



**ATIK LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN SU VE  
ETANOL İÇERİSİNDE KATALİTİK  
SIVILAŞTIRILMASI**

**2019  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA BÖLÜMÜ**

**Koray ALPER**

**ATIK LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN SU VE ETANOL İÇERİSİNDE  
KATALİTİK SIVILAŞTIRILMASI**

**Koray ALPER**

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

**KARABÜK  
Aralık 2019**

Koray ALPER tarafından hazırlanan “ATIK LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN SU VE ETANOL İÇERİSİNDE KATALİTİK SIVILAŞTIRILMASI” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Kubilay TEKİN  
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 24/12/2019

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Şaban UYSAL (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)

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

Üye : Doç. Dr. Hasan ÇABUK (BEÜN)

Üye : Doç. Dr. Hakan TAHTACI (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Kubilay TEKİN (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Betül ERCAN (KBÜ)



27.12./2019

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora 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.”*

Koray ALPER

## ÖZET

Doktora Tezi

### ATIK LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN SU VE ETANOL İÇERİSİNDE KATALİTİK SIVILAŞTIRILMASI

**Koray ALPER**

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

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Kubilay TEKİN**

**Aralık 2019, 186 sayfa**

21. yüzyılda, fosil kaynakların daha sürdürülebilir alternatif kaynaklarla değiştirilmesi en büyük zorluklardan biridir. Lignoselülozik biyokütle, çevre dostu ve yenilenebilir olmak, yaygın olarak bulunmak gibi temel kriterlere sahip az sayıda kaynaktan biridir ve petrolün aksine oksijen oranı yüksek, katı ve heterojen bir maddedir. Bu nedenle, yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüşümü için verimli süreçler geliştirmek çok önemlidir. Su ve etanol, lignoselülozik biyokütlenin dönüşümü için yaygın olarak kullanılan reaksiyon ortamlarıdır. Bu çalışmada, lignoselülozik biyokütle (meşe talaşı, ladin talaşı, göknar talaşı ve üzüm çekirdeği) su ve etanol içerisinde katalizörsüz ve katalizörlü (ZSM-5,  $MgCl_2:TiCl_4$ ,  $KF/Al_2O_3$ , Pd/C,  $Sm(OTf)_3$ ,  $La(OTf)_3$ ,  $Cu(OTf)_2$ ) ortamda sıvılaştırılmıştır. Deneyle 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda ve 15, 30 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin ürün (biyo-yağ ve katı ürün) verimine ve içeriğine etkisi incelenmiştir. Katı ürünlerin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel analiz cihazları kullanılmıştır.

Biyo-yağların analizi için GC-MS (gaz kromatografisi-kütle spektrometresi), elementel analiz ve termogravimetrik analiz (TGA) cihazları kullanılmıştır.

**Anahtar Sözcükler :** Lignoselülozik biyokütle, enerji, çevre teknolojileri, hidrotermal sıvılaştırma, süperkritik etanol sıvılaştırılması, biyo-yağ, katı ürün.

**Bilim Kodu** : 20102; 90322



## **ABSTRACT**

**Ph. D. Thesis**

# **CATALYTIC LIQUEFACTION OF WASTE LIGNOCELLULOSIC BIOMASS IN WATER AND ETHANOL**

**Koray ALPER**

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

**Thesis Advisor:  
Assoc. Prof. Dr. Kubilay TEKİN**

**December 2019, 186 pages**

One of the biggest challenge in the 21<sup>st</sup> century is to replace fossil resources with more sustainable alternative resources. Lignocellulosic biomass is one of the few resources that provide the basic criteria such as being sustainable, environmentally friendly, and abundant and it has more oxygen as well as being solid and heterogeneous compared to petroleum. Therefore, it is at utmost importance to develop productive processes for its conversion into fuels and valuable chemicals. Water and ethanol are widely used reaction media for the conversion of lignocellulosic biomass. In this study, lignocellulosic biomass (oak sawdust, spruce sawdust, fir sawdust, and grape seed) was liquefied in water and ethanol without and with catalysts (ZSM-5, MgCl<sub>2</sub>:TiCl<sub>4</sub>, KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C, Sm(OTf)<sub>3</sub>, La(OTf)<sub>3</sub>, Cu(OTf)<sub>2</sub>). The experiments were carried out at temperatures of 250, 300 and 350°C for reaction times of 15, 30 and 60 minutes. The effect of the catalysts on product (bio-oil and solid product) yield and content was investigated. Scanning electron microscope (SEM) and elemental analysis devices

were used for the characterization of solid products. GC-MS (gas chromatography-mass spectrometer), elemental analysis and thermogravimetric analysis (TGA) devices were used for the analysis of bio-oils.

**Keywords** : Lignocellulosic biomass, energy, environmental technologies, hydrothermal liquefaction, supercritical ethanol liquefaction, bio-oil and solid product.

**Science Code** : 20102; 90322





## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Kubilay TEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayatta sadece önümü açan bir hoca değil bazen de bir ağabey gibi davranan, Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ'e en derin ve içten saygılarımı, sevgilerimi ve şükranlarımı iletmek istiyorum.

Bu tez çalışmasını, KBÜ-BAP-14/2-DR-010 numaralı proje kapsamında finansal olarak destekleyen Karabük Üniversitesi Rektörlüğüne ve Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiğim Öğretim Görevlisi olarak çalıştığım Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine ve görevli tüm çalışanlarına tezime vermiş oldukları katkılardan dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, her zaman olduğu gibi doktora çalışmalarım sırasında da yanımda olan ve bana destek olan biricik eşim Şeyda Nur ALPER'e özel teşekkürlerimi sunuyorum.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xxi
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	4
GENEL BİLGİLER .....	4
2.1. ENERJİ.....	4
2.1.1. Enerji Kaynakları.....	6
2.1.1.1. Birincil Enerji Kaynakları.....	6
2.1.1.2. İkincil Enerji Kaynakları.....	12
2.2. BİYOKÜTLE .....	12
2.2.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı.....	16
2.2.1.1. Selüloz.....	16
2.2.1.2. Hemiselüloz .....	17
2.2.1.3. Lignin.....	19
2.2.1.4. Ekstraktif Maddeler .....	21
2.3. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ .....	23
2.3.1. Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojileri.....	23
2.3.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri.....	24
2.3.2.1. Yanma .....	24

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.3.2.2. Piroliz.....	24
2.3.2.3. Gazlaştırma .....	25
2.3.2.4. Hidrotermal İşlemler.....	26
2.4. BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN ÖNEMLİ BİLEŞİKLER.....	38
2.4.1. Furanlar.....	39
2.4.2. Organik Asitler .....	40
2.4.3. Etanol.....	42
2.4.4. Gliserol .....	42
2.4.5. Sorbitol .....	42
2.4.6. Ksilitol .....	43
2.5. LİTERATÜR TARAMASI.....	43
2.5.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırılması.....	43
2.5.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Etanol İçerisinde Parçalanması.....	52
BÖLÜM 3 .....	55
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
3.1. KULLANILAN HAMMADDELER .....	55
3.2. KULLANILAN KATALİZÖRLER.....	56
3.2.1. Yüksek Silika İçerikli Zeolit (ZSM-5) Katalizörü.....	56
3.2.2. MgCl <sub>2</sub> :TiCl <sub>4</sub> Katalizörü.....	56
3.2.3. KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizörü .....	56
3.2.4. Pd/C Destekli Triflorometansülfonat Katalizörleri .....	57
3.3. HAMMADDEYE UYGULANAN ANALİZLER.....	57
3.3.1. Kısmi Analizler.....	57
3.3.1.1. Nem Miktar Analizi .....	57
3.3.1.2. Uçucu Madde Analizi .....	58
3.3.1.3. Kül Analizi.....	58
3.3.1.4. Sabit Karbon Analizi.....	59
3.3.2. Kimyasal Analizler .....	59
3.3.2.1. Ekstraktif Madde Analizi.....	59
3.3.2.2. Holoselüloz Analizi .....	60
3.3.2.3. α-Selüloz Analizi .....	60

## Sayfa

3.3.2.4. Lignin Analizi .....	60
3.3.3. Elementel Analiz .....	60
3.3.4. Yüzey Analizi .....	61
3.4. LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN SU VE ETANOL İÇERİSİNDE DÖNÜŞÜMÜ .....	61
3.4.1. Dönüşüm Sonrası Ekstraksiyon İşlemi .....	62
3.4.2. Dönüşüm Sonrası Elde Edilen Ürünlerin Analizi.....	64
3.4.2.1. Elementel Analiz.....	64
3.4.2.2. GC-MS Analizi .....	65
3.4.2.3. Termogravimetrik Analizi .....	65
3.4.2.4. NMR Analizi.....	65
3.4.2.5. Yüzey Analizi .....	66
BÖLÜM 4 .....	67
SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	67
4.1. MEŞE TALAŞININ SU VE ETANOL İLE SIVILAŞTIRILMASI.....	67
4.1.1. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Sıcaklığın Etkisi .....	67
4.1.2. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Bekleme Süresinin Etkisi.....	68
4.1.3. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Katalizör Etkisi .....	70
4.1.4. Elde Edilen Biyo-yağların ve Katı Ürünlerin Analizi .....	71
4.1.4.1. Biyo-yağların İçeriği .....	71
4.1.4.2. Biyo-yağlardaki Bileşenlerin Kaynama Noktası Dağılımı .....	76
4.1.4.3. Biyo-yağ ve Katı Ürünlerin Elementel Bileşimi.....	77
4.1.4.4. Katı Ürünlerin Yüzey Morfolojisi .....	81
4.2. ÜZÜM ÇEKİRDEĞİNİN SU VE ETANOL İLE SIVILAŞTIRILMASI .....	82
4.2.1. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Sıcaklığın Etkisi .....	83
4.2.2. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Bekleme Süresinin Etkisi.....	84
4.2.3. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Katalizör Etkisi .....	86
4.2.4. Elde Edilen Biyo-yağların ve Katı Ürünlerin Analizi .....	87
4.2.4.1. Biyo-yağların İçeriği .....	87
4.2.4.2. Biyo-yağlardaki Bileşenlerin Kaynama Noktası Dağılımı .....	94
4.2.4.3. Biyo-yağ ve Katı Ürünlerin Elementel Bileşimi.....	95

## Sayfa

4.2.4.4. Biyo-Yağlardaki Bileşiklerin NMR ile Analizi .....	97
4.2.4.5. Katı Ürünlerin Yüzey Morfolojisi .....	101
4.3. LADİN TALAŞININ SU VE ETANOL İLE SIVILAŞTIRILMASI .....	103
4.3.1. Katalizör (KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Karakterizasyonu .....	104
4.3.2. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Sıcaklığın Etkisi .....	106
4.3.3. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Bekleme Süresinin Etkisi .....	108
4.3.4. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Katalizör Etkisi .....	109
4.3.5. Elde Edilen Biyo-yağların ve Katı Ürünlerin Analizi .....	111
4.3.5.1. Biyo-yağların İçeriği .....	111
4.3.5.2. Biyo-yağlardaki Bileşenlerin Kaynama Noktası Dağılımı .....	116
4.3.5.3. Biyo-yağ ve Katı Ürünlerin Elementel Bileşimi .....	117
4.3.5.4. Katı Ürünlerin Yüzey Morfolojisi .....	120
4.4. GÖKNAR TALAŞININ SU VE ETANOL İLE SIVILAŞTIRILMASI .....	123
4.4.1. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Sıcaklığın Etkisi .....	123
4.4.2. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Bekleme Süresinin Etkisi .....	124
4.4.3. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Katalizör Etkisi .....	126
4.4.4. Elde Edilen Biyo-yağların ve Katı Ürünlerin Analizi .....	128
4.4.4.1. Biyo-yağların İçeriği .....	128
4.4.4.2. Biyo-yağlardaki Bileşenlerin Kaynama Noktası Dağılımı .....	133
4.4.4.3. Biyo-yağ ve Katı Ürünlerin Elementel Bileşimi .....	134
4.4.4.4. Biyo-Yağlardaki Bileşiklerin NMR ile Analizi .....	138
4.4.4.5. Katı Ürünlerin Yüzey Morfolojisi .....	156
BÖLÜM 5 .....	159
SONUÇLAR .....	159
KAYNAKLAR .....	163
TEZDEN ÇIKAN YAYINLAR .....	185
ÖZGEÇMİŞ .....	186

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1.	Dünya enerji kaynaklarının yüzde dağılımı. ....	5
Şekil 2.2.	Yenilenebilir kaynakların yıllara göre enerji dağılımları. ....	5
Şekil 2.3.	Yenilenemez kaynakların yıllara göre enerji dağılımları. ....	6
Şekil 2.4.	Birincil ve ikincil enerji kaynakları. ....	7
Şekil 2.5.	Biyokütlenin fotosentez yolu ile tekrar büyümesi. ....	12
Şekil 2.6.	Fosil ve biyokütle tabanlı yakıtların CO <sub>2</sub> döngüsü. ....	14
Şekil 2.7.	Biyokütlenin kimyasal yapısı. ....	16
Şekil 2.8.	Selüloz yapısı. ....	17
Şekil 2.9.	Hemiselilozun yapı taşları. ....	18
Şekil 2.10.	Lignin monomer yapıları. ....	19
Şekil 2.11.	Lignin polimerizasyonu. ....	20
Şekil 2.12.	Stilben, terpen, tanin ve flavanoid yapıları. ....	22
Şekil 2.13.	Suyun özellikleri ve hidrotermal işlemlerin uygulama alanları. ....	29
Şekil 2.14.	Etanol'ün faz diyagramı. ....	37
Şekil 2.15.	Biyokütleden elde edilen önemli bileşikler. ....	39
Şekil 3.1.	Yüksek basınç ve sıcaklık reaktörünün şematik gösterimi. ....	62
Şekil 3.2.	Su ve etanol içerisinde sıvılaştırma işlemi sonucu elde edilen ürünlere uygulanan prosedür. ....	64
Şekil 4.1.	Meşe talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi. ....	68
Şekil 4.2.	Meşe talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi. ....	68
Şekil 4.3.	Meşe talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi. ....	69
Şekil 4.4.	Meşe talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi. ....	69
Şekil 4.5.	Meşe talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi. ....	70
Şekil 4.6.	Meşe talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi. ....	71
Şekil 4.7.	Meşe talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması. ....	72

Şekil 4.8.	Meşe talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması .....	74
Şekil 4.9.	Hammaddenin SEM görüntüleri ve EDS spektrumu .....	81
Şekil 4.10.	Meşe talaşından katalizörsüz (a&b) ve katalizörlü (a <sub>1</sub> &b <sub>1</sub> ) ortamda hidrotermal işlem ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları .....	82
Şekil 4.11.	Meşe talaşından katalizörsüz (a&b) ve katalizörlü (a <sub>1</sub> &b <sub>1</sub> ) ortamda süperkritik etanol işlemi ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları .....	82
Şekil 4.12.	Üzüm çekirdeğinin hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi .....	84
Şekil 4.13.	Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi .....	84
Şekil 4.14.	Üzüm çekirdeğinin hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi .....	85
Şekil 4.15.	Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi .....	85
Şekil 4.16.	Üzüm çekirdeğinin hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi .....	87
Şekil 4.17.	Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi .....	87
Şekil 4.18.	Üzüm çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması .....	88
Şekil 4.19.	Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması .....	91
Şekil 4.20.	Biyo-yağların HSQC-NMR ile aromatik bölgelerinin karşılaştırılması .....	98
Şekil 4.21.	Biyo-yağların HSQC-NMR ile alifatik bölgelerinin karşılaştırılması .....	99
Şekil 4.22.	Üzüm çekirdeğinden katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal işlem ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri .....	102
Şekil 4.23.	Üzüm çekirdeğinden katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol işlemi ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri .....	103
Şekil 4.24.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün XRD spektrumları .....	105
Şekil 4.25.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün FT-IR spektrumları .....	105
Şekil 4.26.	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün haritalaması .....	106
Şekil 4.27.	Ladin talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi .....	107

Şekil 4.28.	Ladin talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi .....	107
Şekil 4.29.	Ladin talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi .....	108
Şekil 4.30.	Ladin talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi .....	109
Şekil 4.31.	Ladin talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi .....	110
Şekil 4.32.	Ladin talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi .....	111
Şekil 4.33.	Ladin talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması .....	112
Şekil 4.34.	Ladin talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması .....	114
Şekil 4.35.	Hidrotermal ortamda elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları .....	121
Şekil 4.36.	Süperkritik etanol ortamında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları .....	122
Şekil 4.37.	Gök nar talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi .....	124
Şekil 4.38.	Gök nar talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi .....	124
Şekil 4.39.	Gök nar talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi .....	125
Şekil 4.40.	Gök nar talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi .....	126
Şekil 4.41.	Gök nar talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi .....	127
Şekil 4.42.	Gök nar talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi .....	128
Şekil 4.43.	Gök nar talaşının hidrotermal ortamda sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması .....	129
Şekil 4.44.	Gök nar talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması .....	131
Şekil 4.45.	Katalizörsüz hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları .....	140
Şekil 4.46.	Katalizörsüz hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	140



Şekil 4.47.	Katalizörsüz süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	141
Şekil 4.48.	Katalizörsüz süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları.....	141
Şekil 4.49.	%5 Pd/C eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	142
Şekil 4.50.	%5 Pd/C eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları.....	142
Şekil 4.51.	%5 Pd/C eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	143
Şekil 4.52.	%5 Pd/C eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	143
Şekil 4.53.	0,04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	144
Şekil 4.54.	0,04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	144
Şekil 4.55.	0,04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları .....	145
Şekil 4.56.	0,04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	145
Şekil 4.57.	%5 Pd/C&0,04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları .....	146
Şekil 4.58.	%5 Pd/C&0,04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	146
Şekil 4.59.	%5 Pd/C&0,04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	147
Şekil 4.60.	%5 Pd/C&0,04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları.....	147
Şekil 4.61.	0,04 mmol La(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	148
Şekil 4.62.	0,04 mmol La(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	148
Şekil 4.63.	0,04 mmol La(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları .....	149
Şekil 4.64.	0,04 mmol La(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	149
Şekil 4.65.	%5 Pd/C&0,04 mmol La(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları .....	150

Şekil 4.66.	%5 Pd/C&0,04 mmol La(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	150
Şekil 4.67.	%5 Pd/C&0,04 mmol La(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	151
Şekil 4.68.	%5 Pd/C&0,04 mmol La(OTf) <sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları.....	151
Şekil 4.69.	0,04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	152
Şekil 4.70.	0,04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	152
Şekil 4.71.	0,04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları .....	153
Şekil 4.72.	0,04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	153
Şekil 4.73.	%5 Pd/C&0,04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları .....	154
Şekil 4.74.	%5 Pd/C&0,04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları .....	154
Şekil 4.75.	%5 Pd/C&0,04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları.....	155
Şekil 4.76.	%5 Pd/C&0,04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları.....	155
Şekil 4.77.	Gök nar talaşından katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal işlem ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri .....	157
Şekil 4.78.	Gök nar talaşından katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol işlemi ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri .....	158

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1.	Doğalgaz bileşimi.....	8
Çizelge 2.2.	Kömür çeşitlerinin ısıl değerleri ve karbon içerikleri .....	8
Çizelge 2.3.	Yenilenemez enerji kaynaklarının artıları ve eksileri.....	9
Çizelge 2.4.	Yenilenebilir enerji kaynaklarının artıları ve eksileri.....	11
Çizelge 2.5.	Biyokimyasal ve termokimyasal dönüşümlerin karşılaştırılması.....	23
Çizelge 2.6.	Piroliz teknikleri .....	25
Çizelge 2.7.	Hidrotermal işlemler ve sıcaklık aralıkları. ....	27
Çizelge 2.8.	Sıcaklık ve basınç değişimine göre suyun dielektrik sabiti.....	28
Çizelge 2.9.	Suyun normal ve kritik altı/üstü koşullarda fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	30
Çizelge 2.10.	Hidrotermal sıvılaştırma ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar. ....	48
Çizelge 2.11.	Süperkritik etanol sıvılaştırması ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar. ....	54
Çizelge 3.1.	Lignoselülozik biyokütlelerin özellikleri. ....	55
Çizelge 3.2.	Dönüşüm sonrası elde edilen ürünlerin analizleri. ....	64
Çizelge 4.1.	Meşe talaşının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yaglarda tanımlanan bileşikler	72
Çizelge 4.2.	Meşe talaşının katalizörlü ve katalizörsüz ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yaglarda tanımlanan bileşikler	75
Çizelge 4.3.	Meşe talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların kaynama noktası dağılımları .....	76
Çizelge 4.4.	Meşe talaşının katalizörsüz ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları .....	78
Çizelge 4.5.	Meşe talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları .....	78
Çizelge 4.6.	Meşe talaşının katalizörsüz ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları .....	79
Çizelge 4.7.	Meşe talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları .....	80

Çizelge 4.8.	Biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri .....	81
Çizelge 4.9.	Üzüm çekirdeğinin katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler	89
Çizelge 4.10.	Üzüm çekirdeğinin katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler .....	91
Çizelge 4.11.	Üzüm çekirdeğinin hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların kaynama noktası dağılımları .....	94
Çizelge 4.12.	Üzüm çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	95
Çizelge 4.13.	Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları .....	96
Çizelge 4.14.	Biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri .....	97
Çizelge 4.15.	Biyo-yağlarda bulunan hidroksil gruplarının kantitatif analizi .....	101
Çizelge 4.16.	Ladin talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler .....	113
Çizelge 4.17.	Ladin talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler .....	115
Çizelge 4.18.	Ladin talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların kaynama noktası dağılımları .....	117
Çizelge 4.19.	Ladin talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	118
Çizelge 4.20.	Ladin talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	119
Çizelge 4.21.	Biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri .....	120
Çizelge 4.22.	Göknar talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler .....	129
Çizelge 4.23.	Göknar talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler .....	132
Çizelge 4.24.	Göknar talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların kaynama noktası dağılımları .....	134
Çizelge 4.25.	Göknar talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları .....	135

Çizelge 4.26. Gök nar talaşının süperkririk etanol işleminden elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel bileşimleri ve üst ısıl değerleri 137

Çizelge 4.27. Biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri ..... 138



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

J	: joule
$\alpha$	: alfa
$\gamma$	: gama
$\beta$	: beta
$\delta$	: delta
MPa	: megapaskal
$\mu$	: viskozite
$C_p$	: ısı kapasitesi
$\epsilon$	: dielektrik sabiti
$K_w$	: iyonizasyon sabiti
$cm^3$	: santimetreküp
g	: gram
$\mu L$	: mikrolitre
$\mu m$	: mikrometre
$^{\circ}C$	: santigrat
kJ	: kilojoule
mmol	: milimol
MWe	: megavat elektrik
GW	: gigavat elektrik
kWh	: kilowatt-saat
MJ	: megajoule
kg	: kilogram
dk	: dakika
pH	: hidrojen gücü
$O_{2(g)}$	: oksijen gazı
$H_{2(g)}$	: hidrojen gazı

$N_{2(g)}$  : azot gazı  
 $H^+$  : hidrojen iyonu  
C : karbon  
H : hidrojen  
N : azot  
S : kükürt  
Ni : nikel  
Si : silisyum  
Al : alüminyum  
Zn : çinko  
Fe : demir

## KISALTMALAR

EIA	: Enerji Bilgi Yönetimi
Btu	: İngiliz Isı Birimi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
TGA	: Termogravimetrik Analiz
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
NIST	: Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü
ASTM	: Amerika Test ve Malzeme Topluluğu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
ÜİD	: Üst Isıl Değer
KN	: Kaynama Noktası
HTC	: Hidrotermal Karbonlaştırma
HTL	: Hidrotermal Sıvılaştırma
NF <sub>3</sub>	: azot triflorür
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: fosforik asit
FeSO <sub>4</sub>	: demir(II) sülfat
ZnSO <sub>4</sub>	: çinko sülfat
NiSO <sub>4</sub>	: nikel(II) sülfat
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: sodyum karbonat
Na <sub>2</sub> O	: sodyum oksit
NaOH	: sodyum hidroksit
KOH	: potasyum hidroksit
MgO	: magnezyum oksit



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Gelişen teknolojiler ve artan nüfus nedeniyle toplumun enerji ihtiyacı sürekli artmaktadır. Enerji Bilgi Yönetimi'ne (EIA) göre, 1980 yılında toplam dünya enerji tüketimi 282,817 katrilyon Btu iken 2010'lu yıllarda tüketim yıllık 500 katrilyon Btu'yu geçmiştir (<https://www.eia.gov/beta/international/data/browser>, 2015). 2040 yılında dünya enerji tüketiminin %48 artış ile 815 katrilyon Btu'ya ulaşacağı öngörülmektedir (EIA, 2016). Bugün bu enerji talebi büyük ölçüde sonlu ve çevreye ciddi olumsuz etkileri olan fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Fosil yakıtların kullanılmasına devam edilirse sera gazı salınımı artacak ve çevreye büyük zararı olan küresel ısınma kaçınılmaz olacaktır (Armaroli ve Balzani, 2007). Küresel sıcaklık artışının özellikle sera gazı emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Porrini, 2016). Karbondioksit (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), diazot monoksit (N<sub>2</sub>O) ve florlu gazlar [hidroflorokarbonlar (HFCs), perflorokarbonlar (PFCs), kükürt hekzaflorür (SF<sub>6</sub>) ve azot triflorür (NF<sub>3</sub>)] sera etkisine yol açan gazlardır (<https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>, 2017). Sanayi devrimi öncesi, geçmiş 400.000 yıl boyunca atmosferdeki CO<sub>2</sub> derişimi ortalama 285 ppm seviyelerinde iken, 2005 yılı itibari ile bu seviye yaklaşık 376 ppm'e çıkmış ve hala yükselmektedir (Petrucci vd., 2011). İçinde bulunduğumuz yüzyılın sonunda CO<sub>2</sub> salınımının sanayi devrimi öncesine göre iki katına çıkabileceği ve bu durumun ortalama küresel sıcaklığı 1,5-4,5°C arasında artırabileceği tahmin edilmektedir (Petrucci vd., 2011). Fosil rezervlerinin büyük çoğunluğunun 2050 yılı itibari ile kullanımına son verilmezse ortalama küresel sıcaklık artışı kritik seviye olan 2°C'yi aşacaktır (McGlade ve Ekins, 2015). Sıcaklık artışı 2°C'de sınırlandırılmak isteniyorsa, sırasıyla kömür, gaz ve petrol rezervlerinin yaklaşık %80, %50 ve %30'u yeraltında kalmalıdır (Jakob ve Hilaire, 2015). Sürdürülebilir kalkınmayı sağlamak, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak, çevresel bozulma ve iklim değişikliğiyle mücadele etmek için fosil yakıtlar yenilenebilir enerji kaynaklarıyla (biyokütle ve

biyokütle atıkları, güneş, jeotermal, rüzgâr vb.) değiştirilmelidir (Huber vd., 2006; Kunkes vd., 2008; Schindler ve Zittel, 2008; Heeres vd., 2009; Perimenis vd., 2011; Maity, 2015b). Bu değişimin gerçekleşmesi uzun zaman alacağı için mümkün olan en kısa zamanda başlanmalıdır (Murray ve King, 2012). Alternatif enerji kaynakları arasında, büyük oranda petrol tarafından karşılanan yakıtların ve değerli kimyasalların sürdürülebilir üretimi için neredeyse hiçbir maliyeti olmayan ve yeryüzünde bol miktarda bulunan lignoselülozik biyokütle atığı ümit vaat eden bir kaynaktır (Binder ve Raines, 2009). Günümüzde, biyokütleden yıllık küresel enerji tüketiminin %10'una karşılık gelen  $5 \times 10^{19}$  kJ enerji sağlanmaktadır. Biyokütle kaynaklarının çeşitliliği dikkate alınırsa 2050 yılına kadar bu değer  $150 \times 10^{19}$  kJ olacağı tahmin edilmektedir (Bauen vd., 2009). Biyokütle 21. yüzyılda enerji kaynağı ve kimyasal hammadde olarak çok daha önemli hale gelebilir (Karagöz vd., 2004). Bir gün fosil kaynaklı hammaddelerden üretilen ilaç, tarım kimyasalları, plastikler ve yakıtların sadece yenilenebilir biyokütleden elde edileceği öne sürülmektedir (Ritter, 2004). Ayrıca, fosil yakıtlar milyonlarca yılda oluşurken, biyokütle oluşumu aylar hatta yıllar sürmektedir (Tekin vd., 2014).

Biyokütle kullanımında açığa çıkan CO<sub>2</sub> daha önce fotosentez yoluyla bitki büyümesinde kullanıldığı için fosil kaynaklardan elde edilen enerjinin aksine biyokütle enerjisi karbon nötr olarak değerlendirilmektedir (Sims vd., 2006; Perimenis vd., 2011; Tekin vd., 2014). Bu nedenle, biyokütle, sonlu ve kullanımı sonucunda çevreye yıkıcı etkileri olan fosil yakıtlar yerine geçebilecek ümit verici bir alternatiftir (Jain vd., 2018). Güneş ışığının enerji kaynağı olarak kullanılmasıyla karbondioksit gazı (CO<sub>2</sub>) ve sudan (H<sub>2</sub>O) biyokütle üretilirken oksijen gazı (O<sub>2</sub>) yan ürün olarak açığa çıkmaktadır (Corma vd., 2007).

#### Biyokütle enerjisinin kullanımı

- Sera gazı emisyonlarında azalma ve dolayısıyla daha temiz çevre,
- İthal fosil yakıtların yerli biyokütle ile yer değiştirmesi sonucu dışa bağımlılığın azaltılması,
- Kırsal alanlarda kalkınma için fırsatlar,
- Atık bertaraf problemlerinin azaltılması gibi birçok fayda sağlayabilir (Bauen vd., 2009).

Avantajlarının yanısıra, biyokütle düşük enerji yoğunluğuna sahip olduğundan (üst ısıl değeri 15-20 MJ/kg) çeşitli yöntemlerle değerli ürünlere dönüştürülmesi gereklidir (Nazari vd., 2015). Ancak, heterojen ve kolay bozulmayan yapısı nedeniyle lignoselülozik biyokütleyi değerli ürünlere verimli bir şekilde dönüştürmek kolay değildir (Binder ve Raines, 2009). Bu nedenle, biyokütle kaynaklı yakıtlar, organik kimyasallar, polimerler ve malzemeler üretmek için birçok dönüşüm teknolojisi kullanılır (Maity, 2015b). Bu dönüşüm teknolojileri termokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere iki ana başlıkta incelenebilir. Termokimyasal dönüşüm, biyokütlenin ısıl işleme maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilir. Yakma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma olarak sınıflandırılabilir (Gollakota vd., 2018). Bu teknolojilerle birlikte üretim maliyetini azaltmak, verimi ve seçiciliği arttırmak için çeşitli katalizörler kullanılır (Deng vd., 2015a; Dutta, 2012; Tekin, 2015; Zhou vd., 2011). Hidrotermal sıvılaştırma (HTL), biyokütlenin yakıtlara dönüştürülmesi için kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biridir (Nazari vd., 2015).

Hazırlamış olduğum tez çalışmada, yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütlenin su ve etanol içerisinde termokimyasal dönüşümü çalışılmıştır. Deneyler su ve etanolde 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda ve farklı bekleme sürelerinde (15, 30, 60 dakika) gerçekleştirilmiştir. Biyo-yağ veriminin en yüksek olduğu optimum sıcaklık ve bekleme sürelerinde ise katalizör etkisi incelenmiştir. Biyokütle olarak orman ürünleri atıklarından meşe ağacı, göknar ağacı ve ladin ağacı talaşları ile tarımsal ürün atıklarından üzüm çekirdeği kullanılmıştır.

Bu çalışmada ZSM-5 (zeolit),  $MgCl_2$  (magnezyum klorür),  $TiCl_4$  (titanyum(IV) klorür), Pd/C (paladyum/karbon),  $Sm(OTf)_3$  (samaryum(III) triflorometansülfonat),  $La(OTf)_3$  (lantanyum(III) triflorometansülfonat),  $Cu(OTf)_2$  (bakır(II) triflorometansülfonat) ve  $KF/Al_2O_3$  (potasyum florür/alüminyum oksit) katalizör olarak kullanılarak elde edilen biyo-yağ verimlerini arttırmak hedeflenmiştir. Elde edilen biyo-yağ ve katı ürünler çeşitli analizlerle karakterize edilmiştir.

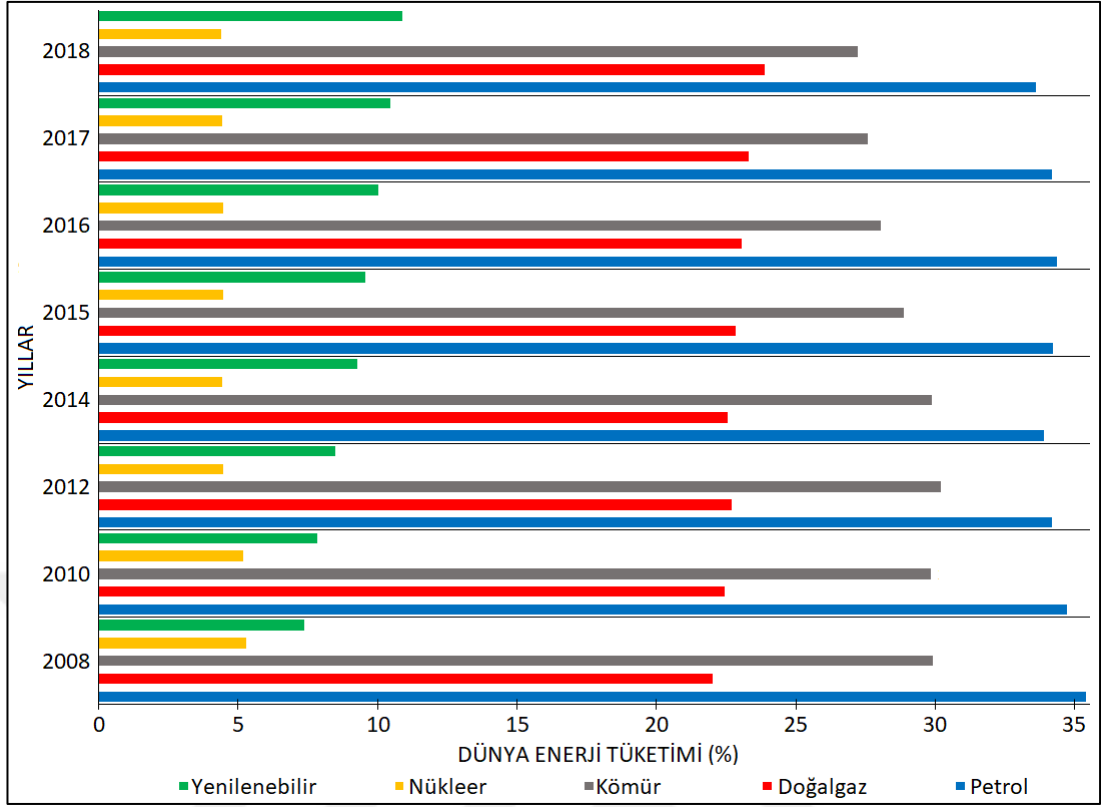
## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİLER

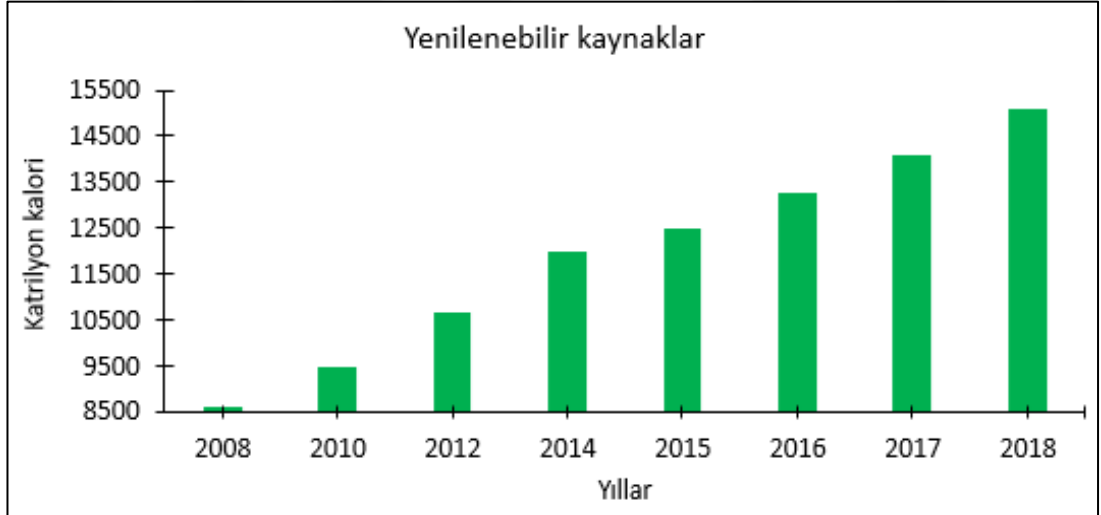
#### 2.1. ENERJİ

Enerji, herşeyin temel taşıdır (Tzafestas, 2018). Fizikte iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır (Demirel, 2016; Tzafestas, 2018). Enerji kullanımı insanlığın gelişimiyle doğrudan ya da dolaylı olarak bağlantılıdır (Dias vd., 2004). Geçmişte enerji için fosil yakıtlar hızlı bir şekilde tüketilmiş ve çevreye olan olumsuz etkileri göz ardı edilmiştir (Kandpal ve Garg, 1999). Petrol, kömür ve doğalgaza dayalı geleneksel enerji kaynakları ekonomik ilerlemenin etkili bir gücü olsa da çevreye ve insan sağlığına zarar vermektedir (Herzog vd., 2001). Dünya enerji konseyinin 2016 yılı raporuna göre son 15 yılda enerji kaynakları kullanımında büyük değişimler görülmüştür (WEC, 2016). Şekil 2.1’de belirtildiği gibi 2008 yılında petrol, doğalgaz ve kömürün dünya enerji tüketiminde payları sırasıyla %35,4, %22,0 ve %29,9 iken yenilenebilir kaynaklar %7,4 olarak kendine yer bulmuştur. 2018 yılına gelindiğinde ise petrol, doğalgaz ve kömürün dünya enerji tüketiminde payları sırasıyla %33,6, %23,9 ve %27,2 iken yenilenebilir kaynaklar %10,9 olmuştur (BP, 2019).

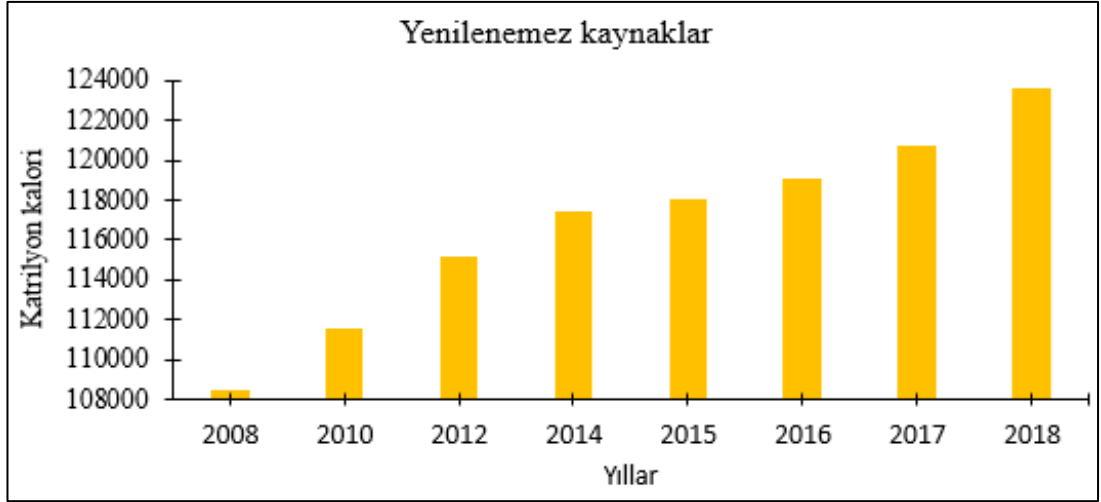
Şekil 2.2’de belirtildiği gibi 2008 yılında yenilenebilir kaynaklardan dünya 8613 katrilyon kalori enerji sağlarken, 2018 yılında bu değer yaklaşık %75 artış ile 15108 katrilyon kaloriye ulaşmıştır. Ancak, Şekil 2.3’de belirtildiği gibi yenilenemez kaynaklar ise aynı yıllarda yaklaşık %15 artış ile 123603 katrilyon kaloriye ulaşmıştır (BP, 2019). Bu veriler yenilenebilir enerji kaynaklarına büyük ilgi olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.1. Dünya enerji kaynaklarının yüzde dağılımı.



