basamak olan reaktif kısımların rekombinasyon ve repolimerizasyonu hidrojen bulunamaması sebebiyle başlangıçtaki proses adımlarının tersinir olarak meydana gelmesidir. Ortamda serbest hidrojen bulunamaması ya da serbest radikallerin derişiminin çok fazla olması durumunda bu parçalar büyük molekül ağırlıklı çar bileşikleri oluşturmak üzere tekrar birleşirler (Gollakota et al., 2018).

Selülozun yapısındaki glukoz monomerleri birbirine hidrojen bağları ile bağlıdır. Yüksek sıcaklık ve basınçtaki su selülozun hidrojen bağlı yapısını kırarak monosakkarit ve oligosakkaritlerin meydana gelmesini sağlar (Cao et al., 2017; Gollakota et al., 2018). Hemiselüloz dallanmış zincirleri sebebiyle selülozdan daha zayıf kristalliliğe sahiptir ve 120°C üzerindeki sıcaklıklarda kolaylıkla hidrolize olur. Hidroliz sırasında şekerlerin bozunma reaksiyonları da meydana gelir. Ligninden düşük molekül ağırlıklı ürünlerin oluşması lignin yapısındaki C-C veya C-O-C bağlarının kırılmasına bağlıdır. Bu bağların kırılması ve hidrolizi, demetoksilasyon, alkilasyon ve kondensasyon reaksiyonları ligninin hidrotermal sıvılaştırılmasında fenolik türevlerin oluşması için birbiriyle yarışır (Cao et al., 2017).

#### **2.4.3. Piroliz ve Piroliz Bağlı Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi (Py-GC/MS)**

Piroliz, genel olarak biyokütleden biyo-yağ olarak adlandırılan yüksek enerjili taşınabilir sıvı yakıtların elde edilmesinde kullanılan ve organik maddelerin azot, argon gibi inert gazlarla sağlanan oksijensiz ortamda termal bozunumu olarak tanımlanabilen bir termokimyasal dönüşüm prosesidir (Bridgwater, 2010; Kauriinoja,

2010; Tekin, 2013). Doğrudan yakmadan farklı olarak piroliz işlemi oksijensiz ortamda meydana gelir. Piroliz sırasında biyokütle yapısındaki kompleks büyük hidrokarbonlar daha küçük ve basit moleküllü gaz, sıvı (piroliz sıvısı, biyo-yağ) ve katı ürünlere (çar) parçalanır (Kauriinoja, 2010; Fu et al., 2013; Basu, 2013). Bu üç ürün türü piroliz işlemi sonucunda her zaman oluşsa da elde edilen bu ürünlerin dağılımı ve bu ürünlerin içeriği biyokütle türü, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, biyokütlenin parçacık boyutu, reaktör konfigürasyonu, piroliz sistemine bağlı olarak değişiklik gösterir. Genel olarak düşük piroliz sıcaklıkları ve uzun reaksiyon süreleri çar adı verilen katı ürün oluşumuna neden olurken; yüksek piroliz sıcaklıkları ve kısa reaksiyon süreleri sıvı ürün oluşumunu artırmaktadır (Bridgwater, 2010; Venderbosch and Prins, 2011; Atadana, 2010; Aggarwal, 2013). Piroliz işleminin bazı avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Pirolizden elde edilen biyo-yağların hammaddeye göre daha az depolama alanına ihtiyaç duyması ve buna bağlı olarak daha düşük taşıma maliyeti
- Daha az işlem yoğunluğuna sahip olması
- Diğer geleneksel metotlara göre biyokütleden biyoyakıt ve diğer kimyasalları elde etmenin daha ucuz yolu olması
- Çeşitli biyokütle kaynaklarından geniş yelpazede yakıtlar çözücüler, kimyasallar ve diğer değerli ürünler elde edilebilmesi. (Venderbosch and Prins, 2011; Li et al., 2013)

Piroliz sonucunda biyokütle yapısındaki lignin, selüloz, hemiselüloz ve varsa ekstraktifler bozunma ürünleri olan çeşitli küçük moleküllere parçalanır ve temelde sıvı ürün, katı ürün, gaz ürün olmak üzere üç tür ana ürüne dönüşür. Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen gaz ürün genel olarak CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> gibi maddeler dışında çeşitli hidrokarbonlar içermektedir. Biyokütle ilk ürünlerinden birisi olan ve ağır moleküllerden oluşan yoğunlaşabilen gazlar, reaksiyon ortamını terkettikten sonra soğutmayla yoğunlaşır ve pirolizin sıvı verimine eklenir. Yoğunlaşamayan gaz karışımı olan düşük molekül ağırlıklı gazlar karbon dioksit, karbon monoksit, metan, etan gibi bileşiklerdir. Elde edilen gaz ürünün ısı değeri yüksektir ve santrallerde kullanılabilir. Bunun dışında gaz ürünün ısısından faydalanarak



hammadenin kurutulması işleminde kullanan sistemler mevcuttur (Basu, 2013; Ertaş, 2010; Önal, 2007; Çepelioğulları, 2011).

Sıvı ürün; piroliz sıvısı, tar, biyo-yağ olarak da adlandırılabilen siyah-koyu kahve rengine, katransı sıvı olup çoğunlukla hidrokarbon karışımlarından meydana gelir. Ancak bu rengin koyuluğu biyo-yağ içerisindeki bileşenlere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Biyo-yağın yoğunluğu da geleneksel akaryakıtlardan daha fazladır. Oksijen içeriği de petrol kaynaklı yakıtlara göre nispeten daha fazladır (Bridgwater, 2010; Atadana, 2010; Çepelioğulları, 2011; Brown, 2011). Biyokütlenin selüloz, hemiselüloz, lignin bileşenlerinin hızlı ve eş zamanlı depolimerizasyonu ve parçalanmasıyla biyo-yağ oluşur. Depolanması ve taşınması daha kolay olan, ham biyokütleden daha yüksek enerji içeriğine sahip piroliz sıvısı başta biyoyakıt olarak elektrik ve ısı üretiminde kullanılır. Bunun dışında biyo-yağlar çeşitli işlemlere tabi tutularak (ekstraksiyon, ayırma, hidroparçalama, v.b.) yapıştırıcı üretimi, yiyeceklerde katkı maddesi olarak, gübrelerde kullanılacak değerli kimyasalların elde edilmesi ve yüksek kalitede yakıtların elde edilmesi sağlanabilmektedir (Çepelioğulları, 2011; Erşen, 2011; Dufour, 2016).

Pirolizden elde edilen katı ürün çar veya biyoçar olarak da adlandırılabilir. İçeriğinde başlıca karbon olmakla birlikte bir miktar oksijen ve hidrojen de içerir. Pirolizden elde edilecek katı ürün miktarı proses koşullarına göre değişmekte olup, genel olarak düşük veya orta sıcaklıklarda yavaş olarak gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda katı ürün miktarı artmaktadır. Pirolizden elde edilen çarın enerji içeriği genel olarak hammaddeden daha yüksek olup, heterojenliği de daha azdır. Çar fırınlarda direk olarak veya kömürle karıştırılarak yakılabilir, odun gibi gazlaştırılabilir veya aktif karbon, adsorbent, karbon siyahı gibi maddelerin üretiminde kullanılabilir (Önal, 2007; Çepelioğulları, 2011; Dufour, 2016).

Piroliz işleminde öncelikle ısıtma ile biyokütle kurur ve sonrasında 100-150°C arasında birincil piroliz ürünleri olan uçuculara (gaz, su ve birincil tar) ve çara ayrışır. Birincil tarlar biyokütle makromoleküllerinin termal bozunmasıyla oluşmuş yüzlerce molekül türünü içermektedir. Bu moleküller lignin bozunmasından oluşan metoksifenollerden ve selüloz ile hemiselülözün parçalanmasından meydana gelen

ketonlar, eterler, aldehitler, furan türevlerini içermektedir. Daha sonra uçucular gaz fazda ikincil tepkimelere maruz kalırlar. Birincil tarlar, reaktör içinde ikincil (fenolikler ve olefinler) ve üçüncül tarlara (polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve metil aromatikler) dönüşebilmektedir (Basu, 2010; Ertaş, 2010; Venderbosch and Prins, 2011; Dufour, 2016). Lignoselülozik biyokütlenin yapısındaki hemiselülozun termal bozunması ~150-300°C sıcaklıklarda olmaktadır. Selülozun termal bozunması yaklaşık olarak 200-400°C'de olup, lignin ise yaklaşık olarak 150-600°C'de termal olarak bozunur (de Wild, 2011).

Piroliz yöntemi kendi arasında ısıtma hızına bağlı olarak farklı şekillerde sınıflandırılrsa da genel olarak hızlı ve yavaş piroliz olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. Yavaş piroliz ısıtma hızının düşük olduğu bir yöntem olup, sıvı ve gaz üründen daha çok miktarda katı ürün oluşmasına neden olan bir süreçtir. Ayrıca reaksiyon süresinin uzun tutulması gaz fazındaki ürünlerin diğer ürünlerle reaksiyonuna devam etmesine neden olarak çar oluşumuna neden olmaktadır (Uysal, 2011; Fu et al., 2013). Hızlı piroliz ise çok daha yüksek ısıtma hızına sahip bir işlem olup, sıvı ve gaz ürün üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek ısıtma hızı termal olarak kararsız biyokütle bileşenlerinin çara dönüşmeden sıvı ürüne dönüşümünü sağlar ve %75'e varan oranlarda sıvı ürün verimine olanak verir. Bunun için oluşan piroliz buharlarının hızlı olarak soğutulması da tercih edilir (Bridgwater, 2010; Uysal, 2011; Çepelioğulları, 2011; Aggarwal, 2013).

Piroliz türleri aynı zamanda uygulamalı ve analitik piroliz olarak ikiye ayrılabilir. Uygulamalı piroliz işlemi katı, sıvı, gaz gibi piroliz ürünleri elde etmek için kullanılır ve bu işlem sonucunda elde edilen ürünler çeşitli yöntemlerle analizlenir. Analitik piroliz yöntemi ise analitin oksijensiz ortamda ısı etkisiyle bozunması sonucu oluşan ürünleri ve dolayısıyla çar karakterizasyonunu da içeren bir tekniktir. Analitik piroliz biyokütle ve biyokütle bileşenlerinin bozundurulması için kullanılan etkin bir yöntemdir. Bu teknik biyokütlenin bozunma mekanizmasını incelemek için etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda katalizör kullanılması halinde katalizörün etkisi ve rolünü belirlemede yardımcı olur. Biyokütlelerin, makromoleküler ve heterojen malzemelerin analitik pirolizi gaz kromatografisi kütle spektrometresine bağlı piroliz sistemiyle (Piroliz bağlı GC/MS

(Py-GC/MS)) gerçekleştirilir. Bu analitik teknikte madde ısıya maruz bırakılır ve oluşan uçucu ve yarı uçucular GC/MS ile doğrudan ve hızlı bir şekilde analiz edilerek tespit edilir. Bu teknik biyokütle ve diğery malzemelerin bozunması sonucu oluşan ürünlerin analizlenmesinde çok hızlı ve güvenilir bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır (Akalin and Karagöz, 2014).

Bu tekniğın bazı dezavantajları da bulunmaktadır. En önemli dezavantajlarından birisi pirolizin parçalanma ve fraksiyonların yeniden düzenlenmesiyle birlikte çok sayıda bileşen meydana getirmesidir. Biyokütle piroliz sıvıları ya da biyo-yağlar önemli miktarda organik bileşikler bulunduran kompleks karışımlardır. Bu piroliz sıvılarının yapısı hammadde ve piroliz parametrelerine (sıcaklık, ısıtma hızı, katalizör kullanımı, vb.) bağılı olarak değışiklik gösterse de genel olarak yapılarında oksijen içerikli hidrokarbonlar bulunmaktadır. Piroliz bağılı GC/MS biyokütleden meydana gelen bu bileşiklerin nasıl oluştuğunu anlamamıza olanak sağılayan önemli bir tekniktir (Akalin and Karagöz, 2014).

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. HAMMADDELER

Deneyleerde kullanılan karaçam odunu talaş olarak Karabük'teki yerel bir ahşap işleme firmasından temin edilmiştir. Karaçam odunu ağırlıkça (ağ.) %28,20 lignin, %48,51  $\alpha$ -selüloz ve %71,03 holoselülozdan oluşmaktadır. Odun talaşları ağ. %81,52 uçucu madde, %7,30 nem, %0,75 kül ve %5,38 ekstraktif madde içermektedir. Deneyleerde kullanılan bir diğere hammadde olan kükersit bitümlü şist, Eesti Energia'nın Estonya'nın Auvere bölgesindeki Narva tesisinden temin edilmiştir. Yapısında ağ. %1,06 nem, %37,30 organik madde, %49,87 uçucu madde, %45,86 kül ve %4,31 sabit karbon bulunmakta olup, 920°C'deki kızdırma kaybı %52,14'tür.

#### 3.2. HAMMADDE VE ÜRÜNLERE YAPILAN ANALİZLER

Deneyleerde kullanılan biyokütle olan karaçama nem, kül, uçucu madde analizi gerçekleştirilmiştir. Bitümlü şistin kül, uçucu ve diğere tüm analiz bilgileri şirket tarafından sağlanmıştır. Hammaddelerin içeriklerindeki karbon, hidrojen, oksijen ve azot oranlarını belirlemek amacıyla elementel analiz yapılmıştır.

##### 3.2.1. Nem Tayini

Kullanılan biyokütlenin nem içeriğini belirlenmesi için ilk ağırlıkları ( $W_0$ ) hassas terazide tartılarak belirlendikten sonra etüvde  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'deki sıcaklıkta bir saat süreyle bekletilmiştir. Bu süre sonunda etüvden çıkarılmış ve desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra son ağırlığı ( $W_s$ ) hassas terazide ölçülmüştür. Biyokütlenin yüzde nem içeriği aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Nem \%} = [(W_0 - W_s) / W_0] \times 100 \quad (3.1)$$

$W_0$ : Alınan örnek ağırlığı (g),

$W_s$ : Deneyden sonraki ürün ağırlığıdır (g).

### 3.2.2. Kül Tayini

Öncelikle kurutulan örnekler 2 g alınmak üzere hassas terazide tartılmıştır. Daha sonra sabit tartıma getirilmiş krozede fırın içerisinde sıcaklık 600°C'ye çıkarılarak hammadde içeriğindeki tüm karbon yanana kadar bekletildikten sonra desikatörde oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Ardından hassas terazide tartılıp boş krozenin ağırlığı çıkarılarak son değer ( $W_s$ ) bulunmuştur. Biyokütlenin kül içeriği %2,15 olarak bulunmuş olup, hesaplamada aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Kül (\%)} = (W_s / W_0) \times 100 \quad (3.2)$$

$W_0$ : Kuru haldeki örnek ağırlığı (g),

$W_s$ : Deneyden sonraki ürün ağırlığı (g).

### 3.2.3. Uçucu Madde Tayini

Uçucu madde tayinini gerçekleştirmek amacıyla biyokütle kurutulduktan sonra oda sıcaklığında 1 gram ( $W_0$ ) tartılarak, sabit tartıma getirilmiş kapalı kroze içerisinde 7 dakika boyunca 950 ± 5°C'deki fırında bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar desikatörde soğuması beklenen kroze daha sonra hassas terazide tartılarak ağırlık ( $W_s$ ) belirlenmiştir. Hammaddenin uçucu madde miktarı %76,1 olarak bulunmuş olup, hesaplamada aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Uçucu madde miktarı \%} = [(W_0 - W_s) / W_0] \times 100 \quad (3.3)$$

$W_0$ : Kuru halde alınan örnek ağırlığı (g),

$W_s$ : Deneyden sonraki ürün ağırlığıdır (g).

### 3.2.4. Elementel Analiz

Hammaddeler, hidrotermal sıvılaştırma ve süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağ ve katı ürünlere LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. Hammaddelerin % karbon (C), % hidrojen (H) ve % azot (N) içeriği belirlenmiştir. % Oksijen (O) miktarı farktan hesaplanmıştır.

### 3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hidrotermal sıvılaştırma ve süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların içeriğindeki hafif nafta, ağır nafta, hafif gaz yağı ve ağır gaz yağı fraksiyonlarının literatürdeki önceki çalışmaya göre belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir (Anastasakis and Ross, 2015). Bu amaçla termal gravimetrik analizör (TGA, 7200 system, SII NanoTechnology Inc., Chiba, Japan) kullanılmıştır. Sıcaklık 25 ile 800°C aralığında olup, 20 mL.dak<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>'de ısıtma hızı 3°C.dk<sup>-1</sup> olarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.6. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizleri

Hidrotermal sıvılaştırma ve süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların içeriği gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazı (GC-MS) kullanılarak analiz edilmiştir. Ayırma işlemi 30 m x 0.25 mm i.d. fenil metil siloksan kapiler kolona sahip 6890 Gas Chromatograph Agilent kullanan HP5MS ile gerçekleştirilmiştir. Yağlar için kullanılan sıcaklık programı şu şekildedir. 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 6°C/dk ısıtma hızıyla 10 dakika bekletilmek üzere sıcaklık 270°C'ye çıkarılmıştır. Son olarak 15°C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık 280°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (1 mL.dk<sup>-1</sup>) kullanılmıştır. Kolon sonunda elektron çarpışma iyonizasyonu moduyla çalıştırılan Agilent 5973 serisi kütle seçici detektörü kullanılmıştır. Biyo-yağların içerisinde bulunan organik bileşikler NIST kütüphanesine sahip G1035A yazılımı ile aydınlatılmıştır.

### 3.3. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA VE SÜPERKRİTİK METANOL EKSTRAKSİYONU DENEYLERİ

Birlikte-sıvılaştırma deneylerinde 500 mL'lik paslanmaz çelikten yapılmış Parr reaktör (Parr 4848 yüksek basınç ve yüksek sıcaklık reaktörü, Parr Instrument Co., Moline, Illinois) kullanılmıştır. Tipik bir ko-hidrotermal sıvılaştırma deneyinde 20 g hammadde karışımı (farklı karaçam ve bitümlü şist oranlarında (1:1, 1:2 ve 2:1) reaktör içerisine konulmuştur. Daha sonra reaktör içerisindeki havayı uzaklaştırmak amacıyla üç kez azot gazı ile yıkanmış ve son olarak başlangıç basıncı 2 MPa olacak şekilde inert atmosfer sağlanmıştır. Hidrotermal sıvılaştırma deneylerinde ise karışım yerine 20 g karaçam veya bitümlü şist tek başına kullanılmıştır. Başlangıç basıncı ayarlandıktan sonra reaktör istenen sıcaklığa (250, 300, 350°C) 250 rpm karıştırma hızıyla birlikte ısıtılmıştır. Reaktör istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Tüm deneyler üç kere tekrar edilmiş ve standart sapmalar yağ ve katı ürün verimleri grafiklerindeki barlarda gösterilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktör içeriden geçen su soğutma sistemiyle soğutulmuştur. Gaz ürünler reaktör içerisinden uzaklaştırıldıktan sonra reaktör içeriği diklorometan ile yıkanmıştır. Elde edilen katı ve sıvı karışımı vakum filtrasyonu ile ayrılmıştır. Hidrotermal sıvılaştırma deneylerinde, sıvı fraksiyon eşit miktarda diklorometan ile (300 mL) ekstrakte edilmiş ve elde edilen çözelti susuz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra filtre edilmiştir. Daha sonra çözelti döner buharlaştırıcıda oda sıcaklığında buharlaştırılarak yağ elde edilmiştir. Süperkritik metanol ekstraksiyonu deneylerinde ise reaktör açıldıktan sonra reaktör bileşenleri diklorometan ile yıkanmıştır. Katı ve sıvı fraksiyonlar vakum filtrasyonu ile ayrılmıştır. Sıvı kısım susuz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra filtre edilmiştir. Çözeltinin uzaklaştırılmasının ardından elde edilen yağ miktarı tartım sonucunda hesaplanmıştır. Hidrotermal sıvılaştırma ve süperkritik metanol ekstraksiyonunda, sıvı ve katı ürünlerin ayrılması sonucunda filtre kağıdında elde edilen katı ürünler etüvde 105°C'de 14 saat kurutulmuştur. Ve miktarı terazi yardımıyla hesaplanmıştır. Kükersit bitümlü şistindeki yağ verimleri bitümlü şistteki organik madde miktarı baz alınarak hesaplanmıştır.

### 3.4. PİROLİZ BAĞLI GAZ KROMATOĞRAFİSİ KÜTLE SPEKTROMETRESİ (Py-GC/MS) DENEYLERİ

Piroliz bağı GC/MS (Py-GC/MS) deneyleri iki ayrı bağımsız olarak ısıtılabilen reaktöre sahip Tandem mikropiroliz sistemi (Rx-3050 TR, Frontier Laboratory Ltd., Koriyama, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada her iki reaktörün sıcaklığı da aynı tutulmuştur. Piroliz sıcaklıkları 400, 500, 600 ve 700°C olarak ayarlanmıştır. Tipik bir Py-GC/MS deneyinde, 0,5 mg örnek (yalnız karaçam, yalnız bitümlü şist ve ikisinin karışımı (0,5 mg karaçam/0,5 mg bitümlü şist) paslanmaz çelikten örnek kabına yerleştirilmiştir. Bu kap öncelikle reaktörün üst kısmında bekletilmiştir. Reaktördeki hava 4 dakika beklenerek taşıyıcı gaz ile uzaklaştırıldıktan ve her iki reaktör de istenilen sıcaklığa geldikten sonra kap reaktörün içerisine bırakılmıştır. Birinci reaktörde meydana gelen gaz halindeki piroliz ürünleri ikinci reaktörden geçerek GC/MS'e ulaşmıştır. Gaz kromatografisinin enjektör sıcaklığı 100:1 bölünme oranı ile 320°C'ye ayarlanmıştır. GC bağlantısı da aynı şekilde 320°C ayarlanmıştır. Ürünlerin analizi için gaz kromatografisi fırınında kullanılan program şu şekildedir: Başlangıç sıcaklığı olan 40°C'de 1 dakika bekledikten sonra 7°C/dak ısıtma hızı ile 320°C'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta da 2 dakika beklenmiştir. Sistemde UA-1 (30 m x 0,25 mm i.d. x 1,00 µm ft.) metal ayırma kolonu kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 1,0 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Ayrılan ürünler elektron iyonizasyon modunda m/z aralığı 15-550 ve tarama hızı 3,69 scans/s olan MS detektörü tarafından tanımlanmıştır.



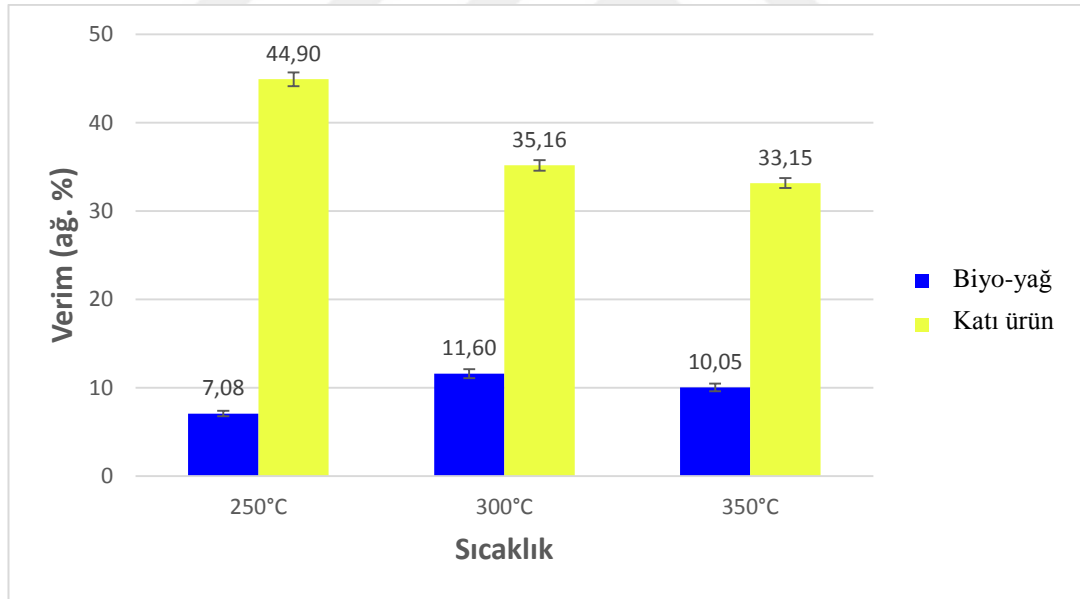
## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA DENEYLERİ

##### 4.1.1. Karaçam ve Bitümlü Şistin Hidrotermal Sıvılaştırılması

Şekil 4.1'de Karaçamın farklı 250, 300 ve 350°C'deki sıcaklıklarda 30 dakikalık bekleme süresinde hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yag ve katı ürün verimleri verilmiştir.

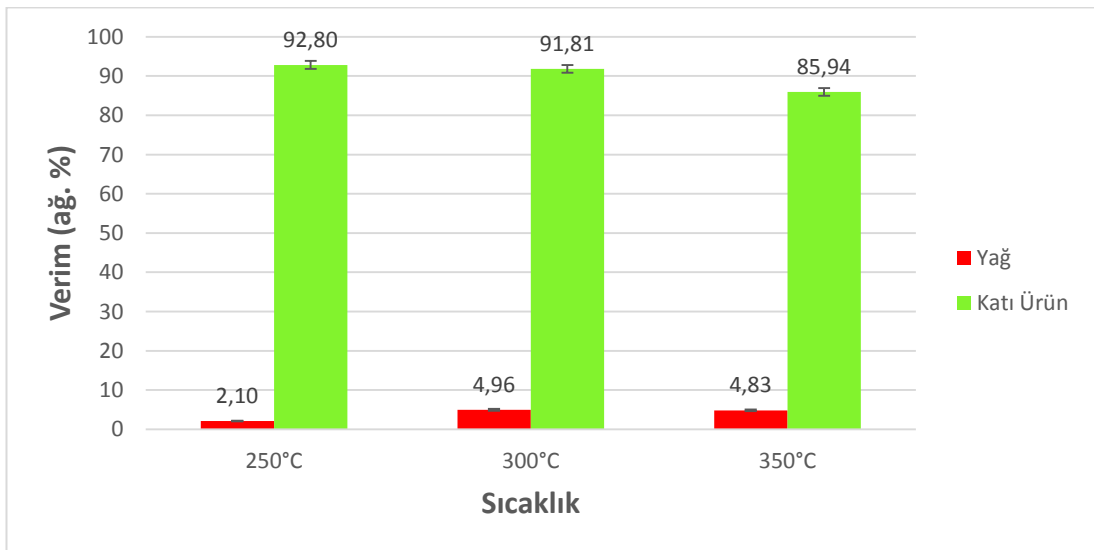


Şekil 4.1. Karaçamın farklı sıcaklıklarda 30 dakika bekleme süresinde hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yag ve katı ürün verimleri.

En düşük hidrotermal sıvılaştırma sıcaklığı olan 250°C'de biyo-yag verimi ağ. %7,08 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın 300°C'ye artırılmasıyla birlikte biyo-yag verimi de ağ. %11,60'a yükselmiş ve en yüksek değerine bu sıcaklıkta ulaşılmıştır. Sıcaklığın daha fazla artırılarak 350°C'ye çıkarılmasıyla biyo-yag verimi de bir miktar azalarak

ağ. %10,05 olmuştur. Farklı türdeki odunsu biyokütlelerin hidrotermal sıvılaştırmasının gerçekleştirildiği çalışmalarda da belirli bir sıcaklıkta biyo-yağ veriminin pik noktaya ulaştığı belirtilmiştir (Tekin et al., 2016; Akalin et al., 2017). Bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda biyo-yağların ikincil bozunması sonucu gaz ürünlerin oluşması sebebiyle biyo-yağ verimi de düşmektedir (Tekin et al., 2016). En yüksek biyo-yağ verimi için optimum sıcaklık biyokütlenin türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir (de Caprariis et al., 2017). En düşük sıcaklıkta (250°C) en yüksek katı ürün verimi (ağ. %44,90) elde edilirken sıcaklığın artmasıyla birlikte katı ürün verimi de azalarak 350°C’de en düşük değer olan ağ. %33,15 olmuştur (Akalin et al., 2019).

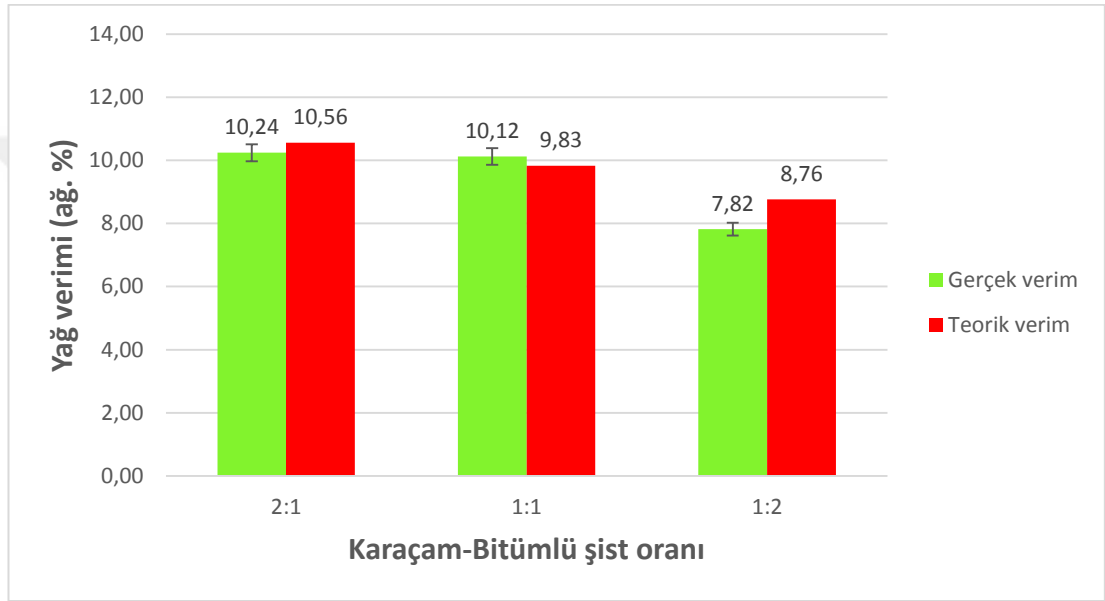
Kükersit bitümlü şistin (KBS) 30 dakikalık bekleme süresinde 250, 300 ve 350°C’deki sıcaklıklarda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağ ve katı ürün verimleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Elde edilen yağ verimleri karşılaştırıldığında oldukça az olmuştur. 250°C’de ağ. %2,10 olan yağ verimi sıcaklığın 300°C’ye artmasıyla birlikte ağ. %4,96’ya çıkmıştır. Sıcaklığında daha fazla artırılmasıyla yağ verimi hemen hemen aynı olmakla birlikte az bir miktar azalmıştır. Katı ürün verimleri 250°C’de (ağ. %92,80) ve 350°C’de (ağ. %91,81) yaklaşık olarak aynı olmuştur. Sıcaklığın 350°C’ye çıkarılmasıyla katı ürün verimi (ağ. %85,94) azalmıştır.



Şekil 4.2. Kükersit bitümlü şistin 30 dakikalık bekleme süresinde farklı sıcaklıklarda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağ ve katı ürün verimleri.

#### 4.1.2. Karaçam ve Bitümlü Şistin Birlikte Hidrotermal Sıvılaştırılması

Karaçam ve bitümlü şistin ayrı olarak hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen sonuçlara göre birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneyleri 300°C'de 30 dakika bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'de karaçam ve bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan yağ verimleri verilmiştir.

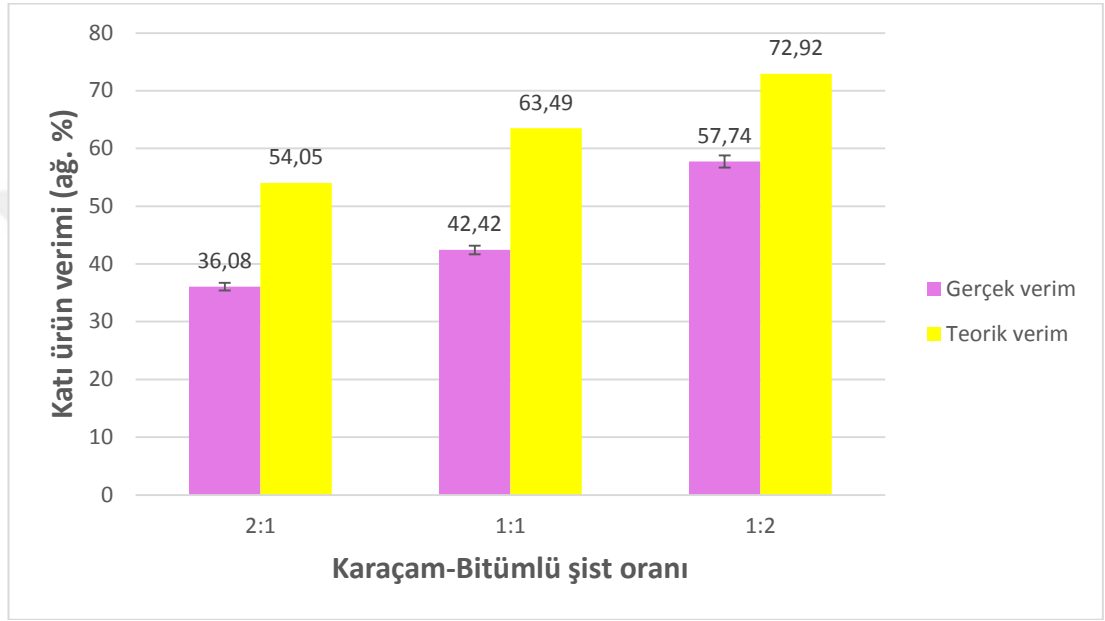


Şekil 4.3. Karaçam ve bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan yağ verimleri.

Karaçam-bitümlü şistin 2:1 ve 1:1 oranlarında karışımından elde edilen gerçek verimler (ağ. %10,24 ve 10,12) yaklaşık olarak aynı olmuştur. Karışımındaki bitümlü şist miktarının artırılmasıyla birlikte (karaçam-bitümlü şist oranı 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ veriminde de azalma gözlenmiştir. Birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen gerçek yağ verimleri ile teorik olarak hesaplanan yağ verimleri birbirine yakın bulunmuştur. Karaçam ile kükersit bitümlü şistin birlikte hidrotermal sıvılaştırmasının süperkritik su içerisinde (380°C ve 4 saat bekleme süresi) gerçekleştirildiği önceki çalışmada sinerjistik etkinin yağ verimi üzerine etkisi gözlenmiştir (Johannes et al., 2015). Çalışmada elde edilen verimler ile bu çalışmadan elde edilen verimler farklılık göstermiştir. Bunun sebebi söz konusu çalışmada karışımındaki bitümlü şistin

yüzdesinin ağırlık %0,1-1,0 arasında çok düşük miktarda kullanılmasıdır (Johannes et al., 2015).

Şekil 4.4’de karaçam ve bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen ve teorik olarak hesaplanan katı ürün verimleri verilmiştir.



Şekil 4.4. Karaçam ve bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan katı ürün verimleri.

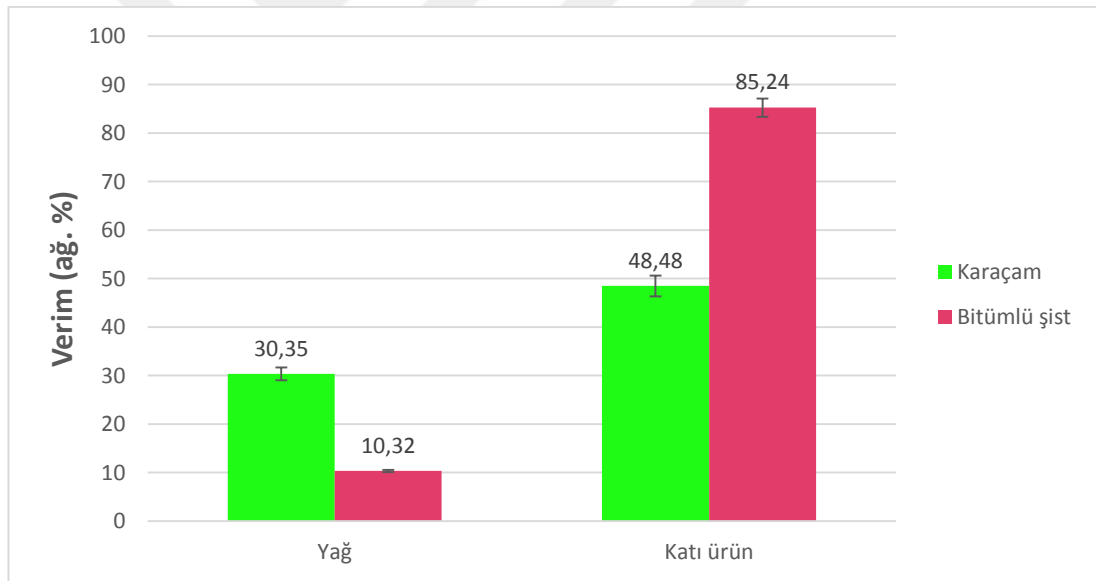
Şekil 4.4’den görüldüğü gibi karışımdaki karaçam miktarının (2:1) fazla olduğu durumda en düşük katı ürün verimi (ağırlık %36,08) elde edilmiştir. Karışımda kullanılan karaçam oranı azaldıkça hidrotermal sıvılaştırma sonucunda elde edilen katı ürün veriminde de önemli ölçüde artış meydana gelmiştir. Sıvı ürün verimlerinden farklı olarak katı ürün verimleri için hesaplanan teorik verimler, hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen gerçek katı ürün veriminden önemli ölçüde fazla olmuştur. Bunun nedeni muhtemelen gaz veya suda çözünen ürünlerden birinin veya her ikisinin de birlikte hidrotermal sıvılaştırma işleminde artmasıdır. Hesaplanan verimler ile birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen katı ürün verimleri arasında önemli ölçüde fark olsa da gerçek verim

değerleri karışımdaki karaçam oranının azalmasıyla hesaplanan verimlerle benzer eğilim göstermiştir.