Şekil 2.2. Yenilenebilir kaynakların yıllara göre enerji dağılımları.



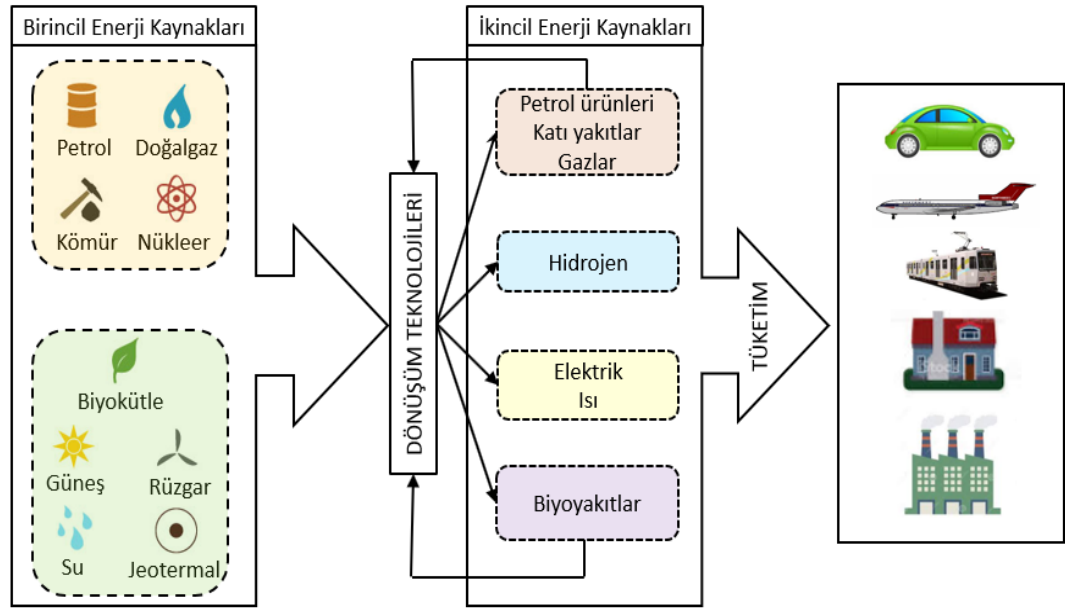
Şekil 2.3. Yenilenemez kaynakların yıllara göre enerji dağılımları.

### 2.1.1. Enerji Kaynakları

Dünyanın ana enerji kaynağı Güneş'tir (Tzafestas, 2018). Gezegenimizde mevcut olan su, rüzgâr, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi bütün enerji kaynakları doğrudan veya dolaylı olarak Güneş'ten temin edilir (<http://www.eniscuola.net/en/argomento/energy-knowledge/energy-sources/what-is-energy>, 2018). İnsanlığın temel ihtiyaçlarını karşılayan enerji kaynakları Şekil 2.4'de belirtildiği gibi birincil ve ikincil kaynaklar olmak üzere iki başlık altında toplanır. Birincil enerji kaynakları hem yenilenebilir hem de yenilenemez enerji kaynaklarını içerir, ikincil enerji kaynakları ise birincil enerji kaynaklarının dönüşümünden elde edilir.

#### 2.1.1.1. Birincil Enerji Kaynakları

Doğrudan çevreden temin edilen enerjidir. Yenilenemez (petrol, doğalgaz, kömür ve nükleer) ve yenilenebilir enerji kaynakları (hidroenerji, biyokütle, güneş, rüzgâr ve jeotermal) birincil enerji kaynaklarını oluşturur (Demirel, 2016).



Şekil 2.4. Birincil ve ikincil enerji kaynakları.

### Yenilenemez Enerji Kaynakları

Fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğalgaz) ve nükleer enerji yenilenemez enerji kaynakları olarak kabul edilir. Yenilenemez enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu oluşturan fosil yakıtlar her ne kadar çevreye büyük zararları olsa da modern teknolojiyi yönlendiren, küresel ekonomi üzerinde önemli etkisi olan yıllık bir milyar dolarlık bir endüstriyi temsil eder (Curley, 2012). Fosil yakıtlar ölü bitki ve hayvan kalıntılarının yer altında milyonlarca yıl boyunca ısı ve basınca maruz kalmasıyla oluşmuştur (Curley, 2012; Demirel, 2016).

Petrol, hidrokarbonlardan (parafin, naftalen ve aromatik hidrokarbonlar), oksijen, azot, kükürt ve eser miktarda metalik bileşenlerden oluşur (Speight, 2014). Dünyadaki petrol örnekleri %82-87 karbon, %11-15 hidrojen ve geri kalanı oksijen, azot ve kükürt içermektedir. Oksijen ve azot nadiren %1,5'i geçerken, kükürt olağanüstü durumlarda %6'ya kadar çıkabilmektedir (Schobert, 2013). Petrol'ün %84'ü benzin, dizel, jet yakıtı ve sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) gibi zengin enerji yakıtlarına, kalanı yağ, ilaç, çözücü, gübre ve plastiklere dönüştürülür (Demirel, 2016).

Doğalgaz, çeşitli gaz türlerinden oluşan, birim kütle başına benzin veya dizelden daha yüksek yanma entalpisine sahip ve temel bileşeni olan metana çok benzer özellikler taşıyan fosil bir yakıttır (Korakianitis vd., 2011). Çizelge 2.1’de belirtildiği gibi doğalgazın büyük kısmı metandan oluşmaktadır (Huang ve Crookes, 1998). Doğalgaz genellikle bir rezerv içerisinde yüksek basınç altında petrol içerisinde çözülmüş olarak ya da petrol üzerinde birikmiş halde bulunabilir (Curley, 2012).

Çizelge 2.1. Doğalgaz bileşimi (Huang ve Crookes, 1998).

Gazlar	İçerik (%)
Metan	92,041
Etan	3,241
Propan	0,654
Bütan	0,016
Pentan	0,099
Azot	3,008
Karbondioksit	0,587

Kömür, sıcaklık ve basınç altında bitki örtüsünün bozunmasıyla oluşan, kırılğan, yanıcı, çeşitli miktarlarda karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içeren kahverenginden siyaha kadar değişen renklere sahip organik tortul kayalardır (Speight, 2015). Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi kömür ısı değerine ve karbon içeriğine göre antrasit, bitümlü kömür, alt bitümlü kömür ve linyit olarak sınıflandırılır (Speight, 2013). Yüksek karbon içeriği nedeniyle, kömür, ham petrol gibi diğer fosil yakıtlardan daha fazla CO<sub>2</sub> ürettiğinden küresel ısınmadaki payı büyüktür (Demirel, 2016). Ayrıca, kükürt ve azot gibi safsızlıklardan kaynaklanan gazlar atmosferde oksitlenerek sülfürik ve nitrik asite hidrolizlenirler ve asit yağmurlarına sebep olurlar (Likens vd., 1979; Sharma ve Bakhshi 1991).

Çizelge 2.2. Kömür çeşitlerinin ısı değerleri ve karbon içerikleri (Speight, 2013).

	Isıl değeri (Btu/kg)	Karbon içeriği (ağ.%)
Antrasit	29762-34392	86-98
Bütümlü kömür	18298-34392	46-86
Alt bitümlü kömür	18078-24692	42-52
Linyit	12125-18298	46-60



Fisyon ve füzyon olmak üzere iki nükleer olasılık bulunsa da etkin bir füzyon sisteminin enerji santrallerinde gerçekleştirilmesi neredeyse imkansızdır (Bodansky, 2004). Mevcut reaktörler fisyon sistemi üzerine kurulmuş olup uranyum veya toryum işlenmektedir. Fisyon reaksiyonundan sağlanan enerji, bir sıvı (su, gaz, sıvı, metal veya ergimiş tuz) içerisinde termal enerji olarak kullanılarak buhar üretilir. Buhar, türbinlere gönderilerek elektrik enerjisine dönüştürülür (De Sanctis vd., 2016). Fisyon işlemi herhangi bir CO<sub>2</sub> yaymaz ve küresel ısınma açısından nükleer enerji uygun bir kaynaktır (Dresselhaus ve Thomas, 2001). 12 Şubat 2019 itibarıyla, dünyada 30 ülkede 398.667 MW<sub>e</sub> enerji üreten 452 tane nükleer santral bulunurken, 18 ülkede 56.643 MW<sub>e</sub> kapasiteye sahip 55 santral daha yapım aşamasındadır. Bu santraller arasında 1114 MW<sub>e</sub> kapasiteli Akkuyu Nükleer Santralinin ülkemizde temelleri atılmıştır (<https://www.iaea.org/PRIS/home.aspx>, 2018). Çizelge 2.3’de yenilenemez enerji kaynaklarının artıları ve eksileri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Yenilenemez enerji kaynaklarının artıları ve eksileri (Stern vd., 2016).

<b>Petrol</b>	<b>Artıları</b>	Arz bol	Nakliye kolay	Kullanım alanı yüksek		İhracatçılar için gelir kaynağı
	<b>Eksileri</b>	Arzın çoğu istikrarsız milletlerde	Hızlı tükenme riski	Artan maliyetler	İthal eden uluslar için dışa bağımlılık	Sera gazı emisyonlarının kaynağı
<b>Doğal Gaz</b>	<b>Artıları</b>	Bol bulunma	Nakliye kolay	Kullanım alanı çok		İhracatçılar için gelir kaynağı
	<b>Eksileri</b>	Önemli miktarı istikrarsız milletlerde		Artan maliyetler	Sera gazı emisyonlarının kaynağı	İthal eden uluslar için dışa bağımlılık
<b>Kömür</b>	<b>Artıları</b>	Bol ve tedarikçisi çok	Ucuz	Kullanım alanı çok		İhracatçılar için gelir kaynağı
	<b>Eksileri</b>	Hızlı tükenme riski	Cıva, CO <sub>2</sub> ve diğer emisyonlar	İklim değişikliği için tehdit	Sağlık sorunları kaynağı	İthal eden uluslar için dışa bağımlılık
<b>Nükleer</b>	<b>Artıları</b>	İşletme maliyetleri düşük		Düşük karbonlu ucuz enerji		Bilimsel yararlar
	<b>Eksileri</b>	Yüksek uzmanlık gerekir	Kurulumu çok maliyetli	Sağlık riskleri çok	Atık ve güvenlik sorunu	Askeri güç olarak kullanılması çok tehlikeli

## Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünya çapında yüksek enerji talebi, küresel iklim değişikliğine duyulan endişe, fosil yakıtların daha az erişilebilir olması ve gelecek yüzyılda daha pahalı olması beklendiğinden, enerjinin korunmasına ve alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacı arttırmıştır (Dresselhaus ve Thomas, 2001; Himmel vd., 2007). Biyokütle,

rüzgâr, jeotermal, güneş ve su yenilenebilir enerji kaynakları olarak dikkat çekmektedir (Saxena vd., 2009). Bu kaynakların potansiyeli oldukça yüksek olup, dünya enerji ihtiyacını defalarca karşılayabilecek kapasitededir (Turkenburg, 2000; Herzog vd., 2001). Son 30 yıl içerisinde güneş ve rüzgâr enerjisi gibi sistemlerin maliyetlerindeki önemli düşüşün yanı sıra petrol ve doğalgaz fiyatlarındaki belirsizliklerden dolayı yenilenebilir enerjiye geçiş hızlanmaktadır. Ayrıca, yenilenebilir enerji sistemlerini desteklemek için ekonomik ve politik mekanizmalarda hızla gelişmektedir (Herzog vd., 2001).

Yer çekimi etkisiyle hareket eden su, doğası gereği enerjiye sahiptir. Elektrik enerjisi üretilirken suyun yaptığı iş genellikle kilowatt-saat (kWh) olarak ölçülür. Su, konumundan dolayı potansiyel veya hareketinden dolayı kinetik olmak üzere iki çeşit enerjiye sahiptir. Su çarkı ya da hidrolik türbin olarak bilinen bir ana taşıyıcı kullanılarak su enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülür (Warnick, 1984). Sudan elde edilen elektrik enerjisi, 1997 yılında 2100 terawatt-saat ve 2000’li yılların başında 3000 terawatt-saat iken 2050’de 6000 terawatt-saat olabilir (Turkenburg, 2000). Enerji Bilgi Yönetimi’ne (EIA) göre, 2012 yılında su enerjisinden dünya 3.645 trilyon kilowatt-saat elektrik enerjisi üretirken, 2040 yılına gelindiğinde 5.571 trilyon kilowatt-saat olabileceği öngörülmektedir (EIA, 2016).

Güneş enerjisi, mevcut tüm yenilenebilir enerji kaynaklarından en bol olanıdır. Güneş,  $3.8 \times 10^{23}$  kW bir enerji yayar ve yayılan bu enerjinin yaklaşık %60’ı ( $1.8 \times 10^{14}$  kW) dünyanın yüzeyine ulaşır. Geriye kalan enerji uzaya yansıtılır ve atmosfer tarafından emilir. Yüzeğe ulaşan enerjinin yaklaşık %0,1’i, %10’luk bir verim ile dönüştürüldüğünde dünyanın toplam enerji kapasitesi olan yaklaşık 3000 GW’lık enerjinin 4 katını üretmek mümkün olacaktır (Thirugnanasambandam vd., 2010). 2012 yılında güneş enerjisinden dünya 103 trilyon kilowatt-saat elektrik enerjisi üretirken, 2040 yılına gelindiğinde 962 trilyon kilowatt-saat olabileceği öngörülmektedir (EIA, 2016).

Rüzgâr enerjisi, rüzgâr gücünü elektriğe çeviren ve şebeke ağlarına bağlanan türbinler sayesinde elde edilir. En sık rastlanılan rüzgâr türbinleri 10 kW veya daha düşük elektrik enerjisi üretirken, 1,5 ile 5 MW enerji üretebilen türbinlerde mevcuttur

(Manwell vd., 2010). 2012 yılında rüzgâr enerjisinden dünya 520 trilyon kilowatt-saat elektrik enerjisi üretirken, 2040 yılına gelindiğinde 2.452 trilyon kilowatt-saat olabileceği öngörülmektedir (EIA, 2016).

Jeotermal enerji, volkanik aktivitelerden, minerallerin radyoaktif bozunmalarından, gezegenin oluşumundan ve yüzeyde emilen güneş enerjisinden kaynaklanan ısıdır (Demirel, 2016). Küresel potansiyeli  $140.000.000 \times 10^{18}$  J seviyelerinde olmasına rağmen rezerv olarak ulaşılabilir kısmı (yaklaşık  $434 \times 10^{18}$  J) bile yıllık birincil enerji tüketimini aşmaktadır (Rogner, 2000). Jeotermal enerji, elektrik üretimi ve konut ısıtma alanında büyük potansiyele sahiptir. Ancak, jeotermal enerji dünya birincil enerji tüketiminin küçük bir oranına katkıda bulunur ve elektrik üretimi dünya üretiminin %1'inden daha azdır (WEC, 2016). 100-4500 metre derinlikte sıcak su veya buhar, 3000-6000 metre derinlerde yüksek basınç altında çözünmüş metan içeren sıcak su, az su veya hiç su olmayan anormal sıcaklıkta jeolojik yapılar ve 700-1200°C sıcaklıklarda erimiş kaya (magma) olmak üzere dört çeşit jeotermal enerji bulunmaktadır (Rogner, 2000). 2012 yılında jeotermal enerjiden dünya 68 trilyon kilowatt-saat elektrik enerjisi üretirken, 2040 yılına gelindiğinde 395 trilyon kilowatt-saat olabileceği öngörülmektedir (EIA, 2016). Çizelge 2.4'de yenilenebilir enerji kaynaklarının artıları ve eksileri belirtilmiştir.

Çizelge 2.4. Yenilenebilir enerji kaynaklarının artıları ve eksileri (Stern vd., 2016).

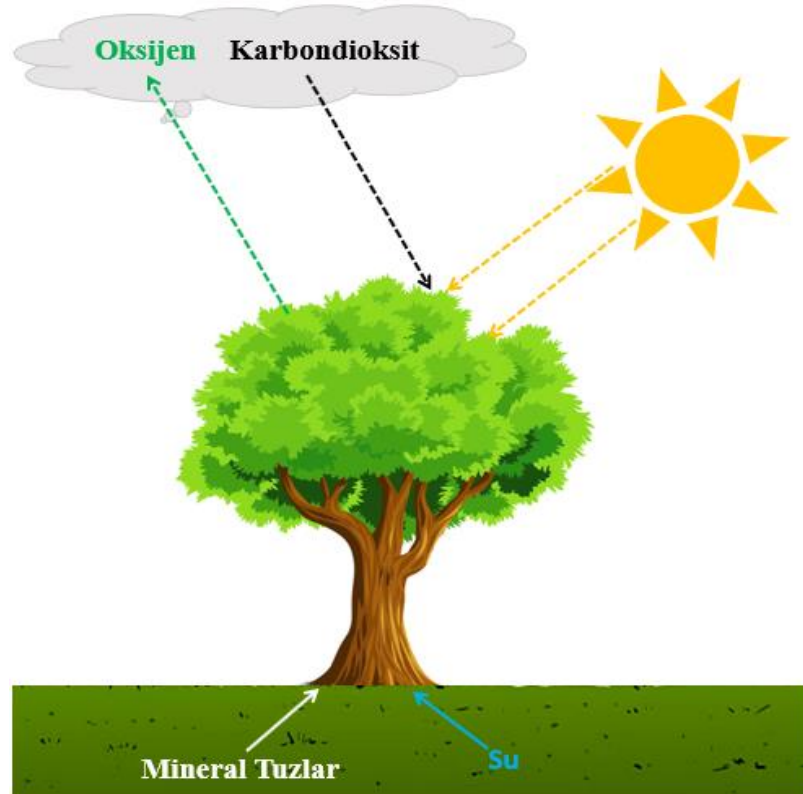
<b>Hidroelektrik</b>	<b>Artıları</b>	Yerli kaynak	Ucuz	Temiz enerji kaynağı	Kurulması ve yönetimi kolay
	<b>Eksileri</b>	Çevresel zararlar	Kuraklık, teknik arızalar ve terörist saldırılar	Toplulukları göçe zorlar	Hizmet dışı bırakma maliyeti vardır
<b>Güneş ve Rüzgar</b>	<b>Artıları</b>	Yerli kaynak	Ölçeklemek yerinden ve kolay	Temiz enerji kaynağı	Fosil yakıt fiyat artışını azaltabilir
	<b>Eksileri</b>	Sürekli olamama gizli maliyetler çıkarır	Çevresel veya iklimsel değişimler zarar verir		Maliyetler artabilir
<b>Biyoyakıtlar</b>	<b>Artıları</b>	Her ülkenin kaynağı vardır	Kaynak çeşitliliği	Atık bertarafı	Tarımsal kalkınma sağlar
	<b>Eksileri</b>	Diğer yakıtların tamamıyla yerini alamaz	Arzı arttırmak için kullanılan arazinin genişlemesi gerekir		Ormansızlaşmaya ve sonuçta çevresel güvensizliğe

### 2.1.1.2. İkincil Enerji Kaynakları

Birincil enerji kaynaklarının elektrik, ısı ve yakıt (benzin, dizel, gaz, biyogaz, metanol, etanol, hidrojen vb.) şeklinde dönüştürülmesinden ikincil enerji kaynakları elde edilir.

## 2.2. BİYOKÜTLE

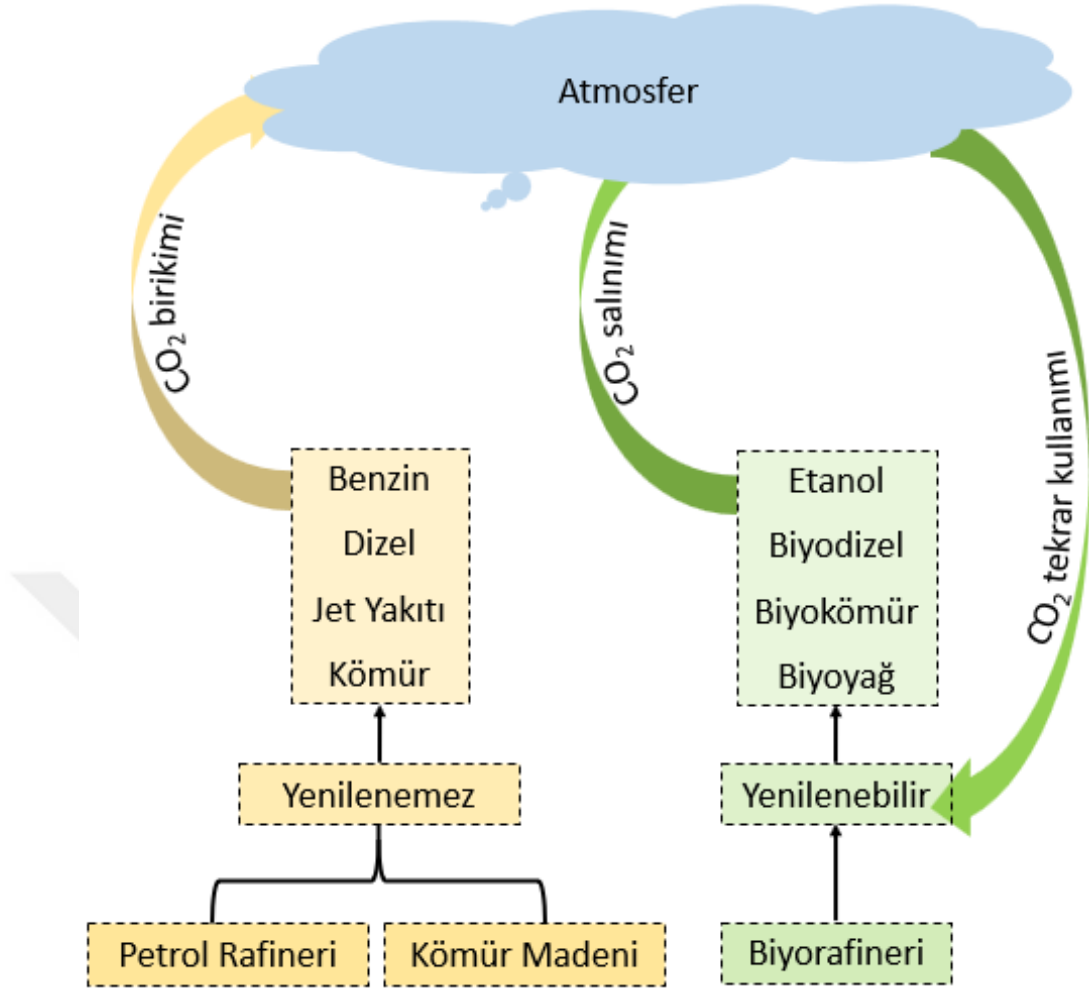
Biyokütle, dünya üzerinde yaşayan ya da son zamanlarda yaşamış tüm canlı türlerini ve bu canlıların atıklarını içeren, güneş enerjisinin kimyasal bağ olarak depolandığı organik maddelerdir (McKendry, 2002a; Goyal vd., 2008; Tekin vd., 2014). Sürdürülebilir ve yenilenebilir bir kaynak olan biyokütle atmosferdeki CO<sub>2</sub> ve toprakta bulunan H<sub>2</sub>O varlığında güneş enerjisini kullanarak Şekil 2.5’de belirtildiği gibi fotosentez yoluyla sürekli olarak oluşmaktadır (McKendry, 2002a; Corma vd., 2007; Stöcker, 2008; Zhou vd., 2011; Basu, 2013). Doğa yılda %75’i karbonhidrat sınıfında olan 170 milyar ton biyokütleyi fotosentez ile üretmektedir (Corma vd., 2007).



Şekil 2.5. Biyokütlenin fotosentez yolu ile tekrar büyümesi.

Biyokütle, organik maddelerin az miktarda inorganik madde ile oluşturdukları heterojen karışımlar olarak da bilinir. Tipik bir biyokütle kuru bazda ağırlık %30-40 oksijen, ağırlık %30-60 karbon ve ağırlık %5-6 hidrojen içerirken azot, kükürt ve klor diğer inorganik elementler ile birlikte biyokütlenin yaklaşık %1'ini oluşturur (Kumar vd., 2018). Karbon (C), fotosentez sırasında atmosferik CO<sub>2</sub>'den gelen ve biyokütlenin toplam ısı değerine en büyük katkıyı yapan elementtir (Gollakota vd., 2018). Hidrojen (H), karbonhidrat ve fenolik polimerlerin kimyasal yapılarından gelen yanma esnasında suya (H<sub>2</sub>O) dönüşen biyokütlenin diğer önemli bir elementidir (Kreith ve Goswami, 2007; Gollakota vd., 2018). Azot (N), bitkilerin büyüme ve verimini arttırıcı etki yapan gübre olarak toprağa geri dönen bir elementtir. Kükürt (S), aminoasit, protein ve enzimlerin yapısında bulunan bitki büyümesi için önemli bir besin maddesidir. Oksijen (O), fotosentez sırasında açığa çıkan ve biyokütlenin bileşiminde bulunan yaşamsal bir elementtir (Gollakota vd., 2018).

İnsanoğlu için her zaman önemli bir enerji kaynağı olan biyokütle dünya enerji tüketiminin %10'una karşılık gelen yaklaşık  $50 \times 10^{18}$  J enerjiyi temsil etmektedir (McKendry, 2002a; Bauen vd., 2009). Biyokütle, enerji, yakıt ve kimyasalların üretimi için yenilenebilir bir karbon kaynağı olmakla beraber, petrole olan bağımlılığın ve sera gazı emisyonlarının azalmasını sağlamıştır (Gürbüz vd., 2011). Bir veya birkaç yıl içerisinde yenilenebilen biyokütlelerden (bitkisel, otsu, odunsu ve organik atıklar gibi) enerji üretimi, binlerce veya milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtlara göre büyük bir avantaja sahiptir (Cheng, 2017). Şekil 2.6'da belirtildiği gibi fosil yakıtların kullanılmasıyla milyonlarca yıl önceki CO<sub>2</sub> açığa çıktığından atmosfere ek CO<sub>2</sub> salınımı gerçekleşmektedir, ancak biyokütle kullanımı sonucu açığa çıkan CO<sub>2</sub> daha önce bitki büyümesi sırasında atmosferden alındığından ek CO<sub>2</sub> salınımına dolayısıyla sera gazı etkisine neden olmaz (McKendry, 2002a; Sims vd., 2006; Stöcker, 2008; Alonso vd., 2010; Basu, 2013; Cheng, 2017; Nizamuddin vd., 2017).



Şekil 2.6. Fosil ve biyokütle tabanlı yakıtların CO<sub>2</sub> döngüsü.

Biyokütle elektrik enerjisi, ısı enerjisi, araç yakıtları ve değerli kimyasallara dönüştürülebilir (McKendry, 2002a; Vennestrøm vd., 2011).

Biyokütle;

- Yenilenebilir bir kaynak olması,
- Değerli kimyasal eldesi için önemli bir hammadde olması,
- Düşük kükürt içeriği ile çevre dostu olması,
- Petrol fiyatlarındaki güvensizlik ve ekonomik potansiyele sahip olması nedeniyle biyoyakıt eldesi için oldukça ilgi çekicidir (Saxena vd.; 2009; Nizamuddin vd., 2017).

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak;

- Nem içeriği,
- Isıl değer,
- Sabit karbon ve uçucu madde oranı,
- Kül içeriği,
- Alkali metal içeriği,
- Selüloz/lignin oranı,
- Kütle yoğunluğu,

gibi özellikleri seçilmesinde önemli rol oynamaktadır (McKendry, 2002a).

Biyokütle kaynakları ham petrole göre daha düşük karbon ve hidrojen içerirken oksijen içeriği daha yüksektir (Melero vd., 2012). H/C ve O/C mol oranları bir yakıtın ısıl değerini anlamamızı sağlar. Biyokütlenin petrolün yerini alabilecek sıvı ürünlere dönüştürülmesi için yapıdaki oksijen, CO (karbonmonoksit) ve CO<sub>2</sub> formunda uzaklaştırılmalı, O/C azaltılırken H/C oranı arttırılmamalıdır (Wang vd., 2007; Kunkes vd., 2008; Basu, 2013). Ancak, selülozik biyokütlelerdeki yüksek O/C oranı, fosil hammaddeleden ucuza elde edilemeyen değerli kimyasalların eldesinde avantaja dönüşebilir (Bozell ve Petersen, 2010; Gallezot, 2012; Op de Beeck vd., 2015).

Biyokütle, hidrojen ve metan gibi gaz yakıtlara; biyodizel, fischer tropsch dizel, bitkisel yağ, etanol ve metanol gibi sıvı yakıtlara; biyokömür ve hidrokarbon gibi katı yakıtlara dönüştürülebilir (Nizamuddin vd., 2017).

Biyokütle kaynakları;

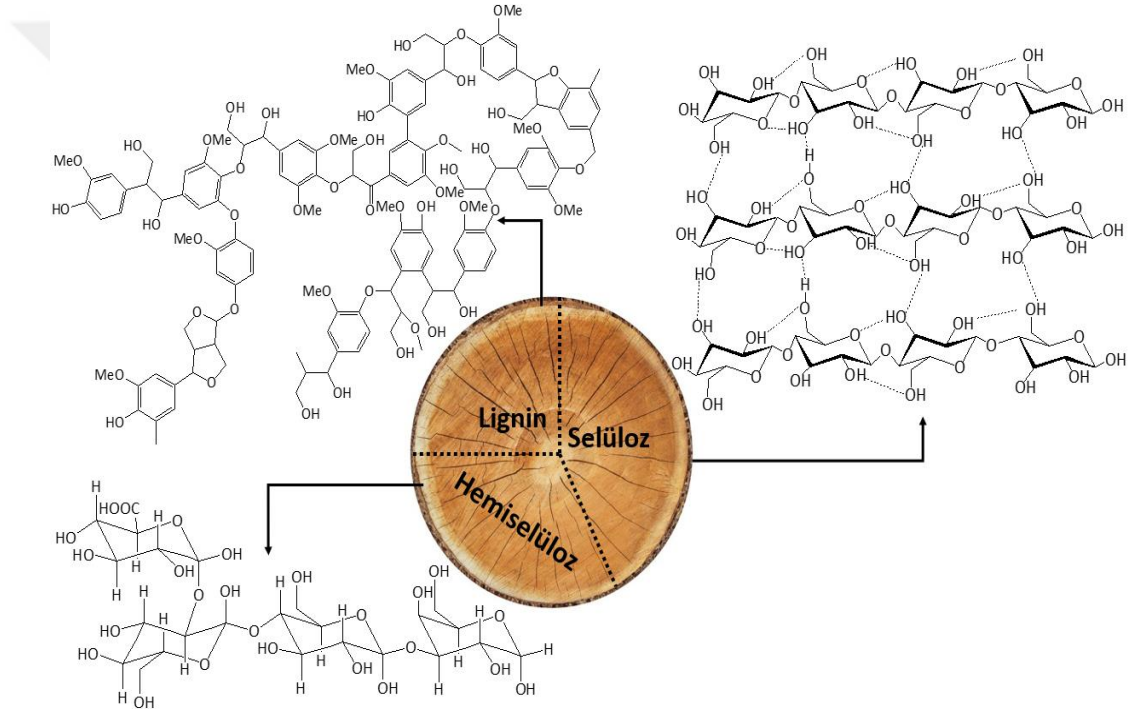
- Orman ürünleri: Odun, ağaç kalıntıları, ağaçlar, çalılar, talaş, ağaç kabuğu
- Biyoatıklar: Tarımsal atıklar, mahsul kalıntıları, fabrika odun atıkları, kentsel odun atıkları ve kentsel organik atıklar
- Enerji bitkileri: Otsu-odunsu bitkiler, nişasta ürünleri, şeker bitkileri, yem bitkileri, yağlı tohumlu bitkiler
- Su bitkileri: Yosun, su sümbülü, kamış ve hasırotu
- Gıda bitkileri: Tahıllar ve yağlı bitkiler
- Şeker bitkileri: Şeker kamışı, şeker pancarı, şeker tortusu ve sorgum

- Endüstriyel organik atıklar
- Yosunlar, likenler ve kara yosunları

olarak kökenlerine göre gruplandırılabilir (Kataki vd., 2015)

### 2.2.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Biyokütle selüloz (ağ. %40-50), hemiselüloz (ağ. % 15-30), lignin (ağ. %16-33) ve ekstraktif maddelerden (ağ. %1-10) oluşmaktadır (Mäki-Arvela vd., 2007). Şekil 2.7’de biyokütlenin kimyasal yapısı belirtilmiştir.



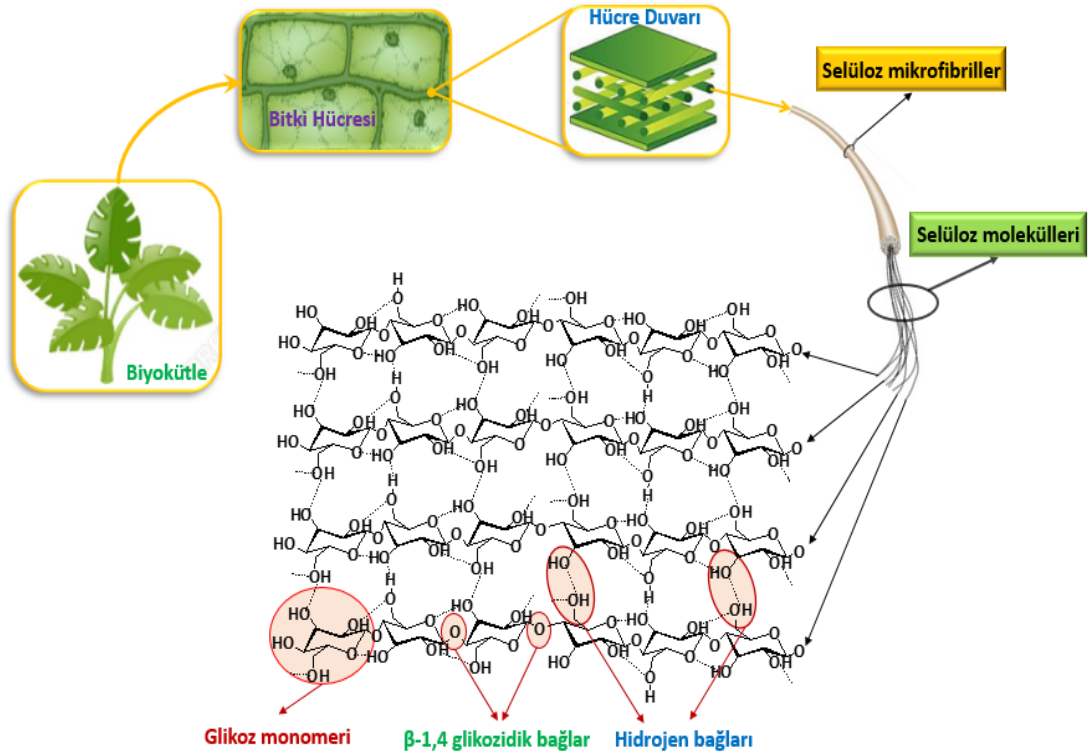
Şekil 2.7. Biyokütlenin kimyasal yapısı.

#### 2.2.1.1. Selüloz

Biyokütlenin en bol bileşeni olan selüloz kimyasallar ve yakıtların eldesi için tükenmez bir hammadde olarak düşünülür (Hu vd., 2015). Bitki hücre duvarlarında bulunur ve tüm bitki maddesinin yaklaşık üçte birini oluşturur (Sjostrom, 1993; Keshwani, 2017). Fransız kimyager Anselme Payen selülozu, çeşitli bitki dokularının asit ve amonyak ile muamelesinin ardından su, alkol ve eter ile ekstraksiyonu sonrası geriye kalan dirençli lifli bir katı olarak tarif eder (Klemm vd., 2005). Glikoz



birimlerinin  $\beta$ -1,4 glikozidik ester bağları ile birbirlerine bağlandıkları doğrusal polimerlerdir (Bledzki ve Gassan, 1999; McKendry, 2002a; Stöcker, 2008; Moon vd., 2011). Ortalama molekül ağırlığı  $\sim 100000$ 'dir (McKendry, 2002a; Saxena vd., 2009). Selüloz zincirleri, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını destekleyen bir dizilime sahiptir (Dhepe ve Fukuoka, 2008). Ayrıca, yapıda bulunan hidrojen ve van der Waals bağları selüloza yüksek mukavemet ve biyolojik saldırılara karşı yüksek direnç kazandırır. Selüloz kristal yapısı nedeniyle suda çözünmez, hidrolize karşı direnç gösterir (Maity, 2015a). Kâğıt ve karton üretimi için selüloz son derece önemli bir kaynaktır. Bunun yanı sıra selüloz türevleri kaplamalar, laminatlar, optik filmler, farmasötikler, yiyecekler ve tekstiller için kullanılır (Kim vd., 2006). Şekil 2.8'de selülozun yapısı gösterilmiştir.

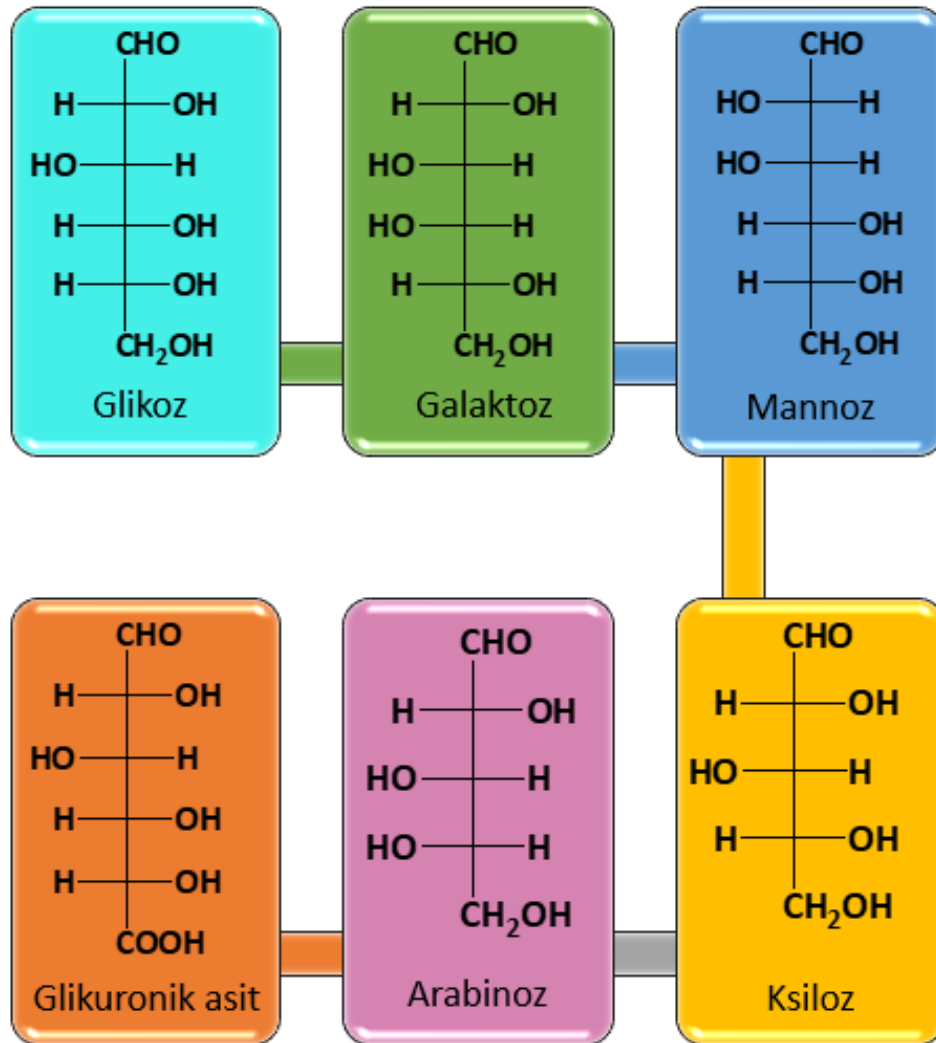


Şekil 2.8. Selüloz yapısı.