## 4.2. SÜPERKRİTİK METANOL EKSTRAKSİYONU DENEYLERİ

### 4.2.1. Karaçam ve Bitümlü Şistin Süperkritik Metanol Ortamında Sıvılaştırılması

Karaçam ve bitümlü şist karışımının sıvılaştırılması su yerine metanol kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5’de karaçam ve bitümlü şistin ayrı olarak 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde süperkritik metanol ortamında sıvılaştırılmasından elde edilen yağ ve katı ürün verimleri verilmiştir.



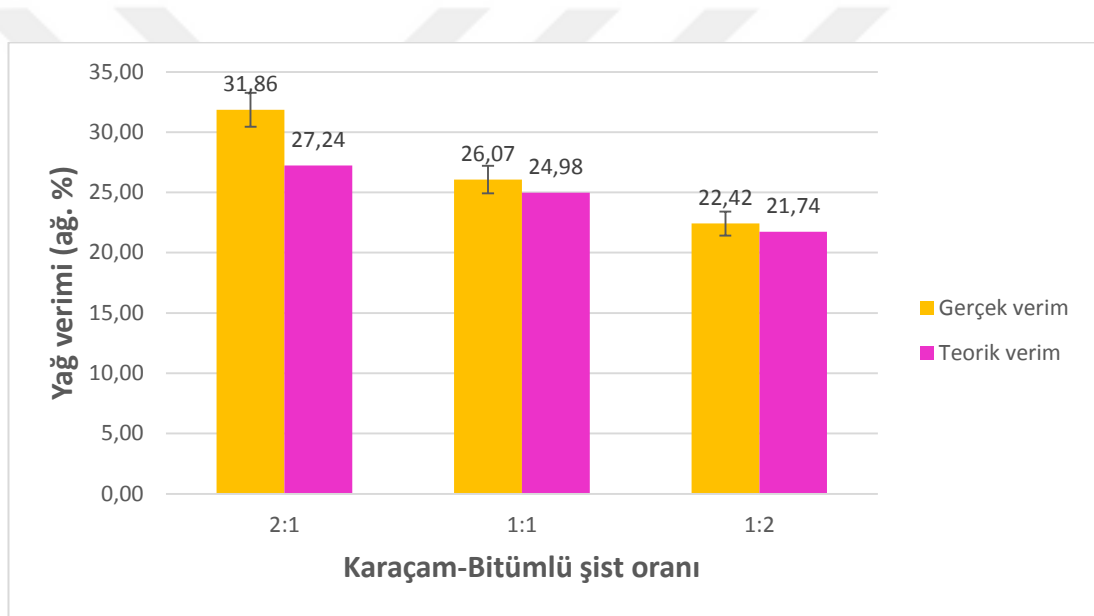
Şekil 4.5. Karaçam ve bitümlü şistin süperkritik metanol ortamında 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde sıvılaştırılmasından elde edilen yağ ve katı ürün verimleri.

Karaçamın 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde metanol içerisinde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen biyo-yağ ve katı ürün verimi sırasıyla ağ. %30,35 ve %48,48 olmuştur. Aynı proses koşullarında metanol kullanılarak bitümlü şistin sıvılaştırılması sonucunda ise yağ verimi ağ. %10,32 ve katı ürün verimi ağ. %85,24 olarak elde edilmiştir. Sıvılaştırma deneylerinde su yerine metanol kullanılması hem karaçam hem de bitümlü şisten elde edilen yağ verimlerinin iki kattan fazla

artmasına neden olmuştur. Süperkritik metanolün hidrojen verici olarak hareket etmesi ve çar oluşumunu engellemesi lignosellüloza yüksek reaktivite göstermesine neden olarak yüksek yağ verimi elde edilmesine neden olmuştur (Ishikawa et al., 2001; Minami et al., 2003; Tsujino et al., 2003; Yang et al., 2009; Tekin et al., 2018).

#### 4.2.2. Karaçam ve Bitümlü Şistin Birlikte Süperkritik Metanol Ekstraksiyonu

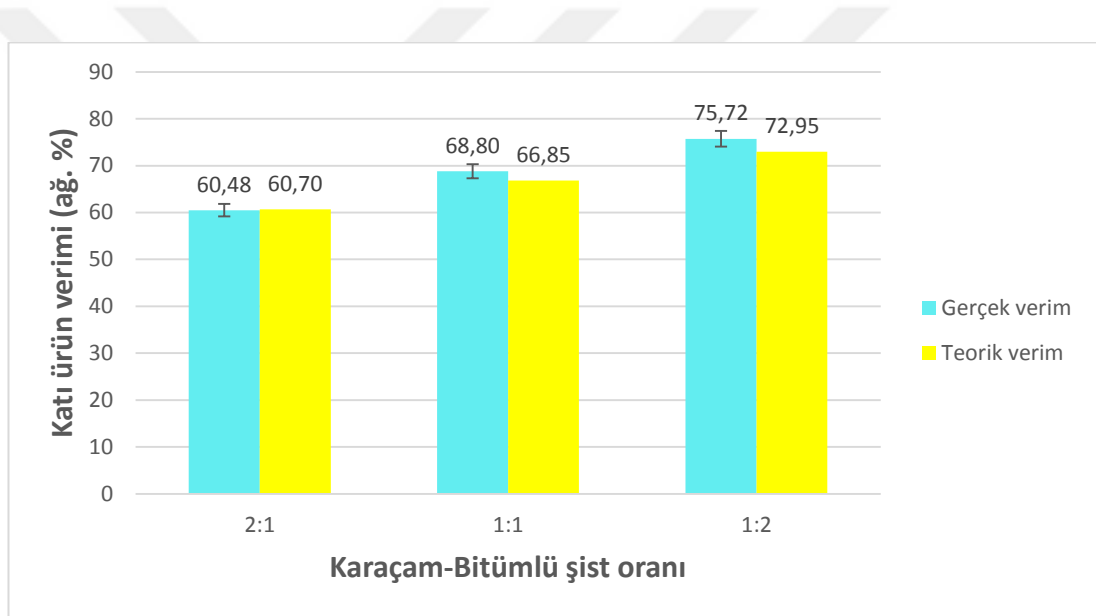
Şekil 4.6’da karaçam ve bitümlü şistin 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte süperkritik metanol prosesinde sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan yağ verimleri verilmiştir.



Şekil 4.6. Karaçam ve bitümlü şistin 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte süperkritik metanol prosesinde sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan yağ verimleri.

Şekil 4.6’den görüldüğü gibi en yüksek yağ verimi (ağ. %31,86) karışımdaki karaçam oranının en fazla olduğu koşulda (2:1) elde edilmiştir. Karışımdaki karaçam oranının azalmasıyla birlikte elde edilen yağ verimlerinde azalma meydana gelmiştir. Tüm oranlarda pozitif sinerjik etki gözlenmiş buna bağlı olarak birlikte süperkritik metanol prosesiyle elde edilen yağ verimleri hesaplanan teorik verimlerden yüksek olmuştur.

Karaçam ve bitümlü şistin 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte süperkritik metanol prosesinde sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan katı ürün verimleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Karaçam-bitümlü şist oranının 2:1 olduğu durumda katı ürün verimi ağırlık %60,48 olarak elde edilmiştir. Karışımda karaçam oranının azalması ve bitümlü şist oranının artmasına bağlı olarak elde edilen katı ürün verimlerinde de artış gözlenmiş ve en yüksek katı ürün verimi (ağırlık %75,72) karışımdaki bitümlü şist oranının en fazla olduğu (1:2) koşulda elde edilmiştir. Tüm koşullarda birlikte süperkritik metanol prosesinden elde edilen katı ürün verimleri ile teorik olarak hesaplanan katı ürün verimleri birbirine yakın olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. Karaçam ve bitümlü şistin 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte süperkritik metanol prosesinde sıvılaştırılmasından elde edilen ve teorik olarak hesaplanan katı ürün verimleri.

#### 4.3. KARAÇAM VE BİTÜMLÜ ŞİSTİN HİDROTERMAL VE SÜPERKRİTİK METANOL EKSTRAKSİYONU PROSESLİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ELEMENTEL BİLEŞİMLERİ

Çizelge 4.1’de hammaddeler (karaçam ve bitümlü şist) ile karaçam ve bitümlü şistin 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde hidrotermal ve farklı karaçam-bitümlü şist

oranlarında (2:1, 1:1, 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları verilmiştir.





Çizelge 4.1. Hammaddeler ile karaçam ve bitümlü şistin hidrotermal ve farklı karaçam-bitümlü şist oranlarında (2:1, 1:1, 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen yağların ve katı ürünlerin elementel bileşimleri.

Hammadde	Sıcaklık (°C)	Ürün	C	H	N	S	O <sup>a</sup>	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)	
	-	Hammadde <sup>d</sup>	70,46	8,11	0,30	4,14	16,99	1,38	0,18	32,76	
Bitümlü şist	250	Yağ <sup>c</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	
	300	Yağ	75,28	9,51	0,08	0,35	14,78	1,52	0,15	36,42	
	350	Yağ	74,03	9,32	0,06	0,30	16,29	1,51	0,17	35,45	
	250	Katı ürün	33,55	3,43	0,03	0,90	62,09	1,23	1,39	5,24	
	300	Katı ürün	31,97	3,73	0,08	0,83	63,39	1,40	1,49	4,89	
	350	Katı ürün	26,55	2,80	0,05	0,77	69,83	1,27	1,97	0,58	
Karaçam	-	Hammadde	47,48	7,24	0,82	-	44,46	1,83	0,70	18,46	
	250	Biyo-yağ	68,54	7,13	0,09	-	24,24	1,25	0,27	29,01	
	300	Biyo-yağ	67,81	7,20	0,11	-	24,88	1,27	0,28	28,76	
	350	Biyo-yağ	71,60	7,25	0,12	-	21,03	1,22	0,22	30,80	
	250	Katı ürün	45,37	4,80	0,25	-	49,58	1,27	0,82	13,35	
	300	Katı ürün	50,86	5,62	0,25	-	43,27	1,33	0,64	17,50	
KÇ-BŞ (2:1)	350	Katı ürün	53,44	5,22	0,29	-	41,05	1,17	0,58	18,19	
	300	Yağ	67,33	7,55	0,08	0,16	24,88	1,35	0,28	29,12	
	KÇ-BŞ (1:1)	300	Yağ	68,39	7,37	0,01	0,23	24,00	1,29	0,26	29,37
		300	Yağ	69,67	7,45	0,04	0,38	22,46	1,28	0,24	30,22
	KÇ-BŞ (1:2)	300	Katı ürün	51,02	4,92	0,16	0,76	43,14	1,16	0,63	16,64
		300	Katı ürün	45,66	3,45	0,17	0,84	49,88	0,91	0,82	11,53
KÇ-BŞ (1:2)	300	Katı ürün	38,73	3,46	0,17	0,93	56,71	1,07	1,10	8,00	

<sup>a</sup>farktan, <sup>b</sup>atomik oran, <sup>c</sup>madde miktarı analiz için yetersiz olduğu için analiz yapılamamıştır, <sup>d</sup>organik madde, KÇ: karaçam, BŞ: bitümlü şist, ÜİD: üst ısı değer

Tek başına karaçamın hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağ karaçam hammaddesinden daha yüksek karbon ve daha az oksijen içeriğine sahip olmuştur. Hammaddenin O/C atomik oranı 0,70 olurken; 250, 300 ve 350°C'den elde edilen biyo-yağların O/C atomik oranı ise sırasıyla 0,27, 0,28 ve 0,22 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre bu çalışmada çalışılan en yüksek sıcaklık olan 350°C deoksijenasyon reaksiyonları olan dekarboksilasyon, dekarbonilasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarını kolaylaştırıcı etki göstermiştir. Tek başına karaçamın hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağın üst ısıl değeri 350°C'de en yüksek (30,80 MJ/kg) olmuştur. Karaçamın hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen katı ürünlerin karbon içeriği hidrotermal sıvılaştırma sıcaklığının artmasıyla birlikte artmıştır. Bitümlü şistin tek başına hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağlar tek başına karaçamın hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlardan daha yüksek karbon ve daha az oksijen içeriğine sahiptir. En yüksek ısıl değere (36,42 MJ/kg) sahip yağ 300°C'deki sıvılaştırma sıcaklığından elde edilmiştir. Hammaddelerin tek başlarına hidrotermal prosesinde olduğu gibi karaçam-bitümlü şist karışımlarının hidrotermal sıvılaştırılması önemli ölçüde deoksijenasyona neden olmuştur. Hidrotermal sıvılaştırma prosesinde organik madde (lignoselüloz veya bitümlü şist) ısının yardımıyla birlikte deoksijenasyonlanarak yağ elde edilmesini sağlamaktadır (Tekin et al., 2014). Yağların karbon içeriği karışımdaki bitümlü şist oranı arttıkça artış göstermiştir. En yüksek üst ısıl değer 30,22 MJ/kg olarak karaçam/bitümlü şist oranı 1:2 olan deneyden elde edilmiştir.

Karaçam ve bitümlü şistin ayrı ayrı ve farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının süperkritik metanol ekstraksiyonu prosesine (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) tabi tutulması sonucu elde edilen ürünler ile hammaddelerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Karaçamın süperkritik metanol ekstraksiyonu prosesinden elde edilen biyo-yağ, karaçam ve karaçam-bitümlü şist karışımlarından elde edilen yağlardan daha düşük karbon içeriğine sahip olmuştur. Birlikte proses işleminden elde edilen yağların karbon içeriği ağırlık %60,28 ile 64,01 arasında olmuştur. Hidrotermal sıvılaştırma prosesindeki gibi karışımdaki bitümlü şist oranı arttıkça yağların karbon içeriği artarken, katı ürünlerin karbon içeriği azalmıştır. Birlikte süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağlar arasında en yüksek ısıl değer 27,65 MJ/kg ile karışımdaki bitümlü şist miktarının en fazla olduğu 1:2

oranından elde edilmiştir. Karaçam ve bitümlü şist karışımlarının süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların üst ısıl değerleri yalnızca bitümlü şistten elde edilen yağın ısıl değerinden (36,37 MJ/kg) daha az olmuştur. Katı ürünler arasında en yüksek ısıl değer (11,97 MJ/kg) ise bunun tam tersi olarak karışımdaki bitümlü şist miktarının en az olduğu (2:1) deneyden elde edilmiştir. Bitümlü şist oranı arttıkça katı ürünlerin üst ısıl değerleri de önemli ölçüde azalmıştır.

Çizelge 4.2. Karaçam ve bitümlü şistin ayrı ayrı ve farklı oranlardaki (1:2, 1:1, 1:2) karışımlarının süperkritik metanol ekstraksiyonu prosesine (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) tabi tutulması sonucu elde edilen ürünler ile hammaddelerin elementel analiz sonuçları.