### 2.2.1.2. Hemiselüloz

Lignoselülozik biyokütlerde bulunan ikinci önemli bileşen olan hemiselüloz polioz olarak da bilinir (Mohan vd., 2006). Hemiselüloz,  $\beta$ -1,4-bağlantılı şeker birimlerine sahip heteropolisakkaritlerdir (Sun vd., 2003). Heterojen yapıdaki hemiselüloz, üronik

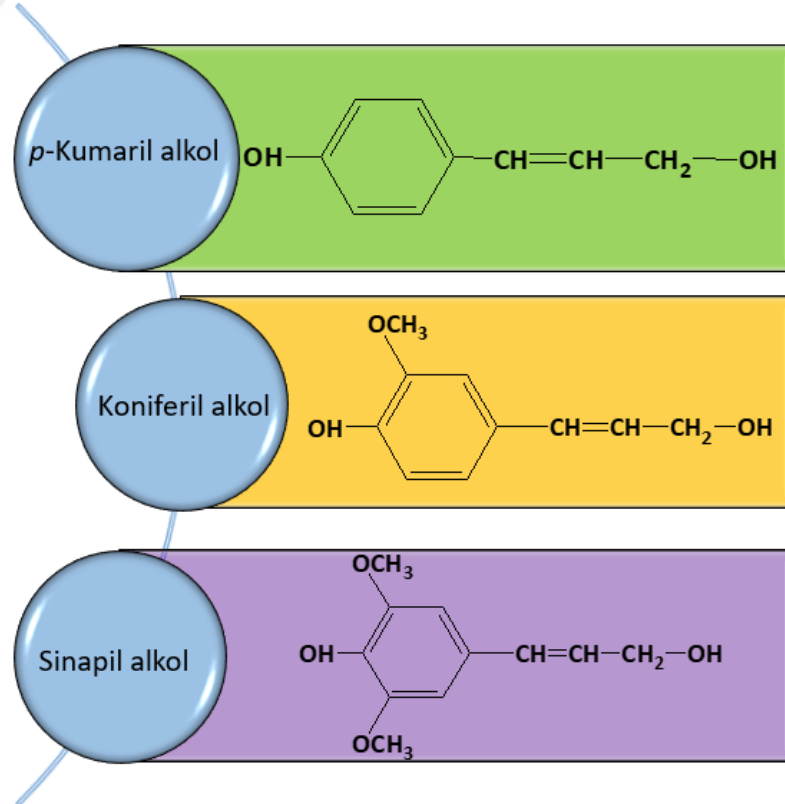
asitler, heksozler ve pentozlardan oluşur (Theander, 1985). Yapısında, *D*-ksiloz, *L*-arabinoz, *D*-glikoz, *D*-galaktoz, *D*-mannoz, *D*-glukuronik asit, 4-*O*-metil-*D*-glukuronik asit, *D*-galakturonik asit gibi çeşitli monosakkaritler bulunur (Sjostrom, 1993; Mohan vd., 2006). Selülozdan daha düşük polimerizasyon derecesine sahip olup alkali içerisinde büyük miktarda çözünür ve hidroliz etmek oldukça kolaydır (Theander, 1985). Hemiselüloz amorf ve hidrofilik olmakla beraber selüloz mikrofibrilleri için destek sağlayan lifler arası bağlayıcı bir madde olarak işlev görür (Hu ve Ragauskas, 2012). Ayrıca, hemiselülozun ligninde bulunan fonksiyonel gruplarla kovalent bağlar oluşturduğu ve hidrojen bağları aracılığıyla selüloz ile etkileşime girdiği bilinmektedir (Keshwani, 2017). Şekil 2.9’da hemiselülozun yapı taşları gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Hemiselülozün yapı taşları.

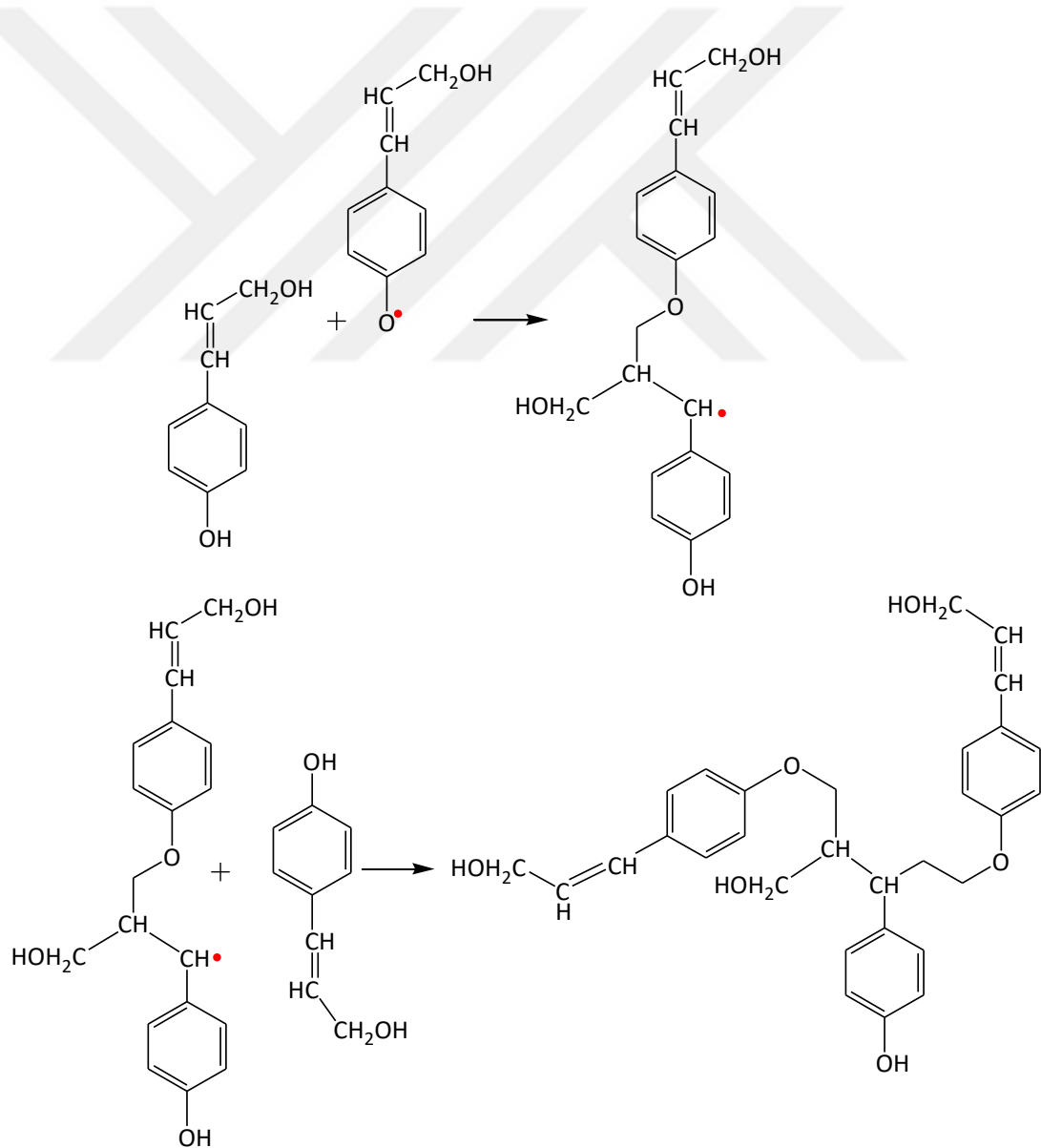
### 2.2.1.3. Lignin

Lignin, selülozdan sonra en bol bulunan organik polimerdir (Keshwani, 2017). 1819 yılında Candolle tarafından ortaya koyulan bu terim odun için kullanılan Latince “Lignum” kelimesinden türemiştir (Sjostrom, 1993). Fenilpropan birimlerinden oluşan üç boyutlu amorf yapıya sahip bir polimerdir (Biermann, 1996). Odunun %17-33’ünü oluşturur (Higuchi, 1980). Molekül ağırlığı çok yüksektir ve ölçümü zordur (Biermann, 1996). Ligninler, *p*-kumaril, sinapil ve koniferil alkollerin dehidrojenasyonu ile oluşan kompleks polimerlerdir (Del Río vd., 2007). Şekil 2.10’da lignin monomerlerinin yapıları gösterilmiştir. Yumuşak odun lignini koniferil alkol ile birlikte az miktarda kumaril alkolden oluşur. Sert odun lignini hem koniferil hem de sinapil alkolle birlikte az miktarda kumaril alkolden oluşur. Ot ve otsu bitki lignini, fenilpropan (*p*-kumaril, sinapil ve koniferil alkoller) birimleri ile birlikte *p*-hidroksisinamik asitlerden (*p*-kumarik asit, ferulik asit ve sinapik asit) oluşur (Maity, 2015a).



Şekil 2.10. Lignin monomer yapıları.

Şekil 2.11’de monomer olarak *p*-kumaril alkol kullanılmış ve ligninin polimerizasyonu açıklanmıştır (Schobert, 2013). Reaksiyon, fenolik oksijen atomu üzerinde bir radikal oluşumu ile başlar. Oluşan radikal yan monomer üzerindeki çift bağ ile reaksiyona girerek benzilik karbon üzerinde radikale sahip bir dimer üretir. Oluşan dimerin sonraki reaksiyonu bir trimer oluşturur ve süreç polimerik lignin yapısı tamamlana kadar devam eder. Karmaşık yapısı ve bağ çeşitliliği nedeniyle, lignin, mikrobiyal bozulmaya karşı polisakkaritlerden daha dirençlidir (Martin ve Haider, 1986; Miltner ve Zech, 1998). Ancak, etkin bir şekilde depolimerize edildiğinde önemli kimyasallar, yakıt veya yakıt katkı maddeleri eldesi için önemli bir kaynaktır (Jain vd., 2018).



Şekil 2.11. Lignin polimerizasyonu (Schobert, 2013).

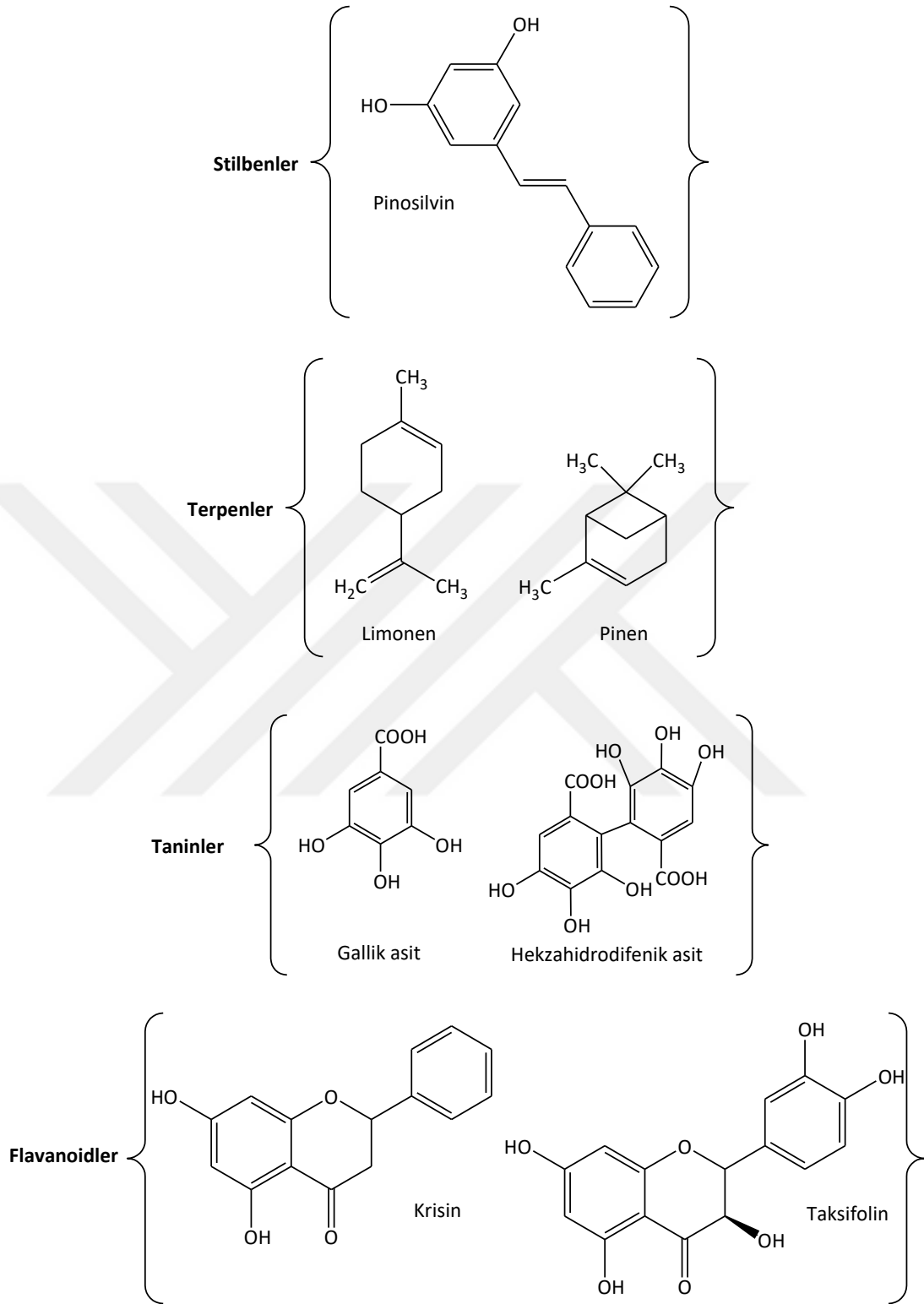
#### 2.2.1.4. Ekstraktif Maddeler

Ekstraktif maddeler terimi, polar ve polar olmayan çözücüler kullanılarak ekstrakte edilebilen çok çeşitli bileşikleri tanımlamak için kullanılır (Keshwani, 2017). Genellikle bu ekstraktlar düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Peng vd., 2010). Ekstraktif maddeler genellikle yağlar, serbest yağ asitleri, balmumları, reçineler, taninler, zamklar, terpenoidler, flavanoidler, stilbenler, tropolenler ve uçucu hidrokarbonlar olmak üzere odun ağırlığının küçük bir kısmını oluşturur (Schobert, 2013). Ağacın biyolojik işlevlerini sürdürebilmesi için her ekstraktif maddenin farklı bir görevi vardır. Örneğin, yağlar odun hücrelerinin enerji sağlayıcılarıdır. Terpenoidler, reçineler ve fenolik maddeler ise odunu mikrobiyal ve böcek saldırılarına karşı korur (Sjostrom, 1993). Şekil 2.12’de stilben, terpen, tanin ve flavanoid gibi ekstraktif maddelerin yapıları gösterilmiştir.

Taninler, bir veya daha fazla polifenolik karboksilik asit içeren genellikle glikoz olan bir şekerin esteri olarak tanımlanırken hidroliz edilebilir veya yoğunlaşmış olmak üzere sınıflandırılır (Jurd, 2014). Taninlerin ester bağları asitlerle, alkalilerle veya enzimlerle kolayca hidroliz edilebilir.

Terpenler, aynı izopren birimini ve bir veya daha fazla karbon-karbon çift bağı içeren hidrokarbonlara denir, oksijenli doğal ve sentetik türevleri terpenoid olarak adlandırılır (Corma vd., 2007; Wilbon vd., 2013). Reçinelerin, steroidlerin ve kauçuğun bileşenleri olan uçucu yağlarda bulunur. Pinen ve limonen gibi bol ve pahalı olmayan türleri, bazı önemli kimyasalların sentezi için ideal bir başlangıç maddesidir (Corma vd., 2007).

Stilbenler, 1,2 difeniletilen birimleridir ve konjuge çift bağlara sahiptir. Örnek olarak çamlarda bulunan pinosilvin verilebilir (Sjostrom, 1993).



Şekil 2.12. Stilben, terpen, tanin ve flavanoid yapıları.

## 2.3. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ

Biyokütle dönüşüm teknolojileri biyokimyasal ve termokimyasal olmak üzere iki başlık altında incelenir. Çizelge 2.5'te belirtildiği gibi, termokimyasal işlemin biyokimyasal işleme göre bazı üstünlükleri vardır (Huber, 2008; Brown, 2011).

Çizelge 2.5. Biyokimyasal ve termokimyasal dönüşümlerin karşılaştırılması (Huber, 2008).

	Biyokimyasal dönüşüm	Termokimyasal dönüşüm
Ürünler	Alkoller	Çeşitli yakıtlar
Reaksiyon koşulları	<70°C, 1 atm	100-1200°C, 1-250 atm
Süre	2-5 gün	0,2 saniye ile 1 saat
Secicilik	Ayarlanabilir	Reaksiyona bağlı
Katalizör maliyeti	0,5 dolar/galon etanol	0,01 dolar/galon benzin
Sterilizasyon	Gerekli	Gerekli değil
Yeniden işleme	Zor	Katı katalizörler için mümkün

### 2.3.1. Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütlenin biyokimyasal dönüşümü, biyokütleyi gaz (biyogaz) veya sıvı (biyoetanol) yakıtlara dönüştürmek için bakterilerin, mikroorganizmaların ve enzimlerin kullanılmasını içerir (<https://www.bioenergyconsult.com/biochemical-conversion-technologies/>, 2018). Bu süreç termokimyasal süreçten çok daha yavaştır ve fazla enerji gerektirmez (Basu, 2013). Fermantasyon (etanol üretimi) ve parçalanma (biyogaz üretimi) olmak üzere iki süreci kapsamaktadır (McKendry, 2002b). Bakteriler, anaerobik parçalanma sırasında biyokütleden oksijen alarak metan ve karbondioksit gazlarının yanı sıra katı ürün oluştururlar. Aerobik parçalanmada ise mikroorganizmalar havadan oksijen alarak karbondioksit, ısı ve katı ürün açığa çıkarmaktadırlar. Fermantasyon sırasında lignin hariç biyokütlenin bir kısmı asitler veya enzimler kullanılarak şeker haline, şeker daha sonra mayalar yardımıyla etanol veya başka kimyasallara dönüştürülür (Basu, 2013). Biyokimyasal dönüşüm için başlıca iki zorluk vardır. Birincisi, selülozik biyokütle hücre duvarının sert ve karmaşık yapısının parçalanması zor ve maliyetli olmasıdır. İkincisi ise, şekerin

biyo-yakıtlara verimli bir şekilde dönüştürülmesi ve saflaştırılması işlemidir (DOE, 2013).

### **2.3.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri**

Termokimyasal dönüşüm teknolojileri ile biyokütleden ısı ve katalizör kullanılarak yakıt, kimyasal veya elektrik enerjisi elde edilir. Termokimyasal işlem yüksek sıcaklıklarda (en az birkaç yüz santigrat derece ve bazen de 1000°C üzeri) katalizörlü ya da katalizörsüz olarak gerçekleştirilir (Brown, 2011). Yanma, piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal işlemler olmak üzere dört başlık altında toplanır.

#### **2.3.2.1. Yanma**

Enerji elde etmek için kullanılan en eski biyokütle dönüşüm işlemidir (Klass, 1998; Basu, 2013). 1900'lü yılların başlarına kadar, yanma işlemi ısıtma, pişirme, kimyasal ve kömür üretimi, mekanik ve elektrik enerjisi üretimi gibi çok çeşitli uygulamalar için kullanılmıştır. Yanma işlemi, biyokütlenin ve oksijenin kimyasal reaksiyonu sonucu gerçekleşir ve ana ürün olarak karbondioksit ve su oluşur (Klass, 1998; Brown, 2011; Basu, 2013; Jameel ve Keshwani, 2017). Yakıtın ısıtma değeri ve nem içeriği, yanma için kullanılan hava miktarı ve fırının yapısına bağlı olarak alev sıcaklığı 1650°C'yi aşabilir (Brown, 2011). Yanma işleminde biyokütlenin nem içeriğinin düşük olması istenir (Jameel ve Keshwani, 2017).

#### **2.3.2.2. Piroliz**

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda termal bozundurulması sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir (Bridgwater ve Bridge, 1991; Basu, 2013). Gazlar ve biyo-yag biyokütlenin uçucu fraksiyonundan, çar adı verilen katı ise çoğunlukla sabit karbon bileşeninden gelir (Jameel ve Keshwani, 2017). Biyo-yaglar, koyu kahverengi ve yüksek oranda oksijenli bileşikler içeren organik sıvılardır (Bridgwater, 2012). Asitler, esterler, alkoller, ketonlar, aldehitler, şekerler, furanlar ve fenoller gibi bileşenler içeren bu karışım selüloz, hemiselüloz ve ligninin depolimerizasyonu ve parçalanması ile elde edilir (Huber vd., 2006). Elde edilen



ürünler piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine göre farklılık gösterir (Bridgwater ve Bridge, 1991). Su, kararlılık, viskozite, pH, aşındırıcılık ve diğer özellikleri nedeni ile hammadde ve piroliz yağında istenmez (Bridgwater vd., 1999). Su içeriği arttıkça piroliz yağından elde edilen net enerji düşer (Diebold ve Bridgwater, 2013). Çizelge 2.6’da piroliz teknikleri belirtilmiştir.

Çizelge 2.6. Piroliz teknikleri (Bridgwater ve Bridge, 1991).

	Reaksiyon süresi	Isıtma	Sıcaklık (°C)	Ana Ürün	
<b>Karbonlaştırma</b>	Saatler-günler	Çok yavaş	400	Biyοçar	
<b>Geleneksel</b>	5-30 dakika	Yavaş	600	Biyοçar, biyo-yağ ve gaz	
<b>Hızlı</b>	0,5-5 saat	Oldukça hızlı	650	Biyο-yağ	
<b>Flaş</b>	<b>Sıvı</b>	<1 saat	Hızlı	<650	Biyο-yağ
	<b>Gaz</b>	<1 saat	Hızlı	<650	Kimyasallar ve gaz
<b>Ultra</b>	<0-5 saat	Çok hızlı	1000	Kimyasallar ve gaz	
<b>Vakum</b>	2-30 saat	Orta	400	Biyο-yağ	
<b>Hidropiroliz</b>	<10 saat	Hızlı	<500	Biyο-yağ ve kimyasallar	
<b>Metanopiroliz</b>	<10 saat	Hızlı	>700	Kimyasallar	

### 2.3.2.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon malzemelerin hava, oksijen, buhar, karbondioksit veya bu gazların karışımı ile 760°C veya daha yüksek sıcaklıklarda etkileşime girmesiyle yanıcı veya sentetik bir gaza dönüştürülmesi işlemidir (Cheremisinoff ve Rezaiyan, 2005). Gazlaştırma sonucu elektrik, ısı, kimyasallar ve sıvı yakıtların sentezi için kullanılan H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gibi gazlar elde edilir (Cheremisinoff ve Rezaiyan, 2005; Higman, 2008). Başarılı bir gazlaştırma işlemi için, hammadde özellikleri (nem, kül ve uçucu madde) ve hammadde ön hazırlığı (kurutma, partikül boyutu, ayırma ve süzme) çok önemlidir (McKendry, 2002c). Biyokütle gazlaştırma işlemi, kurutma, termal bozunma veya piroliz, kısmi yanma (bazı gazların, buharın ve kömürün) ve parçalanmış ürünlerin gazlaştırılması adımlarını içerebilir (Basu, 2013).

#### 2.3.2.4. Hidrotermal İşlemler

Hidrotermal işlem, yüksek sıcaklık (200-600°C) ve yüksek basınç (5-40 MPa) altında sıvı veya süperkritik su içerisinde kimyasal ve fiziksel dönüşümler olarak tanımlanır (Peterson vd., 2008). Su yaşam için gerekli ve bitki biyokütlesinin önemli bir bileşeni olup lignoselülozik biyokütle için %10-60 aralığında bulunurken mikroalgler gibi suda yaşayan biyoküteller için daha yüksek oranlarda bulunur (Savage vd., 2010).

Su, hidrotermal işlemde reaktant, çözücü ve katalizör rolüne sahiptir (Hrnčić vd., 2016). Birçok organik polar olmayan bileşik, hidrotermal şartlar altında suyla karışabilir hale gelmektedir (Brown ve Brown, 2014). Ayrıca, su içerisindeki  $H_3O^+$  (hidronyum iyonu) ve  $OH^-$  (hidroksit iyonu) iyonları nedeniyle reaksiyon ortamında asit ve baz katalizörü olarak işlev görmektedir (Savage, 1999; Akiya ve Savage, 2002; Brown ve Brown, 2014). Suyun diğer bir katalitik işlevi ise bazı temel reaksiyonların geçiş durumlarında katılabilmesidir (Savage, 1999). Sıcaklık arttıkça su molekülleri arasındaki hidrojen bağları zayıflar, sonuç olarak dielektrik sabiti azalır ve polar olmayan bir çözücü haline gelir (Kumar vd., 2017).

Geleneksel gazlaştırma ve piroliz gibi yöntemler için kuru biyokütle gereklidir (Savage vd., 2010). Biyokütlenin kurutulması için gerekli olan sermaye ve zamanı ortadan kaldırmak için hidrotermal işlemler geliştirilmiştir (Savage vd., 2010; Pavlovič vd., 2013). Hidrotermal işlem sırasında; 100°C sıcaklık civarında reçineler, yağlar, fenolik bileşikler ve fitosteroller gibi değerli bitki kimyasallarının ekstraksiyonu gerçekleşir. 200°C sıcaklık ve 2 MPa basınç altında biyokütle furfural veya 5-hidroksimetilfurfural gibi selüloz ve hemiselüloz bozunma ürünleri elde etmek için ayrışmaya maruz kalır. 300-350°C sıcaklık ve 12-18 MPa basınçta altında, suda çözünmeyen bir organik faz olan biyo-yağ elde edilir. Son olarak 600-650°C sıcaklık ve 30 MPa basınç altında önemli miktarda metan içeren gaz ürün oluşur (Brown ve Brown, 2014). Kritik altı ve süperkritik su haricinde alkol, dekalın, gliserol ve tetralin gibi hidrojen donörü çözücüler de biyokütle dönüşümü için kullanılabilir (İsa vd., 2017). Hidrotermal işlemler, karbonlaştırma, gazlaştırma ve sıvılaştırma olarak sınıflandırılır. Hidrotermal işlemlerde kullanılan sıcaklık aralıkları Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Hidrotermal işlemler ve sıcaklık aralıkları.

İşlemler	Sıcaklıklar (°C)	Referanslar
Hidrotermal karbonlaştırma	180-250	Mumme vd., 2011
Hidrotermal sıvılaştırma	280-380	Peterson, 2009
Hidrotermal gazlaştırma	400-700	Peterson vd., 2008

### Subkritik (Kritik Altı) ve Süperkritik (Kritik Üstü) Su

Su ucuz ve çevre dostu bir çözücüdür, yanıcı, patlayıcı ve toksik değildir (Krammer ve Vogel, 2000). Güçlü hidrojen bağları nedeni ile moleküller arası etkileşimleri çok kuvvetlidir ve yüksek bir kritik noktaya sahiptir (Kumar, 2013). Çizelge 2.9’de suyun normal ve kritik altı/üstü koşullarda fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir (Möller vd., 2011). Su kritik noktaya 374,2°C sıcaklık ve 22,1 MPa basınçta ulaşır (Bröll vd. 1999; Akiya ve Savage, 2002; Tran, 2016). Kritik noktaya yakın su, normal koşullardan çok farklı termodinamik özellikler sergiler (Jensen vd., 2017). Kritik noktanın yakınındaki su reaksiyon ortamında çözücü, tepken ve katalizör olarak görev alır (Savage, 1999). Kritik nokta altındaki su subkritik olarak adlandırılırken bu nokta üzerindeki suya süperkritik su denir (Kumar, 2013). Kritik noktanın altında, buhar basıncı eğrisi sıvıyı gaz fazından ayırır, kritik noktaya yaklaşırken her iki fazın özellikleri giderek daha benzer ve son olarak kritik noktada özdeşleşir (Kruse ve Dinjus, 2007). Standart koşullarda (25°C ve 0,1 MPa) polar su organik bileşikler için uygun bir çözücü değilken kritik noktaya yakın bir bölgede apolar bir çözücü olarak davranır ve organik bileşikler için son derece etkili bir reaksiyon ortamı sağlar (Harvey ve Daniel, 2004; Tran, 2016). Oda koşullarında suyun iyonlaşma sabiti ( $K_w=[H^+][OH^-]$ ) yaklaşık  $10^{-14}$  iken kritik sıcaklık civarında yaklaşık  $10^{-11}$  değerlerine kadar yükselir (Marshall ve Franck, 1981). Bu durumda su hem asit hem de baz katalizli organik reaksiyonlar için etkin bir ortam oluşturur (Weingärtner ve Franck, 2005). Suyun yoğunluğu ve dielektrik sabiti farklı bileşiklerin çözünmesi için büyük rol oynar (Kumar, 2013). Kritik altı su için, düşük bir dielektrik sabiti organik bileşikleri çözmesini sağlarken, yüksek bir iyonizasyon sabiti hidroliz reaksiyonları için asidik bir ortam sağlar (Kumar, 2013). Kritik altı su koşullarında suyun sıvı benzeri özellikleri nedeniyle iyonik reaksiyonlar baskın olabilirken gaz oluşturmak için gerekli serbest radikal reaksiyonlar daha azdır

(Kruse ve Gawlik, 2003). Süperkritik suyun yoğunluğu faz geçişi olmaksızın basınç ve sıcaklık değerleri ile oynanarak yüksekte (sıvı gibi) düşüğe (gaz gibi) sürekli olarak değiştirilebilir (Bröll vd., 1999). Süperkritik koşullarda suyun yoğunluğu daha düşüktür ve bu durum suyun iyonlaşmasının çok daha düşük olduğu ve düşük dielektrik sabitinden dolayı iyonik reaksiyonların nispeten engellendiği anlamına gelirken gazlaştırma için gerekli olan serbest radikalik reaksiyonları destekler (Kruse ve Gawlik, 2003). Serbest radikalik reaksiyon sınıfları şunlardır: başlatma reaksiyonları, hidrojen transfer reaksiyonları, radikal izomerizasyonları, radikal ilaveleri, radikal dehidratizasyonları, radikal yer değiştirme ve radikal sonlandırma reaksiyonlarıdır (Bühler vd., 2002). Yoğunluktaki bu azalma, çözme gücü, hidrojen bağlarının derecesi, polarite, dielektrik sabiti, moleküler difüzivite ve viskozite gibi diğer özellikleri ile bağlantılıdır (Tran, 2016). Şekil 2.13’de suyun davranışları ve hidrotermal işlemlerin uygulandığı sıcaklık ve basınç aralıkları gösterilmiştir.

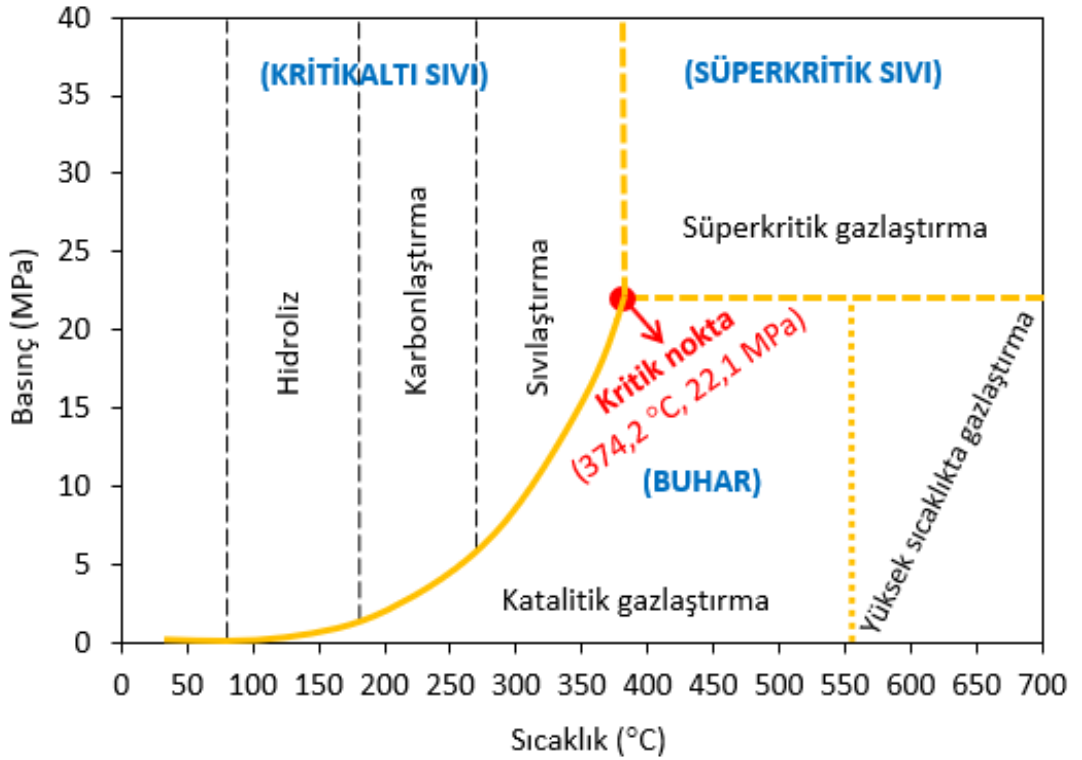
Çizelge 2.8. Sıcaklık ve basınç değişimine göre suyun dielektrik sabiti.

		Sıcaklık (°C)											
		25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
Basınç (MPa)	0,1	78,46	69,91	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,5	78,47	69,92	55,43	43,95	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1	1	1
	1	78,49	69,94	55,44	43,96	1,02	1,02	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
	2,5	78,55	69,99	55,50	44,02	34,79	1,06	1,04	1,04	1,03	1,03	1,02	1,02
	5	78,65	70,09	55,59	44,12	34,90	27,15	1,11	1,08	1,07	1,06	1,05	1,04
	10	78,85	70,27	55,76	44,30	35,11	27,43	20,39	1,23	1,17	1,14	1,11	1,10
	20	88,75	70,63	56,11	44,66	35,52	27,95	21,24	14,07	1,64	1,42	1,32	1,26
	30	89,20	70,98	56,44	45,01	35,91	28,43	21,95	15,66	5,91	2,07	1,68	1,51
	40	89,64	71,32	56,77	45,34	36,28	28,87	22,56	16,72	10,46	3,84	2,34	1,90

Çizelge 2.8’de görüldüğü üzere 25°C sıcaklık ve 0,1 MPa basınç altında suyun dielektrik sabiti 78,46 iken 350°C sıcaklık ve 20 MPa basınç altında suyun dielektrik sabiti 14,07 seviyelerine kadar düşmekte ve sıcaklık ve basınç değerleri ile oynayarak 1 seviyelerine kadar düşürmek mümkün olmaktadır (Uematsu ve Frank, 1980). Su süperkritik noktaya ulaştığında ise dielektrik sabiti yaklaşık 6 seviyelerine düşmekte

ve bu aşamada neredeyse susuz bir çözücü gibi davranmaktadır (Bröll vd., 1999). Suyun dielektrik davranışı  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta metanol ile,  $\sim 300^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta aseton ile,  $\sim 400^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta diklorometan ile ve  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta hekzan ile benzerlik göstermektedir (Kritzer ve Dinjus, 2001). Çizelge 2.9’da suyun normal ve kritik altı/üstü koşullarda fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Süperkritik suyun alışıla gelmemiş reaksiyon ortamında hidrojenasyon, karbon-karbon bağ oluşumu, dehidrasyon, dekarboksilasyon, kısmi oksidasyon ve hidroliz olmak üzere çok çeşitli kimyasal dönüşümler göstermekte olup bu reaksiyonların hızları ve seçicilikleri sıcaklık, pH, katalizör ve su yoğunluğunun doğru seçilmesi ile ayarlanabilir, böylece fonksiyonel grup dönüşümleri kontrol edilebilir (Savage, 1999).



Şekil 2.13. Suyun özellikleri ve hidrotermal işlemlerin uygulama alanları (Wagner ve Prub, 2002; Kieseler vd., 2013).

Çizelge 2.9. Suyun normal ve kritik altı/üstü koşullarda fiziksel ve kimyasal özellikleri (Möller vd., 2011).

	Normal su	Kritik altı su	Kritik üstü su
<b>Sıcaklık (°C)</b>	0-100	100-374	>374
<b>Buhar basıncı (MPa)</b>	0,003 (24°C)	22,1 (374°C)	>22,1
<b>Faz</b>	sıvı	sıvı	faz ayrımı yok
<b>Yoğunluk (ρ) [g/cm<sup>3</sup>]</b>	0,997 (25°C)	0,692 (330°C, 30 MPa)	0,252 (410°C, 30 MPa)
<b>Viskozite (μ) [Pa.s]</b>	Sıvı:884 Gaz:9,9 (25°C)	Sıvı:50,4 Gaz:30,7 (371°C)	düşük
<b>Isı kapasitesi (C<sub>p</sub>) [J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	Sıvı:4,2 Gaz:2 (25°C)	Sıvı:69 Gaz:145 (371°C)	1300(400°C,25 MPa)
<b>Dielektrik sabiti (ε)</b>	78,5(25°C,0,1 MPa)	18,2(330°C,30 MPa)	5,9(400°C,25 MPa)
<b>İyonizasyon sabiti (K<sub>w</sub>) [mol<sup>2</sup>.L<sup>-2</sup>]</b>	10 <sup>-14</sup> (25°C)	10 <sup>-11</sup> (300°C )	10 <sup>-20</sup> (400°C)

### Hidrotermal Karbonlaştırma

Biyokütle içindeki organik maddelerin, oksijensiz ortamda kritik altı su varlığında termokimyasal olarak ayrıştırılması işlemine hidrotermal karbonlaştırma denir ve elde edilen katı ürün hidrotermal karbon (HTC) veya hidro-çar olarak adlandırılır (Libra vd., 2011). Hidrotermal karbonlaştırma, biyokütlenin karbon içeriğini yükseltip daha yüksek kalorifik değer elde etmek için kullanılan dehidrasyon ve dekarboksilasyon ile hem oksijen hem de hidrojen içeriğini (moleküler O/C ve H/C oranı ile tanımlanır) azaltan bir işlemdir (Funke ve Ziegler, 2010). Yüksek nem içeriğine sahip biyokütle su içerisinde 180-250°C sıcaklık ve 2-10 MPa basınç altında birkaç saat içerisinde yakıtlara dönüştürülebilir (Funke ve Ziegler, 2010; Mumme vd., 2011). HTC işlemi ile yüksek enerji değeri, yüksek kimyasal ve ısıl kararlılık, arttırılabilir yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi gibi farklı özelliklere sahip nano ve mikro boyutlarda karbon parçacıkların oluşturulabileceği belirlenmiştir (Wang vd., 2001; Titirici vd., 2007; Hu vd., 2008; Mumme vd., 2011). Hidrotermal karbonlaştırma sırasında hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatikleşme ve

kondenzasyon polimerizasyonu gerçekleştiği kabul edilmektedir (Funke ve Ziegler, 2010).

### **Hidrotermal Gazlaştırma**

Gazlaştırma işlemi biyokütleyi karbonmonoksit (CO), hidrojen (H<sub>2</sub>), karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve metan (CH<sub>4</sub>) gibi gaz ürünlere dönüştürmek için etkili bir termokimyasal yöntemdir (Azadi ve Farnood, 2011). Genellikle 400 ile 700°C sıcaklık aralığında yüksek verimde metan veya hidrojen gazı elde etmek için gerçekleştirilir (Peterson vd., 2008). Gazlaştırma işlemi katalizör kullanıldığı zaman kritik altı koşullarda (225-265°C sıcaklık ve 2,9-5,6 MPa basınç) gerçekleşebilmektedir (Cortright vd., 2002). Hidrotermal gazlaştırma işleminde, ıslak biyokütlenin ön kurutma işlemi olmaksızın neredeyse tamamen gazlaşması sağlanır. Ürün gazının ısıl değeri reaksiyon koşullarına bağlıdır (Yokoyama ve Matsumura, 2008).

Hidrotermal gazlaştırma için üç sıcaklık bölgesi tanımlanmıştır (Osada vd., 2006):

- 1.Bölge (500-700°C sıcaklık ve 0-0,2 g/cm<sup>3</sup> su yoğunluğu): düşük su yoğunluğuunda serbest radikal mekanizmalar hakimdir ve reaksiyon ikinci derecedir.
- 2.Bölge (374-500°C sıcaklık ve 0,2-0,6 g/cm<sup>3</sup> su yoğunluğu): artan su yoğunluğu ile birlikte iyonik reaksiyon mekanizmalarını destekleyen radikal mekanizmaları hakimdir.
- 3.Bölge (<374°C sıcaklık ve >0,6 g/cm<sup>3</sup> su yoğunluğu): bir buhar ve bir sıvı faz mevcuttur. Yavaş hidroliz reaksiyonları gerçekleşir.

### **Hidrotermal Sıvılaştırma**

Hidrotermal sıvılaştırma, orta sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında genellikle biyo-yağ olarak adlandırılan sıvı bir ürün elde edilen termokimyasal bir işlemdir (Toor vd., 2011). Bu işlem ile 35-40 MJ/kg üst ısıl değere sahip biyo-yağ, içerisinde

çözünmüş organik bileşikler içeren bir sulu faz, çar olarak adlandırılan bir katı ve CO<sub>2</sub> açısından zengin bir gaz elde edilir (Kruse vd., 2013; Déniel vd., 2016). Bu işlemde, yüksek nem içeriğine sahip biyokütlenin sıvı yakıtlar veya değerli kimyasallar elde etmek için daha küçük moleküllere ayrıştırılması ve oksijen içeriğinin azaltılması amaçlanır (Bridgwater, 1994; Yeh vd., 2013). Hidrotermal sıvılaştırma işleminde biyokütle ve oksijen CO<sub>2</sub> veya H<sub>2</sub>O oluşturmak için hızla oksitlenir veya mineralleşirken amonyak, NO<sub>x</sub> vb. zararlı yanma ürünlerini hidrotermal ortamda zararsız yan ürünlere dönüştürür. (Akhtar ve Amin, 2011). Hidrotermal ortamda, yaklaşık 100°C sıcaklıkta, suda çözünebilen kısımlar çözünür ve ekstraksiyon uygulanabilir. 150°C sıcaklık üstünde hidroliz meydana gelir; selüloz, hemiselüloz ve protein gibi polimerler monomerlerine ayrışır. Yaklaşık 200°C sıcaklık ve 1 MPa basınç altında biyokütle çamur haline dönüştürür (Yokoyama ve Matsumura, 2008). Sıvılaştırma genel olarak 280°C ile 380°C sıcaklık ve 7 ile 30 MPa basınç aralığında 10 ile 60 dakika arasında gerçekleştirilir (Peterson, 2009). Hidrotermal sıvılaştırma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla, biyokütlenin önce büyük molekülleri hidroliz edilir ve/veya daha küçük moleküllere parçalanır. Oluşan moleküllerin çoğu kararsız ve reaktif halde bulunduğu için daha büyük olanlarla yeniden birleşebilir. İşlem sırasında biyokütle içerisindeki oksijenin önemli bir kısmı dehidrasyon veya dekarboksilasyon ile uzaklaştırılır (Toor vd., 2011).

Hidrotermal sıvılaştırma performansını (biyo-yağ verimi, çar oluşumu, biyo-yağın bileşimi, H/C oranı, oksijen içeriği, pH değeri, üst ısıl değeri gibi) etkileyen parametreler biyokütle çeşiti, sıcaklık, basınç, ısıtma hızı, bekleme süresi, parçacık boyutu, biyokütle/çözücü oranı, reaksiyon atmosferi ve katalizör olarak gösterilebilir (Kan ve Strezov, 2014). Bu parametreler aşağıda sıralanmıştır.

Biyokütle çeşiti hidrotermal sıvılaştırmayı etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Biyokütlenin sıvılaştırılmasından elde edilen ürünler, biyokütlenin bileşenlerine ve bu bileşenlerin miktarlarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Biyokütle içerisindeki yüksek selüloz ve hemiselüloz miktarı, organik faza alması oldukça zor olan suda çözünen hidrokarbonlar verir, böylece düşük biyo-yağ verimi elde edilir. Ayrıca lignin içeriği arttıkça, dönüşüm oranı ve biyo-yağ verimi düşerken biyoçar miktarı artar (Akhtar ve Amin, 2011; Huang vd., 2017). Lignin bozunması fenolik



bileşikleri meydana getirirken, selülozun ayrışması ise furan türevlerine neden olur (Huang ve Yuan, 2015).

Sıcaklık, hidrotermal sıvılaştırma işleminde belirleyici parametrelerden biridir (Barreiro vd., 2013). Bu işlemde başlangıçtaki sıcaklık artışı, biyo-yağ verimini arttırırken sıcaklığın daha fazla artışı gazlaşmayı tetikler, biyo-yağ verimini azaltır (Akhtar ve Amin, 2011). Kritik altı koşullarda, sıcaklık artışı genellikle biyo-yağda düşük oksijen içeriğine neden olur (Yang vd., 2016). Yaygın olarak kullanılan sıcaklık aralığı 250°C ile 350°C arasındadır ve genellikle 280-310°C civarında maksimum biyo-yağ verimi elde edilir. 280-360°C sıcaklık aralığında birçok odun türü ile gerçekleştirilen çalışmalarda, optimum sıcaklık olan 300°C'ye kadar artış biyo-yağ verimini arttırırken sıcaklığın daha fazla artışı verimi azaltmıştır (Zhong ve Wei, 2004; Sun vd., 2011). Hem işletme maliyeti hem de sıvı verimi bakımından biyo-yağların üretimi için çok yüksek sıcaklıklar uygun değildir.

Katalizörler, biyo-yağ özelliklerini geliştirmede önemli rol oynar. Biyo-yağın H/C oranının arttırılması, viskozitesinin azaltılması ve biyo-yağ içerisindeki heteroatomların (O, N ve S gibi) uzaklaştırılması gibi etkileri vardır (Guo vd., 2015). Hidrotermal ortamda, lipitlerdeki ester bağlarının, proteinlerdeki peptid bağlarının ve karbonhidratlardaki glikosidik eter bağlarının hidrolitik bölünmesi katalizörler ile hızlandırılabilir (Behrendt vd., 2008; Yeh vd., 2013). Genel olarak heterojen ve homojen olmak üzere iki çeşit katalizör kullanılır. Homojen katalizörler heterojen katalizörlerden daha yüksek aktiviteye sahip olabilirler (Behrendt vd., 2008). Ancak, homojen katalizörlerin reaksiyon sonunda geri kazanılması çoğu zaman zordur (Yeh vd., 2013). Homojen katalizörün konsantrasyonu kritik bir değerin altındayken biyo-yağ verimi katalizör konsantrasyonundaki artış ile artar ve katı miktarı azalır; bu kritik değerin üzerine çıktığında biyo-yağ verimi azalır, katı miktarı ise artar (Huang vd., 2017). Alkali tuzların gazlaştırmayı iyileştirme, su-gaz değişim reaksiyonunu hızlandırma ve sıvı verimini arttırma olmak üzere hidrotermal işlem üzerinde olumlu etkileri vardır (Toor vd., 2011). Alkali tuzlar kritik altı koşullarda biyo-yağ verimini arttırıp katı miktarını azaltırken asitler suda çözünen ürünlerin (şekerler, karboksilik asitler, furfural ve 5-hidroksimetilfurfural gibi) üretimini artırır (Knez vd., 2015; Toor vd., 2011). Heterojen katalizörler çoğunlukla düşük sıcaklıkta

gerçekleştirilen gazlaştırma işlemlerinde pozitif etkiye sahiptir (Toor vd., 2011). Heterojen katalizörlerin reaksiyon seçiciliği ve HTL sonrası reaksiyon ortamından ayrılması kolaydır (Tian vd., 2014).

Hidrotermal işlem sırasında biyokütle/çözücü oranı yükseldikçe çözücü molekülleri ve biyokütle arasındaki etkileşim daha az olur, biyokütle bileşenlerinin çözünmesi bastırılır (Huang vd., 2017). Diğer bir ifadeyle, sınırlı miktardaki suyun biyokütle ile iyi bir süspansiyon oluşturmaması, dolayısıyla reaktör içinde sıvılaştırmayı geciktirmesinden dolayı düşük biyo-yağ verimi elde edilir (Jindal ve Jha, 2016). Çok yüksek biyokütle/çözücü oranları ise pirolizde olduğu gibi daha fazla gaz üretimini destekleyecektir (Huang vd., 2017). Düşük biyokütle/çözücü oranı ise biyokütlenin dönüşümünü arttırarak yüksek oranda biyo-yağ verimine yol açacaktır, ancak bu durum ekonomik değildir (Yang vd., 2016). Bununla birlikte, çok düşük biyokütle çözücü oranlarında ise biyo-yağ veriminin düştüğü gözlenmiştir (Boocock ve Sherman, 1985).

Büyük yüzey alanına sahip küçük parçacıklar yüksek derecede hidroliz olabileceğinden daha fazla biyo-yağ elde edilebilir (Bi vd., 2017). Ancak, parçacık boyutunun küçültülmesi fazla enerji gerektireceğinden en uygun parçacık boyutu ile çalışmak önemlidir. Suyun hidrotermal ortamda hem bir ısı transfer ortamı hem de bir özütleyici olarak davranması hidrotermal sıvılaştırmayı parçacık boyutu açısından nispeten duyarsız hale getirir, bu yüzden parçacık boyutunun aşırı küçültülmesine gerek yoktur (Akhtar ve Amin, 2011).

Reaksiyon atmosferinin biyo-yağ verimi, içeriği veya oksijen miktarı üzerinde farklı etkileri olabilir (Yin vd., 2010; Behrendt vd., 2008). Hava biyokütlenin yanmasına sebep olduğundan dolayı tüm sıcaklık noktalarında biyo-yağ verimi çok düşüktür (Akhtar ve Amin, 2011). İndirgeyici gazlar (CO ve H<sub>2</sub>) ve inert gazlar (N<sub>2</sub>) yüksek miktarda biyo-yağ elde etmek için daha elverişlidir (Yin vd., 2010). Bu gazların, parçalanmış halde bulunan sıvı ürünlerin stabilizasyonu ve serbest radikallerin siklizasyonu, yoğunlaşması veya yeniden polimerizasyonlarının engellenmesi olmak üzere önemli görevleri vardır (Huang vd., 2017). Bu şekilde çar oluşumu engellenerek yüksek biyo-yağ verimi elde edilir. Yapılan bir çalışmada, sıvılaştırma işleminde azot

kullanıldığında maksimum biyo-yağ verimi elde edilirken, CO<sub>2</sub> kullanıldığında ürün dağılımında çok fazla bir değişiklik olmadığı, O<sub>2</sub> kullanıldığında ise biyo-yağ veriminin çok düşük ve suda çözünen hidrokarbon veriminin arttığı gözlenmiştir (Singh vd., 2015). Reaksiyon atmosferinin ve diğer sıvılaştırma parametrelerinin hidrotermal sıvılaştırma işlemine olan etkisi konusunda birçok çalışma yapılmış ve önemli ilerleme sağlanmasına rağmen bu parametrelerin etki mekanizmaları tam olarak ortaya konulamamıştır (Yang vd., 2016). Bu durum biyokütlenin kompleks yapısından ve hidrotermal ortam içerisindeki kontrol edilmesi güç birçok reaksiyondan kaynaklanmaktadır.

Bekleme süresi, ısıtma ve soğutma sürelerini hesaba katmadan HTL için maksimum sıcaklığın korunduğu süre olarak tanımlanır (Barreiro vd., 2013). Biyo-yağ üretimini ve biyokütle dönüşümünü etkileyen önemli bir faktördür (Yang vd., 2016). Bekleme süresi, sıvılaştırma ürünlerinin bileşimini ve biyokütlenin dönüşüm oranını belirler (Huang vd., 2017). Biyo-yağ verimi optimum reaksiyon süresine kadar artış gösterirken süre arttıkça sıvı ürünler tekrar parçalanarak gaz ürünlere, yeniden polimerizasyona uğrayarak katı ürünlere dönüşür (Behrendt vd., 2008). Genel olarak, yüksek biyo-yağ verimi için 10-30 dakika süre tercih edilir (Yang vd., 2016). Uzun bekleme sürelerinde üretilen biyo-yağın birim kütlesi başına ısı kaybı önemli ölçüde yüksektir (Liu vd., 2012). Kısa reaksiyon süreleri yüksek verimde biyo-yağ elde edilebildiğinden genellikle daha elverişlidir.

Yüksek ısıtma hızları yeniden parçalanma reaksiyonları nedeniyle gaz ürünlerin oluşmasına, yavaş ısıtma hızı ise genellikle ara maddelerin yeniden polimerizasyonu nedeniyle çar oluşumuna yol açar (Xue vd., 2016). Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda, ısı transfer sınırlamalarının üstesinden gelmek ve yüksek biyo-yağ verimi elde etmek için orta ısıtma hızları seçilmelidir (Jindal ve Jha, 2015).

Basınç, sıvılaştırma işlemi için tek fazlı ortamın korunmasına yardımcı olur (Jindal ve Jha, 2015). Yüksek basınç, biyokütle bileşenlerinin çözücü yoğunluğunu ve çözünürlüğünü artırır; çözücü, biyokütle moleküler yapısına daha verimli bir şekilde yayılır, böylece biyokütle ayrışmasını ve parçalanma derecesini artırır (Chan vd., 2015). Kritik altı bölgede basınç arttıkça, su yoğunluğu artar. Yüksek

yoğunlukta su, biyokütle yapısına daha iyi nüfus edererek biyo-yağ verimini ve biyokütle bozunmasını artırır (Kan ve Strezov, 2014). Süperkritik bölgede basınç artması su ortamının özellikleri üzerinde sınırlı bir etki yaratır, biyo-yağ verimi için önemli bir değişiklik meydana getirmez (Akhtar ve Amin, 2011). Süperkritik koşullarda basınç arttığında çözücü yoğunluğundaki artış C-C bağları için kafes etkisi yaratır ve kopmasını engeller (Xue vd., 2016).

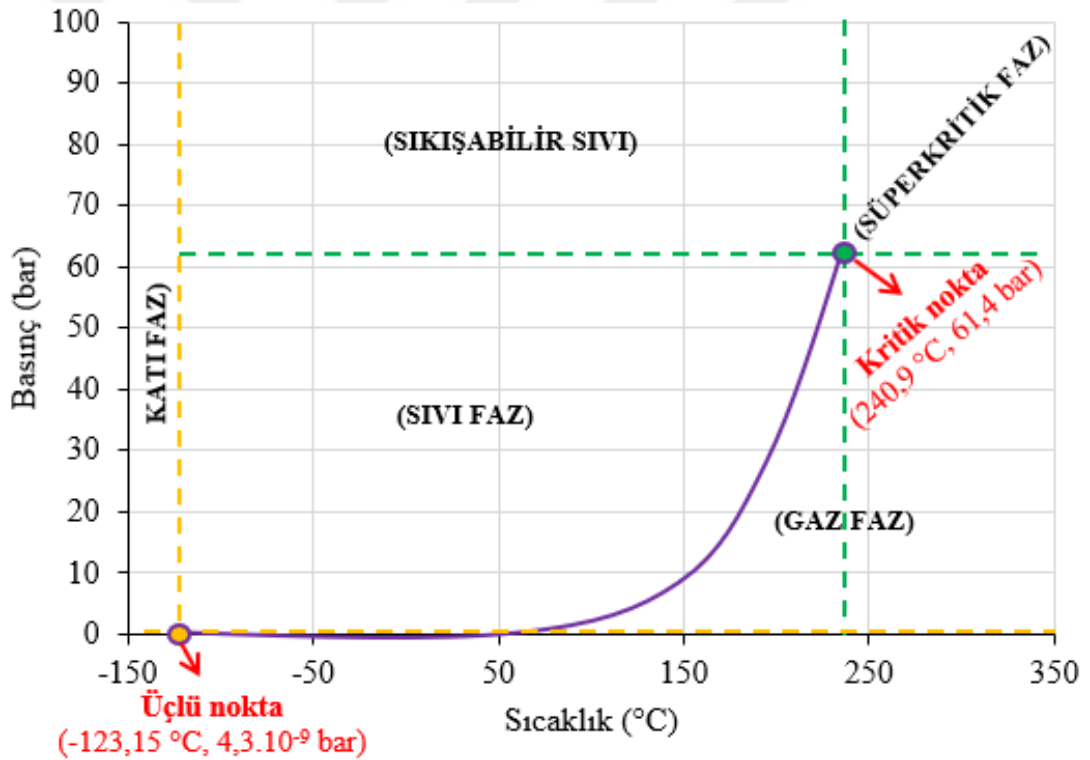
### **Süperkritik Etanol Sıvılaştırması**

Son zamanlarda süperkritik alkoller, yüksek biyo-yağ verimi, organik ara maddeleri iyi çözmesi, hidrojen verme yeteneği, reaktörleri daha az korozyona uğratması, düşük kaynama noktaları ve kolay ayrılmalarından dolayı biyokütle sıvılaştırma işleminde alternatif çözücüler olarak kullanılırlar (Brand vd., 2014; Brand vd., 2013; Brand ve Kim, 2015). Çözücünün, sıvılaştırma işlemi sırasında ana fonksiyonlarından birkaçı biyokütleyi parçalaması ve aktif hidrojen sağlamasıdır (Huang vd., 2011). Aktif hidrojen varlığı, biyo-yağ veriminin artmasına yol açarken katı ürün oluşumunu inhibe eder. Kritik altı ve süperkritik etanolden üretilen hidrojen, su oluşturarak biyokütleden oksijen uzaklaştırmada bir deoksijenasyon ajanı, biyokütle depolimerizasyonu için bir hidrojenasyon ajanı ve çar oluşumunu önlemek için radikal söndürme maddesi olarak hizmet eder (Isa vd., 2017). Hidrojen donör çözücüler sadece dönüşüm ve ürün dağılımında değil, aynı zamanda biyo-yağ kalitesinde de önemli bir etkiye sahiptirler (Deng vd., 2015b). Ayrıca, etanol hidrosil gruplarını ve aromatik halkaları alkilleyerek yüksek oranda reaktif fenolik ara maddeleri stabilize eden bir ajan olarak davranır (Huang vd., 2014).

Etanol, metanol ve izopropanol gibi alkoller dielektrik sabitleri, kritik noktaları ve çözücü kuvvetleri gibi özellikler açısından benzer olsa da etanol, toksik olmayan özelliği nedeniyle ön plana çıkmaktadır (Tekin vd., 2018). Süperkritik etanolün kendine has özellikleri vardır. Süperkritik suya göre daha az aşındırıcı iken daha reaktiftir, kritik noktası (240,9°C, 6,14 MPa) oldukça düşüktür (Lu vd., 2002). Şekil 2.14'de etanole ait faz diyagramı gösterilmiştir ([https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-ethyl-alcohol-properties-C2H6O-d\\_2027.html](https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-ethyl-alcohol-properties-C2H6O-d_2027.html)). Dielektrik sabiti (25°C' de  $\epsilon=24,55$  ve 240°C' de  $\epsilon=4,20$ ) sudan çok

daha düşük olduğundan hem standart hem de süperkritik noktada biyokütle için iyi bir çözücüdür (Dannhauser ve Bahe, 1964; Brand vd., 2013).

Geleneksel asit/baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonlarının süperkritik etanol koşullarında katalizör olmadan kendiliğinden katalizli bir mekanizmayla gerçekleştiği gösterilmiştir (Zhang vd., 2013). Yapılan çalışmalarda çözücü olarak su yerine etanol kullanılması durumunda biyo-yağ veriminin daha fazla olduğu bulunmuştur (Brand vd., 2013; Liu vd., 2013; Liu ve Zhang, 2008; Wang vd., 2013). Biyokütle/çözücü oranının artmasıyla biyo-yağ veriminin azalması çözücü fonksiyonlarının (çözünme ve kararlılık) zayıflaması ile açıklanabilir (Huang vd., 2011).



Şekil 2.14. Etanol'ün faz diyagramı.

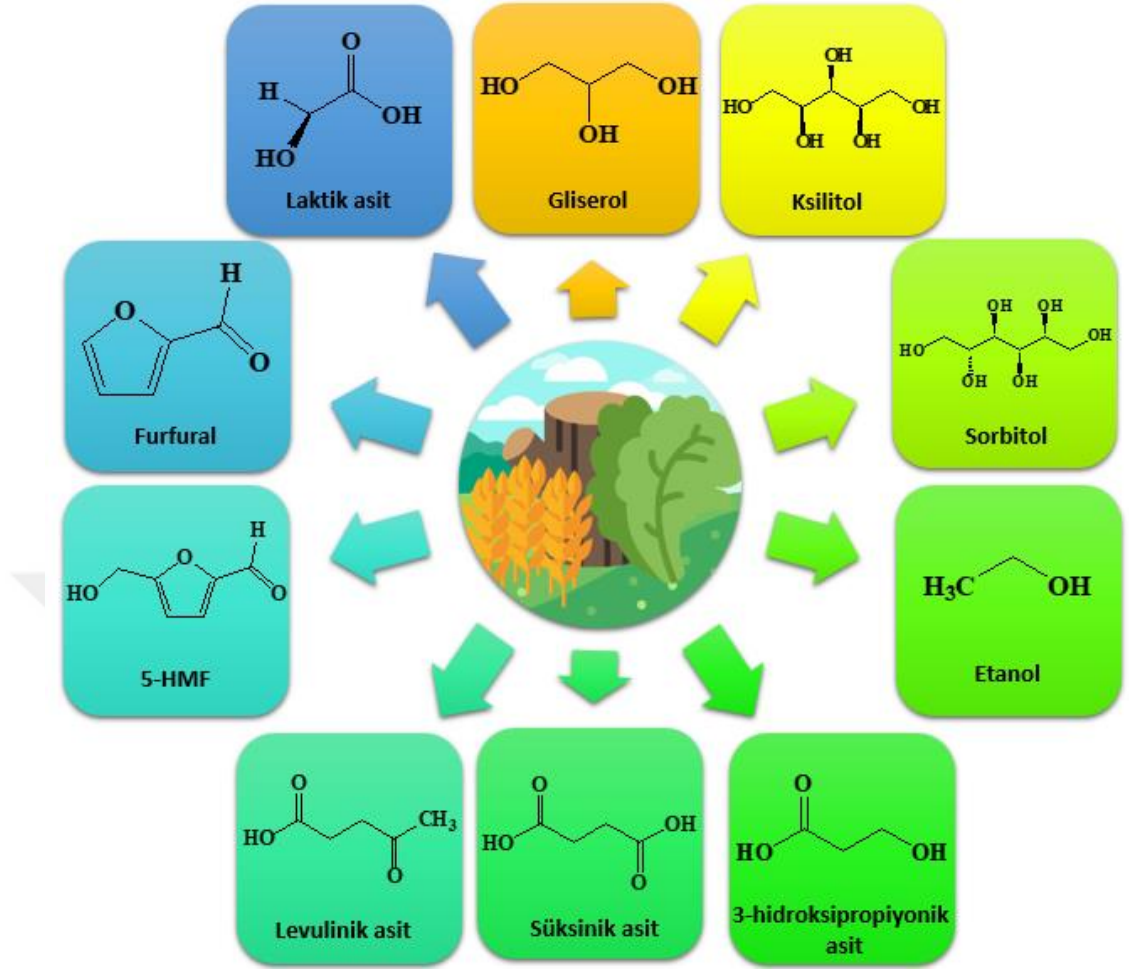
Biyo-yağ verimi ve biyokütle dönüşümü üzerinde en etkili faktörlerden biri reaksiyon sıcaklığıdır (Tekin vd., 2018). Özellikle süperkritik etanol sıvılaştırma işleminde gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonlarında sıcaklık önemli rol oynamaktadır (Reddy vd., 2014). Reaksiyon sıcaklığının etkisi biyokütlenin sıvılaştırılması sırasında gerçekleşen bir dizi reaksiyon ile açıklanabilir. Düşük sıcaklıkta parçalanma

reaksiyonu, yüksek sıcaklıkta ise polimerizasyon reaksiyonu ana reaksiyondur (Li vd., 2010). Reaksiyon sıcaklıkları daha fazla arttığında ise ikincil parçalanma ve Boudouard gaz reaksiyonları ile gaz oluşumu artar (Huang vd., 2019). Etanol varlığında serbest radikallerin katıya ve sıvıya dönüşümü artmakta; bu durum, biyo-yağ ve katı veriminin yüksek sıcaklıkta artması ile sonuçlanmaktadır (Li vd., 2010).

Biyokütlenin etanol içerisinde sıvılaştırılması işleminde ikincil önemli parametre bekleme süresidir (Tekin vd., 2018). Bekleme süresi uzadıkça biyo-yağ verimi azalır, bu durumun iki olası nedeni: sıvı ürünlerin gaza dönüşümü ve sıvı ürünlerin yoğunlaşması, siklizasyonu ve yeniden polimerizasyonu ile çar oluşumudur (Xu vd., 2008). Genel olarak, çok uzun reaksiyon sürelerinde biyo-yağ verimi azalırken gaz verimi ve biyokütle dönüşümü doyma noktasına kadar sürekli artar (Huang vd., 2019). Biyokütle çeşiti, biyo-yağ verimi için önemlidir, çünkü verim biyopolimerlerin yapısından etkilenir. Sıvılaştırma işleminde ortam basıncının elde edilen biyo-yağ ve biyokütle dönüşümü üzerinde çok fazla etkisi yoktur (Tekin vd., 2018).

#### **2.4. BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN ÖNEMLİ BİLEŞİKLER**

2004 yılında ABD Enerji Bakanlığı, biyokütle bileşenlerinden elde edilebilen katma değerli ürünleri incelemek üzere bir rapor yayınladı (Werpy ve Petersen, 2004). Araştırmacılar yayınlanan bu rapora göre furanlar, laktik asit, levulinik asit, süksinik asit, 3-hidroksipropiyonik asit, etanol, gliserol, ksilitol, sorbitol ve biyo-hidrokarbonlar olmak üzere en iyi kimyasal fırsatlarını sunan yeniden düzenlenmiş bir liste önermişlerdir (Bozell ve Petersen, 2010). Önerilen listedeki bileşikler Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Biyokütleden elde edilen önemli bileşikler.

#### 2.4.1. Furanlar

Biyokütleden elde edilen, değerli kimyasalların ve plastiklerin üretiminde ara madde olarak kullanılan, furfural ve 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) gibi furan türevleri petrol kimyasalları yerine kullanılabilir bir potansiyele sahiptir (Román-Leshkov vd., 2006; Chheda vd., 2007). Furanik bileşiklere sahip biyoyakıtlar, hidrojenasyon, deoksijenasyon, dekarboksilasyon, yeniden düzenleme, C-C bağlanması ve bunların isteğe bağlı kombinasyonları kullanılarak yakıt özellikleri iyileştirilebilir (Lange vd., 2012).

Furfural, aldehit ( $-CHO$ ) ve konjuge bir sistem ( $C=C-C=C$ ) olmak üzere iki güçlü ve işlevsel gruba sahiptir (Yan vd., 2014). Furfural karbonhidratlardan üretilen tek büyük hacimli doymamış kimyasaldır (Gallezot, 2012). Pentozların asit katalizörlü hidrolizi

ile elde edilir (Girisuta vd. 2006; Sheldon, 2014). Lignoselülozda bulunan ksilozun hidrolizi ve dehidrasyonu ile üretilen furfuralar çok zengin türevdeki potansiyel biyoyakıt bileşenleri ile dikkat çekmektedir (Lange vd., 2012). Furfural esas olarak yağlama yağının rafine edilmesinde ve formaldehit, fenol, aseton veya üre ile yoğunlaştırılarak üstün özelliklere sahip reçineler elde etmek için kullanılır (Chheda vd., 2007). Furfuralın, katalitik hidrojenlenmesi ile furfural alkol, tetrahidrofurfural alkol, 2-metilfuran, furan, tetrahidrofuran, 2-metiltetrahidrofuran, 1-bütanol, 1,5-pentandiol, siklopentanol, siklopentanon, dihidropiran ve bütan gibi katma değerli ürünler elde edilebilir (Yan vd., 2014). Furfural indirgeyici koşullar altında furana dönüştürülür, daha sonra benzine karışmak üzere tetrahidrofurana hidrojenlenebilir (Lange vd., 2012).

5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF), organik kimya, malzeme bilimi, biyo-yakıtlar ve kimya endüstrisinde kullanılan önemli bir platform kimyasalıdır (Galkin vd., 2016). Ilımlı reaksiyon ortamında selüloz ve hemiselülozların hidrolizinden elde edilen fruktoz veya glikozun dehidrasyonundan üretilir (Zhang vd., 2015). HMF reaktif olup oluşumundan sonra levulinik asit ve formik asite dönüşebilir (Bozell ve Petersen, 2010). HMF sadece dimetilfuran (DMF) gibi biyoyakıtlar için ara bir madde değil aynı zamanda levulinik asit, 2,5-furandikarboksilik asit (FDA), 2,5-diformilfuran (DFF), dihidroksimetilfuran ve 5-hidroksi-4-keto-2-pentenoik asit gibi önemli moleküller için de bir kaynaktır (Rosatella vd., 2011).

#### **2.4.2. Organik Asitler**

Organik asitler, biyokütleden elde edilen bileşiklerin önemli bir kısmını oluştururlar ve işlevsel grupları nedeniyle kimya endüstrisinde başlangıç malzemesi olarak son derece önemlidirler (Bozell ve Petersen, 2010; Sauer vd., 2008). Biyokütle dönüşümünden elde edilen laktik asit, süksinik asit, levulinik asit ve 3-hidroksipropiyonik asit gibi organik asitler hakkında detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir:

Laktik asit, ilk olarak 1780 yılında İsveçli kimyager Scheele tarafından keşfedilen, doğal bir organik asit olup kimyasal sentez veya fermantasyon ile de üretilebilir



(Datta ve Henry, 2006). Laktik asit başlıca polilaktik asit (PLA) üretiminde kullanılır (Bozell ve Petersen, 2010). Ayrıca, yiyecek ve içecek sektöründe koruyucu ve pH ayarlayıcı ajan, ilaç ve kimya endüstrisinde çözücü ve laktat ester üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır (De Jong vd., 2012).

Levulinik asit (4-oksopentanoik asit), keton ve karboksilik asit grupları içeren, değerli kimyasallara veya yakıt katkı maddelerine dönüştürülebilen önemli anahtar bir molekül olup, altı karbonlu şekerlerin asit katalizli bozunmasından elde edilir (Girisuta vd. 2006; Pileidis ve Titirici, 2016). Süksinik asit,  $\gamma$ -valerolakton,  $\beta$ -asetilakrilik asit, akrilik asit,  $\delta$ -amino levulinik asit,  $\alpha$ -angelica laktonu ve okso-esterleri gibi katma değerli bileşikler levulinik asit türevleridir (Szabolcs vd., 2013).

Süksinik asit, çoğunlukla n-bütan veya bütadien oksidasyonu ile üretilen maleik anhidritlerden elde edilir (Gallezot, 2012; Othmer, 2001). Kimyasal dönüşüm ile tetrahidrofuran, 2-pirolidon,  $\gamma$ -butirolakton, N-metilpirolidon, dimetilsüksinat, süksinonitril, 1,4-bütandiol, süksinamide ve 1,4-diaminobütan gibi değerli bileşiklere dönüştürülebilir (Sauer vd., 2008). Süksinik asit, gıda, temizlik, plastik ve ilaç endüstrisi gibi birçok alanda yüzey aktif madde, deterjan, çevre dostu çözücü, pH düzenleyici (asitleştirici), tatlandırıcı ve anti-mikrobiyal madde olarak kullanılmaktadır (Zeikus vd., 1999).

3-Hidroksipropiyonik asit (3-HP), organik sentez veya yüksek performanslı polimerler için potansiyel bir yapı taşı olarak kabul edilir (Della Pina vd, 2011). Malonik asit, etil-3-hidroksipropiyonik asit, propiyolakton, akrilonitril, akrilamid, metil akrilat, akrilik asit ve 1,3-propandiol gibi önemli bileşiklerin eldesinde kullanılır (Werpy ve Petersen, 2004). Asit grubu ile alkollere, aldehitlere, esterlere, amitlere ve bunların türevlerine dönüştürülebilirken alkol grubunun oksidasyonu ile aldehit ve asit gruplarına veya dehidrasyonu ile doymamış bileşiklere dönüştürülebilir (Della Pina vd., 2011).

### **2.4.3. Etanol**

Etanol, yenilenebilir kaynakların (şekerler, nişastalar ve lignoselülozik biyoküteller) fermente edilmesiyle elde edildiği için çevre dostu bir çözücü olarak sınıflandırılırken özellikle son yıllarda lignoselülozik biyokütlenin parçalanmasında tercih edilmesiyle dikkat çekmektedir (Capello vd., 2007; Tekin vd., 2018). Düşük enerji yoğunluğu ve yüksek uçuculuk gibi olumsuz yanlarına rağmen büyük miktarlarda üretilen tek yenilenebilir sıvı yakıttır (Román-Leshkov vd., 2007). Kentsel hava kalitesine, küresel iklim değişikliğine, ticaret dengesine ve enerji güvenliğine olumlu katkısından dolayı tercih edilmektedir (Lynd vd., 1991). Ayrıca, yüksek oktan sayısı (113) ve yüksek buharlaşma ısısından dolayı benzinle karıştırılabilir veya özel tasarlanmış motorlarda tek başına kullanılabilir; ayrıca gelecekte hibrit araçlar için mükemmel bir yakıttır (Hahn-Hägerdal vd., 2006).

### **2.4.4. Gliserol**

Gliserol bir karbonhidrat değildir, ancak gliserole uygulanabilecek dönüşümlerin karbonhidratlara da uygun olmasından dolayı “mini-şeker” olarak kabul edilir (Bozell ve Petersen, 2010). Etilen glikol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, gliserol karbonat, akrilik asit, akrolein, akrilonitril ve epiklorohidrin gibi katma değerli bileşiklere dönüştürülebilir (Sheldon, 2014). Gliserol, gıda, yem, kozmetik, ilaç ve patlayıcı gibi birçok endüstriyel alanda kullanılan önemli bir platform molekülüdür (Gallezot, 2012).

### **2.4.5. Sorbitol**

Sorbitol, glikozun hidrojenasyonu ile üretilir ve izosorbid, propilen glikol, etilen glikol, gliserol, laktik asit, 1,4-sorbitan ve 2,5-anhidro şekerler gibi değerli bileşiklere dönüştürülebilir (Werpy ve Petersen, 2004). Gıda, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde ve birçok nihai ürünlerde katkı maddesi olarak kullanılır (Gallezot, 2012).

#### **2.4.6. Ksilitol**

Ksilitol, doğada yaygın olarak bulunan beş karbonlu şeker alkolüdür, aynı zamanda insan metabolizmasında ara madde olarak bulunur (Winkelhausen ve Kuzmanova, 1998). Ticari olarak ksilozun katalitik hidrojenasyonu ile üretilir (Bozell ve Petersen, 2010). Diş çürümesinin önlenmesi ve şeker hastaları için alternatif bir tatlandırıcı olarak önerilir (Winkelhausen ve Kuzmanova, 1998). Propilen glikol, etilen glikol, gliserol ve laktik asit, ksilarik asit ve hidroksi furanlar gibi birçok değerli kimyasala dönüştürülebilir (Werpy ve Petersen, 2004; Sun ve Liu, 2011). Gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılır (Gallezot, 2012).

### **2.5. LİTERATÜR TARAMASI**

Bu bölümde, son yıllarda literatürde yer alan önemli çalışmalar incelenmiştir. Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması ile ilgili çalışmalar Çizelge 2.10'da özetlenirken, süperkritik etanol sıvılaştırılması ile ilgili çalışmalar Çizelge 2.11'de özetlenmiştir.

#### **2.5.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırılması**

Birkaç çeşit biyokütlenin (doğal saman, ceviz kabuğu ve meşe odununun) hidrotermal işlem ile 240-320°C sıcaklık aralığında 30 dakika bekleme süresinde sıvılaştırıldığı çalışmada en yüksek biyoyağ verimi (ağ. %25) 320°C'de ceviz kabuğunda elde edilmiş olup, biyo-yağın 28,5 MJ/kg üst ısıl değere sahip olduğu belirtilmiştir (De Caprariis vd., 2017). Palmiye biyokütlesine ait çekirdek kabuğu, kabuk lifi ve boş meyve demeti 330-390°C sıcaklık, 25-35 MPa basınç ve 30-240 dakika bekleme süresi aralığında hidrotermal işlem ile sıvılaştırılmış ve en yüksek verim palmiye çekirdek kabuğunda 390°C sıcaklıkta ağ. %38,53 olarak bulunmuştur (Chan vd., 2015). Beyaz çam ağacı talaşı 300°C ve 2 saat reaksiyon süresinde potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) katalizörü ile hidrotermal ortamda sıvılaştırıldığında biyoyağ verimi ağ. % 17,3 olup, biyoyağın ısıl değeri 30,8 MJ/kg olarak rapor edilmiştir (Wang vd., 2013). Yapılan bir diğer çalışmada, huş ağacı talaşı 300°C sıcaklıkta hidrojen atmosferinde 5 MPa basınç

altında 40 dakika sürede çeşitli katalizörler ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ , Raney-nikel,  $\text{Ni}\%65/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaOH}$ ) eşliğinde su içerisinde sıvılaştırılmıştır (Malins, 2017). Katalizörsüz ortamda elde edilen biyoyağ verimi ağ. %22,3 olarak bulunmuş olup  $\text{NaOH}$  varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda en yüksek biyo-yağ verimi ağ. %53,9 olarak elde edilmiştir (Malins, 2017). Govindasamy vd. 2018 yılında, şeker kamışının  $250^\circ\text{C}$  sıcaklıkta hem hidrojen hem de karbonmonoksit atmosferinde (4,5 MPa) 120 dakika reaksiyon süresinde katalizörlü ve katalizörsüz ortamda sıvılaştırılmasını gerçekleştirmişlerdir. Hidrojen atmosferinde katalizörsüz ortamda biyo-yağ verimi ağ. %34,9 iken demir oksit varlığında yaklaşık ağ. %80 verim elde edilmiştir. Karbonmonoksit atmosferinde ise, katalizörsüz ortamda biyo-yağ verimi ağ. %35,2 iken kobalt oksit varlığında yaklaşık ağ. %60 olarak bulunmuştur (Govindasamy vd., 2018). Kavak ağacı talaşının  $250\text{-}350^\circ\text{C}$  sıcaklık, 1-4 MPa basınç ve 5-20 dakika bekleme süresi aralığında hidrotermal işlem ile sıvılaştırılmasının incelendiği bir çalışmada ise en yüksek verim ağ. %18,05 ( $300^\circ\text{C}$  sıcaklık, 4 MPa basınç, 20 dakika reaksiyon süresi) olarak rapor edilmiştir (Tekin vd., 2016b). Diğer bir çalışmada kavak ağacı talaşı  $220\text{-}280^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında azot atmosferinde 30 dakika reaksiyon süresi boyunca sıvılaştırılmış ve en yüksek biyo-yağ verimi  $260^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yaklaşık ağ. %33 olarak belirtilmiştir (Wu vd., 2018). Lignoselülozik biyokütle (pirinç kabuğu) ve mikroalg karışımının  $200\text{-}350^\circ\text{C}$  sıcaklık, 10-90 dakika bekleme süresi aralığında hidrotermal işlemle sıvılaştırılmıştır. %50 pirinç kabuğu ve %50 mikroalg karışımı sıvılaştırıldığında, biyo-yağ verimi  $300^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 60 dakika reaksiyon süresinde ağ. %37,6 olarak bulunmuştur (Gai vd., 2015). Çam ağacı talaşı,  $130\text{-}270^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında katalizörsüz ve katalizörlü ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ortamda hidrotermal işlemle sıvılaştırılmış ve oksijen atmosferinin (0,5 MPa) değerli kimyasalların üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir (Sipponen vd., 2016). Oksijen varlığı organik asitlerin oluşumunu önemli miktarda arttırırken, diğer ürünler üzerinde sınırlı bir etki göstermiştir. Ayrıca  $230^\circ\text{C}$  veya daha yüksek sıcaklıklarda organik asitlerin, fenolik maddelerin ve biyo-yağ üretiminin daha uygun olduğu gösterilmiştir (Sipponen vd., 2016). Süpürge darısı  $300^\circ\text{C}$  ve  $350^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda ayrı ayrı altı farklı katalizör ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ , Formik asit,  $\text{Ni/Si-Al}$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}$  ve zeolit) eşliğinde sıvılaştırılmıştır (Bi vd., 2017). En yüksek biyo-yağ verimi  $300^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{K}_2\text{CO}_3$  varlığında ağ. %61,8 olarak bulunmuştur. Hammaddenin üst ısıl değerine (15,5 MJ/kg) göre oldukça yüksek bir üst ısıl değere (33,1 MJ/kg) sahip