Hammadde	Ürün	C	H	N	S	O <sup>a</sup>	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
Karaçam	Hammadde	47,48	7,24	0,82	-	44,46	1,83	0,70	18,46
Bitümlü şist	Hammadde <sup>c</sup>	70,46	8,11	0,30	4,14	16,99	1,38	0,18	32,76
Bitümlü şist	Yağ	75,71	9,26	0,19	0,77	14,07	1,47	0,14	36,37
	Katı ürün	28,18	3,08	0,03	1,27	67,44	1,31	1,79	2,01
Karaçam	Biyo-yağ	61,56	7,16	0,12	-	31,16	1,40	0,38	25,47
	Katı ürün	51,17	6,09	0,19	-	42,55	1,43	0,62	18,40
KÇ-BŞ 2:1	Yağ	60,28	7,44	0,07	0,26	31,95	1,48	0,40	25,32
KÇ-BŞ 1:1	Yağ	62,90	7,78	0,09	0,31	28,92	1,48	0,34	27,23
KÇ-BŞ 1:2	Yağ	64,01	7,67	0,10	0,33	27,89	1,44	0,33	27,65
KÇ-BŞ 2:1	Katı ürün	43,57	4,42	0,11	0,68	51,22	1,22	0,88	11,97
KÇ-BŞ 1:1	Katı ürün	36,47	3,48	0,16	0,71	59,18	1,15	1,22	6,80
KÇ-BŞ 1:2	Katı ürün	29,57	2,63	0,25	0,81	66,74	1,07	1,69	1,92

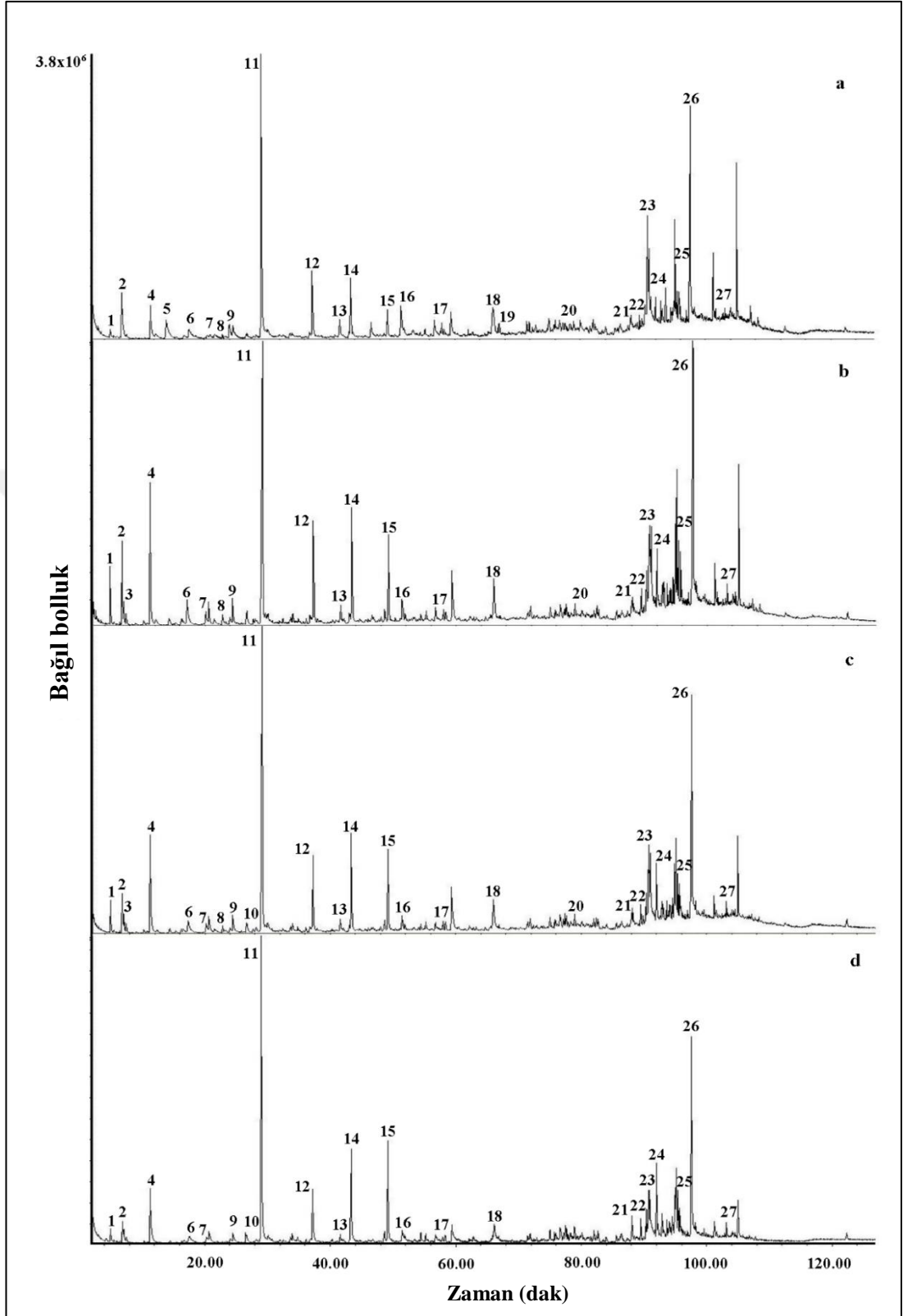
<sup>a</sup>farktan, <sup>b</sup>atomik oran, <sup>c</sup>organik madde, KÇ: karaçam, BŞ: bitümlü şist, ÜİD: üst ısıl değer

#### 4.4. KARAÇAM VE BİTÜMLÜ ŞİSTİN HİDROTERMAL VE SÜPERKRİTİK METANOL PROSELERİNDEN ELDE EDİLEN BİYO-YAĞLARIN VE YAĞLARIN İÇERİKLERİ

Şekil 4.8'de karaçamın tek başına hidrotermal sıvılaştırılmasından ve karaçam ile kükersit bitümlü şistin farklı oranlarda (KÇ-BŞ oranları 2:1, 1:1, 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen

yağların GC-MS analizi sonucunda elde edilen kromatogramlar verilmiştir. Kromatogramlarda tespit edilen bileşikler numaralarla gösterilmiştir. Şekil 4.8’de verilen kromatogramlardaki tanımlanan bileşiklerin listesi ise Çizelge 4.3’de verilmiştir.





Şekil 4.8. Karaçamın hidrotermal sıvılaştırılması (a) ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlarda ((b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından ( $300^{\circ}\text{C}$  ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağların GC/MS kromatogramları.

Çizelge 4.3. Karaçamın hidrotermal sıvılaştırılması ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağlarda bulunan bileşikler.

Pik no	K.S. (dak)	Eşleşme (%)	Bileşik	Alan (%)			
				KÇ	KÇ-BŞ 2:1	KÇ-BŞ 1:1	KÇ-BŞ 1:2
1	4,93	87	Siklopentanon	0,33	0,88	0,82	0,62
2	6,86	91	2-Siklopenten-1-on	1,93	1,40	1,32	1,13
3	7,07	93	2-Metilsiklopentanon		0,51	0,66	
4	11,37	95	2-Metil-2-siklopenten-1-on	2,53	3,22	3,68	3,96
5	13,94	74	2,5-Hekzandion	2,53			
6	17,57	94	3-Metil-2-siklopenten-1-on	1,57	1,37	1,33	1,18
7	20,55	97	3,4-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,31	0,60	0,92	0,75
8	21,71	90	Fenol	0,62	0,31	0,43	
9	24,53	93	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	1,44	1,82	2,34	2,39
10	26,58	83	3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on			0,87	0,52
11	29,20	97	2-Metoksifenol	11,74	11,01	13,95	16,04
12	37,22	95	2-Metoksi-4-metilfenol	3,19	2,70	2,83	3,40
13	41,62	95	6-Metil-3-(1-metiletil)-2-sikloheksen-1-on	1,24	0,49	0,45	0,31
14	43,36	91	4-Etil-2-metoksifenol	2,65	2,70	3,45	5,20
15	49,22	91	2-Metoksi-4-propilfenol	1,30	2,01	2,75	5,13
16	51,42	96	Vanilin	2,90	0,83	0,74	1,72
17	56,82	95	1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon	1,23	0,41	0,30	0,57
18	66,06	83	4-Hidroksi-3-metoksi-benzenasetik asit	2,85	1,80	2,32	1,82
19	67,06	90	(1,1-Dimetil-2-feniletil)-(1,1-dimetiletil)diaziridinon	0,51			

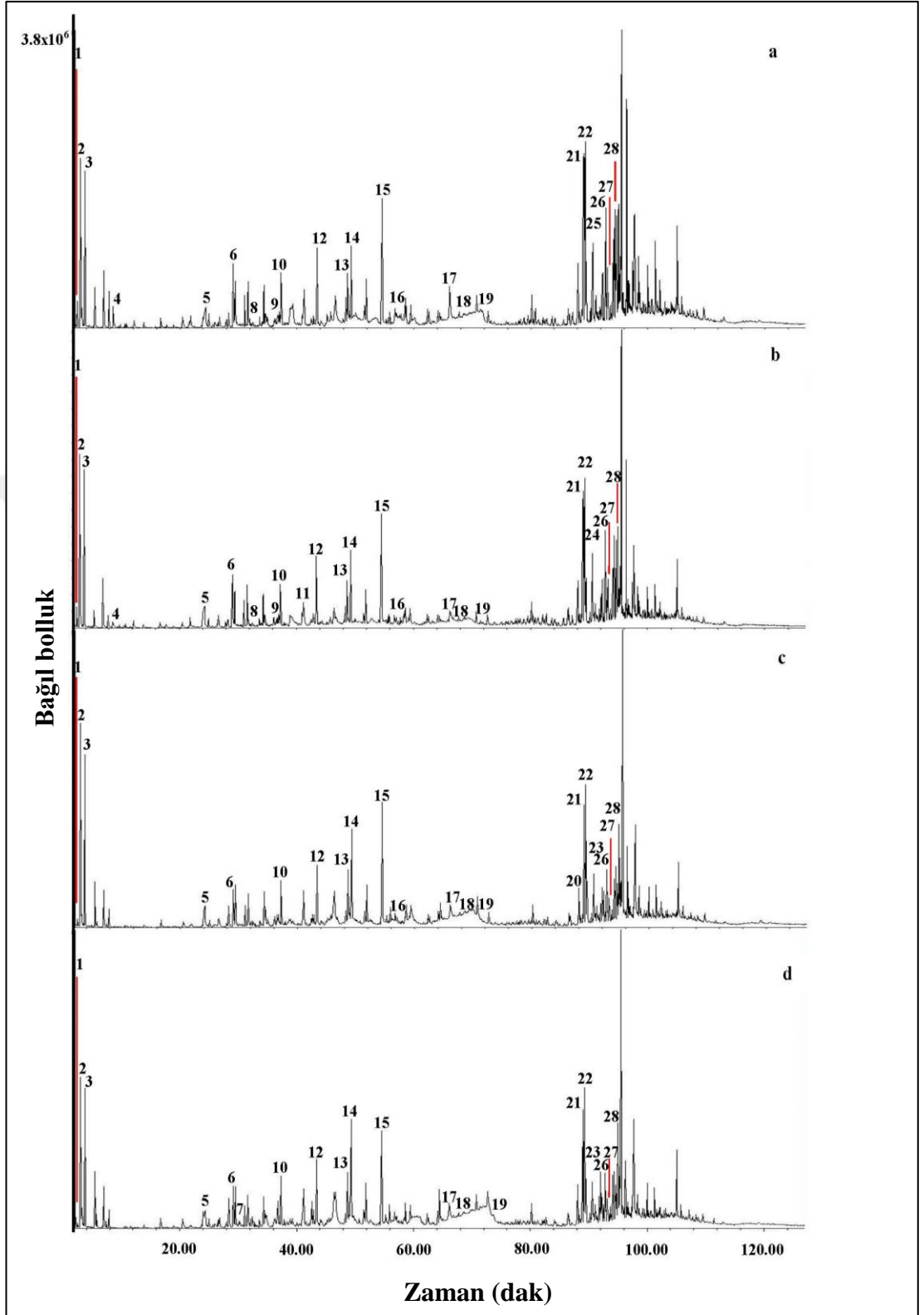
Çizelge 4.3. (devam ediyor).

Pik no	K.S. (dak)	Eşleşme (%)	Bileşik	Alan (%)			
				KÇ	KÇ-BŞ 2:1	KÇ-BŞ 1:1	KÇ-BŞ 1:2
20	82,38	97	n-Hekzadekanoik asit	0,19	0,42	0,49	
21	88,11	93	Bis(1-metiletil)-1,1'-bifenil	0,67	0,37	0,48	1,27
22	89,51	87	[1R-(1.alfa.,4a.beta.,4b.alfa.,7.beta.,10a.alfa.)]-7-Etenil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodekahidro-1,4a,7-trimetil-1-fenantrenkarboksaldehit	0,39	0,52	0,69	0,77
23	90,76	99	(E)-9-Oktadekanoik asit	7,12	7,35	5,29	2,33
24	92,01	80	1-Metil-7-(1-metiletil)fenantren	0,73	1,71	1,45	2,51
25	95,42	98	[1R-(1.alfa.,4a.beta.,10a.alfa.)]-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-1-fenantrenkarboksilik asit, metil ester	0,81	1,00	0,94	1,18
26	97,56	99	[1R-(1.alfa.,4a.beta.,10a.alfa.)]-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-1-fenantrenkarboksilik asit	8,68	9,50	9,44	10,37
27	103,17	91	(Z)-9-Oktadekenamit	0,32	0,31	0,36	0,48

Karaçamın hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağın içeriğinde oksijenli bileşikler bulunmaktadır. Benzer şekilde karaçam ve bitümlü şistin birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağlarda da oksijen içeren bileşikler bulunmaktadır. Yağlardaki başlıca bileşik 2-metoksifenol (gayakol)'dür. Bu bileşiğin bağıl miktarı yalnızca karaçam ve karaçam/bitümlü şist 2:1 oranından elde edilen yağlarda yaklaşık aynı olurken; bileşiğin bağıl miktarı karışımdaki bitümlü şist oranı arttıkça artmış ve en yüksek bağıl miktarı (%16,04) karaçam-bitümlü şist oranı 1:2 olan deneyden elde edilmiştir. Bunun dışında 4-etil-2-metoksifenol, 2-metoksi-4-propilfenol karaçamdan elde edilen biyo-yağdaki diğer fenolik bileşikler olmuştur. Bu bileşiklerin bağıl miktarları da benzer şekilde karışımdaki bitümlü şist oranı arttıkça artmıştır. 2-Metoksi-4-metilfenolün bağıl miktarı ise karaçamdan elde edilen biyo-yağa (%3.19) göre karaçam/bitümlü şist 2:1 oranındaki karışımdan elde edilen yağda bir miktar (%2.70) azalmıştır. Ancak karışımdaki bitümlü şist oranı arttıkça bu bileşiğin bağıl miktarı da artış göstermiş ve karaçam/bitümlü şist 1:2 oranında ise karaçamdan (%3.19) daha yüksek değere (%3.40) ulaşmıştır. Tüm deneylerde 2-metoksifenolden sonra bağıl miktarı en fazla olan diğer bir bileşik ise [1R-(1.alfa.,4a.beta.,10a.alfa.)]-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-1-fenantrenkarboksilik asit olup, benzer şekilde karışımdaki bitümlü şist oranı arttıkça bağıl miktarı da artış göstermiştir. Karaçamdan elde edilen biyo-yağın içeriğinde bağıl miktarı fazla olan bileşiklerden birisi de (E)-9-oktadekenoik asittir. Bu bileşiğin bağıl miktarı (%7,12) karaçam bitümlü şist ile birlikte kullanıldığında hafif bir şekilde (%7,35) artmıştır. Ancak 2-metoksifenolün aksine karışımdaki bitümlü şist miktarı arttıkça bu bileşiğin de bağıl miktarı önemli ölçüde (%2,33) azalmıştır. Karaçamdan elde edilen yağın içeriğinde ketonlar da bulunmaktadır. Bunlar arasında 2-siklopenten-1on ve 2-metil-2-siklopenten-1-on farklı oranlarda birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinde de rastlanan bileşiklerdir. Bitümlü şistin tek başına hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağın içeriği belirlenememiştir. Bunun sebebi GC-MS analizi yalnızca GC kolonunda ayrıştırılabilecek kadar hafif olan bileşikler için bağıl miktarın hesaplanmasını sağlayabilmektedir. Dolayısıyla bitümlü şistin tek başına bozunmasından ortaya çıkan bileşikler tespit edilememiştir.



Şekil 4.9’da karaçamın tek başına (a) ve karaçam ile kükersit bitümlü şistin farklı oranlarda (KÇ-BŞ oranları (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2) birlikte süperkritik metanol ekstraksiyonundan (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağların GC-MS analizi sonucunda elde edilen kromatogramlar verilmiştir. Kromatogramlarda tespit edilen bileşikler numaralarla gösterilmiştir. Şekil 4.9’da verilen kromatogramlardaki tanımlanan bileşiklerin listesi ise Çizelge 4.4’de verilmiştir. Karaçamın ve karaçam-bitümlü şist karışımlarının süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların içeriğinde çoğunlukla ester ve fenoller bulunmaktadır. Süperkritik metanol ekstraksiyon prosesinde yalnızca karaçamın kullanıldığı deneyden elde edilen yağın içeriğindeki başlıca bileşikler (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit metil ester, 7-oktadekadienoik asit metil ester, 2-metoksi-4-propilfenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)fenol ve 4-etil-2-metoksifenoldür. Bu bileşiklerin bazıları lignin, selüloz ve lignoselülozun süperkritik metanol ekstraksiyonunda da gözlenmiştir (Ishikawa et al., 2001; Tsujino et al., 2003; Minami et al., 2003a; Minami et al., 2003b; Soria et al., 2008). Karaçamdan elde edilen biyo-yagda bağıl miktarı en fazla olan bileşik 2-metoksi-4-(1-propenil)fenol’dür. Bundan farklı olarak 2-metoksi-4-propilfenol bileşiğinin bağıl miktarı birlikte süperkritik metanol ekstraksiyonundaki tüm deneylerde karaçamdan elde edilen biyo-yagdakinden fazla olmuştur. Karışımdaki bitümlü şist miktarı arttıkça bileşiğin bağıl miktarı da artış göstermiştir. Bileşiğin bağıl miktarı yalnızca karaçam ve karaçam/bitümlü şist 2:1 oranındaki karışımda yaklaşık aynı olurken (sırasıyla %4,40 ve %4,46); karaçam/bitümlü şist oranı 1:1 olduğunda en yüksek değerine (%5,42) ulaşmıştır. 7-Oktadekadienoik asit metil ester, hidroksi asetik asit metil ester, 2-hidroksi-propanoik asit metil ester gibi bazı metil esterlerin bağıl miktarı karaçam/bitümlü şist oranı 1:1 olan karışımın süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağlarda en fazla olmuştur.



Şekil 4.9. Karaçamın tek başına (a) ve karaçam ile kükersit bitümlü şistin farklı oranlarda (KÇ-BŞ oranları (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2) birlikte süperkritik metanol ekstraksiyonundan (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağların GC-MS analizi sonucunda elde edilen kromatogramlar.

Çizelge 4.4. Karaçam ile karaçam-bitümlü şistin farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) birlikte süperkritik metanol ekstraksiyonundan (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) elde edilen yağlarda bulunan bileşikler.