biyo-yağ elde edilmiştir (Bi vd., 2017). Palmiye ağacı meyvelerinin kabukları 300°C sıcaklıkta azot gazı atmosferinde 10 dakika reaksiyon süresinde katalizörsüz ve katalizörlü (Fe) ortamda sıvılaştırılmış, katalizör ilavesi biyo-yağ verimini düşürürken suda çözünen kimyasalların miktarını arttırmıştır (Miyata vd., 2018). Bir başka çalışmada, biyokütle olarak karton seçilmiş, 225-300°C sıcaklık aralığında ve 30-120 dakika reaksiyon sürelerinde katalizörlü ve katalizörsüz ortamda sıvılaştırılmıştır (Nan vd., 2016). En yüksek biyo-yağ verimi (ağ. %47,14) 275°C sıcaklık ve 30 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir (Nan vd., 2016). Meşe ağacı talaşı, 260-320°C sıcaklık aralığında 15 dakika reaksiyon süresinde hidrotermal işlem ile sıvılaştırılmış ve en yüksek biyo-yağ verimi ağ. %26,3 olarak 320°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Çalışmada üç farklı katalizör (Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aynı reaksiyon koşullarında kullanılmış ve biyo-yağ verimleri incelenmiştir (De Caprariis vd., 2019). Odunsu biyokütle olan huş ağacı 2 MPa azot gazı altında altı farklı katalizörle (KOH, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO, sentetik hidrotalsit ve kolemanit) 30 dakika boyunca 300°C sıcaklıkta hidrotermal işlem ile sıvılaştırılmıştır (Nazari vd., 2015). En yüksek biyo-yağ verimi katalizörsüz ortamda ağ. %18,9 olup, KOH ilavesinde ağ. %39,5 olarak bulunmuştur. Ayrıca, katalizörsüz ortamda biyo-yağın üst ısıl değeri 29 MJ/kg iken, KOH ilavesi ile birlikte bir miktar azalarak 26,3 MJ/kg olarak bulunmuştur (Nazari vd., 2015). Pirinç kabuğu 280°C, 300°C ve 320°C sıcaklıklarda üç farklı reaksiyon atmosferinde (azot, oksijen ve karbondioksit) 15 dakika reaksiyon süresince hidrotermal işlem ile sıvılaştırılmış olup yüksek dönüşüm oranı (%78) ve yüksek biyo-yağ verimi (ağ. %17) azot atmosferinde 280°C sıcaklık altında elde edilmiştir (Singh vd., 2015). Öğütülmüş kuru kahve, azot atmosferinde 200-300°C sıcaklık aralığında, 5-30 dakika reaksiyon sürelerinde, farklı su/biyokütle oranlarında ve 0,5-2 MPa başlangıç basıncı altında hidrotermal işlem ile sıvılaştırılmıştır (Yang vd., 2016). En yüksek biyo-yağ verimi 275°C sıcaklıkta, 10 dakika reaksiyon süresinde, 2 MPa basınç altında ve 20:1 su/biyokütle oranında ağ. %47,28 olarak bulunmuştur (Yang vd., 2016). Arpa samanı 300°C sıcaklıkta 15 dakika reaksiyon süresinde katalizörsüz ve katalizörlü (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ortamda sıvılaştırılmış ve biyo-yağ verimi sırasıyla ağ. %17,88 ve %34,85 olarak gözlenmiştir (Zhu vd., 2015b). Bir diğer çalışmada, arpa samanı 280-400°C sıcaklık aralığında, 15 dakika reaksiyon süresine sıvılaştırılmış ve en yüksek biyo-yağ ağ. %34,9 olarak 300°C sıcaklıkta bulunmuştur (Zhu vd., 2015a). Pirinç kabuğu, 260°C sıcaklıkta hacimce belirli

oranlarda gliserol/su (0:1, 1:30, 1:20, 1:10, 1:5, 1:1 ve 1:0) eşliğinde sıvılaştırılmış ve biyo-yağ verimleri incelenmiştir (Cao vd., 2016a). Pirinç kabuğu yalnız su ile sıvılaştırıldığında biyo-yağ verimi yaklaşık ağ. %20 iken 1:1 oranında su/gliserol kullanıldığında verim yaklaşık ağ. %40 olarak gözlenmiştir (Cao vd., 2016a). Lignoselülozik biyokütlelerin yaprakları ve dalları 300°C sıcaklıkta 30 dakika reaksiyon süresince sıvılaştırılmış ve yapraklardan elde edilen ortalama biyo-yağ verimi ağ. %33,74 iken dallardan elde edilen verim ağ. %43,22 olarak bulunmuştur (Cao vd., 2016b). Kayın ağacı talaşının 300°C sıcaklıkta 60 dakika katalizörsüz ortamda sıvılaştırılması ile ağırlıkça %14 biyo-yağ verimi elde edilirken, reaksiyon ortamına NaOH ilave edildiğinde verim ağırlıkça %28 olarak gözlenmiştir (Haarlemmer vd., 2016). Chan vd., biyokütle olarak palmiyenin çekirdek kabuğu, kabuk lifi ve boş meyve demetini 330, 360 ve 390°C sıcaklık ve 25, 30 ve 35 MPa basınç altında hidrotermal işlem ile sıvılaştırmışlar ve en yüksek biyo-yağ verimini tüm biyokütle çeşitlerinde 390°C sıcaklık ve 25 MPa basınç altında elde etmişlerdir (Chan vd., 2014). Mısır sapının 240-350°C sıcaklık ve 0-120 dakika aralığındaki reaksiyon sürelerinde sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği bir çalışmada, en yüksek biyo-yağ verimi 260°C sıcaklık ve 15 dakika reaksiyon süresinde ağırlıkça %33 olarak bulunmuştur (Gao vd., 2015). Bir diğer çalışmada, buğday sapı 240°C ve 30 dakika reaksiyon süresince katalizör (Fe, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Fe+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) eşliğinde sıvılaştırılmış ve en yüksek biyo-yağ verimi Fe+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizörüyle gerçekleştirilen reaksiyonda ağ. %22,35 olarak bulunmuştur. En yüksek verimin sağlandığı katalizör eşliğinde sıcaklık (210°C, 225°C, 240°C, 255°C ve 270°C) taraması gerçekleştirilmiş ve en yüksek verim ağ. %24,25 olarak 270°C sıcaklıkta elde edilmiştir (Chen vd., 2019). Odunsu biyokütle karışımı (çam ve ladin ağacı) belirli sıcaklık (150-250°C), basınç (5-12 MPa) ve reaksiyon süresi (0-120 dk) aralığında katalizörsüz ve katalizörlü (Ni-Co/Al-Mg) ortamda sıvılaştırılmıştır (Remón vd., 2019). En yüksek biyo-yağ verimi optimum reaksiyon koşullarında (250°C, 12 MPa, 120 dk) katalizörsüz ortamda ağ. %19,23 iken katalizör kullanılmasıyla verim ağ. %28,82 olarak bulunmuştur (Remón vd., 2019). Kontorta çamından elde edilen lignin, hidrojen (4 MPa) atmosferi altında 200°C sıcaklıkta 360 dakika reaksiyon süresince farklı oranlarda ZnCl<sub>2</sub> (çinko klorür) çözeltisi içerisinde sıvılaştırılmış ve en yüksek biyo-yağ verimi ağ. %63'lük çözeltide elde edilmiştir (Wang vd., 2016). Daha sonra aynı işlem Ru/C (rutenyum/karbon) katalizörü eşliğinde gerçekleştirildiğinde verim ağ. %54'e

kadar yükselmiştir (Wang vd., 2016). Palmiye boş meyve demetleri azot atmosferinde 240-330°C sıcaklık aralığında 30 dakika reaksiyon süresi boyunca sıvılaştırılmış ve en yüksek biyo-yağ verimi 300°C sıcaklıkta ağ. %22,8 olarak bulunmuştur. Daha sonra sıvılaştırılma işleminde üç farklı katalizör kullanılmış ve hepsinde biyo-yağ verimi azalmıştır (Lee vd., 2018). Bir başka çalışmada, yemek atıkları hem katalizörlü (NaOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) hem de katalizörsüz ortamda 2,5 MPa başlangıç basıncına (N<sub>2</sub>) sahip bir sistemde 300°C sıcaklıkta 60 dakika reaksiyon süresi boyunca sıvılaştırılmıştır. Katalizörsüz ortamda biyo-yağ verimi ağ. %18 iken asit katalizli ve baz katalizli reaksiyonlarda verimler sırasıyla ağ. %43 ve ağ. %33 olarak bulunmuştur. Lignoselülozik biyokütle olan mısır sapı 210-375°C sıcaklık altında azot atmosferinde sıvılaştırılmış ve en yüksek biyo-yağ verimi 290°C sıcaklıkta ağ. %23,3 olarak bulunmuştur (Zhu vd., 2017). Nazari vd., yapmış oldukları bir çalışmada, huş ağacı talaşını 200-350°C sıcaklık ve 10-60 dakika reaksiyon süresi aralığında 2 MPa başlangıç basıncı altında sıvılaştırmış ve optimum koşullarda (310°C, 10 dakika) en yüksek biyo-yağ verimini ağ. %33,7 olarak bulmuşlardır (Nazari vd., 2017).

Çizelge 2.10. Hidrotermal sıvılaştırma ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar.

Hammadde	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Süre (dk)	Biyo-yağ verimi (ağ.%)	ÜID (MJ/kg)	Referans
Ceviz kabuğu	-	320	-	30	25,0	28,5	De Caprariis vd., 2017
Boş meyve kabuğu	-	390	-	-	38,24	-	
Palmiye orta lifi	-	390	25	120	34,32	-	Chan vd., 2015
Palmiye çekirdeği kabuğu	-	390	-	-	38,53	-	
Beyaz çam	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300	-	120	17,3	30,8	Wang vd., 2013
	-				22,3	~20,0	
Huş ağacı	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300	5	40	48,6	24,7	Malins vd., 2017
	NaOH				53,9	27,3	
	-				34,9	-	
Şeker kamışı	Demir oksit	250	4,5(H <sub>2</sub> )	120	~80	-	Govindasamy vd., 2018
	-				35,2	-	
	Kobalt oksit	250	4,5(CO)	120	~60	-	
	-				17,50	26,77	
Kavak ağacı	In(OTf) <sub>3</sub> (ağ. %1)	300	1	10	13,37	25,52	Tekin vd., 2016b
	Yb(OTf) <sub>3</sub> (ağ. %0,5)				14,27	24,32	
	InCl <sub>3</sub> (ağ. %1)				12,42	24,84	
Kavak ağacı	-	260	-	30	~33,0	27,97	Wu vd., 2018



Çizelge 2.10. (devam ediyor).

Hammadde	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Süre (dk)	Biyo-yağ verimi (ağ.%)	ÜID (MJ/kg)	Referans
Prinç kabuğu/mikroalg (50/50)	-	300	-	60	37,6	-	Gai vd., 2015
Çam ağacı	-	230	-	30	7,3	-	Sipponen vd., 2016
	-				~25,0	-	
Süpürge darısı	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300	-	-	61,8	33,1	Bi vd., 2017
	KOH				42,3	30,0	
	Ni/Si-Al				45,0	21,5	
Meşe ağacı	-	320	-	15	26,3	30,53	De Caprariis vd., 2019
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				26,1	31,48	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				~30	32,02	
	Fe				~40	32,37	
Huş ağacı	-	300	2 (N <sub>2</sub> )	30	18,9	29,0	Nazari vd., 2015
	MgO				30,3	27,1	
	FeSO <sub>4</sub>				32,0	31,3	
	Hidrotalsit				34,4	24,3	
	Kolemanit				36,3	26,6	
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				38,5	26,0	
KOH	39,5	26,3					

Çizelge 2.10. (devam ediyor).

Hammadde	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Süre (dk)	Biyo-yağ verimi (ağ.%)	ÜİD (MJ/kg)	Referans
Karton	-	275	-	30	47,14	-	Nan vd., 2016
Pirinç kabuğu	-	280	0,3(N <sub>2</sub> )	15	17	-	Singh vd., 2015
			0,3(O <sub>2</sub> )		5		
			0,3(CO <sub>2</sub> )		14		
Kuru kahve	-	275	10	2	47,28	31,0	Yang vd., 2016
Arpa samanı	-	300	-	15	17,88	24,87	Zhu vd., 2015b
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				34,85	27,29	
Arpa samanı	-	300	-	15	34,9	-	Zhu vd., 2015a
Pirinç kabuğu	-	260	-	-	20,96	-	Cao vd., 2016a
	1:1 (Su:Gliserol)				41,12		
Kayın ağacı	-	300	-	60	14	27,0	Haarlemmer vd., 2016
	NaOH				28	30,1	
Mısır sapı	-	260	-	15	33	-	Gao vd., 2015
Buğday sapı	Fe	240	-	30	16,91	-	Chen vd., 2019
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				18,72		
	Fe+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				22,35		
	Fe+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				24,25		

Çizelge 2.10. (devam ediyor).

Hammadde	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Süre (dk)	Biyo-yağ verimi (ağ.%)	ÜID (MJ/kg)	Referans
Çam ve ladin karışımı	-	250	12	120	19,23	20,49	Remón vd., 2019
	Ni-Co/Al-Mg				28,82	18,61	
Kontorta çamı	ZnCl <sub>2</sub> (ağ. %63)	200	4 (H <sub>2</sub> )	360	47,4	-	Wang vd., 2016
	ZnCl <sub>2</sub> (ağ. %63) + Ru/C				54,0		
Palmiye boş meyve demetleri	-	300	~22 (N <sub>2</sub> )	30	22,8	31,7	Lee vd., 2018
	ZnCl <sub>2</sub> (ağ. %10)				10,6	29,2	
	NiCl <sub>2</sub> (ağ. %10)				4,5	29,5	
	CuCl <sub>2</sub> (ağ. %10)				8,9	26,6	
Yemek atıkları	-	300	2,5 (N <sub>2</sub> )	60	18	34,8	Posmanik vd., 2018
	1M NaOH				33	35,4	
	5M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				43	32,5	
Mısır sapı	-	290	-	0	23,32	-	Zhu vd., 2017
Huş ağacı	-	310	2 MPa	10	33,7	-	Nazari vd., 2017

## 2.5.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Etanol İçerisinde Parçalanması

Yapılan bir çalışmada, çam ağacı talaşı, 280-400°C sıcaklık, 0,4-7,5 MPa basınç ve 0-240 dakika bekleme sürelerinde su ve etanol içerisinde sıvılaştırılmıştır (Brand vd., 2013). Su içerisinde 310°C ve 400°C sıcaklıkta elde edilen biyoyağ verimleri sırasıyla (ağ. %34,9 ve %19,8) olurken, etanol içerisinde elde edilen biyoyağ verimleri sırasıyla (ağ. %52,5 ve %59,9) olarak rapor edilmiştir (Brand vd., 2013). Bir diğer çalışmada, odun talaşı iyonik sıvı ve nikel katalizörü eşliğinde çeşitli organik çözücüler (metanol, etanol, propanol, aseton, 1-propanol ve 1-bütanol) içerisinde 4 MPa basınç altında sıvılaştırılması incelenmiştir. 320°C sıcaklık ve 30 dakika reaksiyon süresinde sıvılaştırılmış ve en yüksek biyoyağ verimi (ağ. %42,96) etanol içerisinde elde edilmiştir (Li vd., 2014). Aynı çalışmada, daha sonra 280-360°C aralığında sıcaklık taraması yapılmış ve sıcaklık artışı ile biyoyağ veriminin düştüğü gözlenmiş, en yüksek verim 320°C sıcaklıkta kaydedilmiştir. Son olarak, yalnızca reaksiyon süresi 10-50 dakika aralığında değiştirildiğinde, 10 dakika reaksiyon süresinde biyoyağ veriminin (ağ. %58,51) en yüksek olduğu tespit edilmiş ve süre arttıkça verimin azaldığı rapor edilmiştir (Li vd., 2014). Pirinç kabuğunun etanol içerisinde katalizörsüz ve katalizörlü ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaOH}$ ) ortamda 20 dakika reaksiyon süresinde sıvılaştırıldığı bir çalışmada, katalizörsüz ortamda en yüksek biyoyağ verimi 300°C sıcaklıkta ağ. %20,20 olarak rapor edilmiştir. Katalizörler biyo-yağ verimi artışında çok etkili olmasa da en yüksek biyo-yağ verimi  $\text{NaOH}$  eşliğinde ağ. %24,79 olarak kaydedilmiştir (Huang vd., 2013). Çam ağacı talaşı, 250-450°C sıcaklık aralığı, 1 MPa basınç ve 20 dakika reaksiyon süresinde su, aseton ve etanol içerisinde sıvılaştırılmıştır (Liu ve Zhang, 2008). Biyoyağ verimi, etanol içerisinde 400°C sıcaklıkta ağ. %26,5, su içerisinde 300°C sıcaklıkta ağ. %18,6 ve aseton içerisinde 400°C sıcaklıkta ağ. %20 rapor edilmiştir (Liu ve Zhang, 2008). Çam ağacı talaşının azot atmosferinde 300°C sıcaklıkta, 0,14 MPa basınç altında ve 60 dakika reaksiyon süresi boyunca etanol içerisinde sıvılaştırıldığı bir çalışmada, katalizörsüz ortamda biyo-yağ verimi yaklaşık ağ. %45, katalizörlü (ağ. %15  $\text{Zn}/\text{HZSM-5}$ ) ortamda ise yaklaşık ağ. %60 olarak kaydedilmiştir (Cheng vd., 2017). Bir başka çalışmada, çam ağacı talaşı 220, 250 ve 280°C sıcaklıkta etanol içerisinde 60 dakika reaksiyon süresi boyunca sıvılaştırılmış ve en yüksek

biyo-yağ verimi 280°C sıcaklıkta ağ. %33 olarak bulunmuştur (Bui vd., 2018). Liu vd. 2013 yılında, pirinç kabuğu 260, 300 ve 340°C sıcaklıkta süperkritik etanol ortamında sıvılaştırılmıştır, en yüksek biyo-yağ verimi 300°C sıcaklıkta yaklaşık ağ. %20 olarak bulunmuştur (Liu vd., 2013). Lignoselülozik biyokütle olan kızıl çam talaşı 250-350°C sıcaklık aralığında 2°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızlarında etanol içerisinde sıvılaştırılmış ve biyo-yağ veriminin sıcaklık arttıkça arttığı, 350°C sıcaklıkta maksimuma (yaklaşık ağ. %40) ulaştığı gözlenmiştir (Brand vd., 2014). Bu çalışmada, ısıtma hızlarının değiştirilmesinin biyo-yağ verimine çok önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Meşe ağacı talaşından elde edilen iki farklı ligninin (Kraft lignin ve konsantre sülfürik asit hidroliz lignin) 350°C sıcaklık, 1 MPa basınç (azot atmosferi) ve 30 dakika reaksiyon süresinde sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada biyo-yağ verimleri sırasıyla ağırlıkça %90 ve %85 olarak bulunmuştur (Riaz vd., 2016).

Çizelge 2.11. Süperkritik etanol sıvılaştırması ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar.

Hammadde	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Süre (dk)	Biyo-yağ verimi (ağ.%)	ÜİD (MJ/kg)	Referans
Çam ağacı	-	310	5	30	52,5	26,5	Brand vd., 2013
		400			59,9	31,2	
Odun talaşı	İyonik sıvı [BMIM] + Ni-catalyst	320	4	10	58,51	-	Li vd., 2014
Pirinç kabuğu	-	300	-	20	20,20	20,85	Huang vd., 2013
	NaOH				24,79	24,81	
Çam ağacı	-	400	1	20	26,5	-	Liu ve Zhang, 2008
Çam ağacı	Zn/HZSM-5	300	0,14	60	~45	29,02	Cheng vd., 2017
					~60	32,88	
Çam ağacı	-	280	-	60	33	-	Bui vd., 2018
Pirinç kabuğu	-	300	-	20	~20	-	Liu vd., 2013
Kızıl çam ağacı	-	350	-	-	~40	-	Brand vd., 2014
Kraft Lignin	-	350	1	30	90	30,4	Riaz vd., 2016
Asit hidroliz lignin	-				85	31,2	

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. KULLANILAN HAMMADDELER

Yapılan deneysel çalışmalarda, biyokütle olarak meşe, ladin ve göknar talaşları ve üzüm çekirdeği kullanılmıştır. Talaşlar Karabük'te bulunan yerel bir mobilya işletmesinden, üzüm çekirdeği ise Karabük'te bulunan yerel bir aktardan temin edilmiştir. Hammadde bileşen analizleri daha önce literatürde belirtilen bir yöntem ile yapılmıştır (Teramoto vd., 2008). Lignoselülozik biyokütlelerin özellikleri Çizelge 3.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Lignoselülozik biyokütlelerin özellikleri.

		Meşe talaşı	Ladin talaşı	Göknar talaşı	Üzüm çekirdeği
Kısmi analiz (ağ. %)	Nem	7,35	5,87	7,56	7,62
	Uçucu madde	86,80	77,14	80,24	77,51
	Sabit karbon <sup>a</sup>	5,24	16,37	11,35	11,10
	Kül	0,61	0,62	0,85	3,77
Elementel analiz (ağ. %)	C	45,99	47,79	46,30	51,69
	H	6,65	5,84	6,49	7,51
	N	-	0,09	0,10	1,98
	O <sup>b</sup>	47,36	46,28	47,11	38,82
	ÜİD (MJ/kg)	16,59	16,23	16,51	21,26
Kimyasal analiz (ağ. %)	Ekstraktif madde	3,16	2,33	2,73	14,14
	$\alpha$ -selüloz	41,38	39,95	44,82	17,93
	Holoselüloz	76,97	75,25	76,77	43,89
	Lignin	20,44	23,01	26,34	64,22

<sup>a</sup>Fark [100 - (Nem (%) + Uçucu madde (%) + Kül (%))]

<sup>b</sup>Fark [100 - (C (%) + H (%) + N (%))]

ÜİD: Üst ısı değer

## 3.2. KULLANILAN KATALİZÖRLER

### 3.2.1. Yüksek Silika İçerikli Zeolit (ZSM-5) Katalizörü

Katalizör olarak kullanılan ZSM-5 (Zeocat® PZ-2/100) ZeoChem'den satın alınmış ve herhangi bir işleme tabii tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. ZSM-5 katalizörü, ağırlıkça %97 SiO<sub>2</sub> (silisyum dioksit), %1,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alüminyum oksit) ve %1 Na<sub>2</sub>O (sodyum oksit) içerir. Katalizörün BET yüzey alanı 400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> olarak belirtilmiştir. Parçacık ve kristal boyutları sırasıyla 8 ve 1 µm'den azdır.

### 3.2.2. MgCl<sub>2</sub>:TiCl<sub>4</sub> Katalizörü

Katalizör olarak kullanılan MgCl<sub>2</sub> (Magnezyum klorür) ve TiCl<sub>4</sub> (Titanyum(IV) klorür) kimyasalları Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Her iki bileşikte alındığı gibi kullanılmıştır.

### 3.2.3. KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalizörü

Katalizör sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan alüminyum oksit (asidik karakterde) Merck (Darmstadt, Almanya) kimyasal firmasından satın alınmıştır. Sentezde kullanılan diğer bir kimyasal potasyum florür (saflık derecesi ≥%99,0) Sigma Aldrich'den (St. Louis, MO) satın alınmıştır. Potasyum florür destekli alümina katalizörü (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ıslak bindirme yoluyla aşağıdaki prosedüre göre hazırlanmıştır: 0,275 mol (15,9775 g) potasyum florür (KF) 25 mL deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra, sürekli karıştırılarak çözeltiliye 0,333 mol (33,9527 g) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 25 mL deiyonize su eklenmiştir. Elde edilen karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülerek katı madde sudan ayrılmış ve 100°C sıcaklıkta 2 saat kurutulmuştur. 200°C sıcaklıkta 2 saat daha kurutmaya devam edilerek elde edilen katı 600°C sıcaklıkta 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. Sentezlenen katalizör (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), plastik bir şişede oda sıcaklığında saklanmış ve sıvılaştırma deneyleri için kullanılmıştır. Katalizörde bulunan KF içeriği teorik olarak ağırlıkça %32'dir.



### 3.2.4. Pd/C Destekli Triflorometansülfonat Katalizörleri

Katalizörler, Pd/C, Sm(OTf)<sub>3</sub>, La(OTf)<sub>3</sub> ve Cu(OTf)<sub>2</sub> Sigma Aldrich'den (St. Louis, MO) satın alınmış ve doğrudan kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında kullanılan diğer tüm çözücüler ve kimyasallar analitik saflıktadır.

## 3.3. HAMMADDEYE UYGULANAN ANALİZLER

Deneysel çalışmalarda; kullanılan bütün biyokütlelere kısmi analiz, kimyasal analiz, elementel analiz ve yüzey analizi gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.1. Kısmi Analizler

Hammadelere uygulanan kısmi analizler; nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarı tayinlerini kapsamaktadır.

#### 3.3.1.1. Nem Miktar Analizi

Hammaddelerin nem miktar tayinleri yapılırken ilk olarak kullanılacak saat camları sabit tartıma getirilmiştir. Nem miktarı belirlenecek örnekler oda sıcaklığında hassas terazide %0,2 duyarlılıkta dikkatlice tartılmıştır. Sabit tartıma getirilen saat camlarına örnekler konularak 103±2°C'deki etüvde 2 saat bekletilmiş ve desikatörde oda sıcaklığına getirilerek tartılmıştır. Bu işleme sonuçlar sabit tartıma gelene kadar devam edilmiştir. Hammaddelerdeki nem içeriği yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM-D-2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = [(G_1 - G_2)/G_1] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

G<sub>1</sub>= Başlangıçtaki hammadde miktarı (g),

G<sub>2</sub>= Etüvde kurutulduktan sonraki hammadde miktarı (g).

### 3.3.1.2. Uçucu Madde Analizi

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, hammaddeden 0,1 mg hassaslıkta yaklaşık 1 g alınmıştır. Krozenin kapağı kapatılarak 950±20°C'deki fırına yerleştirilmiştir. Kroze fırında 7 dakika bekletildikten sonra çıkarılarak desikatörde oda sıcaklığına getirilmiş ve tartılmıştır. Bu işleme tartımlar arasındaki fark en fazla 0,1 mg olana kadar devam edilmiştir. Hammaddelerdeki uçucu madde içeriği yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM-E-872-82).

$$\text{Uçucu madde (\%)} = [(G_1 - G_2)/G_1] \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

$G_1$ = Başlangıçtaki hammadde miktarı (g),

$G_2$ = Isıl işlem sonrası hammadde miktarı (g).

### 3.3.1.3. Kül Analizi

Daha önceden kurutulmuş yaklaşık 2 g hammadde sabit tartıma getirilmiş krozeyle ilave edilmiş ve kül fırınına yerleştirilmiştir. Fırının sıcaklığı yavaş yavaş 600°C'ye çıkarılmıştır. Hammadde içindeki tüm karbon tamamen yanana kadar bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Yakma işleminden sonra fırından çıkarılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilmiştir. Tartımlar arasındaki fark en fazla 0,2 mg oluncaya kadar bu işleme devam edilmiştir. Hammaddelerdeki kül içeriği yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM-D-1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = [(G_2/G_1)] \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

$G_1$ = Başlangıçtaki hammadde miktarı (g),

$G_2$ = Kül miktarı (g).

#### 3.3.1.4. Sabit Karbon Analizi

Hammaddenin sahip olduğu sabit karbon miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon (\%)} = [100 - (\text{Nem (\%)} + \text{Uçucu madde (\%)} + \text{Kül (\%)})] \quad (3.4)$$

#### 3.3.2. Kimyasal Analizler

Hammaddelere ekstraktif madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin analizleri yapılmıştır. Holoselüloz,  $\alpha$ -selüloz ve lignin miktarları Teramoto ve arkadaşlarının çalışmasında kullanılan metotlarla belirlenmiştir (Teramoto vd., 2008).  $\alpha$ -Selüloz içeriği, selüloz içeriği olarak belirlenirken hemiselüloz içeriği, holoselüloz içeriğinden  $\alpha$ -selülozün çıkarılmasıyla hesaplanmaktadır.

##### 3.3.2.1. Ekstraktif Madde Analizi

Hammadde 40°C'de vakum altında 24 saat kurutulmuştur. Etanol/toluen (1:2 hacim oranında) karışımı ile 6 saat boyunca sokslet cihazında ekstraksiyon yapılmıştır. Ekstraksiyon sonrası elde edilen kalıntı 40°C'de vakum altında 24 saat kurutulmuş ve tartılmıştır. Hammaddelerdeki ekstraktif madde içeriği aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\%W_1 = [(G_0 - G_1)/G_0] \times 100 \quad (3.5)$$

Burada;

$W_1$  = Ekstraktif madde miktarı (%)

$G_0$  = Başlangıçtaki hammadde miktarı (g),

$G_1$  = Ekstraksiyon sonrası kalıntı miktarı (g).

### 3.3.2.2. Holoselüloz Analizi

Ekstraksiyon işlemi sonrası elde edilen kalıntıdan 2,5 g alınmış ve içerisinde 2 g NaClO<sub>2</sub> (sodyum klorit) bulunan seyreltik asetik asit sulu çözeltisi (150 mL) ile 75°C'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu işlem dört defa tekrarlanmıştır. Daha sonra elde edilen ürün süzölmüş, su ve aseton ile yıkanmıştır. Yıkanan kalıntı (holoselüloz) 105°C'de 24 saat boyunca vakum altında kurutulmuş ve tartılmıştır.

### 3.3.2.3. α-Selüloz Analizi

Daha önce elde edilen 1 g holoselüloz örneği 25 mL %17,5'lik NaOH çözeltisi içerisine ilave edilmiştir. Karışım 20°C'de 40 dakika karıştırılmış ve 25 mL damıtılmış su ilave edilmiştir. 5 dakika sonra kalıntı süzölmüş ve üzerine 40 mL %10'luk asetik asit sulu çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra tekrar süzölmüş ve 1 L kaynar su ile yıkanmıştır. Geriye kalan kalıntı (α-selüloz) süzölerek 105°C sıcaklıkta 48 saat boyunca vakum altında kurutulmuş ve tartılmıştır.

### 3.3.2.4. Lignin Analizi

Ekstraksiyon işlemi sonrası kurutulmuş 1 g hammadde üzerine 15 mL %72'lik sülfürik asit çözeltisi eklenmiş ve 20 °C'de 4 saat karıştırılmıştır. Sonra karışıma 560 mL damıtılmış su eklenerek 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Daha sonra süzme işlemi yapılarak kalıntı ayrılmıştır. Kalıntı kaynar ve soğuk su ile yıkanmıştır. Yıkanan kalıntı (lignin) 105°C'de 24 saat boyunca vakum altında kurutulmuş ve tartılmıştır.

### 3.3.3. Elementel Analiz

Hammaddelerin elementel analizi LECO 932 CHN-S cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hammaddelerin karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) miktarları ölçüm ile belirlenirken, oksijen (O) miktarı farktan hesaplanarak ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir. Elementel analiz için yaklaşık 1 mg örnek gümüş kapsüller içine yerleştirilmiş ve yüksek sıcaklıkta (1000-1100°C) oksijen ile beslenen fırında

yakılarak (karbon ve hidrojen infrared absorpsiyon dedektörü, azot ise termal iletkenlik dedektörü ile) analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerin üst ısı değerleri Dulong formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

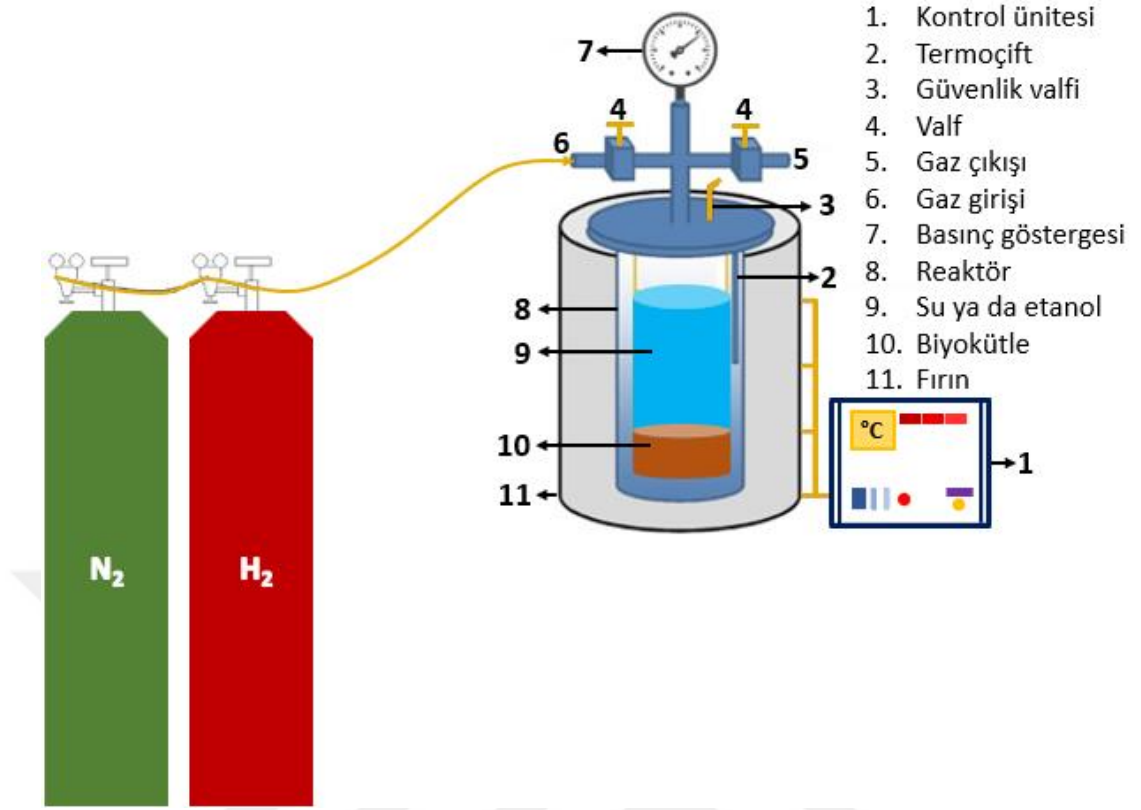
$$\text{Üst Isıl Değer} = 0,338C + 1,428(H - O/8) + 0,095S \quad (3.6)$$

### **3.3.4. Yüzey Analizi**

Hammaddelerin yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. 1nm çözünürlüğe ve 1 milyon büyütme gücüne sahip, FEI Quanta FEG 450 marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. Analiz işlemi yapılmadan önce numunelerin yüzeyi iletkenliklerini arttırmak için yaklaşık 50 nm altın ile kaplanmıştır.

## **3.4. LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN SU VE ETANOL İÇERİSİNDE DÖNÜŞÜMÜ**

Biyokütlenin su ve etanol içerisinde yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi işlemi yüksek basınç ve sıcaklık reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktör maksimum 500°C sıcaklık ve 345 bar (5000 psi) basınçta çalışmaya uygun olup 500 mL kapasiteye sahiptir. Sıcaklık ve basınç ölçümleri sırasıyla termoçift ve barometre ile yapılmaktadır. Reaktör paslanmaz çelikten üretilmiş ve hız ayarı yapılabilen motorlu karıştırıcıya sahiptir. Ayrıca reaktör soğutma sistemine sahiptir. Cihaza azot ve hidrojen gazı bağlanmıştır. Şekil 3.1’de reaktör sistemi gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Yüksek basınç ve sıcaklık reaktörünün şematik gösterimi.

Deneylerde reaktör haznesine 15 g (kuru bazda) hammadde alınmış, üzerine 150 mL ultra saf su veya etanol eklenerek sistem kapatılmıştır. Buna ilave olarak, hammadde üzerine çeşitli oranlarda katalizör ilavesi olmuştur. Kapatılan sistem azot veya hidrojen gazı ile yıkanarak ortamdaki oksijen uzaklaştırılmış ve 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda sistemde oluşan maksimum basınçlar sırasıyla yaklaşık olarak 5, 9 ve 18 MPa'dır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 15, 30 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde sistem sıcaklığı sabit tutulmuş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur.

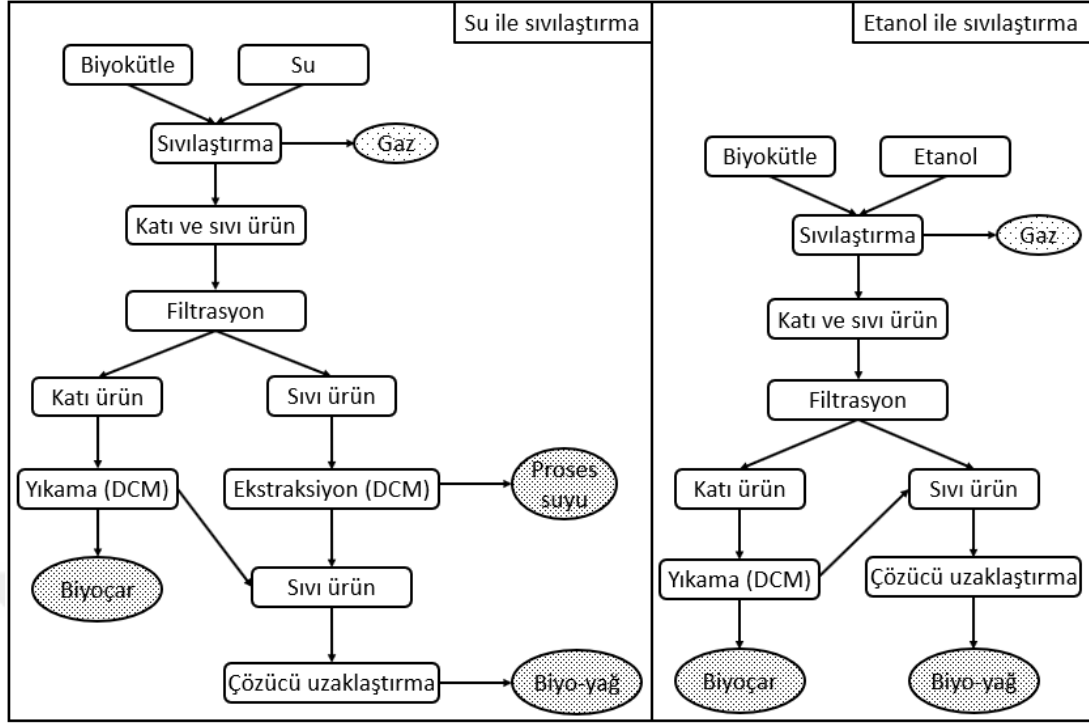
### 3.4.1. Dönüşüm Sonrası Ekstraksiyon İşlemi

Şekil 3.2'de su ve etanol içerisinde gerçekleştirilen dönüşüm işlemi sonrasında elde edilen ürünlere uygulanan ayırma ve ekstraksiyon prosedürü belirtilmiştir.

Su içerisinde gerçekleştirilen deneylerde uygulanan işlemler şu şekilde özetlenebilir: Reaktör haznesinde bulunan katı ve sıvı ürün karışımı 50 mL su ile yıkanarak bir

behere alınmıştır. Beherdeki karışım filtre kâğıdı ile vakum altında süzülerek katı ve sıvı ürünler birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen sıvı ürün eşit miktarda diklorometan (DCM) ile ekstrakte edilmiştir. Filtre kâğıdı üzerinde kalan katı ürün ise 50 mL DCM ile yıkanmış ve önceden  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmış etüvde 4 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra katı ürün bir desikatöre yerleştirilerek oda sıcaklığına getirilmiş ve tartılarak miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürünün ekstraksiyonu ve katı ürünün yıkanması ile elde edilen DCM çözeltileri birleştirildikten sonra susuz sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) eklenerek kalan eser miktardaki su uzaklaştırılmış ve karışım süzümüştür. DCM,  $40^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve elde edilen biyo-yağ miktarı tartılarak belirlenmiştir.

Etanol içerisinde gerçekleştirilen deneylerde uygulanan işlemler kısaca şu şekildedir: Reaktör haznesinde bulunan katı ve sıvı ürün karışımı bir behere alınmış ve filtre kâğıdı ile vakum altında süzümüştür. Filtre kağıdında kalan katı ürün 50 mL DCM ile yıkanmıştır. Ayrılan katı ürün önceden  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmış etüvde 4 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra katı ürün bir desikatöre alınarak oda sıcaklığına getirilmiş ve tartılarak miktarı belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürüne susuz sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) eklenerek süzümüştür. Süzülen karışımdan çözücü  $40^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve tartılarak biyo-yağ miktarı belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Su ve etanol içerisinde sıvılaştırma işlemi sonucu elde edilen ürünlere uygulanan prosedür.

### 3.4.2. Dönüşüm Sonrası Elde Edilen Ürünlerin Analizi

Çizelge 3.2’de biyokütle su ve etanol içerisinde dönüşümünden sonra elde edilen ürünlere gerçekleştirilen analizler gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Dönüşüm sonrası elde edilen ürünlerin analizleri.

	CHN	GC-MS	SEM	TGA	NMR
<b>Katı ürün</b>	+	-	+	-	-
<b>Biyoyağ</b>	+	+	-	+	+

#### 3.4.2.1. Elementel Analiz

Biyokütle dönüşüm işlemi sonrası elde edilen biyoyağ ve katı ürünlerin, LECO 932 CHN-S cihazı ile elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) yüzdeleri cihaz ile belirlenmiş olup Oksijen (O) yüzdesi ise farktan hesaplanmıştır. Üst ısıl değerlerinin hesaplanmasında Dulong formülü kullanılmıştır (Eşitlik 3.6).



### 3.4.2.2. GC-MS Analizi

Elde edilen biyo-yağlar, gaz kromatografisi kütle spektrometresi (Agilent 6890) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Ayırma işlemi (30 m x 0.25 mm i.d., Agilent 19091S-433) fenil metil siloksan kapiler kolon ile gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 280°C olarak ayarlanmış ve taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (13,9 mL/dk) kullanılmıştır. Gaz kromatografisi (GC) çalışma koşulları; fırının başlangıç sıcaklığı 40°C'ye programlanmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Ardından 2°C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık 170°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletildikten sonra 5°C/dk ısıtma hızıyla 270°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika tutulmuştur. Son olarak 5°C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık 280°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. İyonlaştırılan moleküller kolon sonunda elektron çarpışma iyonizasyonu moduyla çalıştırılan kütle dedektörüne (Agilent 5973) gönderilmiştir ve toplanan veriler Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) kütle kütüphanesine göre karşılaştırılarak biyo-yağda bulunan bileşikler bağıl olarak tanımlanmıştır.

### 3.4.2.3. Termogravimetrik Analizi

Biyo-yağlarda bulunan hidrokarbonların kaynama noktasına göre dağılımlarını bulmak için termogravimetrik analiz (EXSTAR TGA, 7200 system, SII Nano Technology Inc., Chiba, Japan) cihazı kullanılmıştır (Anastasakis ve Ross, 2015). TGA cihazının fırın sıcaklığı 10°C/dk ısıtma hızıyla 25°C'den 800°C'ye çıkarılmış ve taşıyıcı gaz olarak azot gazı (20 mL/dk) kullanılmıştır.

### 3.4.2.4. NMR Analizi

#### Heteronükleer Tek Kuantum Korelasyonu-Nükleer Manyetik Rezonans (HSQC-NMR) Analizi

Sıvılaştırma işlemlerinden elde edilen biyo-yağların HSQC-NMR analizleri Bruker Avance/DMX 400MHz NMR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Yaklaşık 40 mg biyo-yağ 450 µL dötöryumlanmış dimetilsülfoksit (DMSO-d<sub>6</sub>) içerisinde çözülmüştür.

Veri toplama parametreleri: 90° darbe, 0,11 sn toplama süresi, 1,5 sn darbe gecikmesi,  $1J_{C-H}$  için 145 Hz ve 48 tarama olarak belirlenmiştir.  $^1H$  için 1024 veri noktası ve  $^{13}C$  için 256 kademeli artış alınmıştır.  $^1H$  ve  $^{13}C$  spektral genişlikleri, 13,02 ve 220,00 ppm'e ayarlanmıştır. Veri işlemede Topspin yazılımı kullanılmıştır.

### **Fosfor-Nükleer Manyetik Rezonans ( $^{31}P$ NMR) Analizi**

Biyoyağlardan alınan 20~30 mg örnek endo-N-hidroksi-5-norbornen-2,3-dikarboksimid (NHND, iç standart), piridin/ $CDCl_3$  (hacimce 1,6:1 oranında) ve krom asetilasetonat (gevşeme ajanı) çözelti karışımında 2-kloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksafosfolan (TMDP) ile reaksiyona sokularak türevlendirildikten sonra kantitatif  $^{31}P$ -NMR verileri elde edilmiştir.  $^{31}P$ -NMR veri toplama parametreleri: ters geçitli ayrışma sinyal sırası (inverse gated decoupling pulse sequence), 90° darbe açısı, 25 sn darbe gecikmesi ve 128 tarama olarak ayarlanmıştır.

### **3.4.2.5. Yüzey Analizi**

Katı ürünlerin yüzey analizleri 1nm çözünürlüğe ve 1 milyon büyütme gücüne sahip taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta FEG 450 marka SEM cihazı) ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler alüminyum örnek tutucuları üzerine yapışkan karbon bantlar ile tutturulmuştur ve cihaza yerleştirilmeden önce yüzeyleri iletkenliklerini arttırmak için yaklaşık 50 nm altın ile kaplanmıştır. Kaplanan numunelerin yüzeyleri yüksek vakum altında farklı büyütmelerde (1000x ile 10000x arası) incelenmiştir.

## BÖLÜM 4

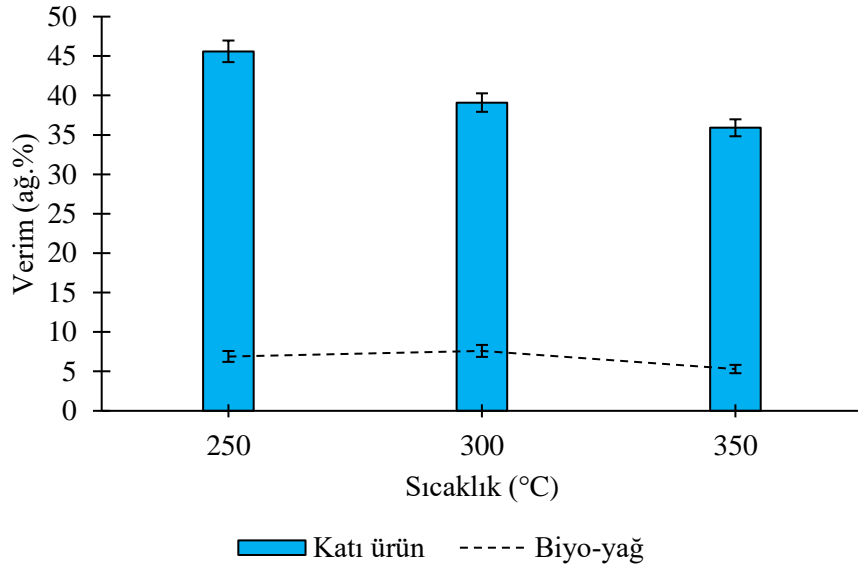
### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 4.1. MEŞE TALAŞININ SU VE ETANOL İLE SIVILAŞTIRILMASI

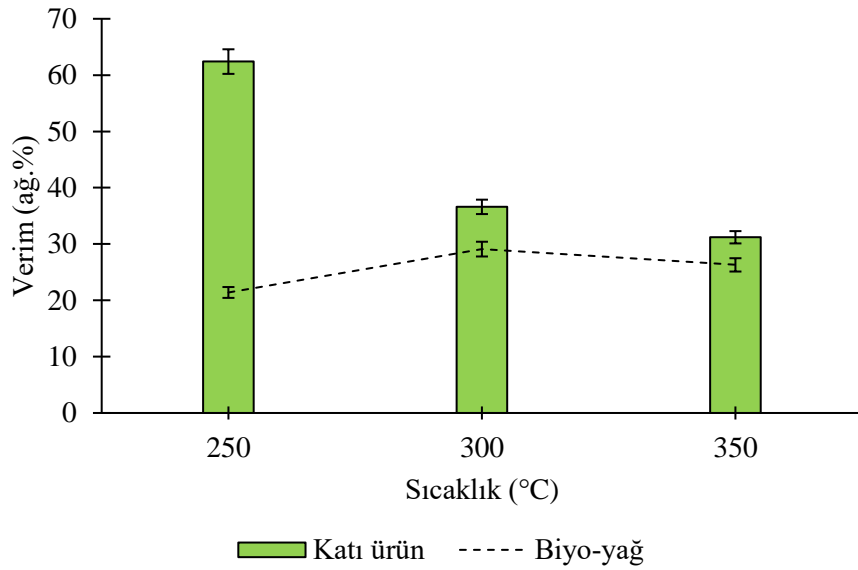
Meşe talaşının yüksek silika içeriğine sahip ZSM-5 katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağ ve katı ürünün bileşimlerinin yanı sıra verimleri de incelenmiştir. Hammaddenin ağırlıkça %5 ile %40 aralığında katalizör alınarak hidrotermal ve süperkritik etanol ortamlarında test edilmiştir.

##### 4.1.1. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Sıcaklığın Etkisi

Şekil 4.1’de meşe talaşının hidrotermal ortamda sıvılaştırılması ile elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Sıcaklık 250°C’den 300°C’ye çıkarıldığında biyo-yağ verimi ağırlıkça %7,6’ya yükselmiş, katı ürün verimi ağırlıkça %45,6’dan %39,1’e düşmüştür. Sıcaklık 350°C’ye ulaştıktan sonra, hem biyo-yağ hem de katı ürün verimleri azalmıştır. Beklenildiği gibi, hem biyo-yağ hem de katı ürün daha fazla bozulmaya uğrayarak yüksek sıcaklıkta (350°C) gaz ürünlere dönüşmüştür. Su yerine çözücü olarak etanol kullanıldığında, biyo-yağ verimi tüm sıcaklıklarda artmıştır (Şekil 4.2). Etanol, yüksek reaktivitesi nedeniyle lignoselülozik biyokütle için iyi bir reaksiyon ortamı sağlamasının yanı sıra lignoselülozun heterojen yapısını parçalamaya yardımcı olan yüksek bir hidrojen verme kapasitesine sahiptir (Brand ve Kim, 2015; Li vd., 2014; Limarta vd., 2018; Tekin vd., 2016a). Şekil 4.2’de sıcaklık 250°C’den 300°C’ye çıkarıldığında biyo-yağ verimi ağırlıkça %21,4’den %29,1’e yükselmiş, katı ürün verimi ağırlıkça %62,4’den %36,6’ya düşmüştür. Sıcaklık 350°C’ye ulaştığında hem biyo-yağ hem de katı ürün verimi sırasıyla ağırlıkça %26,3 ve %31,2’ye düşmüştür.



Şekil 4.1. Meşe talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

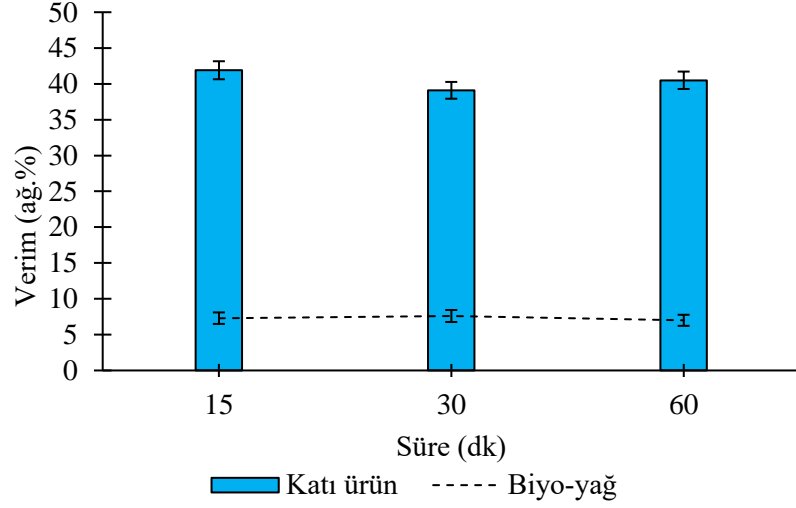


Şekil 4.2. Meşe talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

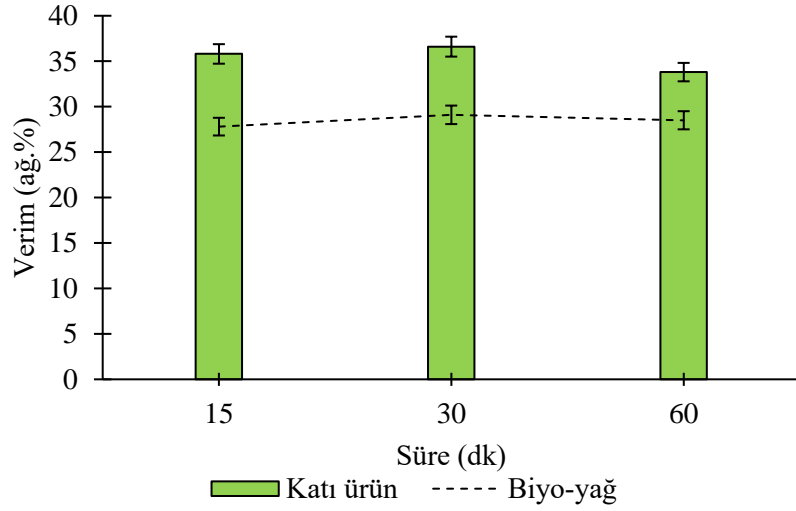
#### 4.1.2. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Bekleme Süresinin Etkisi

Hidrotermal ortamda meşe talaşının sıvılaştırılmasında bekleme süresinin etkisi çok fazla görülmemiştir. Şekil 4.3'de en düşük biyo-yağ verimi 60 dakikalık bekleme süresinde ağırlıkça %7 iken, en yüksek biyo-yağ verimi 30 dakika için ağırlıkça %7,6

olarak belirtilmiştir. Su yerine reaksiyon ortamında etanol kullanıldığında biyo-yag verimleri tüm sürelerde hidrotermal ortama göre artmiştir. Şekil 4.4’de en yüksek biyo-yag verimi 30 dakikalık bekleme süresinde ağırlıkça %29,1 olarak bulunurken, katı ürün verimi aynı koşullarda ağırlıkça %36,6 olarak bulunmuştur.



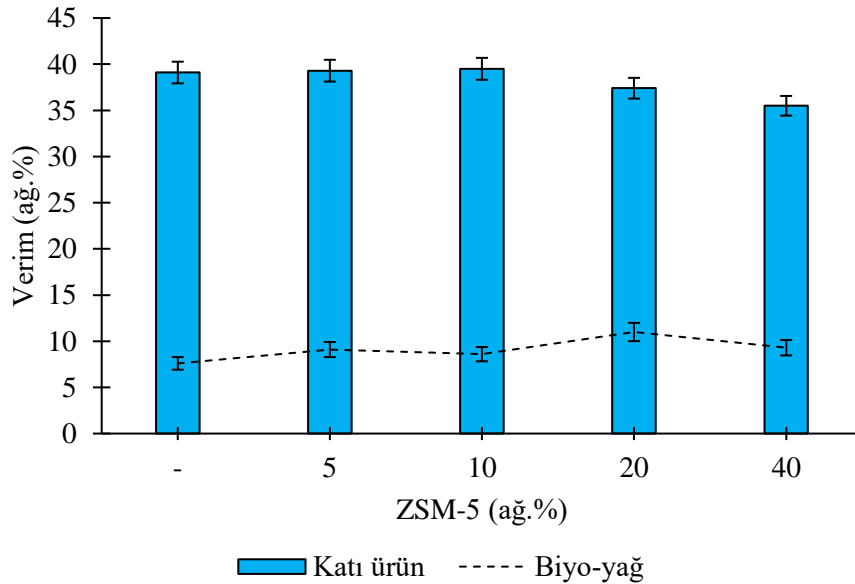
Şekil 4.3. Meşe talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi (T:300°C, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



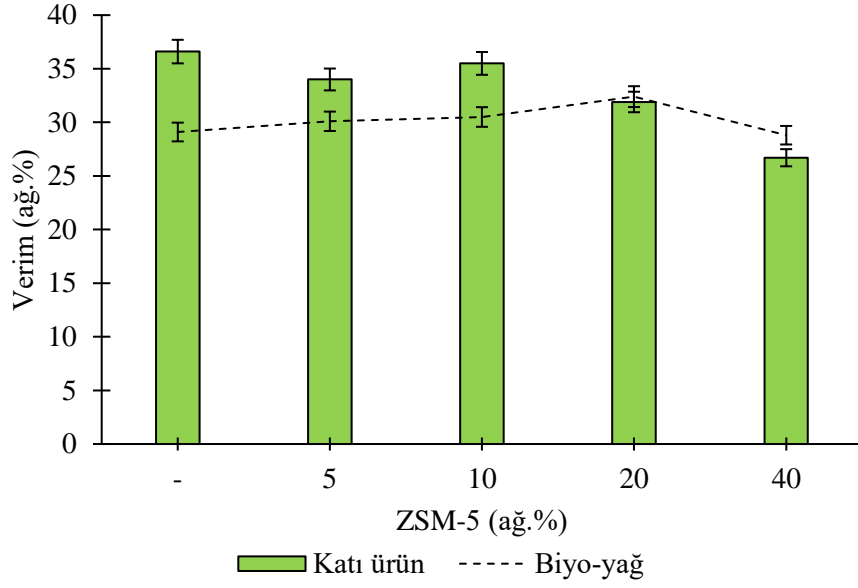
Şekil 4.4. Meşe talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi (T:300°C, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

### 4.1.3. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Katalizör Etkisi

ZSM-5 katalizörünün (ağırlıkça %5, %10, %20 ve %40) kullanılması ile biyo-yağ verimi hidrotermal ortamda katalizör oranının artması ile bir miktar artmıştır. Şekil 4.5’de incelendiğinde en yüksek biyo-yağ veriminin ağırlıkça %20 katalizör konsantrasyonunda ağırlıkça %11,0 olarak elde edildiği görülmektedir. Katı ürün verimi ise ağırlıkça %20 katalizör içeren ve katalizör içermeyen deneyler arasında neredeyse aynı olarak bulunmuştur. Katalizör konsantrasyonu ağırlıkça %20’den ağırlıkça %40’a yükseltildiğinde, katı ürün verimi kademeli olarak azalmıştır. Yüksek katalizör konsantrasyonlarında (ağırlıkça %20 ve ağırlıkça %40), yüksek silika içeren ZSM-5 katalizörünün gazlaştırma reaksiyonlarını arttırdığı düşünülmektedir. Şekil 4.6’da süperkritik etanol ortamında gerçekleştirilen deneylerde katalizörün ağırlıkça %5, %10 ve %20 kullanımı ile biyo-yağ verimi hafifçe artmıştır. Katalitik olmayan deneyle karşılaştırıldığında, katalizör kullanımı (tüm konsantrasyonlar için) katı ürün verimlerinde azalmaya yol açmış, en düşük katı verimi ağırlıkça %40 katalizör kullanımında en düşük olmuştur. Bu durum, yüksek silika içeren ZSM-5 katalizörünün lignoselülozik biyokütlenin gazlaşmasını artırması ile açıklanabilir (Kuznetsov vd., 2015).



Şekil 4.5. Meşe talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

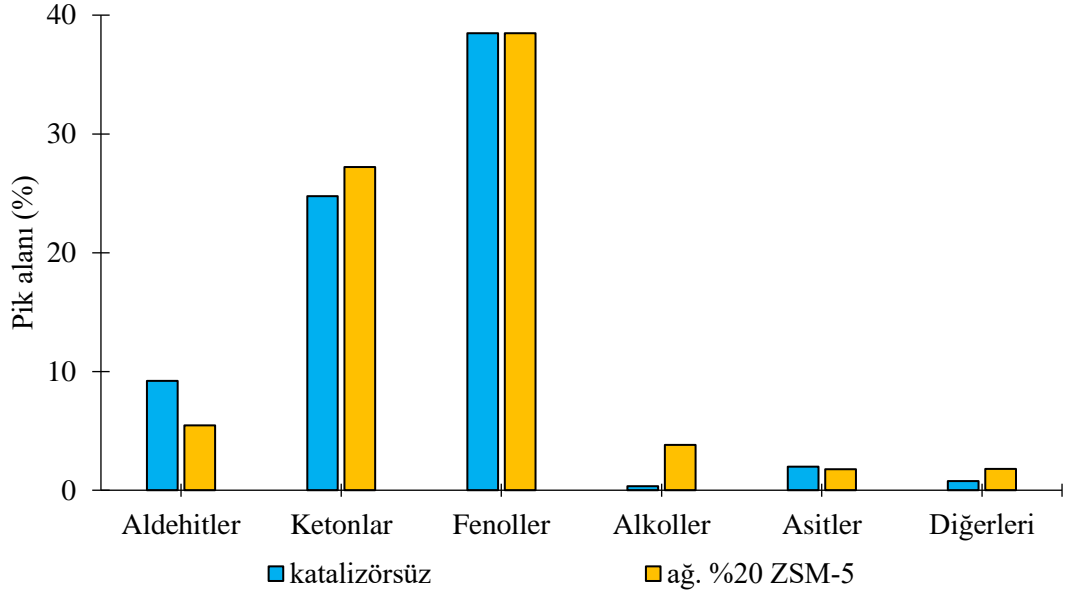


Şekil 4.6. Meşe talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

#### 4.1.4. Elde Edilen Biyo-yağların ve Kıatı Ürünlerin Analizi

##### 4.1.4.1. Biyo-yağların İçeriği

Lignoselülozik biyokütlenin 30 dakika boyunca 300°C'de katalizörlü (ağ. %20 ZSM-5) ve katalizörsüz ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların kimyasal bileşimleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Katalizörün biyo-yağların bileşimi üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Fenollerin hem katalizörlü hem de katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen hidrotermal deneylerde bağıl yüzdeleri yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.7. Meşe talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Çizelge 4.1 incelendiğinde biyo-yagların bileşimlerinin benzer olduğu ve içeriklerinde fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol, 4-metilfenol, 2-metoksifenol, 2-metoksi-4-metilfenol, 4-etil-2-metoksifenol ve 2,6-dimeteoksifenol gibi fenolik bileşiklerin yanısıra aldehitler, ketonlar, alkoller ve asitler bulunduğu görülmektedir. 2,6-dimetoksifenol hem katalizörlü hem de katalizörsüz biyo-yaglarda en yüksek bağlı verime sahip olan bileşiktir.

Çizelge 4.1. Meşe talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yaglarda tanımlanan bileşikler (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Bileşikler	Pik alanı (%)	
	katalizörsüz	katalizörlü
Asetik asit	1,98	1,56
1-Metoksi-2-metilpropan	-	1,14
3-Hidroksi-2-bütanon	0,69	-
Siklopentanon	0,74	0,79
2-Metil-3-pentanol	-	0,61
3-Heksanol	0,34	-
1,2-Dimetoksietan	-	0,33
2-Siklopenten-1-on	2,82	2,84
Furfural	4,57	1,83
(E, E)-6,10-Dimetil-5,9-dodekadien-2-on	0,49	0,07

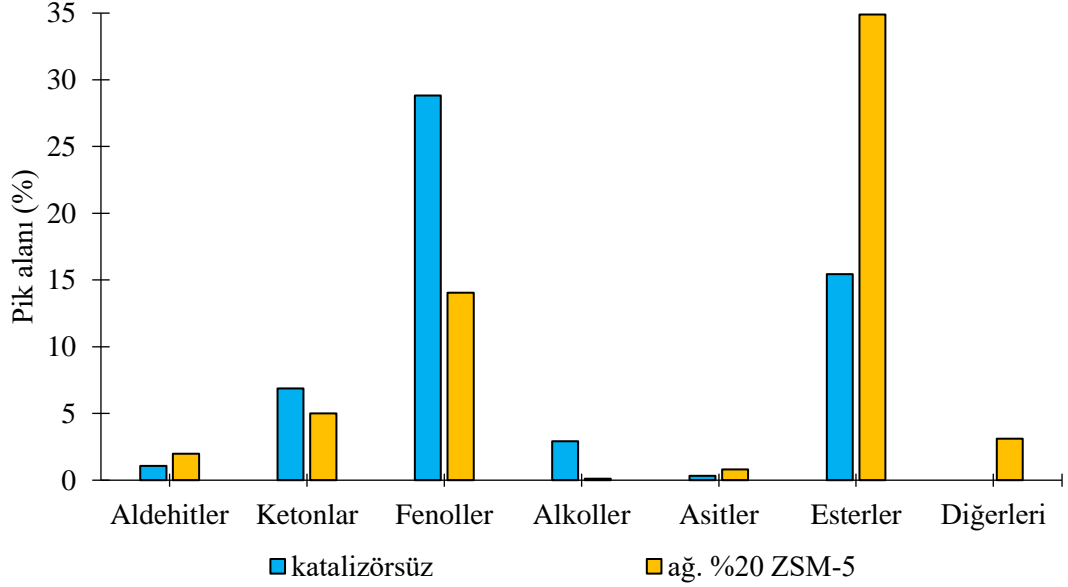


Çizelge 4.1. (devam ediyor).

Bileşikler	Pik alanı (%)	
	katalizörsüz	katalizörlü
2-Metil-2-siklopenten-1-on	3,61	3,15
1- (2-furanil)etanon	0,89	1,09
2,5-Heksandion	4,71	4,35
5-Metiltetrahidro-2-furanon	-	0,16
3-Metil-2-siklopenten-1-on	3,20	1,72
2-Metil-2-siklopenten-1-on	-	1,13
3-Heksin	-	0,26
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	-	0,25
Etoksibenzen	0,29	-
Fenol	0,74	1,21
5-Etil-5-metildihidrofuran-2(3H)-on	0,64	-
3-Metil-1,2-siklopentandion	4,20	2,66
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,75	0,48
2-Hidroksi-3,5-dimetil-2-siklopenten-1-on	0,78	0,49
2-Metilfenol	-	0,52
2-Metoksifenol	10,33	11,35
4-Metilfenol	-	0,37
3-Metilfenol	-	0,27
3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	-	0,30
2-Asetonilsiklopentanon	-	0,27
2-Metoksi-4-metilfenol	1,56	1,46
4-Etil-2-metoksifenol	1,26	1,42
2,6-Dimetoksifenol	24,60	21,89
Vanillin	1,85	1,22
1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon	1,72	1,67
4-(2-Hidroksietil)-2-metoksifenol	-	3,21
4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit	2,78	2,41
1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon	-	5,87
4-Hidroksi-3-metoksi-benzen asetik asit	-	0,22

Şekil 4.8’de katalizörlü (ağ. %20 ZSM-5) ve katalizörsüz ortamda lignoselülozik biyokütlenin süperkritik etanol ortamında sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların kimyasal bileşimleri gösterilmiştir. Süperkritik etanol ve hidrotermal ortamlarda elde edilen biyo-yağların bileşimlerindeki en önemli fark, süperkritik etanol prosesinde gözlemlenen ester oluşumudur. Biyo-yağlardaki organik asitler ile etanolün reaksiyonu sonucu organik esterler oluşmaktadır (Akalin vd., 2017). Katalizör kullanımı, katalitik olmayan deneylere kıyasla biyo-yağlardaki ester içeriğini arttırmıştır. Önceki çalışmalar, silika veya yüksek silika içeren zeolitlerin

kullanımının esterleşme reaksiyonlarını kolaylaştırdığını ve esterlerin verimini arttırdığını göstermiştir (Benning ve Novotny, 1968; Kuznetsov vd., 2018).



Şekil 4.8. Meşe talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Çizelge 4.2’de süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tespit edilen bileşikler gösterilmiştir. Başlıca esterler, etil glikolat (hidroksiasetik asit etil ester), etil-2-hidroksipropanoat (2-hidroksipropanoik asit etil ester) ve etil levulinat (4-okso-pentanoik asit etil ester) olarak belirtilmiştir. Bu esterler, katalitik olmayan deneylerden elde edilen biyo-yağlarda da gözlenmiş olsada, katalizör kullanımı bu bileşiklerin bağıl verimlerini arttırmıştır. Fenollerin, alkollerin ve ketonların bağıl miktarları katalizör kullanımı ile azalmıştır. Burada, GC-MS analizinin, GC kolonundan ayrılacak kadar hafif olan biyo-yağlardaki bileşiklerin bağıl verimlerini gösterdiği göz önünde bulundurulmalıdır (Alper vd., 2019a).

Çizelge 4.2. Meşe talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Bileşikler	Pik alanı (%)	
	katalizörsüz	katalizörlü
Asetik asit	0,34	-
2-Etoksietanol	-	3,10
1-Etoksi-2-propanol	-	0,12
Hidroksiasetik asit etil ester	4,86	7,37
2-Hidroksipropanoik asit etil ester	1,59	9,86
Furfural	0,18	1,10
2-furanmetanol	1,81	-
Tetrahidro-2-furanmetanol	0,33	-
2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,16	0,78
2-Hidroksibütirik asit etil ester	-	4,12
Bütrolakton	0,30	-
Etoksiasetik asit etil ester	-	0,47
5-Metilfurfural	-	0,88
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,11	0,61
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	-	1,72
3-Metil-1,2-siklopentandion	1,87	-
2-Furankarboksilik asit etil ester	0,61	1,02
2-Hidroksi-3,5-dimetil-2-siklopenten-1-on	0,33	-
4-Oksopentanoik asit etil ester	1,69	7,23
2-Metoksifenol	2,83	2,15
2-Hidroksi-3-etil-2-siklopenten-1-on	1,95	1,26
Dietilsüksinat	2,31	2,34
2-Metoksi-4-metilfenol	1,54	2,60
1-H-Pirol-2-karboksilik asit etil ester	0,32	-
2-Hidroksi-3-propil-2-siklopenten-1-on	0,45	-
Dietilmetilsüksinat	1,01	0,75
3-Metoksi-1,2-benzendiol	0,29	-
4-Etil-2-metoksifenol	6,78	2,70
Pentandioik asit dietil ester	1,10	1,01
5-Hidroksimetildihidrofuran-2-on	-	0,64
2,6-Dimetoksifenol	9,44	3,44
2-Metoksi-4-propil fenol	6,83	1,95
2-Metoksi-4-(1-propenil) fenol	0,54	-
4-(2-Hidroksietil)-2-metoksifenol	0,49	-
2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)fenol	0,87	1,21
4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit	0,89	-
1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon	0,53	-
Etil-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)propiyonat	0,48	-
1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon	1,17	-
3,5-Dimetoksi-4-hidroksifenilasetik asit	-	0,81
Heksadekanoik asit etil ester	0,32	-
Linoleik asit etil ester	0,34	-
Etil oleat	0,31	-
Oktadekanoik asit etil ester	0,51	0,72

#### 4.1.4.2. Biyo-yağlardaki Bileşenlerin Kaynama Noktası Dağılımı

Termogravimetrik analiz (TGA) hidrotermal ve süperkritik etanol ortamlarında lignoselülozik biyokütlenin sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlardaki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımını vermek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Anastasakis ve Ross, 2011; Lai vd., 2018). Bu çalışmada, biyo-yağlarda bulunan hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları azot atmosferi altında TGA cihazı kullanılarak bulunmuş ve Çizelge 4.3’de verilmiştir. Kaynama noktası 343°C sıcaklıktan büyük bileşiklerin yüzdesi, katalitik ve katalitik olmayan hidrotermal ortamdaki deneylerden elde edilen biyo-yağlarda birbirlerine yakın bulunmuştur. Katalizör kullanımı, 93°C sıcaklıktan küçük ve 93-204°C sıcaklık aralığındaki kaynama noktalarına sahip bileşiklerin yüzdesinde bir azalmaya neden olurken, 204-343°C sıcaklık aralığında kaynama noktasına sahip bileşiklerin yüzdelерinde artışa neden olmuştur. Süperkritik etanol işleminden elde edilen biyo-yağlarda katalizör kullanımı ile 93°C sıcaklıktan küçük ve 93-204°C sıcaklık aralığındaki kaynama noktalarına sahip bileşiklerin yüzdeleri artmış, ağır fraksiyonların (204-343°C ve >343°C) yüzdeleri katalizör kullanımı ile azalmıştır. Biyo-yağda kaynama noktası 343°C sıcaklıktan küçük olan bileşikler, hidrotermal deneyler için ağ. %67,5-%72,5 aralığındayken süperkritik etanol deneyleri için ağ. %85,7-%89,6 aralığındadır. Ham petrolün 300°C altındaki damıtma yüzdesi ağ. %75,4’tür (Speight, 2001). Hidrotermal ve süperkritik etanol prosesleri için 300°C altındaki damıtma yüzdeleri ham petrolün tipik fraksiyonları ile kıyaslanabilir değerlerdedir.

Çizelge 4.3. Meşe talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların kaynama noktası dağılımları (ağ. %) (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Proses	ZSM-5 (ağ. %)	<93°C	93–204°C	204–343°C	>343°C
<b>Hidrotermal</b>	-	15,0	33,2	24,3	18,7
	20	5,6	27,7	34,2	18,9
<b>Süperkritik etanol</b>	-	8,5	42,7	34,5	7,0
	20	10,2	50,9	28,5	6,1

#### 4.1.4.3. Biyo-yağ ve Katı Ürünlerin Elementel Bileşimi

Çizelge 4.4’de meşe talaşının katalitik olmayan hidrotermal dönüşümünden elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel bileşenleri (karbon, hidrojen ve oksijen) ve üst ısıl değerleri gösterilmiştir. Hammaddeye kıyasla, biyo-yağların karbon içeriği hidrotermal işlem sonrasında artmıştır. Sıcaklık arttıkça biyo-yağların karbon içeriği artarken, karbon içeriği 300°C’de bekleme süresinden çok fazla etkilenmemiştir. En yüksek üst ısıl değeri 350°C sıcaklık ve 30 dakika bekleme süresinde hidrotermal ortamda 27,11 MJ/kg olarak bulunmuştur. Lignoselülozik biyokütlenin katalitik olmayan hidrotermal dönüşümünden elde edilen biyo-yağların H/C ve O/C atomik oranları Çizelge 4.5’de gösterilmiştir. Katalitik olmayan deneylerden elde edilen biyo-yağların H/C ve O/C oranları, hammaddenin H/C ve O/C oranlarına göre önemli ölçüde azalmıştır. Hidrotermal sıvılaştırma sıcaklığının artması ile biyo-yağın O/C oranlarının düşmesi deoksijenasyon reaksiyonunun varlığını göstermektedir. En düşük O/C oranı, 350°C sıcaklıkta 30 dakika bekleme süresinde elde edilmiştir. Biyo-yağlara benzer bir şekilde, katı ürünlerin O/C oranı, 30 dakika bekleme süresi ve 350°C sıcaklıkta en düşüktür. 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin H/C oranları sırasıyla 1,01, 0,91 ve 0,81 olarak hesaplanmıştır. Düşük H/C oranı, biyo-yağlarda yüksek aromatik bileşiklerin varlığını göstermektedir (Brown vd., 2010). 350°C sıcaklık 30 dakikada gerçekleştirilen hidrotermal işlemde elde edilen katı ürün, en yüksek aromatik içeriğe sahiptir.

Çizelge 4.5’de 300°C sıcaklık 30 dakika bekleme süresinde meşe talaşından hidrotermal işlem ile katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları gösterilmiştir. En yüksek karbon içeriği ağ. %10 ZSM-5 katalizör ilavesiyle elde edilen biyo-yağda gözlenmiştir. Katalizör miktarı ağ. %10’dan %20’ye, daha sonra ağ. %40’a yükseltildiğinde biyo-yağların karbon içeriği azalmıştır. Biyo-yağların O/C oranının azalması deoksijenasyon reaksiyonları sonucunda gerçekleşmiştir. Katalitik ortamda elde edilen katı ürünlerin karbon içeriği katalitik olmayan ortama göre daha düşüktür. Katalizör miktarındaki artış ile katı ürünlerin karbon içeriği azalmıştır.

Çizelge 4.4. Meşe talaşının katalizörsüz ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Sıcaklık(°C)/Süre(dk)	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
-	Hammadde	45,99	6,65	47,36	1,74	0,77	16,59
250/30	Biyo-yag	50,31	5,34	44,36	1,27	0,66	16,71
300/30	Biyo-yag	53,24	5,86	40,89	1,32	0,58	19,07
350/30	Biyo-yag	63,61	7,53	28,85	1,42	0,34	27,11
300/15	Biyo-yag	51,63	6,02	42,35	1,40	0,62	18,49
300/30	Biyo-yag	53,24	5,86	40,89	1,32	0,58	19,07
300/60	Biyo-yag	52,36	5,39	42,25	1,23	0,61	17,85
250/30	Katı ürün	64,82	5,46	29,72	1,01	0,34	24,40
300/30	Katı ürün	68,79	5,19	26,02	0,91	0,28	26,02
350/30	Katı ürün	73,62	4,96	21,42	0,81	0,22	28,14
300/15	Katı ürün	69,11	5,21	25,69	0,90	0,28	26,21
300/30	Katı ürün	68,79	5,19	26,02	0,91	0,28	26,02
300/60	Katı ürün	70,06	5,13	24,81	0,88	0,27	26,58

<sup>a</sup> farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.5. Meşe talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

ZSM-5 (ağ. %)	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
-	Hammadde	45,99	6,65	47,36	1,74	0,77	16,59
-	Biyo-yag	53,24	5,86	40,89	1,32	0,58	19,07
5	Biyo-yag	54,54	5,49	39,97	1,21	0,55	19,14
10	Biyo-yag	62,13	7,11	30,76	1,37	0,37	25,67
20	Biyo-yag	58,03	6,08	35,89	1,26	0,46	21,89
40	Biyo-yag	52,60	5,70	41,71	1,30	0,59	18,47
-	Katı ürün	68,79	5,19	26,02	0,91	0,28	26,02
5	Katı ürün	64,60	5,06	30,33	0,94	0,35	23,65
10	Katı ürün	59,52	4,62	35,85	0,93	0,45	20,32
20	Katı ürün	49,78	4,14	46,08	1,00	0,69	14,51
40	Katı ürün	37,56	3,49	58,95	1,11	1,18	7,15

<sup>a</sup> farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.6’da katalizörsüz süperkritik etanol ortamında elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel bileşenleri ve üst ısıl değerleri gösterilmiştir. Biyokütlenin karbon içeriğine kıyasla elde edilen tüm biyo-yagların karbon içeriği artmıştır. Hidrotermal işlemin aksine, sıcaklık arttıkça biyo-yagların karbon içeriği azalmıştır.

Bekleme süresinin artması ile biyo-yağların karbon içeriği artmıştır. Biyo-yağın en yüksek üst ısıl değeri 250°C sıcaklık ve 30 dakika bekleme süresinde 26,65 MJ/kg olarak bulunmuştur. Hidrotermal işleminin sonuçlarına benzer şekilde hem sıcaklık hem de bekleme süresindeki artışlar süperkritik etanol işleminden elde edilen katı ürünlerin karbon içeriğini arttırmıştır. Daha önceki çalışmalar, süperkritik etanol işleminden elde edilen katı ürünlerin karbon içeriğinin sıcaklık ve bekleme süresinin artması ile arttığını göstermiştir (Kim vd., 2013; Tekin vd., 2016c). Katı ürünlerdeki en düşük O/C ve H/C oranları, 350°C sıcaklık 30 dakika bekleme süresinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. Meşe talaşının katalizörsüz ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Sıcaklık(°C) /Süre(dk)	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
-	Hammadde	45,99	6,65	47,36	1,74	0,77	16,59
250 /30	Biyo-yağ	60,59	7,60	31,82	1,51	0,39	25,65
300 /30	Biyo-yağ	53,26	6,93	39,82	1,56	0,56	20,79
350 /30	Biyo-yağ	49,56	6,22	44,22	1,51	0,67	17,74
300 /15	Biyo-yağ	51,95	6,24	41,82	1,44	0,60	19,00
300 /30	Biyo-yağ	53,26	6,93	39,82	1,56	0,56	20,79
300 /60	Biyo-yağ	56,21	7,52	36,26	1,61	0,48	23,27
250 /30	Katı ürün	50,64	6,14	43,22	1,46	0,64	18,17
300 /30	Katı ürün	58,82	5,78	35,40	1,18	0,45	21,81
350 /30	Katı ürün	68,04	4,87	27,09	0,86	0,30	25,11
300 /15	Katı ürün	53,60	5,77	40,63	1,29	0,57	19,10
300 /30	Katı ürün	58,82	5,78	35,40	1,18	0,45	21,81
300 /60	Katı ürün	62,24	5,46	32,20	1,05	0,39	23,07

<sup>a</sup> farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.7’de gösterildiği gibi 300°C sıcaklık 30 dakika bekleme süresinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen biyo-yağlardaki en yüksek karbon içeriği ağ. %20 ZSM-5 ile elde edilmiştir. Katı ürünlerde en yüksek karbon içeriği ve en düşük O/C oranı ise katalizörsüz ortamda elde edilmiştir. Hidrotermal işleme benzer şekilde katı ürünlerin karbon içeriği, katalizör miktarının artmasıyla azalmıştır.

Çizelge 4.7. Meşe talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

ZSM-5 (ağ. %)	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
	Hammadde	45,99	6,65	47,36	1,74	0,77	16,59
-	Biyo-yağ	53,26	6,93	39,82	1,56	0,56	20,79
5	Biyo-yağ	52,53	7,05	40,42	1,61	0,58	20,61
10	Biyo-yağ	51,73	6,90	41,37	1,60	0,60	19,95
20	Biyo-yağ	56,14	6,13	37,73	1,31	0,50	20,99
40	Biyo-yağ	52,12	6,08	41,80	1,40	0,60	18,83
-	Katı ürün	58,82	5,78	35,40	1,18	0,45	21,81
5	Katı ürün	52,02	5,10	42,89	1,18	0,62	17,20
10	Katı ürün	48,05	4,82	47,13	1,20	0,74	14,71
20	Katı ürün	42,99	3,89	53,12	1,09	0,93	10,61
40	Katı ürün	34,50	2,89	62,61	1,00	1,36	4,61

<sup>a</sup>farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Meşe talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri (yüzde hacim) Çizelge 4.8'de gösterilmiştir. Her değer üç tekrar sonucunda ortalama alınarak hesaplanmıştır. Katalitik deneylerin biyo-yağlarındaki geri kazanılan karbon yüzdeleri her iki reaksiyon ortamı için katalitik olmayan deneylerden daha yüksektir. Süperkritik etanol sıvılaştırılmasında geri kazanılan toplam karbon yüzdeleri hidrotermal sıvılaştırmadan daha yüksektir. Etanol geri kazanımları ise 300°C sıcaklıkta 30 dakika bekleme süresinde katalizörsüz ve katalizörlü (ağ. %20 ZSM-5) ortamda sırasıyla hacimce %86,7±2 ve %84,3±2 olarak bulunmuştur. Etanol kaynaklı ürünlerin biyo-yağlara katılımının sınırlı olduğu düşünülmektedir. Aynı koşullar altında (300°C sıcaklık 30 dakika bekleme süresinde) biyokütle olmadan çözücü etanolün tek başına ve katalizörlü (ağ. %20 ZSM-5) ortamda ek deneyleri gerçekleştirilmiş olup etanol geri kazanımları sırasıyla hacimce %98±1,5 ve %63,5±1 olarak bulunmuştur. Etanolün bir kısmının yüksek silika içeren ZSM-5'in yardımıyla gaz halindeki ürünlere dönüştüğü ve etanolün bozunmasından meydana gelen organik bileşiklerin bir kısmının katalizör tarafından absorbe edildiği düşünülmektedir (Alper vd., 2019a).