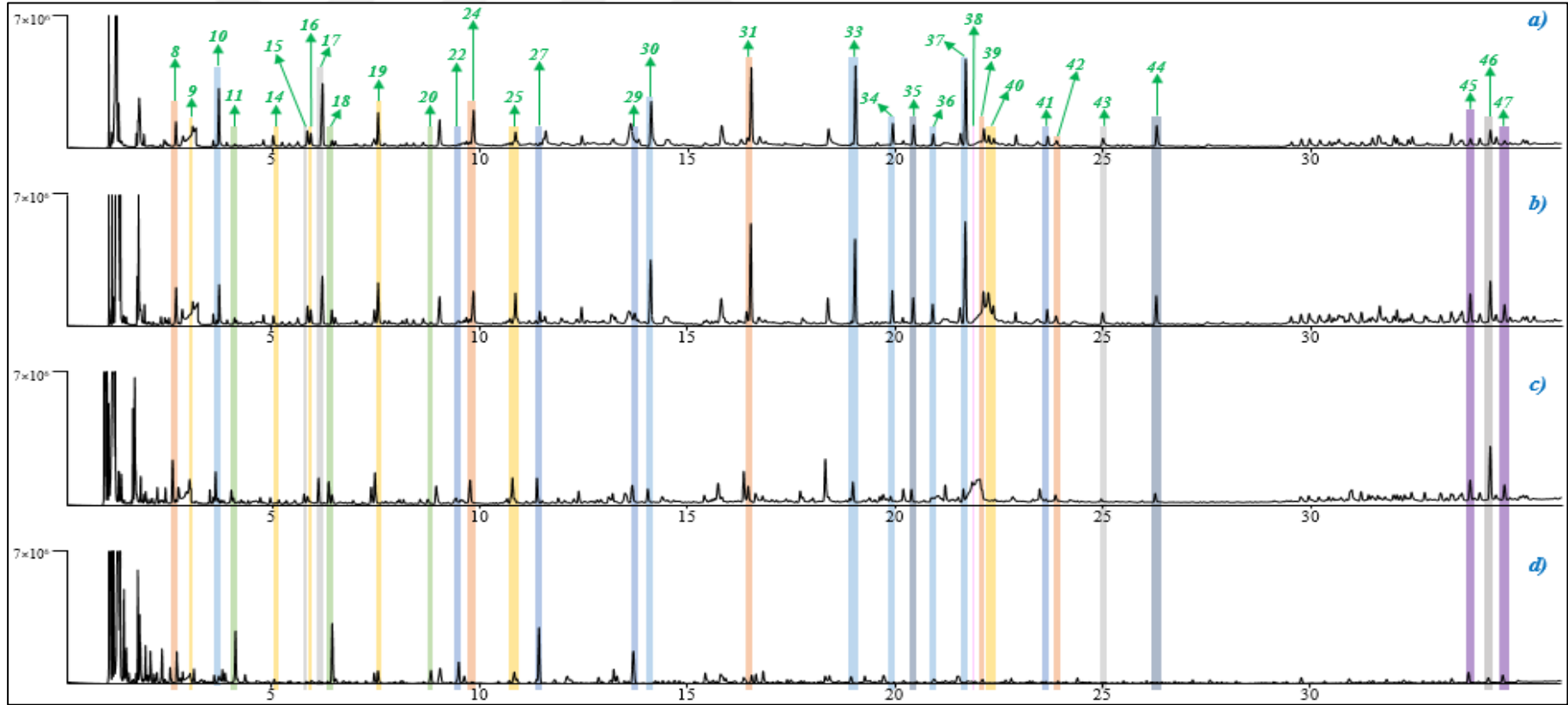
Pik	K.S. (dak)	Eşleşme (%)	Bileşik	Alan (%)			
				KÇ	KÇ-BŞ 2:1	KÇ-BŞ 1:1	KÇ-BŞ 1:2
1	2,48	86	1-Hidroksi-2-propanon	0,19	0,22	0,12	
2	3,06	94	Hidroksi asetik asit metil ester	2,95	3,76	3,76	2,93
3	3,79	78	2-Hidroksi-propanoik asit metil ester	2,33	2,87	3,02	2,36
4	8,61	95	2-Furanmetanol	0,36	0,22		
5	24,46	95	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	1,18	1,69	1,63	1,17
6	29,16	97	2-Metoksifenol	1,41	1,47	1,16	1,11
7	30,26	72	cis-1,2,6-Trimetil-piperidin				0,21
8	31,89	96	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,19	0,24		
9	37,02	95	(S)-.alfa.,.alfa.,4-Trimetil-3-sikloheksen-1-metanol	0,35	0,40		
10	37,30	95	2-Metoksi-4-metilfenol	1,09	1,05	1,32	1,44
11	41,19	72	Tiyovalerik asit S-sek-butil ester		1,03		
12	43,44	91	4-Etil-2-metoksifenol	1,51	1,80	1,85	1,63
13	48,69	97	Öjenol	0,93	1,09	1,44	1,34
14	49,30	91	2-Metoksi-4-propilfenol	1,42	1,75	2,46	2,73
15	54,58	97	2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol	4,40	4,46	5,42	3,92
16	57,82	99	(1.alfa.,4a.beta.,8a.alfa.)- 1,2,3,4,4a,5,6,8a-Oktahidro-7-metil-4-metilen-1-(1-metiletil)naftalen	0,45	0,45	0,07	

Çizelge 4.4. (devam ediyor).

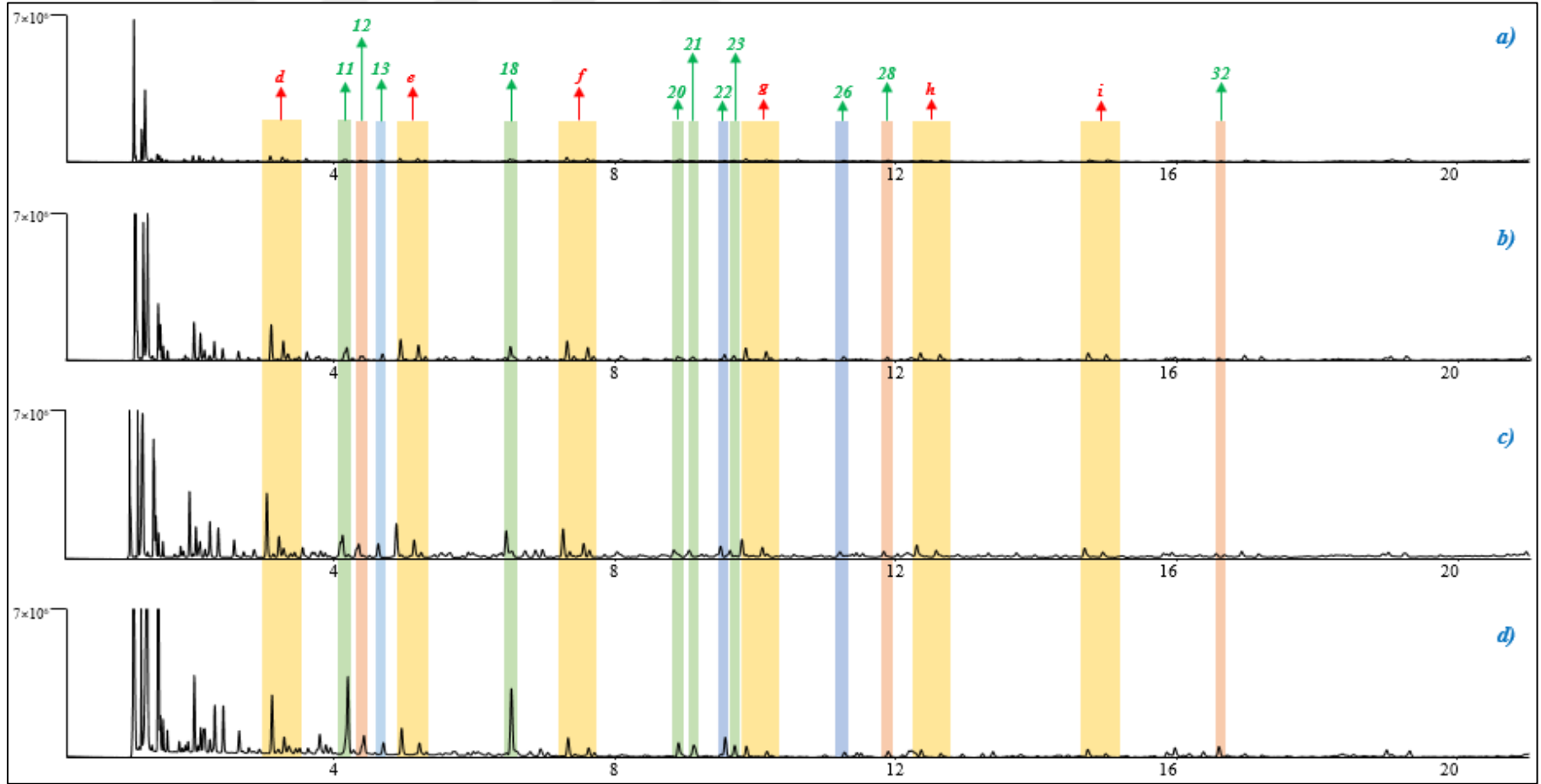
Pik	K.S. (dak)	Eşleşme (%)	Bileşik	KÇ	Alan (%)		
					KÇ-BŞ 2:1	KÇ-BŞ 1:1	KÇ-BŞ 1:2
17	66,16	76	4-Hidroksi-3-metoksi-benzenasetik asit	1.16	0.94	0.87	0.90
18	67,74	87	metil.alfa.-D-Glukopiranoz	0.11	0.17	0.19	1.46
19	69,42	83	metil.alfa.-D-Galaktopiranoz	0.04	0.08	0.26	0.73
20	88,09	70	(E,Z)-1,5-Siklodekadien			1.17	
21	89,05	99	(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit metil ester	3.51	3.35	3.09	2.43
22	89,32	99	7-Oktadekenoik asit metil ester	3.70	3.90	3.95	3.33
23	89,49	96	10,13-Oktadekadienoik asit metil ester			1.25	1.12
24	89,50	70	3-(N,N-Dietilamino)karbazol		1.35		
25	89,51	87	bis(1-Metiletil)-1,1'-bifenil	1.12			
26	92,86	99	7-Etenil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodekahidro-1,4a,7-trimetil-1-fenantrenkarboksilik asit, metil ester	1.68	1.72	1.17	0.95
27	93,29	99	[1R-(1.alfa.,4a.beta.,4b.alfa.,7.alfa.,10a.alfa.)]- 7-Etenil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodekahidro-1,4a,7-trimetil-1-fenantrenkarboksilik asit metil ester	0.41	1.35	0.53	0.33
28	94,38	99	[1R-1.alfa.,4a.beta.,4b.alfa.,7.alfa.,10a.alfa.)]- 7-Etenil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodekahidro-1,4a,7-trimetil-1-fenantrenkarboksilik asit metil ester	1.60	1.65	1.10	0.94

#### 4.5. KARAÇAM VE BİTÜMLÜ ŞİSTİN PİROLİZ BAĞLI GAZ KROMATOĞRAFİSİ KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (Py-GC/MS) DENEYLERİ

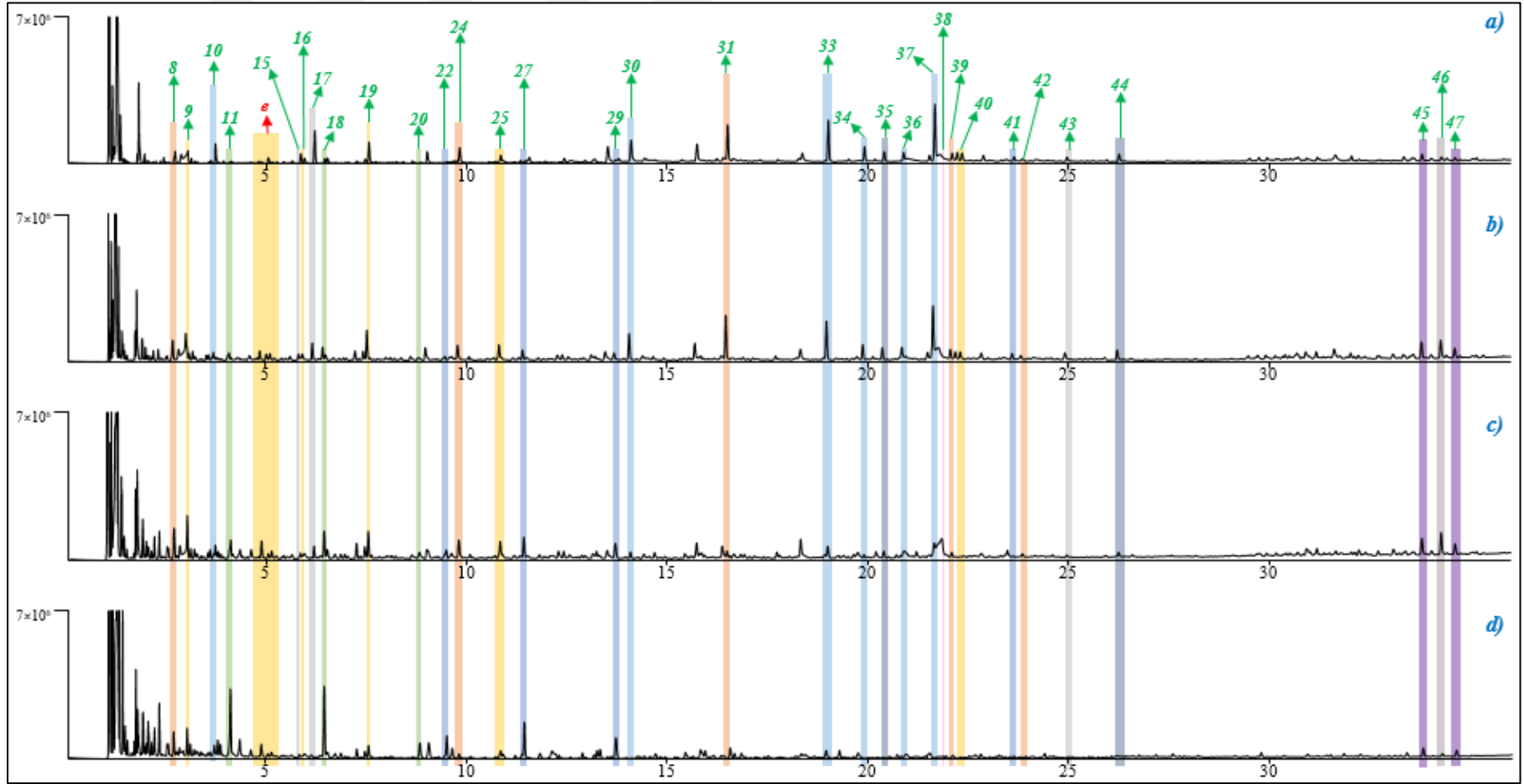
Hidrotermal sıvılaştırma prosesine benzer şekilde kükersit bitümlü şistin süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların içeriği tespit edilememiştir. Bu nedenle tek başlarına bitümlü şistin ve karaçamın pirolizi ile karaçam-bitümlü şistin 1:1 oranındaki karışımının pirolizi 400, 500, 600 ve 700°C'de sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin bileşimleri belirlenmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen pirogramlar (pyrograms) Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.10'da karaçamın, Şekil 4.11'de kükersit bitümlü şistin, Şekil 4.12'de karaçam/bitümlü şist 1:1 oranının farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600, 700°C) pirolizinden elde edilen pirogramlar verilmiştir. Şekil 4.13'de kükersit bitümlü şistin farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600, 700°C) pirolizinden elde edilen genişletilmiş pirogramlar ve Şekil 4.14'de ise kükersit/bitümlü şist 1:1 oranındaki karışımının farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600, 700°C) pirolizinden elde edilen genişletilmiş pirogramlar verilmiştir. Bileşiklere ait pikler pirogramlarda işaretlenmiş ve bileşenlerin alan yüzdeleri 400°C için Çizelge 4.5, 500°C için Çizelge 4.6, 600°C için Çizelge 4.7 ve 700°C için Çizelge 4.8'de verilmiştir. Karaçam, bitümlü şist ve KÇ-BŞ karışımından elde edilen ürünlerdeki başlıca bileşikler tüm sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O olmuştur.



Şekil 4.10. Karaçamın Py-GC-MS pirogramları a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.

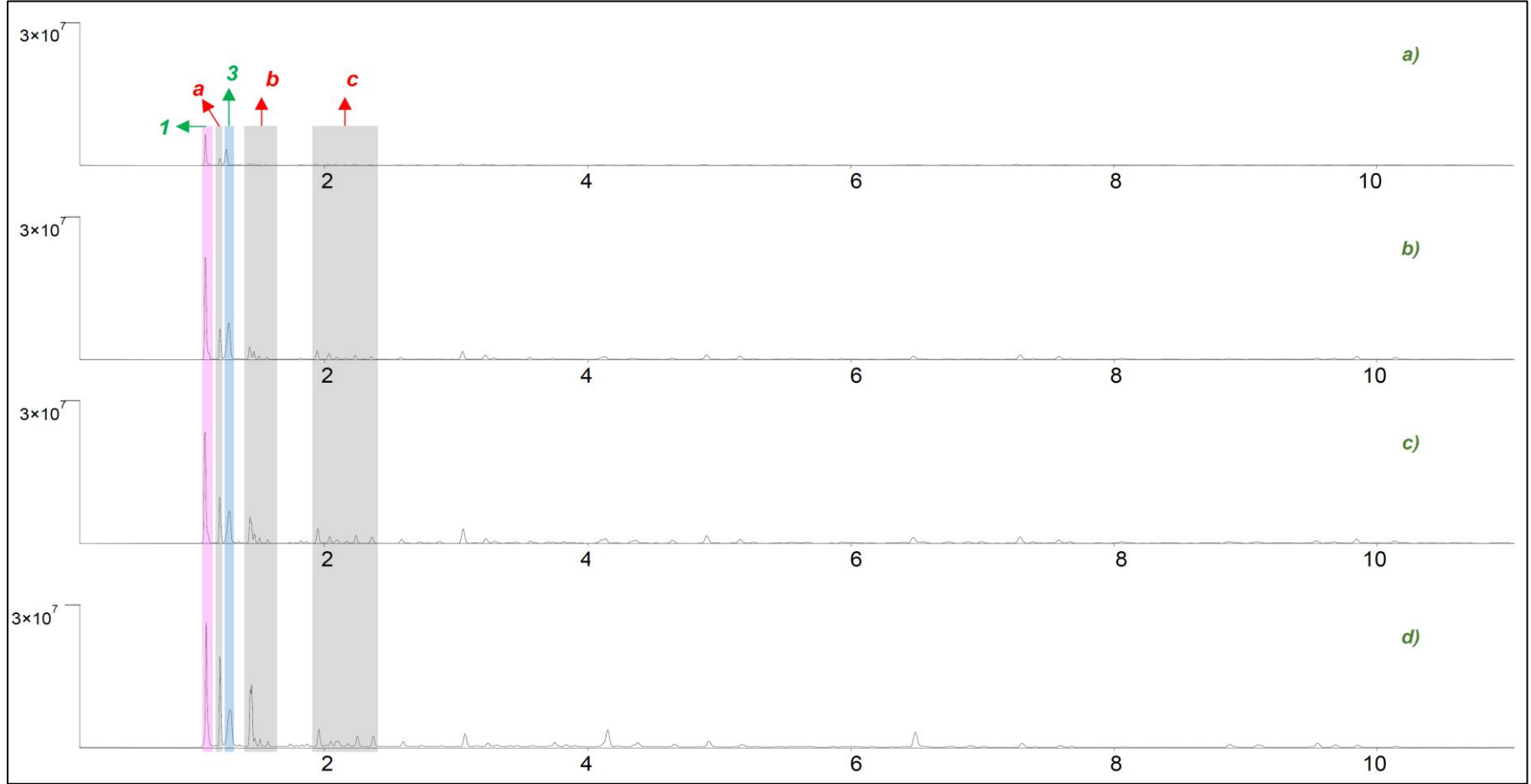


Şekil 4.11. Kükresit bitümlü şistin Py-GC-MS pirogramları a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.

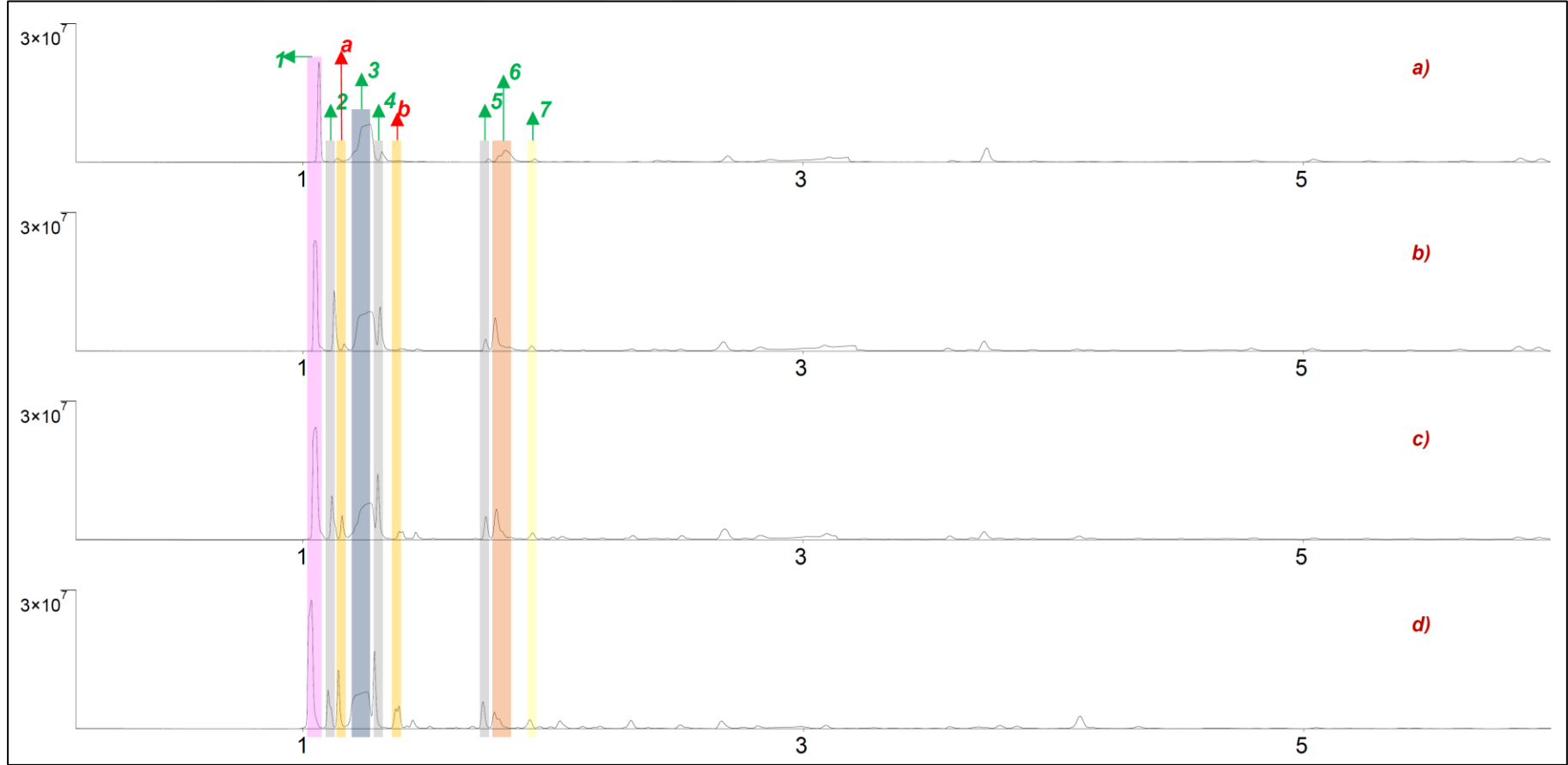


Şekil 4.12. Karaçam ve kükersit bitümlü şistin (1:1) Py-GC-MS pirogramları a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.





Şekil 4.13. Bitümlü şistin genişletilmiş Py-GC-MS pirogramları a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.



Şekil 4.14. Karaçam/bitümlü şist 1:1 oranının Py-GC-MS sonucu elde edilen genişletilmiş pirogramlar. [a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.

Şekil 4.10'da karaçamın farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600, 700°C) pirolizinden elde edilen pirogramlar verilmiştir. Çizelge 4.5-4.8'de de bu bileşiklerin alan yüzdeleri verilmiştir. Karaçamın pirolizi sonucu genel olarak oksijen içerikli hidrokarbonlar elde edilmiştir. Başlıca oksijen içeren hidrokarbonlar fenol, 2-metoksifenol, kresol, 2-metoksi4-vinilfenol ve 4-((1E)-3-hidroksi-1-propenil)-2-meoksifenol gibi fenol türevleridir. Fenolik bileşikler çoğunlukla ligninin bozunmasından meydana gelmektedir (Akalin and Karagoz, 2014). Tespit edilen diğer oksijen içeren hidrokarbonlar 2-metilfuran, 2,5-dimetilfuran, 2(5H)-furanon, furfural, 2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, metil vinil keton, asetol ve 4-O-β-D-galaktopiranozil-α-D-glukopiranoz'dur. Selülozun pirolizi sonucu çoğunlukla furanlar, aldehitler ve ketonlar meydana geldiğinden, tespit edilen bu ürünler de selülozun parçalanması sonucu oluşmuştur (Akalin and Karagoz, 2014).

Şekil 4.11'de bitümlü şistin farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600, 700°C) pirolizinden elde edilen pirogramlar verilmiştir. Çizelge 4.5-4.8'de bu bileşiklerin alan yüzdeleri verilmiştir. Bitümlü şistin pirolizi sonucunda tespit edilen başlıca bileşikler benzen, 1,3-sikloheksadien, siklohekzen, etilbenzene, p-ksilen, stiren, o-ksilen, propilbenzen, p-etiltoluen ve naftalendir. Ürünlerin içeriğinde tespit edilen diğer hidrokarbonlar alkanlar veya olefinler olup, bunların karbon numaraları üç ile on bir arasında değişiklik göstermektedir. Üç, dört ve beş karbon içeren bileşikler Şekil 4.13'de genişletilmiş pirogramlarda verilmiştir. Kükersit bitümlü şistin bozunmasından meydana gelen tanımlanan bileşikler literatürdeki farklı bitümlü şistlerin bozunmasından elde edilen bileşiklerle benzerdir (Derenne et al., 1990; Pan et al., 2009; Huang et al., 2015).

Şekil 4.12'de karaçam-bitümlü şist karışımının (1:1) 400, 500, 600 ve 700°C'deki pirolizinden elde edilen ürünlere ait pirogramlar verilmiştir. Şekil 4.14'de ise üç, dört ve beş karbonlu bileşiklerin de bulunduğu genişletilmiş pirogramlar verilmiştir. CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O en yüksek piroliz sıcaklığından elde edilen başlıca bileşiklerdir. Ürünlerin içeriğinde tespit edilen diğer bileşikler asetaldehit, 2-propanal, aseton, metil vinil keton, 2-metilfuran, 2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 5-metil-2-furankarboksaldehit, fenol, kresol, 2-metoksifenol ve öjenoldür. Fenol ve türevlerinin karaçam ve bitümlü şistin her ikisinin bozunması sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Kükersit

bitümlü şisti diğer bitümlü şistlerden farklı olarak fenolik bileşikler açısından zengindir (Derenne et al., 1990; Derenne et al., 1994). Ancak yalnızca kükersit bitümlü şistin pirolizindeki ürünlerde fenolik bileşiklere rastlanmamıştır. Bunun sebebinin, birinci reaktörle aynı sıcaklığa (400, 500, 600, 700°C) ayarlanan ikinci reaktörde piroliz ürünlerinin ikincil bozunması olduğu düşünülebilir.



Çizelge 4.5. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam/bitümlü şist karışımının (1:1) 400°C’de piroliz bağlı GC/MS sisteminden elde edilen pirogramlardaki tanımlanan bileşikler.

Pik	Bileşik	% Alan		
		KÇ/BŞ (mg/mg)		
		1/0	0.5/0.5	0/1
1	CO <sub>2</sub>	11,50	22,92	35,89
2	Formaldehit	0,57	2,93	-
a	C <sub>3</sub> (Propan, Propen)	-	0,97	9,41
3	Su	20,18	18,98	29,70
4	Asetaldehit	1,47	2,67	-
b	C <sub>4</sub> (Butan, 1-Buten)	-	0,47	4,28
5	2-Propanal	0,44	0,46	-
6	Aseton	0,81	5,50	-
c	C <sub>5</sub> (Pentan, 1-Penten)	-	0,62	4,54
7	Furan	0,53	-	-
8	Metil vinil keton	1,73	1,45	-
d	C <sub>6</sub> (Hekzan, 1-Hekzen)	-	3,08	3,19
9	2-Metilfuran	3,07	-	-
10	Asetol	3,64	1,68	-
11	Benzen	0,10	0,05	0,44
12	1,3-Sikloheksadien	-	-	-
13	Siklohekzen	-	-	0,63
e	C <sub>7</sub> (Heptan, 1-Hepten)	-	0,09	3,47
14	2,5-Dimetilfuran	0,83	0,64	-
15	Asetik asit, metil ester	1,20	0,96	-
16	2(5H)-Furanon	1,01	0,44	-
17	Piruvik asit, metil ester	5,48	3,42	-
18	Toluen	0,40	0,40	1,11
f	C <sub>8</sub> (Oktan, 1-Okten)	-	0,25	4,45
19	Furfural	2,48	2,11	-
20	Etilbenzen	-	-	-
21	p-Ksilen	-	-	-
22	Stiren	-	-	-
23	o-Ksilen	-	-	-
g	C <sub>9</sub> (Nonan, 1-Nonen)	-	-	2,36
24	2-Hidroksi-2-siklopenten-1-on	3,35	1,80	-
25	5-Metil-2-furankarboksaldehit	0,92	0,59	-

Çizelge 4.5. (devam ediyor).

Pik	Bileşik	% Alan		
		KÇ/BŞ (mg/mg)		
		1/0	0.5/0.5	0/1
26	Propilbenzen	-	-	0.53
27	Fenol	0,16	0,13	-
28	p-Etiltoluen	-	-	-
h	C10 (Dekan, 1-Deken)	-	-	-
29	m-Kresol	-	-	-
30	2-Metoksifenol	4,83	3,17	-
i	C11 (Undekan, 1-Undeken)	-	-	-
31	Kreosol	6,90	4,07	-
32	Naftalen	-	-	-
33	2-Metoksi-4-vinilfenol	6,50	4,75	-
34	Öjenol	1,72	1,64	-
35	Vanilin	1,83	1,20	-
36	Isoöjenol	1,00	0,86	-
37	trans-Isoöjenol	6,96	6,11	-
38	4-O-β-D-Galaktopiranozil-α-D-glukopiranoz	-	-	-
39	Apoksinin	2,49	0,80	-
40	6-Metoksi-3-metilbenzofuran	1,24	0,91	-
41	4-((1E)-3-Hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenol	0,81	0,47	-
42	α-Amino-3'-hidroksi-4'-metoksiasetofenon	0,37	0,25	-
43	Homovanilik asit	0,83	0,47	-
44	3-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-2-propenal	2,00	0,98	-
45	Reten	0,64	0,85	-
46	4'-Metoksi-2-hidroksistilben	1,58	0,46	-
47	4,8-Dimetil-6-fenilazulen	0,41	0,39	-
<b>Toplam pik alanı</b>		<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Çizelge 4.6. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam/bitümlü şist karışımının (1:1) 500°C’de piroliz bağlı GC/MS sisteminden elde edilen pirogramlardaki tanımlanan bileşikler.

Pik	Bileşik	% Alan		
		KÇ/BŞ (mg/mg)		
		1/0	0.5/0.5	0/1
1	CO <sub>2</sub>	11,12	19,48	29,30
2	Formaldehit	4,05	3,78	-
a	C <sub>3</sub> (Propan, Propen)	0,65	2,43	7,86
3	Su	15,66	17,61	18,30
4	Asetaldehit	3,75	3,44	-
b	C <sub>4</sub> (Butan, 1-Buten)	0,47	2,25	6,67
5	2-Propanal	0,99	1,03	-
6	Aseton	4,04	3,93	-
c	C <sub>5</sub> (Pentan, 1-Penten)	-	1,28	9,17
7	Furan	0,52	-	-
8	Metil vinil keton	1,76	1,62	-
d	C <sub>6</sub> (Hekzan, 1-Hekzen)	-	3,15	3,66
9	2-Metilfuran	1,70	-	-
10	Asetol	1,60	0,22	-
11	Benzen	0,21	0,22	0,74
12	1,3-Sikloheksadien	-	0,07	0,42
13	Sikloheksen	-	0,39	0,85
e	C <sub>7</sub> (Heptan, 1-Hepten)	-	0,69	4,77
14	2,5-Dimetilfuran	0,41	0,44	-
15	Asetik asit, metil ester	0,89	0,33	-
16	2(5H)-Furanon	0,68	0,36	-
17	Piruvik asit, metil ester	2,51	1,23	-
18	Toluen	0,68	0,91	2,67
f	C <sub>8</sub> (Oktan, 1-Okten)	-	0,80	4,59
19	Furfural	2,17	2,31	-
20	Etilbenzen	-	0,29	1,07
21	p-Ksilene	-	-	0,67
22	Stirene	-	0,18	1,06
23	o-Ksilen	-	-	0,46
g	C <sub>9</sub> (Nonan, 1-Nonen)	-	-	2,67
24	2-Hidroksi-2-siklopenten-1-on	2,05	1,46	-
25	5-Metil-2-furankarboksaldehit	1,39	1,70	-

Çizelge 4.6. (devam ediyor).

Pik	Bileşik	% Alan		
		KÇ/BŞ (mg/mg)		
		1/0	0.5/0.5	0/1
26	Propilbenzen	-	0,26	0.53
27	Fenol	0,63	0,77	-
28	p-Etiltoluen	-	0,17	0.42
h	C <sub>10</sub> (Dekan, 1-Deken)	-	-	1.86
29	m-Kresol	0,54	0,66	-
30	2-Metoksifenol	3,73	2,39	-
i	C <sub>11</sub> (Undekan, 1-Undeken)	-	-	2,02
31	Kreosol	5,49	3,58	-
32	Naftalen	-	-	0,23
33	2-Metoksi-4-vinilfenol	4,57	3,39	-
34	Öjenol	1,70	1,32	-
35	Vanilin	1,47	1,11	-
36	Isoöjenol	1,04	1,11	-
37	trans-Isoöjenol	5,43	5,44	-
38	4-O-β-D-Galaktopiranozil-α-D-glukopiranoz	-	-	-
39	Apoksinin	4,14	0,82	-
40	6-Metoksi-3-metilbenzofuran	4,80	0,58	-
41	4-((1E)-3-Hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenol	0,75	0,51	-
42	α-Amino-3'-hidroksi-4'-metoksiasetofenon	0,58	0,26	-
43	Homovanilik asit	0,78	0,58	-
44	3-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-2-propenal	1,69	0,95	-
45	Reten	1,78	1,64	-
46	4'-Metoksi-2-hidroksistilben	2,57	1,84	-
47	4,8-Dimetil-6-fenilazulen	1,04	1,02	-
<b>Toplam pik alanı</b>		<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>



Çizelge 4.7. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam/bitümlü şist karışımının (1:1) 600°C’de piroliz bağlı GC/MS sisteminden elde edilen pirogramlardaki tanımlanan bileşikler.

Pik	Bileşikler	% Alan		
		KÇ/BŞ (mg/mg)		
		1/0	0.5/0.5	0/1
1	CO <sub>2</sub>	19,42	23,13	25,04
2	Formaldehit	4,81	3,58	-
a	C <sub>3</sub> (Propan, Propen)	2,32	4,67	8,31
3	Su	18,17	16,56	11,88
4	Asetaldehit	6,70	4,99	-
b	C <sub>4</sub> (Butan, 1-Buten)	2,43	5,16	9,69
5	2-Propanal	2,71	2,11	-
6	Aseton	5,89	4,32	-
c	C <sub>5</sub> (Pentan, 1-Penten)	-	2,00	12,01
7	Furan	1,03	-	-
8	Metil vinil keton	2,61	2,08	-
d	C <sub>6</sub> (Hekzan, 1-Hekzen)	-	3,67	7,49
9	2-Metilfuran	2,11	0,60	-
10	Asetol	1,46	0,70	-
11	Benzen	0,81	1,41	0,87
12	1,3-Sikloheksadien	-	0,76	0,58
13	Sikloheksen	-	0,74	1,35
e	C <sub>7</sub> (Heptan, 1-Hepten)	-	1,09	3,86
14	2,5-Dimetilfuran	0,37	0,27	-
15	Asetik asit, metil ester	0,63	0,20	-
16	2(5H)-Furanon	0,56	-	-
17	Piruvik asit, metil ester	1,53	0,70	-
18	Toluen	1,41	1,69	2,18
f	C <sub>8</sub> (Oktan, 1-Okten)	-	1,03	4,25
19	Furfural	2,12	1,73	-
20	Etilbenzen	0,43	0,58	1,22
21	p-Ksilene	-	-	1,07
22	Stiren	0,62	0,37	1,46
23	o-Ksilene	-	-	0,82
g	C <sub>9</sub> (Nonan, 1-Nonen)	-	-	2,47
24	2-Hidroksi-2-siklopenten-1-on	1,86	1,59	-
25	5-Metil-2-furankarboksaldehit	1,69	1,89	-

Çizelge 4.7. (devam ediyor).

Pik	Bileşikler	% Alan		
		KÇ/BŞ (mg/mg)		
		1/0	0.5/0.5	0/1
26	Propilbenzen	-	0,30	0,62
27	Fenol	1,58	1,32	-
28	p-Etiltoluen	-	0,26	0,47
h	C <sub>10</sub> (Dekan, 1-Deken)	-	-	2,05
29	m-Kresol	1,71	1,53	-
30	2-Metoksifenol	1,15	0,46	-
i	C <sub>11</sub> (Undekan, 1-Undeken)	-	-	1,97
31	Kreosol	1,43	0,39	-
32	Naftalen	-	-	0,34
33	2-Metoksi-4-vinilfenol	1,51	0,81	-
34	Öjenol	0,36	0,21	-
35	Vanilin	0,95	0,47	-
36	Isoöjenol	-	-	-
37	trans-Isoöjenol	0,98	1,68	-
38	4-O-β-D-Galaktopiranozil-α-D-glukopiranoz	-	-	-
39	Apoksinin	-	-	-
40	6-Metoksi-3-metilbenzofuran	-	-	-
41	4-((1E)-3-Hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenol	-	-	-
42	α-Amino-3'-hidroksi-4'-metoksiasetofenon	0,54	0,21	-
43	Homovanilik asit	0,18	0,17	-
44	3-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-2-propenal	0,65	0,29	-
45	Reten	1,72	1,40	-
46	4'-Metoksi-2-hidroksistilben	4,31	1,93	-
47	4,8-Dimetil-6-fenilazulen	1,23	0,96	-
<b>Toplam pik alanı</b>		<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Çizelge 4.8. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam/bitümlü şist karışımının (1:1) 700°C’de piroliz bağlı GC/MS sisteminden elde edilen pirogramlardaki tanımlanan bileşikler.