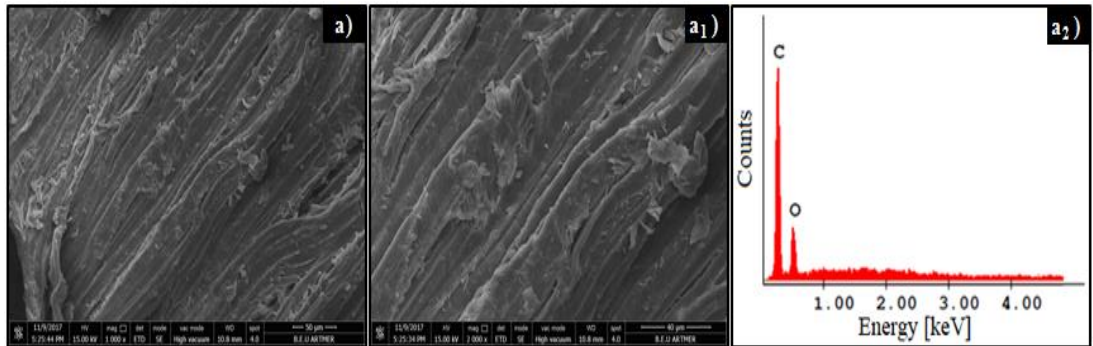


Çizelge 4.8. Biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

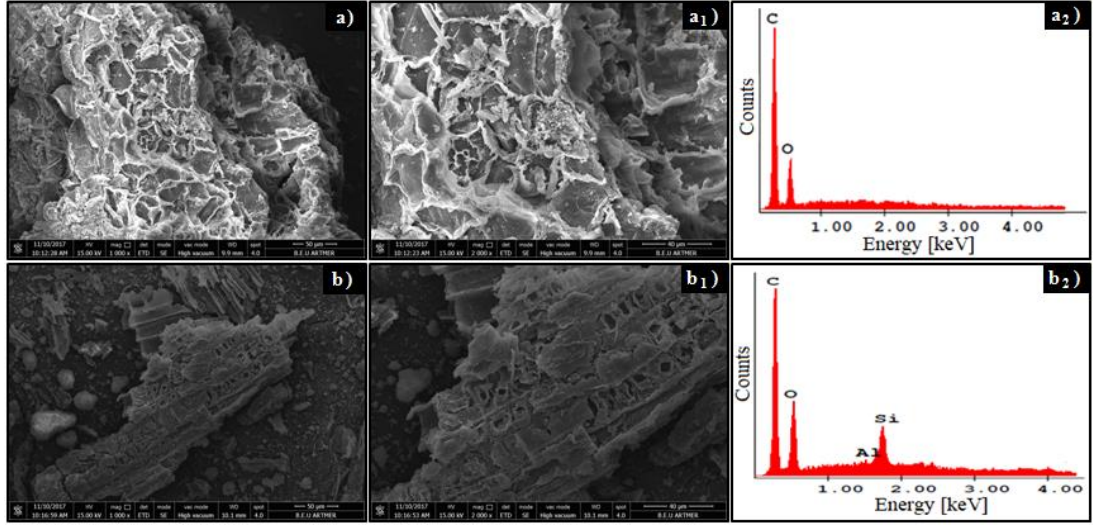
Proses	ZSM-5 (ağ. %)	Biyo-yağlardan geri kazanılan karbon (%)	Katı ürünlerden geri kazanılan karbon (%)	Geri kazanılan toplam karbon (%)
Hidrotermal	-	8,80	58,48	67,28
	20	13,88	40,49	54,36
Süperkritik etanol	-	33,70	46,81	80,51
	20	39,55	29,82	69,37

#### 4.1.4.4. Katı Ürünlerin Yüzey Morfolojisi

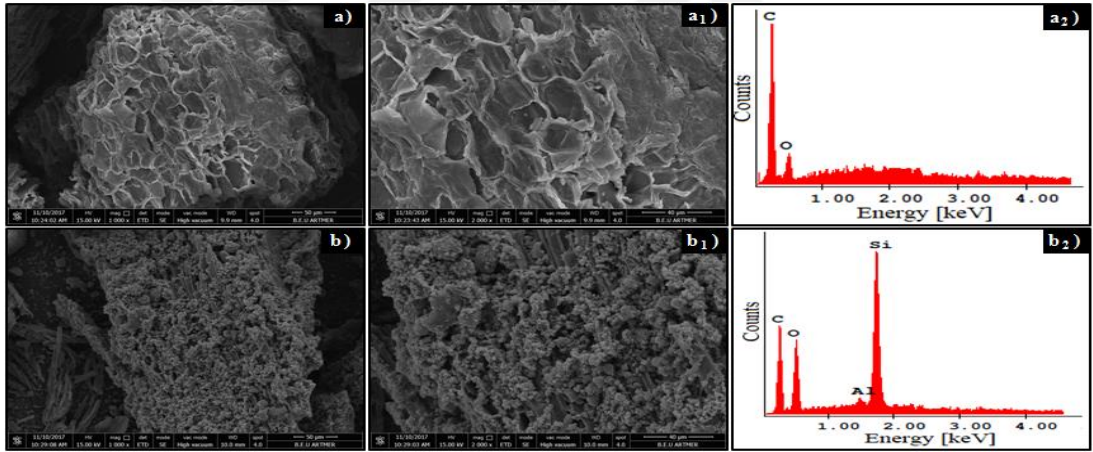
Şekil 4.9’da ham meşe talaşının SEM-EDS analizleri gösterilmiştir. Meşe talaşı lifli bir yapıya sahiptir. Bu liflerin çoğu hücre duvarı yapısına entegre olmuşlardır. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterildiği gibi hidrotermal ve süperkritik etanol işlemleri sonrası lifli yapı bozulmuş gözenekler oluşmuştur. Katalizör ile gerçekleşen deneylerde elde edilen katı ürünlerin yüzeyinde kullanılan katalizör parçacıkları gözlenmiştir. Katalitik olmayan deneylerde elde edilen katı ürünlerin yüzeylerinde karbon ve oksijen gözlenirken, katalitik deneylerden elde edilen katı ürünlerin yüzeyinde karbon ve oksijen elementlerine ilave olarak alüminyum ve silisyum gözlenmiştir. Bu nedenle katalizör ilavesi ile hem hidrotermal hem de süperkritik etanol ortamında gerçekleşen deneylerden elde edilen katı ürünlerin karbon içeriği, katalizörden gelen inorganik maddeler nedeniyle düşüktür.



Şekil 4.9. Hammaddenin SEM görüntüleri ve EDS spektrumu (a:1000X, a<sub>1</sub>:2000X).



Şekil 4.10. Meşe talaşından katalizörsüz (a&b) ve katalizörlü (a1&b1) ortamda hidrotermal işlem ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları (a&b:1000X, a1&b1:2000X, a2&b2:EDS spektrum) (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa, ağı. %20 katalizör).



Şekil 4.11. Meşe talaşından katalizörsüz (a&b) ve katalizörlü (a1&b1) ortamda süperkritik etanol işlemi ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları (a&b:1000X, a1&b1:2000X, a2&b2:EDS spektrum) (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa, ağı. %20 katalizör).

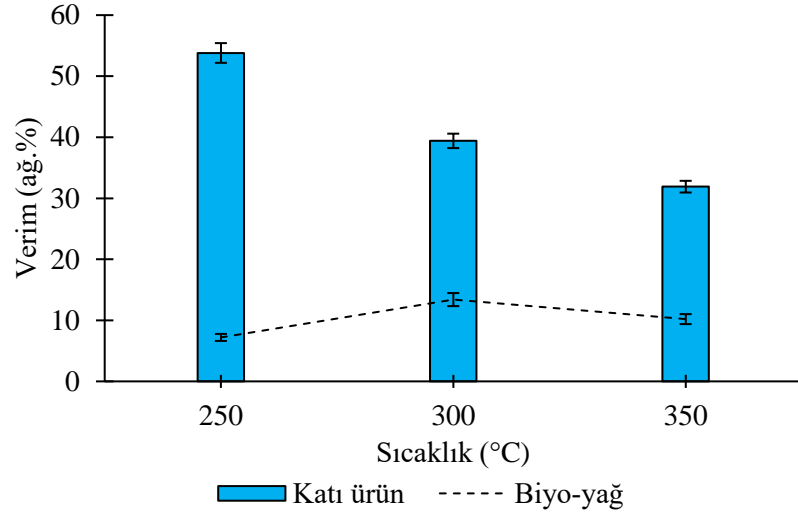
## 4.2. ÜZÜM ÇEKİRDEĞİNİN SU VE ETANOL İLE SIVILAŞTIRILMASI

Üzüm çekirdeği, katalizörsüz ve katalizör eşliğinde hem hidrotermal hem de süperkritik etanol ortamında H<sub>2</sub> gazı atmosferinde sıvılaştırılmıştır. Sıvılaştırma işlemleri için iki Lewis asiti (TiCl<sub>4</sub>:MgCl<sub>2</sub>) birlikte farklı oranlarda (1 mmol:1 mmol, 2 mmol:2 mmol ve 4 mmol:4 mmol) kullanılmıştır. Üzüm çekirdeği, şarap ve üzüm suyu endüstrisinin bir atığıdır ve şarap endüstrisindeki katı atıkların %15'ini temsil

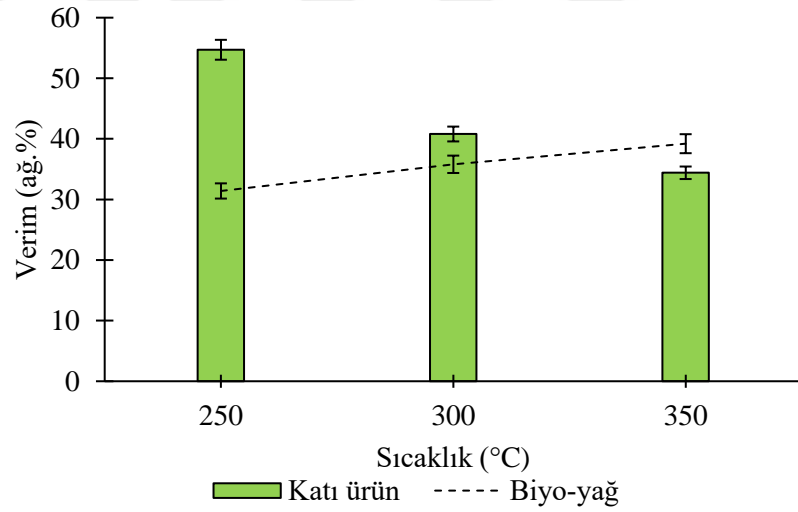
etmektedir (Al Bahri vd., 2012; Yılmaz vd., 2011). Bu çalışmada, atık üzüm çekirdekleri 250, 300 ve 350°C sıcaklıkta ve 15, 30 ve 60 dakika bekleme süresinde hidrotermal ve süperkritik etanol işleme tabi tutulmuştur. Optimum reaksiyon sıcaklığı ve süresi, sıvılaştırma işleminden elde edilen biyo-yagların verimleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Kullanılan iki Lewis asidi karışımının biyo-yag verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, biyo-yagların ve katı ürünlerin bileşenleri incelenmiştir. Biyo-yag ve katı ürün çeşitli analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Katı ürünleri karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel analiz cihazı kullanılmıştır. Biyo-yaglar termogravimetrik analiz cihazı, elementel analiz cihazı, GC-MS, <sup>31</sup>P-NMR ve HSQC-NMR ile karakterize edilmiştir.

#### **4.2.1. Biyo-yag ve Katı Ürün Verimine Sıcaklığın Etkisi**

Üzüm çekirdeklerinin sıvılaştırma işlemleri hidrotermal ve süperkritik etanol olmak üzere iki farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12’de reaksiyon sıcaklığının hidrotermal işlemde elde edilen biyo-yag ve katı ürün verimleri üzerine etkisi gösterilmiştir. En yüksek katı ürün verimi 250°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, katı ürün verimi azalmıştır. Hidrotermal ortamda en düşük katı ürün verimi 350°C sıcaklık 30 dakika bekleme süresinde ağ. %31,9 olarak bulunmuştur. En yüksek biyo-yag verimi (ağ. %13,4) ise 300°C sıcaklık ve 30 dakika bekleme süresinde elde edilmiştir. Sıcaklık 350°C’ye çıkarıldığında ise biyo-yag verimi azalmıştır. Bu durum yüksek sıcaklıkta, sıvı ürünlerin bir kısmının gaz ürünlere dönüşmesi ile açıklanabilir. Biyo-yag veriminin 350°C’de düşmesinin bir başka nedeni ise lignin ve hemiselülozun parçalanma reaksiyonlarının termodinamik olarak elverişsiz daha yüksek sıcaklıklarda ekzotermik olmasıdır (Yang vd., 2007). Şekil 4.13’de süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yag ve katı ürün üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi gösterilmiştir. Sıcaklık, biyo-yag ve katı ürün verimi ile neredeyse doğrusal bir ilişkiye sahiptir. Yüksek sıcaklık (350°C) katı ürün miktarını azaltırken, biyo-yag verimini ağ. %39,2’ye kadar yükseltmiştir.



Şekil 4.12. Üzüm çekirdeğinin hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

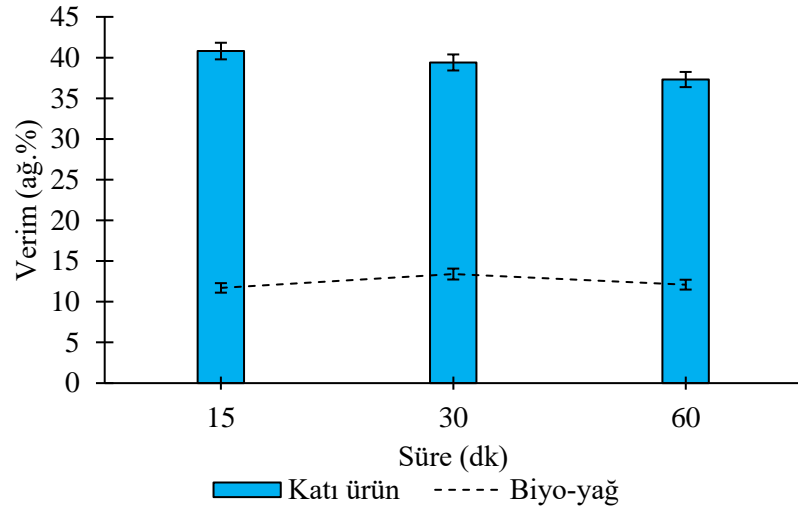


Şekil 4.13. Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

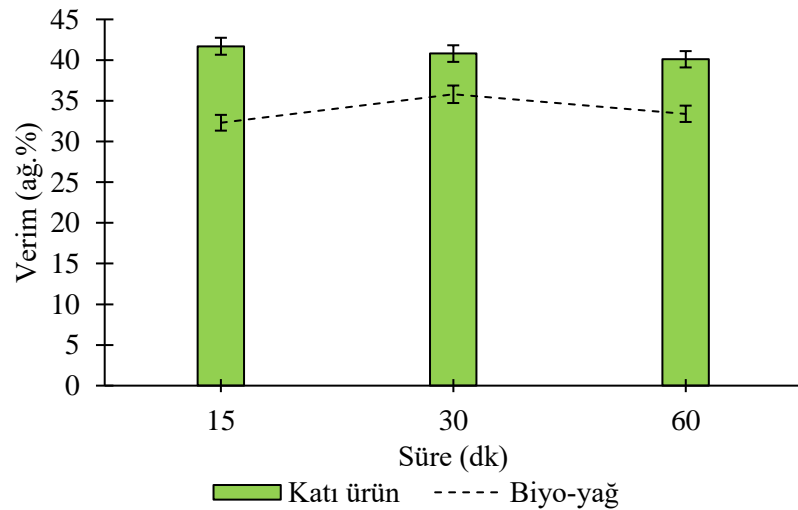
#### 4.2.2. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Bekleme Süresinin Etkisi

Şekil 4.14’de, 300°C sıcaklıkta hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağ ve katı ürün verimleri üzerine bekleme süresinin etkisi gösterilmiştir. Bekleme süresi 15 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldığında sadece katı ürün miktarında azalma gözlenmiştir. Biyo-yağ verimi ise bekleme süresi 15 dakikadan 30 dakikaya çıkarıldığında bir miktar artarken, süre 60 dakikaya çıkarıldığında tekrar azalma eğilimi göstermiştir. Ancak biyo-yağ verimlerinde bekleme süresinin değişmesiyle önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. En

yüksek biyo-yağ verimi ağ. %13,4 olarak 30 dakika bekleme süresinde elde edilmiştir. Aynı şartlarda katı ürün verimi ise ağ. %39,4 olarak kaydedilmiştir. Şekil 4.15’de gösterildiği gibi süperkritik etanol ortamında ve hidrotermal ortamda gerçekleştirilen deneylerde benzer bir eğilim gözlenmiştir. Süre arttıkça katı ürün verimi düşmektedir. Biyo-yağ verimi ise, bekleme süresi 15 dakikadan 30 dakikaya çıkarıldığında artarken süre 60 dakikaya çıkarıldığında azalmaktadır. Süperkritik etanol ortamında en yüksek biyo-yağ verimi 30 dakika bekleme süresinde ağ. %35,8 olarak bulunmuştur.



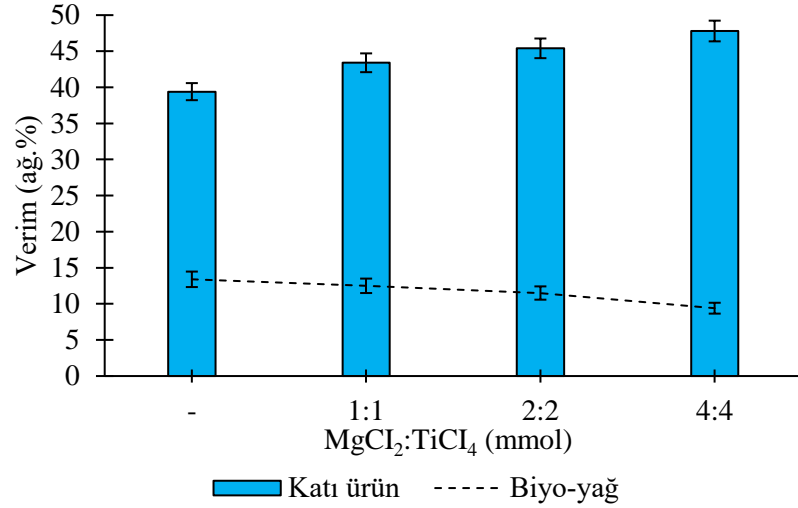
Şekil 4.14. Üzüm çekirdeğinin hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi (T:300°C, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



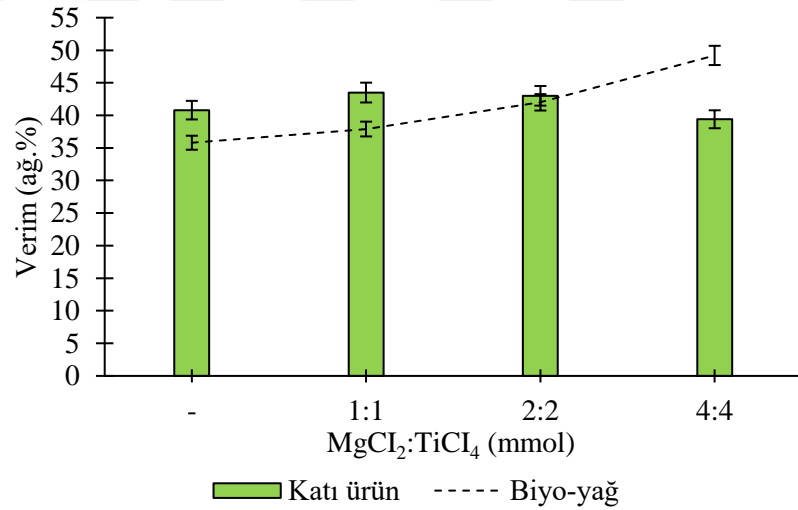
Şekil 4.15. Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi (T:300°C, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

### 4.2.3. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Katalizör Etkisi

Biyo-yağ veriminin en yüksek olduğu 300°C sıcaklık ve 30 dk bekleme süresinde katalizör etkisi incelenmiştir. Şekil 4.16'da gösterildiği gibi hidrotermal ortamda katalizör miktarının artışı ile biyo-yağ verimi azalırken katı ürün verimi artmıştır. Hidrotermal ortamda en düşük biyo-yağ verimi 4mmol:4mmol (MgCl<sub>2</sub>:TiCl<sub>4</sub>) oranlarında katalizör ilavesi ile ağı. %9,4 iken en yüksek katı ürün verimi ağı. %47,8 bulunmuştur. Şekil 4.17'de süperkritik etanol ortamında katalizör ilavesinin ürün verimleri üzerine etkisi gösterilmiştir. Katalizör ilavesi hidrotermal ortamın aksine süperkritik etanol ortamında biyo-yağ verimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmuştur. Katalizörsüz ortamda verim ağı. %35,8 iken en yüksek katalizör (MgCl<sub>2</sub>:TiCl<sub>4</sub>=4mmol:4mmol) ilavesinin olduğu işlemde biyo-yağ verimi ağı. %49,2 olarak bulunmuştur. Süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların verimlerindeki artışlar, reaksiyon koşullarının ve çözücü etkisinin yanısıra, bazı etanol türevli ürünlerin biyo-yağ verimine dahil edilmesiyle açıklanabilir. (Tekin vd., 2018). Hidrotermal ve süperkritik etanol prosesleri kıyaslandığında: 1) katalizörsüz deneylerde, süperkritik etanol ile daha yüksek biyo-yağ verimi elde edilmiştir. 2) katalizör ilavesi süperkritik etanol ortamında biyo-yağ verimini arttırırken, hidrotermal ortamda azaltmıştır. Bu durum, süperkritik etanolün reaksiyon ortamında hidrojen verici olarak rol alması ve reaksiyona girmemiş hammaddeye hidrojen transferi gerçekleştirerek parçalanmasını kolaylaştırması ile açıklanabilir (Arita vd., 2003). TiCl<sub>4</sub>'ün suya duyarlı olduğu ve kolayca titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) hidroliz olduğu bilinmektedir. Bu durum, aynı zamanda etanol veya eser miktarda su ile reaksiyona girebileceği için süperkritik etanol işlemi için de geçerlidir. Asidik ortamın, lignoselülozik biyokütlenin yapısını bozmayı kolaylaştırmada, katalitik olarak aktif metal türlerinin oluşumundan sorumlu olduğu literatürde ileri sürülmektedir (Feinguelli vd., 2001; Pagán-Torres vd., 2012).



Şekil 4.16. Üzüm çekirdeğinin hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



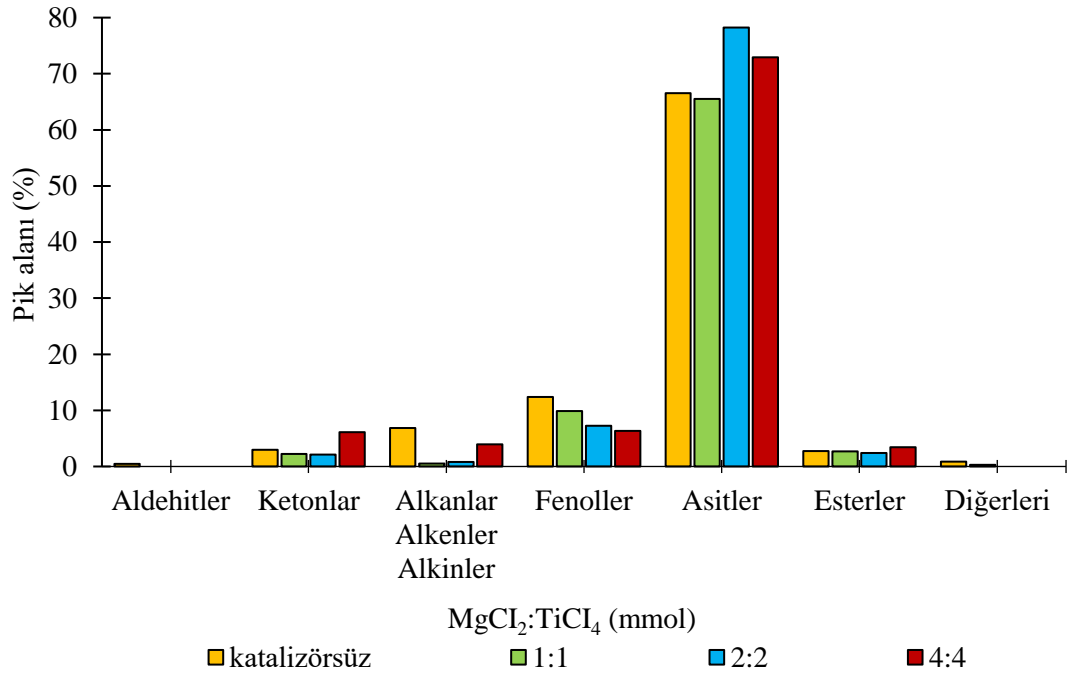
Şekil 4.17. Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

#### 4.2.4. Elde Edilen Biyo-yağların ve Katı Ürünlerin Analizi

##### 4.2.4.1. Biyo-yağların İçeriği

Hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların içeriğini aydınlatmak için GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18 ve 4.19'da biyo-yağlarda bulunan kimyasallar: ketonlar, hidrokarbonlar, fenoller, asitler, aldehitler, esterler ve diğerleri şeklinde sınıflandırılmıştır. Hidrotermal işlemde elde

edilen biyo-yağlarda yağ asitlerinin varlığı dikkat çekmektedir. Çizelge 4.9'da gösterildiği gibi lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda hekzadekanoik asit, linoleik asit ve oktadekanoik asit en belirgin yağ asitleridir. Bu yağ asitlerinin lignoselülozdaki ekstraktiflerin ayrışmasından oluştuğu düşünülmektedir (Akalin vd., 2012). Katalizör olarak 2mmol:2mmol oranında  $TiCl_4:MgCl_2$  kullanıldığında yağ asidi yüzdesi en yüksek değere (%78,23) ulaşmıştır. Literatürde yapılan bir çalışmada, hidrotermal ortamda lignoselülozu parçalamak için katalizör olarak hidratlanmış seryum (III) klorür kullanılmış ve bu çalışma ile benzer eğilimde yüksek asit içeriği elde edilmiştir (Akalin vd., 2017). Katalizör miktarı arttıkça fenolik bileşiklerin bağlı yüzdesi azalmıştır. Bu sonuç, NMR sonuçları ile tutarlı olup, yoğunlaşmamış aromatik hidroksil gruplarının sıvılaştırma sırasında azalması ile açıklanabilir (Hao vd., 2019).



Şekil 4.18. Üzüm çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması (T:300°C, t=30 dk,  $P_{H_2}=2$  MPa).



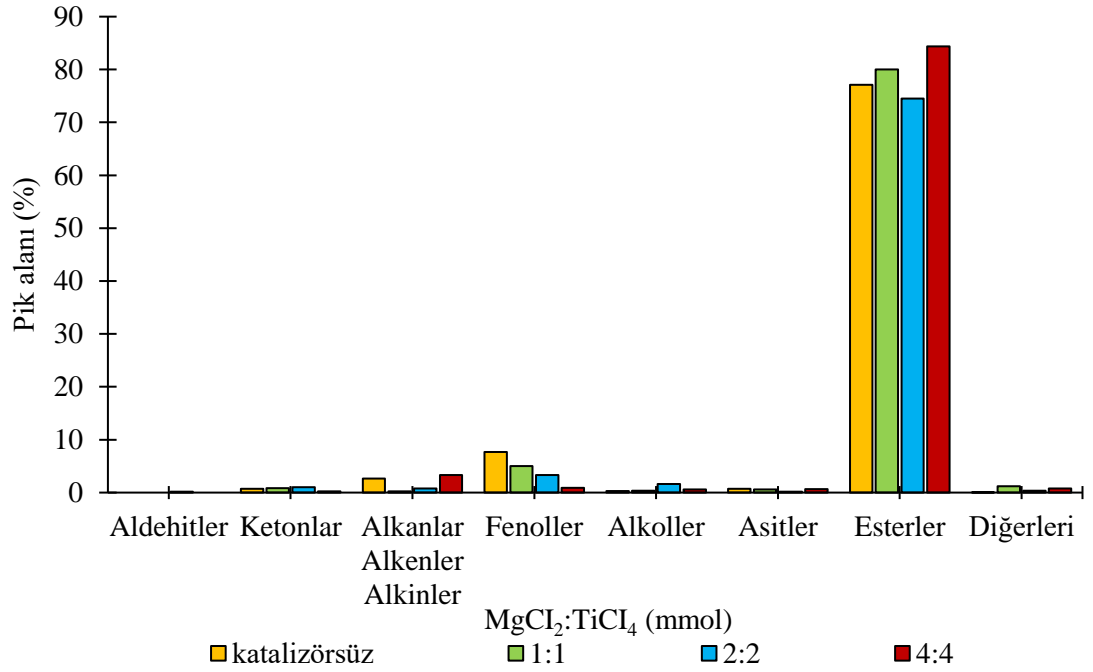
Çizelge 4.9. Üzüm çekirdeğinin katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Bileşikler	Pik alanı (%)			
	-	1:1 (mmol)	2:2 (mmol)	4:4 (mmol)
Asetik asit	0,31	0,37	-	0,48
1,3-Diazin	0,07	-	-	-
(E)-2-metil-2-bütenal	0,06	-	-	-
2,4-Pentadien nitril	0,13	-	-	-
Siklopentanon	0,26	0,16	0,1	0,25
2-Metilpiridin	0,13	-	-	-
Metilpirazin	0,31	0,12	-	-
2-Siklopenten-1-on	0,33	0,25	0,25	0,62
3-Metilsiklopentanon	0,03	-	-	-
2-Heptanone	0,05	-	-	0,12
2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,76	0,71	0,61	1,09
2,5-Dimetilpirazin	0,04	-	-	-
1-(2-furanil)etanon	-	-	0,08	0,06
Bütürolakton	0,31	0,24	0,28	0,38
3-Metil-2-siklopenten-1-on	0,6	0,38	0,3	0,44
1-Metil-2-metilen sikloheksan	0,05	-	-	-
2-Oktanon	-	-	-	0,2
6-Metil-2-heptanon	-	0,13	0,15	-
4-Oksopentanoik asit metil ester	-	-	-	0,04
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,13	-	-	-
Fenol	0,39	0,28	0,24	0,37
Heksanoik asit	-	-	0,25	0,36
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	-	-	-	0,21
3-Metil-1,2-siklopentandion	0,08	-	0,18	-
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,24	0,18	0,15	0,18
2-Metoksifenol	8,11	6,47	4,65	4,48
1-Metil-2,5-pirolidindion	0,19	0,17	-	-
4-Oksopentanoik asit	-	-	-	2,49
2-Asetonilsiklopentanon	-	-	-	0,11
2-Metoksi-4-metilfenol	1,15	1,04	0,78	0,64
4-Etil-2-metoksifenol	1,58	1,38	0,94	0,58
2-Metoksi-4-propil fenol	0,49	0,35	0,21	-
1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon	0,66	0,37	0,43	0,3
4-Hidroksi-3-metoksibenzenasetik asit	-	0,65	-	1,72
1,11-dodekadien	-	-	0,22	-
(Z)-Siklodekan	-	-	-	0,4
(E,Z)-2,4-dodekadien	-	-	-	0,26
2-Metil-3-oktin	-	-	-	0,27
14-Metilpentadekanoik asit metil ester	0,72	-	0,45	-
Heksadekanoik asit metil ester	-	0,5	-	0,62
n-Heksadekanoik asit	9,6	10,53	11,32	11,98

Çizelge 4.9. (devam ediyor).

Bileşikler	Pik alanı (%)			
	-	1:1 (mmol)	2:2 (mmol)	4:4 (mmol)
11-Oktadekanoik asit metil ester	-	-	0,52	-
E,E,Z-1,3,12-Nonadecatrien-5,14-diol	-	-	-	0,55
(Z)-9-Oktadekanoik asit metil ester	0,78	0,73	-	1,04
10-Oktadekanoik asit metil ester	-	0,37	0,54	-
Oktadekanoik asit metil ester	-	0,31	0,54	-
16-Metilheptadekanoik asit metil ester	0,26	-	-	1,72
5-Eikosin	-	-	-	2,22
Linoleik asit	37,99	30,09	4,52	3,36
(E)-9-Oktadekanoik asit	12,64	17,35	54,07	41,36
9-Eikosin	5,74	-	-	-
Oktadekanoik asit	5,59	6,35	7,83	11,19
Dihidro-5-tetradecil-2(3H)-furanon	-	-	-	1,12
4-Hidroksi-3-metoksibenzenasetik asit	0,5	0,19	0,24	-
Tetrahidro-6-tridesil-2H-piran-2-on	-	-	-	0,55
Siklododekanon	-	-	-	0,78
Cis-8-metil-1.β-asetil-hidrindian	-	-	0,49	-
(Z)-9,17-Oktadekadienal	0,39	-	-	-
Stigmastan-3,5-dien	0,38	0,42	-	-

Şekil 4.19’da gösterildiği üzere, etanol ile yapılan sıvılaştırma işlemi biyo-yağ bileşiminde oldukça farklı bir etki göstermiştir. Yağ asitleri yerine yağ asidi esterlerinin bağıl pik alanları oldukça yükselmiştir. Bu sonuç hem bir çözücü hem de bir reaktif olan etanol ile asitler arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonlarıyla açıklanabilir. Çizelge 4.10’da belirtildiği gibi katalizörsüz ortamda lignoselülozik biyokütlenin süperkritik etanol sıvılaştırılması ile elde edilen biyo-yağ bileşiminde, 2-etoksietanol, 1,1-dietoksietan, 1-etoksi-2-propanol, 2-etoksifenol ve 2-etoksi-4-metilfenolden oluşan bileşikler toplam bileşiklerin sadece %0,17’sine karşılık gelirken; katalizör yüklemesiyle bu bileşiklerin bağıl verimlerinin arttığı ve 4mmol:4mmol oranında katalizör (MgCl<sub>2</sub>:TiCl<sub>4</sub>) ilavesinde %2,34’e yükseldiği görülmüştür. Bu sonuçlar, katalizör yardımı ile etanolün reaksiyon ortamında bulunan bileşiklere katıldığını gösterebilir. GC-MS analizi, yalnızca GC kolonundan ayrılacak kadar hafif olan biyo-yağlarda tanımlanan bileşiklerin bağıl miktarlarını verebileceğinden, biyo-yağların HSQC-NMR ve <sup>31</sup>P-NMR analizleri de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.19. Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Çizelge 4.10. Üzüm çekirdeğinin katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Bileşikler	Pik alanı (%)			
	-	1:1 (mmol)	2:2 (mmol)	4:4 (mmol)
N-etil-N-metil-etanamin	-	-	0,15	-
1-Bütanol	-	0,05	0,12	0,42
Trietilamin	-	0,05	0,11	-
2-Etoksietanol	-	0,13	0,12	0,09
Propanoik asit	0,02	-	-	-
1,1-Dietoksietan	0,02	0,05	0,2	1,31
1,3-Dietoksi-5-metilsikloheksan	-	-	0,01	-
3-Metil-1-bütanol	-	0,06	0,08	-
2-Metil-1-bütanol	0,03	0,07	0,08	0,05
Piridin	-	0,02	-	-
1-Etoksi-2-propanol	-	-	-	0,03
Pirol	0,02	-	-	-
2,2-Dietoksipropan	-	0,17	-	-
Hidroksiasetik asit etil ester	-	0,35	0,19	-
2-Hidroksipropanoik asit etil ester	0,25	1,03	0,84	0,51
2-Metil piridin	-	-	0,04	-
Metil pirazin	-	0,09	-	-
2-Siklopenten-1-on	-	0,02	0,03	-

Çizelge 4.10. (devam ediyor).

Bileşikler	Pik alanı (%)			
	-	1:1 (mmol)	2:2 (mmol)	4:4 (mmol)
2-Furanmetanol	0,24	-	-	-
Tetrahidro-2-furanmetanol	-	0,05	-	-
2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,03	0,13	0,16	-
1,1-Dietoksibütan	-	-	-	0,38
2-Hidroksibütanoik asit metil ester	0,14	-	-	0,16
2-Hidroksibütanoik asit etil ester	-	0,29	0,26	-
Etilpirazin	-	0,03	0,02	-
Bütirolakton	0,09	0,12	0,11	-
Etoksiasetik asit etil ester	-	0,06	0,09	0,12
2-Etilsiklopentanon	-	-	0,01	-
5-Metiltetrahidro-2-furanon	-	-	0,05	-
Etilhidrazon-2-propanon	-	-	-	0,07
1,1-Dietoksi-3-metilbütan	-	0,04	0,06	-
3-Metil-2-siklopenten-1-on	-	0,04	0,07	-
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,03	0,13	0,18	0,18
(Z)-3-Heksenoik asit etil ester	-	-	0,06	-
3-Heksenoik asit etil ester	-	-	0,06	0,22
Fenol	0,1	0,08	0,08	-
Bisiklo[3.2.1]oktan	-	-	0,02	-
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	0,1	0,11	-	-
3-Metil-1,2-siklopentandion	-	-	0,03	-
Etil-2-heksenoat	-	-	0,03	0,23
2-Furankarboksilik asit etil ester	0,13	0,13	0,15	0,08
4-Oksopentanoik asit etil ester	0,37	0,7	0,65	0,49
Heksahidroindol	-	0,7	-	-
2-Metoksifenol	2,81	1,38	0,66	-
2-Pirolidinon	-	0,18	0,02	-
Heptanoikasit etil ester	-	0,13	0,12	-
4-Metilfenol	-	-	0,13	-
3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,15	0,08	-	-
2-Etoksifenol	0,15	0,58	0,71	0,58
Dietilsüksinat	0,95	1,04	0,98	0,88
2-Metoksi-4-metilfenol	0,74	0,66	0,37	-
1H-Pirol-2-karboksilik asit etil ester	0,43	0,38	-	-
Oktanoik asit etil ester	-	-	0,3	0,28
Dietilmetilsüksinat	0,12	0,23	0,16	0,23
2-Etoksi-4-metilfenol	-	0,17	0,15	0,33
2-Metil-1,3-benzendiol	-	-	0,23	-
4-Etil-2-metoksifenol	2,03	1,16	0,65	-
Dietil Glutarat	0,33	0,35	0,38	0,44
Benzenpropanoik asit etil ester	-	0,13	0,17	-
2-Metoksi-3-(2-propenil)fenol	0,16	-	-	-
2-Metoksi-5-(1-propenil)fenol	-	0,1	-	-

Çizelge 4.10. (devam ediyor).