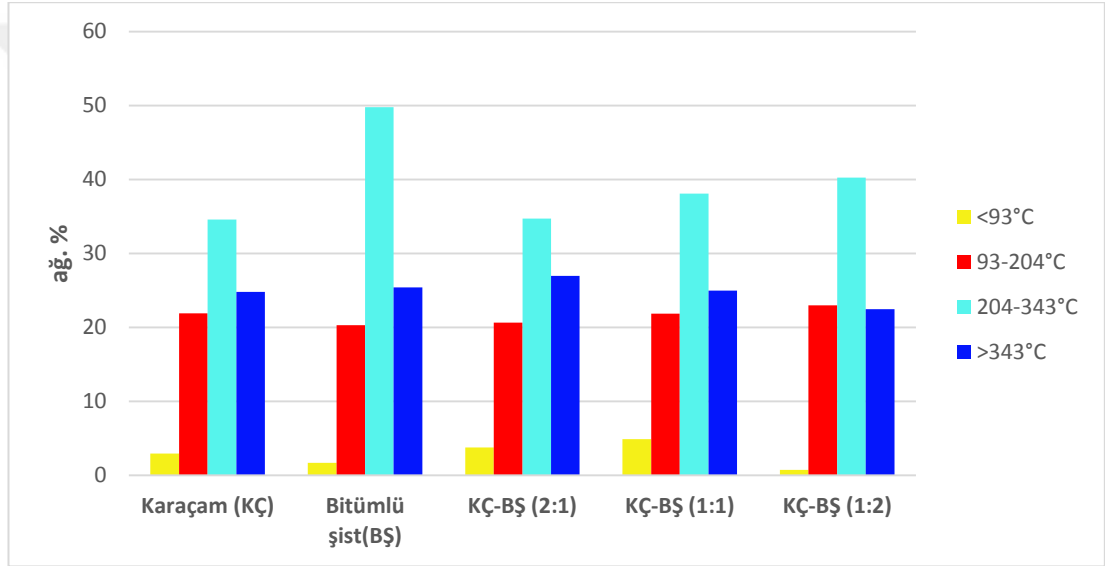
Pik	Bileşik	% Alan		
		KÇ/BŞ (mg/mg)		
		1/0	0.5/0.5	0/1
1	CO <sub>2</sub>	23,51	27,86	17,55
2	Formaldehit	4,94	3,72	-
a	C <sub>3</sub> (Propan, Propen)	5,78	8,40	11,26
3	Su	21,63	16,01	13,10
4	Asetaldehit	8,23	4,54	-
b	C <sub>4</sub> (Butan, 1-Buten)	5,93	9,42	15,00
5	2-Propanal	3,39	2,32	-
6	Aseton	2,29	2,21	-
c	C <sub>5</sub> (Pentan, 1-Penten)	-	2,05	11,81
7	Furan	1,53	-	-
8	Metil vinil keton	1,77	1,08	-
d	C <sub>6</sub> (Hekzan, 1-Hekzen)	-	1,28	4,84
9	2-Metilfuran	0,76	0,61	-
10	Asetol	-	-	-
11	Benzen	2,88	3,60	5,58
12	1,3-Sikloheksadien	-	1,04	1,58
13	Sikloheksen	-	0,39	0,87
e	C <sub>7</sub> (Heptan, 1-Hepten)	-	0,76	1,89
14	2,5-Dimetilfuran	-	0,18	-
15	Asetik asit, metil ester	-	-	-
16	2(5H)-Furanon	-	-	-
17	Piruvic asit, metil ester	-	-	-
18	Toluen	3,92	4,03	4,42
f	C <sub>8</sub> (Oktan, 1-Okten)	-	0,56	1,98
19	Furfural	0,88	0,70	-
20	Etilbenzene	1,13	1,25	1,41
21	p-Ksilen	-	-	1,32
22	Stiren	1,73	1,63	1,70
23	o-Ksilen	-	-	0,88
g	C <sub>9</sub> (Nonan, 1-Nonen)	-	-	1,19
24	2-Hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,03	-	-
25	5-Metil-2-furankarboksaldehit	0,78	0,47	-

Çizelge 4.8. (devam ediyor).

Pik	Bileşik	% Alan		
		KÇ/BŞ (mg/mg)		
		1/0	0.5/0.5	0/1
26	Propilbenzene	-	0,23	0,39
27	Fenol	4,00	2,21	-
28	p-Etiltoluen	-	0,41	0,57
h	C <sub>10</sub> (Dekan, 1-Deken)	-	-	0,91
29	m-Kresol	3,20	1,81	-
30	2-Metoksifenol	-	-	-
i	C <sub>11</sub> (Undekan, 1-Undeken)	-	-	0,90
31	Kreosol	-	-	-
32	Naftalen	-	-	0,85
33	2-Metoksi-4-vinilfenol	-	-	-
34	Öjenol	-	-	-
35	Vanilin	-	-	-
36	Isoöjenol	-	-	-
37	trans-Isoöjenol	-	-	-
38	4-O-β-D-Galaktopiranozil-α-D-glukopiranoz	-	-	-
39	Apoksinin	-	-	-
40	6-Metoksi-3-metilbenzofuran	-	-	-
41	4-((1E)-3-Hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenol	-	-	-
42	α-Amino-3'-hidroksi-4'-metoksiasetofenon	-	-	-
43	Homovanilik asit	-	-	-
44	3-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-2-propenal	-	-	-
45	Reten	0,81	0,65	-
46	4'-Metoksi-2-hidroksistilben	0,29	0,16	-
47	4,8-Dimetil-6-fenilazulen	0,59	0,43	-
<b>Toplam pik alanı</b>		<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

#### 4.6. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA VE SÜPERKRİTİK METANOL PROSESLERİNDEN ELDE EDİLEN YAĞLARIN KAYNAMA NOKTALARI DAĞILIMLARI

Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının 300°C ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama noktaları dağılımları minyatür distilasyon ekipmanı olarak termogravimetrik analiz kullanılarak incelenmiş ve bu sonuçlara göre yağların kaynama noktaları dağılımları Şekil 4.15’de verilmiştir.

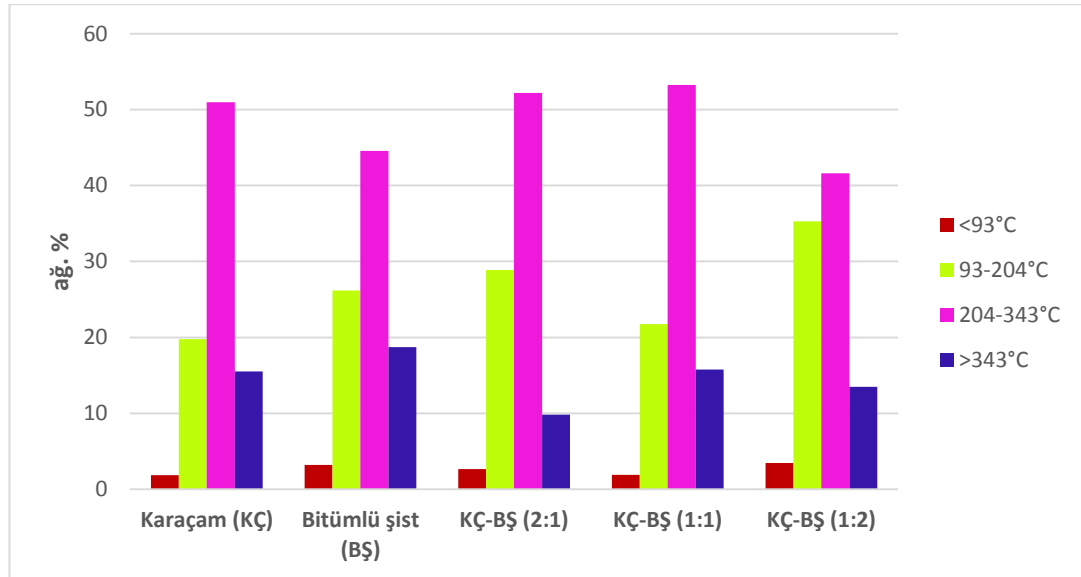


Şekil 4.15. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının 300°C ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama noktaları dağılımları.

Termal bozunma benzer olsa da bu yöntem ağır yağların kaynama noktası dağılımlarını tahmin etmek için literatürde önceki çalışmalarda da geniş ölçüde kullanılmıştır (Ross et al., 2010; Anastasakis and Ross, 2015; Peng et al., 2016; Lai et al., 2018). Şekil 4.15’de görüldüğü gibi yağlardaki hafif fraksiyon (kaynama aralığı <93°C), karaçam ile bitümlü şist 2:1 ve 1:1 oranlarında birlikte kullanıldığında artış göstermiştir. En yüksek hafif fraksiyon (ağ. %38,10) karaçam-bitümlü şist oranının 1:1 olarak kullanıldığı hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen yağda olmuştur. Kaynama noktası aralığı 204-343°C olan fraksiyon

miktarı ise karışımdaki kükersit bitümlü şisti miktarı arttıkça artmış ve en yüksek değerine (ağ. %40,47) bitümlü şist miktarının en fazla olduğu (1:2) karışımda ulaşmıştır. Ancak bu fraksiyonun karışımlardaki miktarı yalnızca bitümlü şistin hidrotermal prosesinden elde edilen yağdakinden (ağ. %49,75) az olmuştur. 93-204°C kaynama noktası aralığına sahip olan fraksiyon da benzer şekilde karışımdaki bitümlü şist miktarı arttıkça hafif olarak artmış ve en yüksek olarak (ağ. %22,99) karaçam-bitümlü şist 1:2 oranından elde edilmiştir. Kaynama aralığı 343°C< olan fraksiyon ise karaçam-bitümlü şist oranı 2:1 olan deneyden elde edilen yağda, tek başına karaçam ve tek başına bitümlü şist kullanılan deneylerden elde edilen (sırasıyla ağ. %24,79 ve 25,41) yağdakilere kıyasla daha fazla (ağ. %26,94) olmuştur.

Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının 300°C ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında süperkritik metanol ekstraksiyonu prosesinden elde edilen yağların kaynama noktaları dağılımları minyatür distilasyon ekipmanı ile termogravimetrik analiz kullanılarak incelenmiş ve bu sonuçlara göre yağların kaynama noktaları dağılımları Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının 300°C ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların kaynama noktası dağılımları.

Şekil 4.16’da görüldüğü gibi kaynama noktası aralığı 204-343°C olan fraksiyon için karışımın pozitif sinerjik etkisi 2:1 ve 1:1 oranlarında (karaçam/bitümlü şist) gözlenmiş ve buna bağlı olarak bu oranlardan elde edilen yağlardaki fraksiyonun miktarı (sırasıyla ağ. %52,18 ve %53,26) tek başına karaçam (ağ. %50,96) ile tek başına kükersit bitümlü şistten (ağ. %44,57) elde edilen yağlardakinden fazla olmuştur. Kaynama noktası aralığı 93-204°C olan fraksiyon miktarı tüm karışımlardan elde edilen yağlarda, karaçamdan elde edilen yağdakinden (ağ. %19,79) daha yüksek olmuştur. Yağlardaki hafif fraksiyon (kaynama aralığı <93°C) miktarları incelendiğinde, en yüksek hafif fraksiyon (ağ. %3,46) bitümlü şist oranının en fazla olduğu karışımdan (1:2) elde edilmiştir. Karışımların ağır fraksiyon içeriği (kaynama noktası aralığı 343°C<) yalnızca bitümlü şistten elde edilen yağdakinden (ağ. %18,73) az olmuştur. Karaçamdan elde edilen yağdaki ağır fraksiyon miktarı (ağ. %15,52) ile karşılaştırıldığında, 2:1 ve 1:2 oranlarında KÇ/BŞ karışımlarından elde edilen yağlardaki ağır fraksiyon miktarları düşük olurken (sırasıyla ağ. %9,83 ve %13,48), karışımdaki oranın 1:1 olduğu deneyden elde edilen yağda bu fraksiyon hafif bir şekilde fazla (ağ. %15,77) olmuştur.

## BÖLÜM 5

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında hammadde olarak kullanılan karaçam ve kükersit bitümlü şistin tek başlarına ve birlikte (karaçam/bitümlü şist oranları 2:1, 1:1 ve 1:2) hidrotermal sıvılaştırılması ve süperkritik metanol ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Karaçam ve bitümlü şistin tek başlarına hidrotermal sıvılaştırma deneyleri farklı sıcaklıklarda (250, 300, 350°C) 30 dakika bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. En düşük hidrotermal sıvılaştırma sıcaklığı olan 250°C'de biyo-yağ verimi ağ. %7,08 olurken, sıcaklığın 300°C'ye artırılmasıyla birlikte biyo-yağ verimi de en yüksek değerine ulaşmış ve verim ağ. %11,60 olmuştur. Sıcaklığın daha fazla artışı (350°C) biyo-yağ veriminin de azalmasına (ağ. %10,05) neden olmuştur. Katı ürün verimi en düşük sıcaklıkta (250°C) en yüksek (ağ. %44,90) olurken sıcaklığın artmasıyla birlikte katı ürün verimi de azalmıştır.

Kükersit bitümlü şistin 30 dakikalık bekleme süresinde 250, 300 ve 350°C'deki sıcaklıklarda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağ verimleri karaçamla karşılaştırıldığında oldukça az olmuştur. 250°C'de ağ. %2,10 olan yağ verimi sıcaklığın 300°C'ye artmasıyla birlikte ağ. %4,96'ya yükselmiş ve en yüksek değerine ulaşmıştır. 350°C'de yağ verimi hafif bir miktar azalmıştır. Katı ürün verimleri sıcaklığın artışıyla birlikte azalmıştır. 250°C'de ağ. %92,80 olan katı ürün verimi, en yüksek sıcaklık olan 350°C'de ağ. %85,94'e düşmüştür.

Sinerjik etkiyi belirlemek amacıyla tek başlarına hidrotermal sıvılaştırma deneylerinde optimum koşullar olan 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde farklı karaçam/bitümlü şist oranlarında (2:1, 1:1, 1:2) birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda teorik olarak da verimler hesaplanmış ve deneylerden elde edilen gerçek verimlerle karşılaştırılmıştır. Karaçam/bitümlü şist



oranı 2:1 olan hidrotermal sıvılaştırma deneyinden elde edilen verim ağ. %10,24 en yüksek olmuştur. Karışımdaki bitümlü şist miktarının artırılmasıyla birlikte hidrotermal sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ verimlerinde de azalma gözlenmiştir. Birlikte hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen gerçek yağ verimleri ile teorik olarak hesaplanan yağ verimleri birbirine yakın bulunmuştur. Katı ürün verimleri incelendiğinde, karışımdaki karaçam miktarının (KÇ/BŞ oranı 2:1) fazla olduğu durumda en düşük katı ürün verimi (ağ. %36,08) elde edilmiştir. Karışımda kullanılan karaçam oranı azaldıkça hidrotermal sıvılaştırma sonucunda elde edilen katı ürün veriminde de önemli ölçüde artış meydana gelmiştir. Sıvı ürün verimlerinden farklı olarak katı ürün verimleri için hesaplanan teorik verimler, muhtemelen gaz veya suda çözünen ürünlerden birinin veya her ikisinin de birlikte hidrotermal sıvılaştırma işleminde artmasına bağlı olarak gerçek katı ürün verimlerinden önemli ölçüde fazla olmuştur.

Hidrotermal sıvılaştırma prosesinde optimum koşullar olan 300°C ve 30 dakika bekleme süresinde karaçam ve bitümlü şistin ayrı ayrı ve birlikte (KÇ/BŞ oranı 2:1, 1:1, 1:2) süperkritik metanol ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Su yerine metanol kullanılması elde edilen yağ verimlerinin önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Karaçamın süperkritik metanol ekstraksiyonu sonucunda elde edilen biyo-yag ve katı ürün verimleri sırasıyla ağ. %30,35 ve %48,48 olmuştur. Bitümlü şistin süperkritik metanol ekstraksiyonu sonucunda ise yağ verimi ağ. %10,32 ve katı ürün verimi ağ. %85,24 olarak elde edilmiştir. Sinerjik etkiyi belirlemek amacıyla farklı karaçam/bitümlü şist oranlarındaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlar optimum koşullarda (300°C ve 30 dakika bekleme süresi) süperkritik metanol ekstraksiyonuna tabi tutulmuş ve elde edilen ürün verimleri incelenmiştir. Ayrıca teorik olarak yağ ve katı ürün verimleri hesaplanmış ve elde edilen gerçek verimlerle karşılaştırılmıştır. En yüksek yağ verimi (ağ. %31,86) karışımdaki karaçam oranının en fazla olduğu koşulda (2:1) elde edilmiştir. Karışımdaki karaçam oranının azalmasıyla birlikte elde edilen yağ verimlerinde azalma meydana gelmiştir. Tüm oranlarda pozitif sinerjik etki gözlenmiştir. Birlikte süperkritik metanol prosesiyle elde edilen yağ verimleri hesaplanan teorik verimlerden yüksek olmuştur. Katı ürün verimleri göz önüne alındığında, karışımda karaçam oranının azalması ve bitümlü şist oranının artmasına bağlı olarak elde edilen katı ürün verimlerinde de artış gözlenmiştir. Tüm koşullarda

birlikte süperkritik metanol prosesinden elde edilen katı ürün verimleri ile teorik olarak hesaplanan katı ürün verimleri birbirine yakın olarak bulunmuştur.

Hidrotermal sıvılaştırma ve süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların bileşimleri incelendiğinde hem karaçamın hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağda hem de karaçam ile bitümlü şistin birlikte hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağlarda da oksijen içerikli bileşikler bulunmuştur. Yağlardaki başlıca bileşik 2-metoksi-fenol (gayakol)'dür. Bu bileşiğin en yüksek bağıl miktarı karaçam/bitümlü şist oranı 1:2 olan deneyden elde edilmiştir.

Karaçamın ve karaçam-bitümlü şist karışımlarının süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların içeriğinde ise çoğunlukla ester ve fenoller bulunmaktadır. Süperkritik metanol ekstraksiyon sürecinde yalnızca karaçamın kullanıldığı deneyden elde edilen yağın içeriğindeki başlıca bileşikler (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit metil ester, 7-oktadekanoik asit metil ester, 2-metoksi-4-propilfenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)fenol ve 4-etil-2-metoksifenoldür. Bitümlü şistin tek başına hidrotermal sıvılaştırılması ve tek başına süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların içeriği, GC-MS analizinin yalnızca GC kolonunda ayrıştırılabilecek kadar hafif olan bileşikler tespit etmesi sebebiyle belirlenememiştir.

Bitümlü şistin hidrotermal sıvılaştırılmasından ve süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağların içeriği tespit edilemediğinden, yalnızca bitümlü şistin ve yalnızca karaçamın pirolizi ile karaçam-bitümlü şistin 1:1 oranındaki karışımının çevrimiçi pirolizi 400, 500, 600 ve 700°C'de sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin bileşimleri belirlenmiştir. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şist karışımından (1:1) elde edilen ürünlerdeki başlıca bileşikler tüm sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O olmuştur. Karaçamın pirolizi sonucu genel olarak oksijen içerikli hidrokarbonlar elde edilmiştir. Başlıca oksijen içeren hidrokarbonlar fenol, 2-metoksifenol, kresol, 2-metoksi-4-vinilfenol ve 4-((1E)-3-hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenol gibi fenol türevleridir. Bunun dışında furan türevleri, aldehytler ve ketonlar da yağın içerisinde bulunan bileşiklerdir. Bitümlü şistin pirolizi sonucunda tespit edilen başlıca bileşikler ise benzen, 1,3-

sikloheksadien, siklohekzen, etilbenzene, p-ksilene, stiren, o-ksilen, propilbenzen, p-etiltoluen ve naftalendir. Bunlar dışında alkanlar ve olefinler de piroliz ürünlerinde bulunan bileşiklerdendir. Karaçam/bitümlü şist (1:1) karışımının pirolizinde CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O en yüksek sıcaklıkta elde edilen başlıca bileşiklerdir. Ürünlerin içeriğinde tespit edilen diğer bileşikler asetaldehit, 2-propanal, aseton, metil vinil keton, 2-metilfuran, 2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 5-metil-2-furankarboksaldehit, fenol, kresol, 2-metoksifenol ve öjenoldür.

Hammaddelerin tek başlarına ve birlikte hidrotermal sıvılaştırma ve süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel bileşimleri de incelenmiştir. Tek başına karaçamın hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağ karaçam hammaddesinden daha yüksek karbon ve daha az oksijen içeriğine sahiptir. Tek başına karaçamın hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağın üst ısıl değeri 350°C'de en yüksek (30,80 MJ/kg) olmuştur. Hammaddelerin tek başlarına hidrotermal prosesinde olduğu gibi karaçam-bitümlü şist karışımlarının hidrotermal sıvılaştırılması önemli ölçüde deoksijenasyona neden olmuştur. Yağların karbon içeriği karışımdaki bitümlü şist oranı arttıkça artış göstermiştir. En yüksek üst ısıl değer 30,22 MJ/kg olarak karaçam/bitümlü şist oranı 1:2 olan deneyden elde edilmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma prosesinde organik madde (lignoselüloz veya bitümlü şist) ısının yardımıyla birlikte deoksijenasyonlanarak yağ elde edilmesini sağlamaktadır (Tekin et al., 2014). Karaçamın süperkritik metanol ekstraksiyonu prosesinden elde edilen biyo-yağ, karaçam ve karaçam-bitümlü şist karışımlarından elde edilen yağlardan daha düşük karbon içeriğine sahip olmuştur. Birlikte proses işleminden elde edilen yağların karbon içeriği ağ. %60,28 ile 64,01 arasında olmuştur. Hidrotermal sıvılaştırma prosesindeki gibi karışımdaki bitümlü şist oranı arttıkça yağların karbon içeriği artarken, katı ürünlerin karbon içeriği azalmıştır. Birlikte süperkritik metanol ekstraksiyonundan elde edilen yağlar arasında en yüksek ısıl değer 27,65 MJ/kg ile karışımdaki bitümlü şist miktarının en fazla olduğu 1:2 oranından elde edilmiştir.

Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının 300°C ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen yağların kaynama noktaları dağılımları minyatür

distilasyon ekipmanı ile termogravimetrik analiz kullanılarak incelenmiştir. Yağlardaki hafif fraksiyon (kaynama aralığı  $<93^{\circ}\text{C}$ ), karaçam ile bitümlü şist 2:1 ve 1:1 oranlarında birlikte kullanıldığında artış göstermiştir. En yüksek hafif fraksiyon (ağ. %38,10) karaçam-bitümlü şist oranının 1:1 olarak kullanıldığı hidrotermal sıvılaştırma deneylerinden elde edilen yağda olmuştur. Kaynama noktası aralığı  $204-343^{\circ}\text{C}$  olan fraksiyon miktarı ise karışımdaki kükersit bitümlü şisti miktarı arttıkça artmış ve en yüksek değerine (ağ. %40,47) bitümlü şist miktarının en fazla olduğu (1:2) karışımda ulaşmıştır. Karaçam, bitümlü şist ve karaçam-bitümlü şistin farklı oranlardaki (2:1, 1:1, 1:2) karışımlarının  $300^{\circ}\text{C}$  ve 30 dakika bekleme süresi koşullarında süperkritik metanol ekstraksiyonu prosesinden elde edilen yağların kaynama noktaları dağılımları da ayrıca incelenmiştir. kaynama noktası aralığı  $204-343^{\circ}\text{C}$  olan fraksiyon için karışımın pozitif sinerjik etkisi 2:1 ve 1:1 oranlarında (karaçam/bitümlü şist) gözlenmiş ve buna bağlı olarak bu oranlardan elde edilen yağlardaki fraksiyonun miktarı (sırasıyla ağ. %52,18 ve %53,26) tek başına karaçam (ağ. %50,96) ile tek başına kükersit bitümlü şistten (ağ. %44,57) elde edilen yağlardan fazla olmuştur. Kaynama noktası aralığı  $93-204^{\circ}\text{C}$  olan fraksiyon miktarı tüm karışımlardan elde edilen yağlarda, karaçamdan elde edilen yağdakinden (ağ. %19,79) daha yüksek olmuştur. Yağlardaki hafif fraksiyon (kaynama aralığı  $<93^{\circ}\text{C}$ ) miktarları incelendiğinde, en yüksek hafif fraksiyon (ağ. %3,46) bitümlü şist oranının en fazla olduğu karışımdan (1:2) elde edilmiştir.

Bu tez çalışması sonucunda lignoselülozik biyokütle ile bitümlü şistin hem hidrotermal sıvılaştırma hem de süperkritik metanol prosesinde kullanılabileceği ve elde edilen ürünlerin biyoyakıt ve/veya kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

## KAYNAKLAR

Aggarwal, S.K., “Simulations of combustion and emission characteristics of biomass- derived fuels”, *Technologies For Converting Biomass To Useful Energy*, 1st ed., **CRC Press**, Boca Raton, 5-25 (2013).

Akalin, M. K. and Karagoz, S. “Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry”, *Trends in Analytical Chemistry*, 61: 11–16 (2014).

Akalin, M. K., Das, P., Alper, K., Tekin, K., Ragauskas, A. J. and Karagöz, S., “Deconstruction of lignocellulosic biomass with hydrated cerium (III) chloride in water and ethanol”, *Applied Catalysis A: General*, 546: 67-78 (2017).

Akalin, E., Kim, Y. M., Alper, K., Oja, V., Tekin, K., Durukan, I., Siddiqui, M. Z. & Karagöz, S. “Co-hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass with Kukersite oil shale”, *Energy & Fuels*, 33(8), 7424-7435 (2019).

Altun, N. E., Hicyilmaz, C., Hwang, J. Y., Suat Bağcı, A. and Kök, M. V., “Oil shales in the world and Turkey; reserves, current situation and future prospects: a review”, *Oil Shale*, 23 (3): 211-227 (2006).

Anastasakis, K. and Ross, A. B. “Hydrothermal liquefaction of four brown macroalgae commonly found on the UK coasts: an energetic analysis of the process and comparison with bio-chemical conversion methods”, *Fuel*, 139: 546-553 (2015).

Atadana, F. W., “Catalytic pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin model compounds” Yüksek Lisans Tezi, *Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and State University Biological Systems Engineering*, Virginia, 8-11 (2010).

Basu P., “Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory 2nd ed” *Elsevier*, London, 147-176 (2013).

Bond, J. Q., Alonso, D. M. and Dumesic, J. A., “Catalytic strategies for converting lignocellulosic carbohydrates to fuels and chemicals”, *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals* 1st ed., **Wiley**, United Kingdom, 61-70 (2013).

Bridgwater A. V., “Fast pyrolysis of biomass for energy and fuels”, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* 1st Ed., **RSC Publishing**, Cambridge, 146-187 (2010).

Brown, R. C., “Introduction to thermochemical processing of biomass into fuels, chemicals and power”, *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power* 1st ed., **Wiley**, 1-10 (2011).

Brown, T. M., Duan P. and Savage P. E., "Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis* sp." *Energy & Fuels*, 24 (6): 3639-3646 (2010).

Cao, L., Zhang, C., Chen, H., Tsang, D. C., Luo, G., Zhang, S. and Chen, J. "Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects", *Bioresource Technology*, 245: 1184-1193 (2017).

Chen, P. and Peng, L. "The diversity of lignocellulosic biomass resources and their evaluation for use as biofuels and chemicals", Biological Conversion of Biomass for Fuels and Chemicals Explorations from Natural Utilization Systems 1st ed., *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 90-100 (2014).

Crocker, M. and Andrews, R., "The rationale for biofuels", Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals 1st Ed., *RSC Publishing*, Cambridge, 1-23 (2010).

Çepeliogullar, Ö. "Farklı biyokütle-plastik atık karışımlarının termogravimetrik analiz yöntemi ile birlikte pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 35-38 (2011).

Dahlquist E., "An overview of thermal biomass conversion technologies", Technologies for Converting Biomass to Useful Energy 1st ed., *CRC Press*, Boca Raton, 1-5 (2013).

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).

de Caprariis, B., De Filippis, P., Antonietta, P. and Marco, S., "Hydrothermal liquefaction of biomass: influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production", *Fuel*, 208: 618–625 (2017).

De Wild, P. J., "Biomass pyrolysis for chemicals", Doktora Tezi, *Groningen University Department of Mathematics and Natural Sciences*, Groningen, 2-17 (2011).

Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Sinninghe Damsté, J. S., Tegelaar, E. W. and De Leeuw, J. W. "Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen", *Organic Geochemistry*, 16: 873–888 (1990).

Derenne, S., Largeau, C., Landais, P. and Rochdi, A., "Spectroscopic features of *Gloeocapsomorpha prisca* colonies and of interstitial matrix in kukersite as revealed by transmission micro-FT-IR: location of phenolic moieties", *Fuel*, 73: 626–628 (1994).

Ding, S. Y., “Overview fo lignocellulose: structure and chemistry”, Biological Conversion of Biomass for Fuels and Chemicals Explorations from Natural Utilization Systems 1st ed., *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 14-24 (2014).

Dufour, A. “Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals 1st ed.”, *Wiley*, United Kingdom, 59-61, (2016).

Elliott, D. C., “Hydrothermal processing”, Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power 1st ed., *Wiley*, United Kingdom, 200-231 (2011).

Erşen, T., “Odun-polietilen karışımlarından dumansız yakıt üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 8-38 (2011).

Ertaş, M. “Bazı artık biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 24-30 (2010).

Fu, Q, Xie, H. and Argyropoulos, D. S., “Pyrolysis oils from biomass and their upgrading”, The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion 1st ed., *Wiley*, New Jersey, 263-281 (2013).

Gollakota, A. R. K., Kishore N. and Gu S, "A review on hydrothermal liquefaction of biomass.", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81: 1378-1392 (2018).

Güngör, K., “Karaçam [pinus nigra Arnold. Subsp. Pallasiana (Lamb) Holmboe] ve karaçam bileşenlerinde bazı organik asitlerin HPLC/DAD ile eşzamanlı tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 3-6 (2014).

Huang, Y., Han, X. and Xiumin, J., “Characterization of Dachengzi oil shale fast pyrolysis by curie-point pyrolysis-GC-MS”, *Oil Shale*, 32: 134-150 (2015).

Ishikawa, Y. and Shiro, S., “Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol”, *Cellulose*, 8: 189–195 (2001).

Jenkins, B. M., Baxter, L. L. and Koppejan, J., “Biomass combustion”, Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power 1st ed., *Wiley*, United Kingdom, 13-46 (2011).

Johannes, I., Luik, H., Palu, V., Kruusement, K. and Gregor, A., “Synergy in co-liquefaction of oil shale and willow in supercritical water”, *Fuel*, 144: 180–187 (2015).

Kauriinoja, A., “Small-scale biomass-to-energy solutions for northern periphery areas”, Yüksek Lisans Tezi, *University of Oulu Department of Process and Environmental Engineering*, Oulu, 12-38 (2010).

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).

Lai, F. Y., Chang, Y. C., Huang, H. J., Wu, G. Q., Xiong, J. B., Pan, Z. Q. and Zhou, C. F., “Liquefaction of sewage sludge in ethanol-water mixed solvents for bio-oil and biochar products”, *Energy*, 148: 629–641 (2018).

Li, L., Rowbotham, J. S., Greenwell, H. C., and Dyer, P. W. “An introduction to pyrolysis and catalytic pyrolysis: versatile techniques for biomass conversion”, New and Future Developments in Catalysis 1st ed., *Elsevier*, Amsterdam, 174-202 (2013).

Liu, C. F. and Sun, R. C., “Cellulose”, Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels 1st ed., *Elsevier*, Amsterdam, 131-167 (2010).

Lu, F. and Ralph, J., “Lignin”, Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels 1st ed., *Elsevier*, Amsterdam, 169-207 (2010).

Macfarlane, A. L., Mai, M. and Kadla, J. F., “Bio-based chemicals from biorefining: lignin conversion and utilisation”, Advances in Biorefineries 1st ed., *Elsevier*, UK, 659-721, (2014).

Minami, E., Kawamoto, H. and Shiro, S., “Reaction behavior of lignin in supercritical methanol as studied with lignin model compounds”, *Journal of Wood Science*, 49: 158–165 (2003).

Minami, E. and Shiro, S., “Comparison of the decomposition behaviors of hardwood and softwood in supercritical methanol”, *Journal of Wood Science*, 49: 73–78 (2003).

Montross, M. and Crofcheck, C., “Energy crops for the production of biofuels”, Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals 1st ed., *RSC Publishing*, Cambridge, 26-42 (2010).

Nemanova, V., “Biomass gasification in ABFB: tar mitigation” PhD Thesis, *KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering*, Stockholm, 6-25 (2014).

Oja, V. and Suuberg, E. M., “Oil shale processing, chemistry and technology” Fossil Energy, Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology 1st ed., *Springer*, New York, 99–148 (2013).

Önal, E., “Farklı biyokütlelerin ve bunların sentetik polimerlerle birlikte pirolizi, elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi” Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 42-43 (2007).

Pan, C., Geng, A., Zhong, N., Liu, J. and Yu, L., “Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: amounts and compositions of bitumen and liquid hydrocarbons”, *Fuel*, 88: 909–919 (2009).



Peng, X.; Ma, X.; Lin, Y. “Investigation on characteristics of liquefied products from solvolysis liquefaction of *Chlorellapyrenoidosa* in ethanol–water systems”, *Energy & Fuels*, 30: 6475–6485 (2016).

Ross, A. B., Biller, P., Kubacki, M. L., Li, H., Lea-Langton, A. and Jones, J. M., “Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids”, *Fuel*, 89: 2234–2243 (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 1st ed., *Taylor & Francis Group*, Boca Raton, 9-40 (2005).

Sarıusta, S. E., “Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.), karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) ve kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) reaksiyon odununun anatomik yapısı ve kimyasal bileşimi üzerine araştırmalar”, Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak, 6-8 (2007).

Savage, P. E., Levine, R. B. and Huelsman, C. M., “Hydrothermal processing of biomass”, Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals 1st ed., *RSC Publishing*, Cambridge, 192-215(2010).

Soria, A. J., McDonald, A. G. and Steven, R. S., “Wood solubilization and depolymerization using supercritical methanol. Part 1: Process optimization and analysis of methanol insoluble components (biochar)”, *Holzforschung*, 62: 402–408 (2008).

Tekin, K., “Biyokütlenin bor katalizörleri varlığında hidrotermal dönüşümü” Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 14-16 (2013).

Tekin, K., Hao, N., Karagoz, S. and Ragauskas A. J., “Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose”, *ChemSusChem*, 11: 3559–3575 (2018).

Tekin, K., Karagoz, S. and Sema, B., “A review of hydrothermal biomass processing”, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 40: 673–687 (2014).

Tsujino, J., Kawamoto, H. and Saka, S., “Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds”, *Wood Science and Technology*, 37: 299–307 (2003).

Uysal, T., “Co-pyrolysis of grape seed with waste plastics”, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 3-14, (2011).

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).

Venderbosch, R.H., and Prins, W., “Fast Pyrolysis”, Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power 1st ed., **Wiley**, United Kingdom, 124-152 (2011).

Yang, Y.; Gilbert, A.; Xu, C. “Production of bio-crude from forestry waste by hydro-liquefaction in sub-/super-critical methanol”, *AIChE Journal*, 55: 807–819 (2009).



## ÖZGEÇMİŞ

Ece AKALIN 1989 yılında İstanbul'da doğdu; ilk ve orta öğrenimini Hacı Ethem Üktem İlköğretim okulunda tamamladı. Çağlayan Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında Karabük Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde öğrenime başladı. 2010-2011 eğitim yılını bir senelik Farabi Öğrenci Değişim programı ile İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümünde geçirdi. 2012 yılında Karabük Üniversitesi Kimya Bölümü'nden iyi derece ile mezun oldu. Mezun olduktan sonra 2012 yılında İstanbul'da Çevre Analiz Laboratuvarında işe başladı. 2014 yılına kadar Çevre Analiz Laboratuvarında çalıştı.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres : Cemal Caymaz Mah.  
Ünsal Sokak  
Prestij Sitesi B blok Daire 6  
Safranbolu / KARABÜK

Tel : (532) 5696151

E-posta : ecesenol89@gmail.com