Bileşikler	Pik alanı (%)			
	-	1:1 (mmol)	2:2 (mmol)	4:4 (mmol)
2-Metoksi-4-propil fenol	1,29	0,63	0,22	-
Dekanoik asit etil ester	-	-	0,14	-
2-Etoksi-5-metoksibenzaldehit	-	-	0,16	-
2-Amino-4-acetamino anisol	-	0,11	-	-
2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol	0,41	0,12	-	-
4-Etil-4H-1,2,4-triazol-3-amin	-	-	-	0,77
5-Etoksi-3,4-dihidro-2H-pirol-2-karboksilik asit etil ester	-	-	0,4	-
5-Etoksi-3,4-dihidro-2H-pirol-2-karboksilik asit metil ester	-	0,35	-	-
5-Okso-2-pirolidinkarboksilik asit etil ester	2,52	-	0,77	-
1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)etanon	0,02	-	-	-
2-Etoksi-5-[1-propenil]fenol	-	-	0,14	-
2-Metoksi-4-(metoksimetil)fenol	-	0,15	-	-
4-Hidroksi-3-metoksibenzoik asit etil ester	0,1	-	-	-
Dietilsüberat	-	0,1	-	-
Etilhomovanilat	0,12	0,09	-	-
Tetradekanoik asit etil ester	-	0,09	0,17	-
9-Cedranone	-	-	0,12	-
Heksadekanoik asit metil ester	0,24	-	0,12	-
E-11-Heksadekanoik asit etil ester	0,24	0,14	-	0,31
Etil-9-hekzadekanoat	-	-	0,15	-
n-Heksadekanoik asit	0,69	-	0,17	-
Heksadekanoik asit etil ester	8,21	9,05	9,87	11,54
8,11-Oktadekadinoik asit metil ester	-	0,1	-	-
9,12-Oktadecadinoik asit metil ester	0,68	-	0,07	-
10-Oktadekanoik asit metil ester	0,43	-	-	-
16-Metil-heptadekanoik asit metil ester	0,14	-	-	-
2-Bütil-5-heksiloktahidro-1H-inden	-	-	-	0,72
(Z, Z)-9,12-Oktadekadinoik asit	-	0,62	-	0,66
9,12-Oktadekadinoik asit etil ester	36,32	32,46	0,09	10,83
Linoleik asit etil ester	0,87	6,46	31,45	27,25
Etil oleat	18,95	20,33	19,02	23,92
Oktadekanoik asit etil ester	4,78	5,36	5,8	6,28
6-Tetradecin	-	-	-	0,9
(R)-(-)-14-metil-8-heksadekin-1-ol	-	-	1,21	-
cis-9,trans-11-Tetradekadien-1-yl-asetat	-	-	-	0,6
İzopropil linoleat	-	-	0,62	-
9-Oktadesin	-	-	0,47	-
Metil-2-oktilsiklopropan-1-oktanoat	-	-	0,36	-
7-Hekzadesin	2,35	-	-	-
4-Hidroksi-3-metoksibenzasetikasit metil ester	0,65	-	-	-
2-Heksenil heksanoat	-	-	0,16	-
(Z,Z,Z)-9,12,15-Oktadekatrienoikasit metil ester	0,13	0,13	0,17	-
(E)-4-Hekzadeken-6-in	0,2	-	-	-

Çizelge 4.10. (devam ediyor).

Bileşikler	Pik alanı (%)			
	-	1:1 (mmol)	2:2 (mmol)	4:4 (mmol)
(Z, Z, Z)-9,12,15-Octadekatrienoik asit etil ester	-	0,13	-	-
2-Hidroksisiklopentadekanon	0,27	-	-	-
11-Eikosinoik asit metil ester	-	0,12	-	-
Oksasikloheksadekan-2-on	-	-	0,23	-
10-Oksooktadekanoikasit metil ester	-	-	0,21	-
Heptadekanoikasit etil ester	-	0,02	0,31	-
Eikosanoikasit etil ester	-	0,28	-	-
7,11-Hekzadekadienal	0,11	-	-	-
2,6,10,14-Tetrametilpentadekanoikasit metil ester	-	-	0,13	-

#### 4.2.4.2. Biyo-yağlardaki Bileşenlerin Kaynama Noktası Dağılımı

Çizelge 4.11’de biyo-yağlardaki hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları gösterilmiştir. Kaynama noktası 343°C sıcaklıktan büyük bileşiklerin yüzdesi, hidrotermal ortamda katalizör miktarı arttıkça azalmıştır. Katalizör kullanımı, 93°C sıcaklıktan küçük, 93-204°C sıcaklık ve 204-343°C sıcaklık aralığındaki kaynama noktalarına sahip bileşiklerin yüzdesinde çok büyük bir değişikliğe neden olmamıştır. Süperkritik etanol ortamında elde edilen biyo-yağlarda katalizör kullanımı, kaynama noktası 343°C sıcaklıktan büyük olan bileşikler haricinde önemli bir etki göstermemiştir.

Çizelge 4.11. Üzüm çekirdeğinin hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların kaynama noktası dağılımları (ağ. %) (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Proses	MgCl <sub>2</sub> :TiCl <sub>4</sub> (mmol)	<93°C	93–204°C	204–343°C	>343°C
Hidrotermal	-	2,0	17,8	62,6	13,2
	1:1	1,4	13,0	65,8	12,8
	2:2	1,7	19,9	67,9	8,2
	4:4	2,4	18,9	68,2	8,6
Süperkritik etanol	-	1,8	29,6	58,4	6,8
	1:1	1,9	33,2	55,9	6,4
	2:2	2,0	31,8	54,1	7,7
	4:4	2,6	26,5	52,3	12,6

#### 4.2.4.3. Biyo-yağ ve Katı Ürünlerin Elementel Bileşimi

Çizelge 4.12 ve 4.13’de, sırasıyla su ve etanol içerisinde elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları gösterilmektedir. Hammaddeyle karşılaştırıldığında, lignoselülozik biyokütleden hem hidrotermal hem de süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağlarda karbon içeriğinin arttığı ve oksijen içeriğinin azaldığı görülmektedir. Katalizörsüz süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağın O/C atomik oranı 0,26 iken, katalizör kullanılarak 0,17 seviyesine düştüğü görülmektedir. Katalizör, süperkritik etanol ortamında biyo-yağların oksijen içeriğini önemli derecede azaltmıştır. Hidrotermal işlemle elde edilen katı üründe en düşük karbon içeriği katalizörsüz ortamda elde edilmiştir. Süperkritik etanol ortamında elde edilen katı ürünlerde ise en yüksek katalizör kullanımında (4 mmol MgCl<sub>2</sub>:4 mmol TiCl<sub>4</sub>) en düşük karbon içeriği elde edilmiştir. Katalizörlerin çoğunun çar matriksinde toplandığı, bu nedenle katalizör miktarı arttıkça karbon içeriğinin azaldığı düşünülmektedir. Bu öngörü, EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) analizi ile doğrulanmıştır. Katalizör varlığında, hidrotermal ortamda elde edilen katı ürünler, süperkritik etanol ortamında elde edilen katı ürünlerden biraz daha yüksek üst ısıl değerlere (ÜİD) sahiptirler. Biyo-yağlarda en yüksek ÜİD, hidrotermal işlem için 35,05 MJ/kg ve süperkritik etanol işlemi için 34,35 MJ/kg olarak 4mmol:4mmol oranında katalizör kullanımında elde edilmiştir. Bu değerler ticari ağır sıvı yakıtların üst ısıl değerleri (~40 MJ/kg) ile kıyaslanabilir düzeydedirler (Mohan vd., 2006).

Çizelge 4.12. Üzüm çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=2 MPa).

Katalizör (mmol)	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	N (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
	Hammadede	51,69	7,51	1,98	38,83	1,74	0,56	21,26
-	Biyo-yağ	72,13	9,26	1,31	17,30	1,54	0,18	34,51
1:1	Biyo-yağ	72,23	9,38	1,04	17,35	1,56	0,18	34,72
2:2	Biyo-yağ	72,06	9,60	1,07	17,28	1,60	0,18	34,98
4:4	Biyo-yağ	73,44	9,25	0,58	16,73	1,51	0,17	35,05
-	Katı ürün	56,43	5,38	1,78	36,42	1,14	0,48	20,25
1:1	Katı ürün	65,97	5,17	1,97	26,89	0,94	0,31	24,88
2:2	Katı ürün	61,14	5,11	1,35	32,40	1,00	0,40	22,18
4:4	Katı ürün	58,65	5,04	1,44	34,87	1,03	0,45	20,80

<sup>a</sup>farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.13. Üzüm çekirdeğinin süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Katalizör (mmol)	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	N (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
	Hammadde	51,69	7,51	1,98	38,83	1,74	0,56	21,26
-	Biyo-yağ	66,90	8,84	1,03	23,23	1,59	0,26	31,09
1:1	Biyo-yağ	69,13	9,26	1,27	20,34	1,61	0,22	32,96
2:2	Biyo-yağ	70,08	9,14	1,19	19,59	1,57	0,21	33,24
4:4	Biyo-yağ	72,49	9,01	1,59	16,91	1,49	0,17	34,35
-	Katı ürün	59,52	4,87	2,06	33,55	0,98	0,42	21,08
1:1	Katı ürün	60,47	5,09	1,86	32,58	1,01	0,40	21,89
2:2	Katı ürün	55,91	4,90	1,54	37,65	1,05	0,51	19,17
4:4	Katı ürün	51,42	5,30	1,32	41,96	1,24	0,61	17,46

<sup>a</sup>farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Bu çalışmada biyo-yağ ve katı ürünlere odaklanıldığından gaz ve suda çözünen ürünlerin kantitatif ve kalitatif analizleri yapılmamıştır. Çizelge 4.14'de biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan toplam karbon yüzdeleri gösterilmiştir. Etanol işleminden elde edilen toplam geri kazanım hidrotermal işlemde daha yüksektir. Geri kazanılmış toplam karbon yüzdesi (biyo-yağların ve katı ürünlerin toplamı) süperkritik etanol işlemi için dikkat çekici düzeydedir. Katalizör olmadan etanol işleminden elde edilen toplam geri kazanılmış karbonlar %93,3 iken katalizör kullanılmasıyla %100'ü aşmaktadır. Bu sonuçlar, muhtemelen etanol türevli ürünlerin, biyo-yağlara katılmasından kaynaklanmaktadır. Etanol geri kazanımları, 300°C sıcaklık 30 dakika bekleme süresinde katalizörsüz ve 4 mmol:4 mmol (MgCl<sub>2</sub>:TiCl<sub>4</sub>) katalizör varlığında belirlenmiştir. Etanol geri kazanımları, katalizörlü için %84,0±1 ve katalizörsüz için %91,1±1 olarak bulunmuştur. Aynı koşullar altında biyokütle olmadan gerçekleştirilen etanol geri kazanımı katalizör olmadan hacimce %98,0±1 iken katalizör ilavesi ile birlikte hacimce %95,0±1 olarak bulunmuştur.



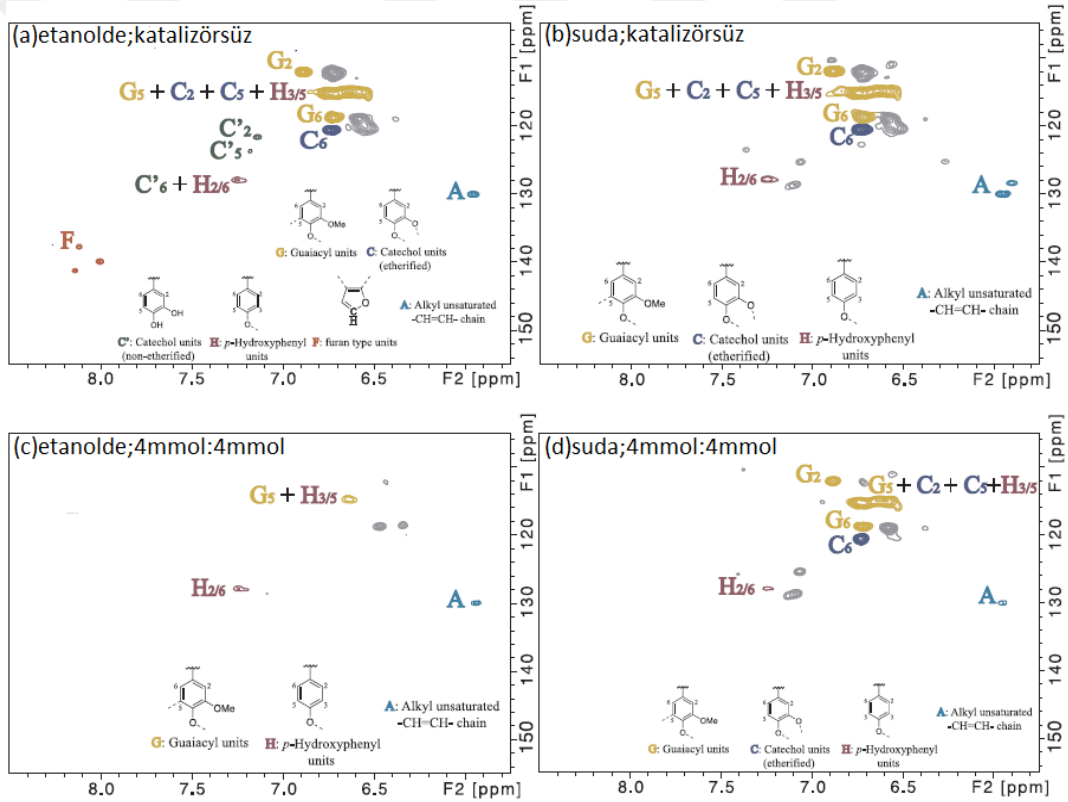
Çizelge 4.14. Biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Proses	MgCl <sub>2</sub> :TiCl <sub>4</sub> (mmol)	Biyo-yağlardan geri kazanılan karbon (%)	Katı ürünlerden geri kazanılan karbon (%)	Geri kazanılan toplam karbon (%)
<b>Hidrotermal</b>	-	18,70	43,01	61,71
	1:1	17,47	55,39	72,86
	2:2	16,03	53,70	69,73
	4:4	13,36	54,24	67,59
<b>Süperkritik etanol</b>	-	46,33	46,98	93,31
	1:1	50,69	50,89	101,58
	2:2	56,94	46,51	103,45
	4:4	69,00	39,19	108,19

#### 4.2.4.4. Biyo-Yağlardaki Bileşiklerin NMR ile Analizi

İki boyutlu HSQC-NMR (Heteronükleer Tek Kuantum Korelasyonu-Nükleer Manyetik Rezonans), üzüm çekirdeklerinden elde edilen biyo-yağlardaki yapıları karakterize etmek için kullanılmıştır. HSQC spektrumları iki bölgeye (aromatik ve alifatik) ayrılmış ve spesifik pikler daha önce yayınlanan araştırmalara göre belirlenmiştir (Del Rio vd., 2012; Huang vd., 2014; Martínez vd., 2008; Tobimatsu vd., 2013). Şekil 4.20a ve Şekil 4.20b, sırasıyla katalizör ilavesi olmadan etanol ve hidrotermal işlemde kaynaklanan biyo-yağlardaki ana aromatik yapıları göstermektedir. Lignin birimleri olan guaiasil (G), katekol (C) ve *p*-hidroksifenil (H) sinyalleri, katalizörsüz etanol sıvılaştırma işlemlerinden elde edilen ürünlerde açıkça görülmüştür (Şekil 4.20a). Katekol lignin birimlerinin çoğunluğu eterleştirilmişken, eser miktarda eterleştirilmemiş katekol lignin birimleri de bulunmaktadır. Lignoselülozik biyokütlenin etanol bozunma ürünlerinde furan türevleri ve doymamış alkil zincirleri tespit edilmiştir. Şekil 4.20b, katalizörsüz hidrotermal işlemlerden elde edilen biyo-yağlarda tespit edilen aromatik sinyalleri göstermektedir. Hem etanol hem de hidrotermal işlem, Şekil 4.20a ve Şekil 4.20b’de gösterildiği gibi önemli düzeyde guaiasil, eterleştirilmiş katekol, *p*-hidroksifenil lignin birimleri ve doymamış alkil zincirleri oluşturmuştur. Etanol işleminin aksine, furan türevleri ve eterleştirilmemiş katekol lignin birimleri, düşük miktarlarından dolayı hidrotermal işlemde kaynaklanan biyo-yağlarda saptanmamıştır. Şekil 4.20c, etanol işleminden elde edilen

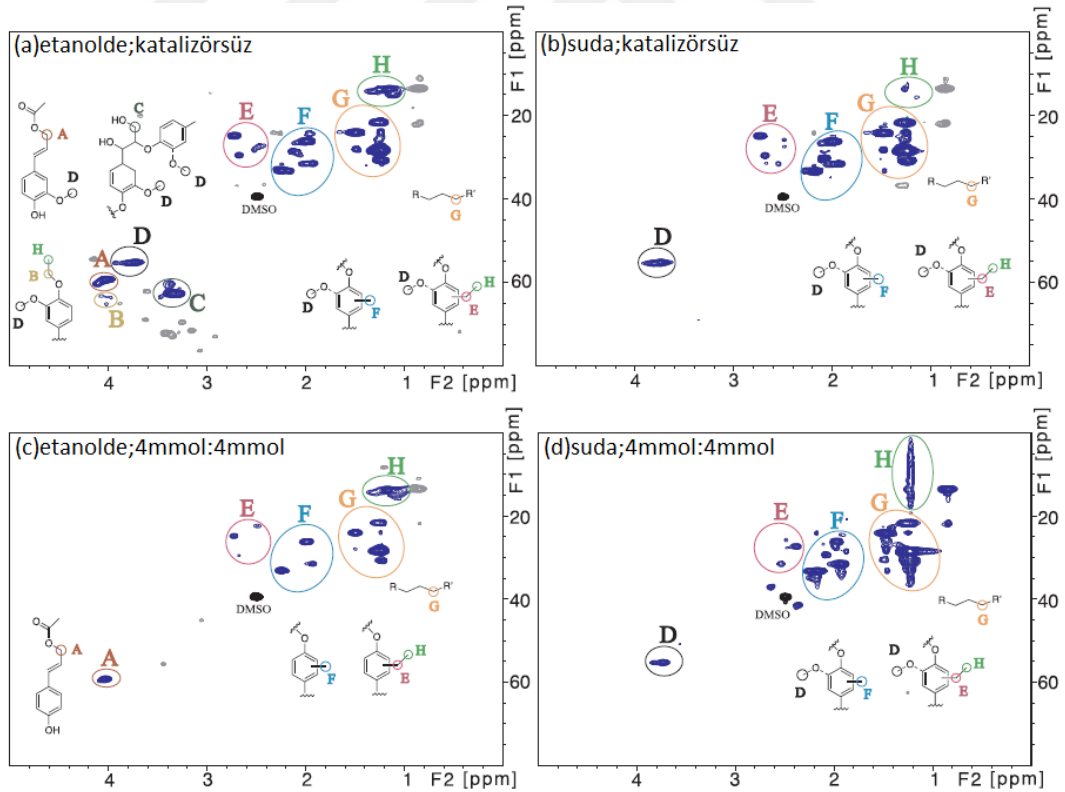
biyo-yaglardaki aromatik sinyalleri göstermektedir. Guaiasil lignin birimleri ile birlikte furan türevleri ve katekol tipi birimlerin en yüksek katalizör yüklemesinde (4mmol:4mmol) neredeyse tamamen ortadan kaybolduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek katalizör yüklemesi, guaisail lignin birimlerinin ayrılmasını önemli ölçüde arttırırken, 1 mmol katalizör yüklemesi katekol ve furan türevlerinin ayrılmasında 4 mmol katalizör ile kıyaslanabilir bir durum sergilemiştir. Hidrotermal ortamdaki katalizör katkısının etkisi HSQC ile Şekil 4.20d’de gösterildiği gibi incelenmiştir. Katkı maddesi, biyo-yaglardaki G/C/H içeriğini hafifçe azaltmıştır. Etanol ortamından farklı olarak, katalizör miktarının artması G/C/H’ın daha yüksek bir düzeyde uzaklaştırılması ile sonuçlanmamıştır.



Şekil 4.20. Biyo-yagların HSQC-NMR ile aromatik bölgelerinin karşılaştırılması (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b, sırasıyla etanol ve hidrotermal işlemden elde edilen biyo-yaglardaki alifatik bölgeleri göstermektedir. Katalizör ilavesiz etanol ve hidrotermal işlem arasındaki en büyük fark, O-alkillenmiş yapıların miktarları olmuştur. Şekil 4.21a’da gösterildiği gibi katalizörsüz etanol işleminde parçalanmış ürünler, O-metillenmiş, O-etillenmiş, asetillenmiş  $\gamma$ -karbon lignin alt birimleri ve

$\beta$ -O-4 eter bağındaki C $\gamma$ /H $\gamma$  başlıca O-alkillenmiş yapılardır. Şekil 4.21b’de gösterildiği gibi katalizörsüz hidrotermal işlemden metoksi grubu yüksek miktarda bulunan tek O-alkillenmiş yapıdır. Hem etanol hem de hidrotermal işlem, Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b’de gösterildiği gibi karşılaştırılabilir C-alkillenmiş yapılar vermiştir. Şekil 4.21c’de HSQC spektrumunda katalizör ilaveli süperkritik etanol işleminde alifatik yan zincir değişiklikleri gösterilmektedir. En yüksek oranda katalizör ilavesi ile (4mmol:4mmol), O-metillenmiş, O-etillenmiş ve  $\beta$ -O-4 eter bağındaki C $\gamma$ /H $\gamma$  grupları uzaklaşırken, lignin alt birimlerindeki asetillenmiş  $\gamma$ -karbon kalmıştır. Yüksek miktarda katalizör ilavesi biyo-yaglarda bulunan C-O bağlarını parçalamak için daha güçlü bir yetenek sergilemiştir. Metoksi gruplarının tamamen uzaklaşması, aromatik bölgelerin kısmi HSQC spektrumunda ortaya konan guaiasil yapılarının uzaklaşması ile tutarlıdır. Hidrotermal işlemdeki katkı maddesi, etanol ile işlemde farklı olarak, biyo-yaglardaki metoksi gruplarının hafifçe uzaklaşmasına yol açarken C-alkillenmiş grupların yapıda kalmasını sağlamıştır.



Şekil 4.21. Biyo-yagların HSQC-NMR ile alifatik bölgelerinin karşılaştırılması (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

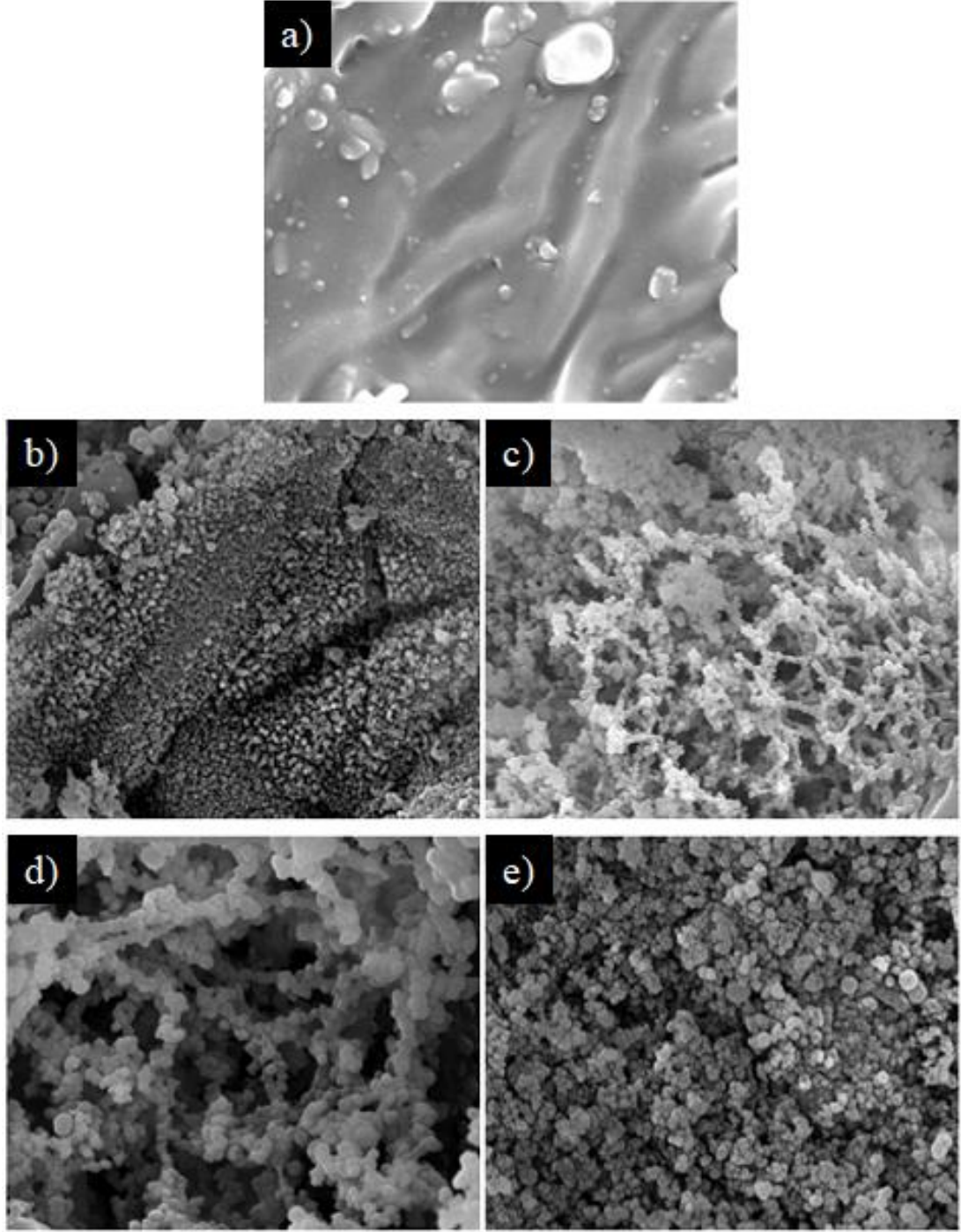
Çizelge 4.15’de elde edilen biyo-yağlardaki hidroksil grup içeriklerinin <sup>31</sup>P-NMR ile kantitatif analiz sonuçları gösterilmektedir. Biyo-yağlardaki hidroksil grupları, 2-kloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksofosfolan ile reaksiyona sokulmuş ve miktar hesaplamaları iç standart olan NHND (N-hidroksi-5-norbornen-2,3-dikarboksilik asit imid) ile yapılmıştır. Kimyasal kaymaların belirlenmeleri daha önce yapılan çalışmalara dayandırılmıştır (Ben ve Ragauskas, 2011; Hao vd., 2016, Pu vd., 2011). Katalizör ilavesi etanol ile üretilen biyo-yağlardaki alifatik hidroksil gruplarını önemli ölçüde düşürmüştür. En yüksek katalizör ilavesi (4mmol) alifatik hidroksil gruplarının %66,4’ünü uzaklaştırırken, 1 mmol ve 2 mmol katalizör ilavesi alifatik hidroksil gruplarını sırasıyla %33,6 ve %53,1 oranlarında düşürmüştür. GC-MS ile belirlenen alifatik alkol içeriği toplamı (örneğin, etoksietanol, metilbütanol, etoksipropanol) katalizör ilavesiyle önemli bir düşüş göstermese de, <sup>31</sup>P-NMR’ın GC-MS ile tespit edilemeyen daha yüksek kaynama noktalarına sahip alkol fraksiyonları da dahil biyo-yağlardaki tüm alifatik hidroksil gruplarını belirlediği not edilmelidir. Hidrotermal işlemden 2:2 mmol katalizör ilavesiyle C<sub>5</sub> süstitüe yoğunlaştırılmış fenoliklerde 5-5 birimler arası bağların yaklaşık %72,0’sinin azalması sağlanmıştır. Bu sonuç, katalizörün ligninde bulunan 5-5 birimler arası bağları ayırma yeteneğine sahip olduğunu düşündürülebilir. Hem hidrotermal hem de süperkritik etanol işlemlerinde katalizör ilavesiyle guaiasil yapılarında önemli bir azalma tespit edilmiştir. Etanol ve hidrotermal işlemden sırasıyla %68,0 ve %46,9 oranında guaiasil hidroksil gruplarında azalma gözlenmiştir. Bu durum HSQC sonuçları ile uyumlu olup guaiasil gruplarındaki azalma guaiasil birimlerindeki metoksi gruplarının ayrılmasına bağlanabilir. Katekol hidroksil gruplarının, 4mmol katalizör ilavesiyle etanolde 0,31 mmol/g’den 0,14 mmol/g’a düşmesi, HSQC spektrumlarında katekol sinyallerinin neredeyse ortadan kalkması ile uyumludur.

Çizelge 4.15. Biyo-yağlarda bulunan hidroksil gruplarının kantitatif analizi (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

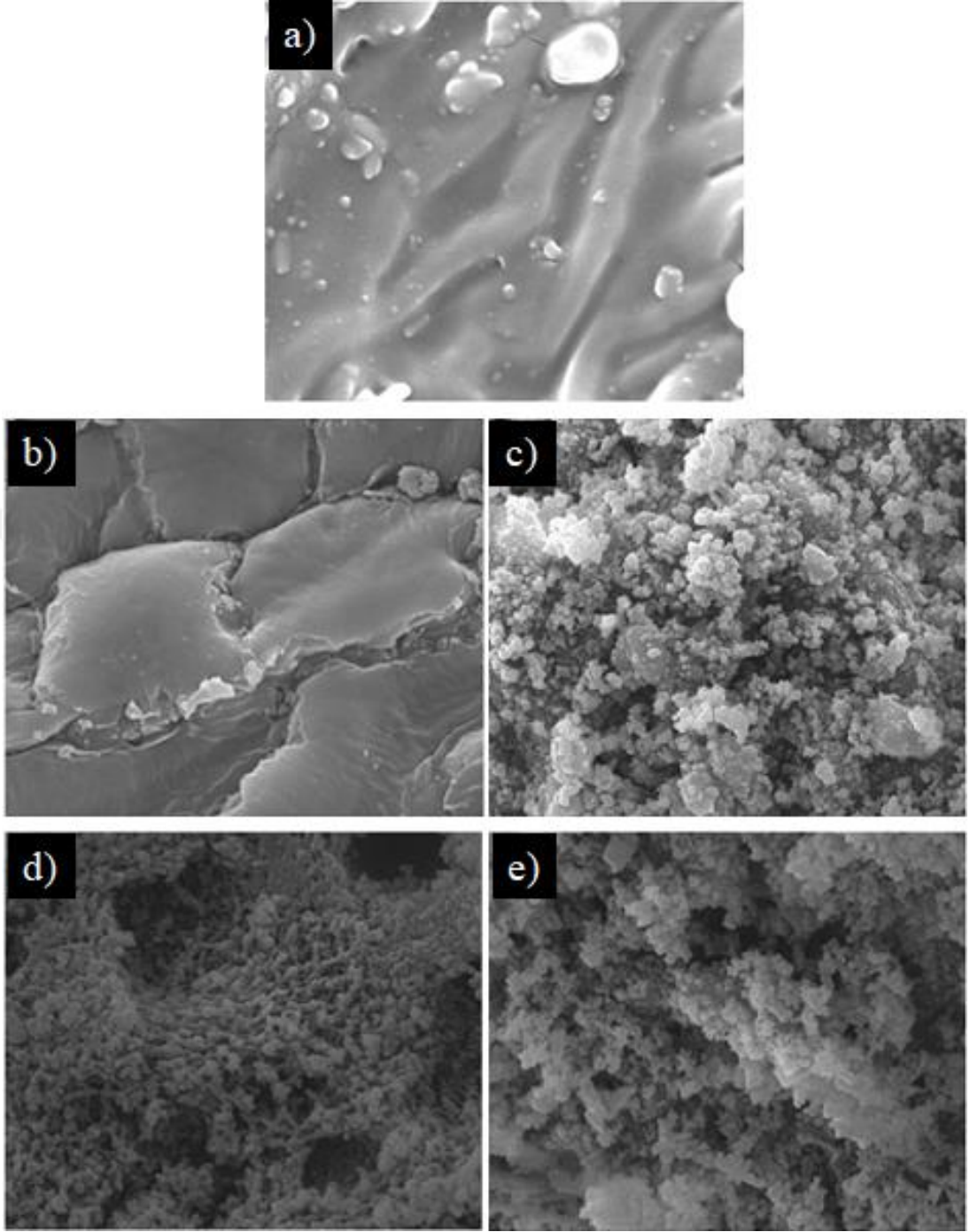
	MgCl <sub>2</sub> :TiCl <sub>4</sub> (mmol)	Alifatik (mmol/g)	Fenolik OH (mmol/g)						COOH (mmol/g)
			C <sub>5</sub> sübstitüe yoğunlaştırılmış OH			Yoğunlaştırılmamış OH			
			B-5	4-O-5	5-5	Guaiasil	Katekol	<i>p</i> -hidroksifenil	
Etanol	-	1,13	0,09	0,05	0,05	0,45	0,31	0,14	0,24
	1:1	0,75	0,15	0,11	0,09	0,30	0,20	0,18	0,11
	2:2	0,53	0,26	0,15	0,06	0,29	0,21	0,14	0,15
	4:4	0,38	0,28	0,19	0,12	0,14	0,14	0,10	0,09
Su	-	0,15	0,06	0,08	0,11	0,81	0,49	0,21	2,15
	1:1	0,16	0,07	0,09	0,11	0,80	0,46	0,24	2,01
	2:2	0,16	0,06	0,16	0,03	0,48	0,38	0,16	2,40
	4:4	0,17	0,07	0,06	0,04	0,43	0,55	0,25	2,22

#### 4.2.4.5. Katı Ürünlerin Yüzey Morfolojisi

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de, üzüm çekirdeğinin hidrotermal ve süperkritik etanol ortamlarında dönüşümü ile elde edilen katı ürünlerin yüzey morfolojileri gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde hammadde ile katı ürünlerin yüzeyleri arasında büyük yapısal farklılıklar görülmektedir. Hammadde pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahip iken katalizör ilavesi hem hidrotermal hem de etanol işleminde yapının pürüzlü ve gözenekli olmasına yol açmıştır. Katalitik olmayan deneylerde, hidrotermal işlem ile elde edilen katı ürün yüzeyinde küre benzeri yapılar gözlenmiştir. Katalitik olmayan süperkritik etanol işlemi ile elde edilen katı ürün yüzeyi ise hammadde gibi pürüzsüz bir yapıya sahip olsa da bozulmalar başlamıştır. Her iki ortamda da katalizör ilavesi ile katı ürün yüzeylerinde küre şeklinde yapılar oluşmuştur.



Şekil 4.22. Üzüm çekirdeğinden katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal işlem ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri; a) hammadde, b) katalizörsüz, c) 1mmol:1mmol, d) 2mmol:2mmol, e) 4mmol:4mmol [T:300°C, t=30dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa].



Şekil 4.23. Üzüm çekirdeğinden katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol işlemi ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri; a) hammadde, b) katalizörsüz, c) 1mmol:1mmol, d) 2mmol:2mmol, e) 4mmol:4mmol [T:300°C, t=30dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa].

#### 4.3. LADİN TALAŞININ SU VE ETANOL İLE SIVILAŞTIRILMASI

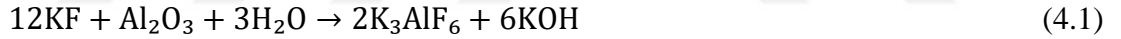
Bu çalışmada, ladin talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol ortamlarında azot (N<sub>2</sub>) atmosferinde katalizörsüz ve potasyum florür destekli alümina katalizörü (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

ile sıvılaştırılmaları incelenmiştir. Elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin verimleri ve içerikleri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda ve 15, 30 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

#### 4.3.1. Katalizör (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Karakterizasyonu

Sentezlenen katalizör (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 96 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına sahiptir. Katalizör gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü sırasıyla 0,19 cm<sup>3</sup>/g ve 7,8 nm'dir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün XRD spektrumları Şekil 4.24'de gösterilmiştir. KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün XRD spektrumunda, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün karakteristik pikleri görülmektedir (2θ=37°, 46° ve 67°). Potasyum hekzafloroalüminat (K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) için karakteristik pikler 2θ = 30°, 43° ve 53°'de gözlenmiştir. Bu gözlenen pikler daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir (Murugan vd., 2010; Bo vd., 2007).

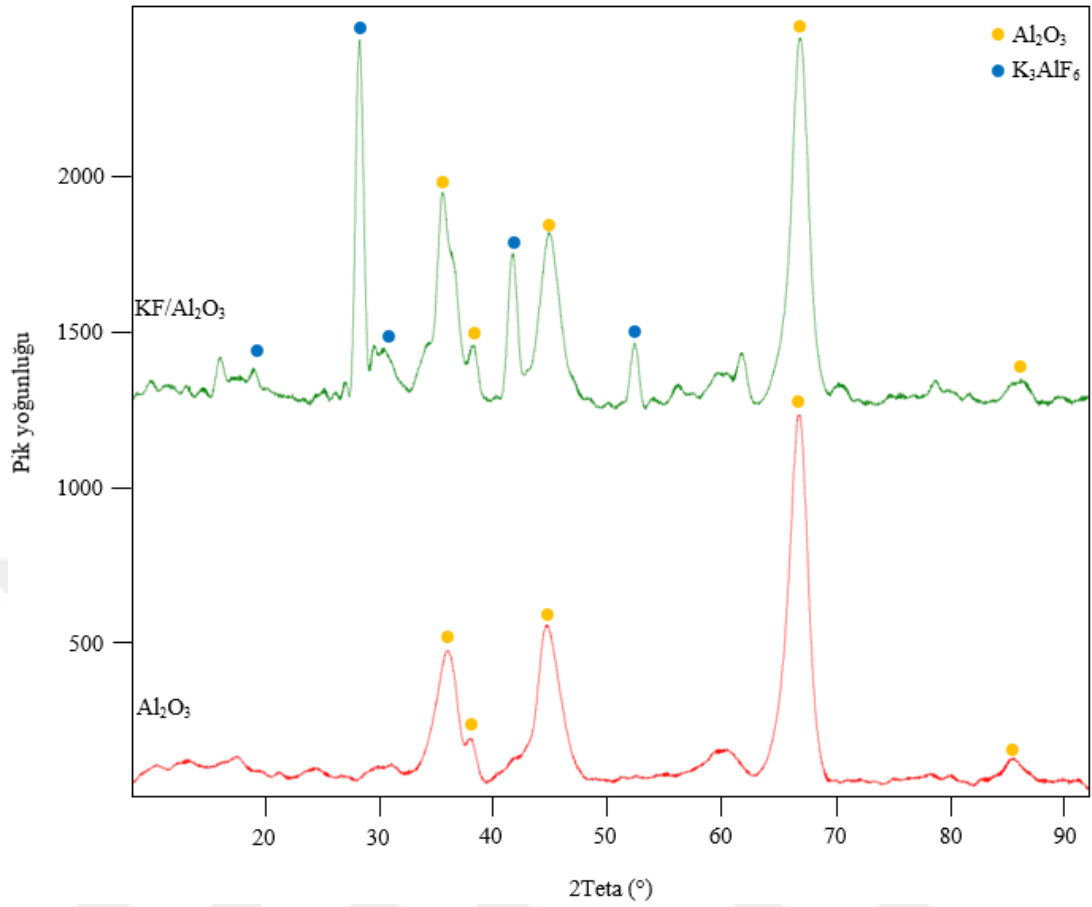
Aşağıdaki reaksiyona göre, alümina üzerine sulu KF'ün eklenmesi, potasyum hekzafloroalüminat'ın oluşması ile sonuçlanmaktadır:



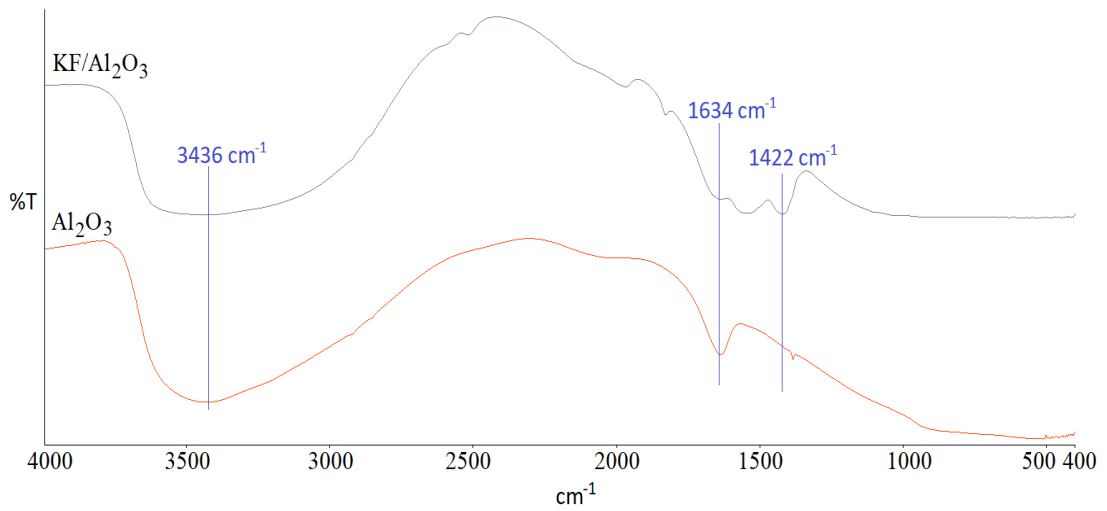
KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün yüksek reaktivitesi, alüminat ve/veya hidroksit gruplarının bazik özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Weinstock vd., 1986; Ando vd., 1987). KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün XRD spektrumu, bu çalışmada katalizörün bazik özelliklerinin K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>'ya bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 4.25'de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün FT-IR spektrumları gösterilmektedir. 3436 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gözlenen pik fiziksel olarak soğurulmuş suyun O-H gerilme titreşimleridir. 1634 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında ortaya çıkan pik fiziksel olarak soğurulmuş su ve kimyasal olarak soğurulmuş CO<sub>2</sub> (karbondioksit) grubunu tanımlar. 1422 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün yüzeyinde K<sup>+</sup> ile zayıf bir şekilde bağlanmış CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> (kimyasal olarak soğurulmuş) iyonlarını göstermektedir (Murugan vd., 2010).





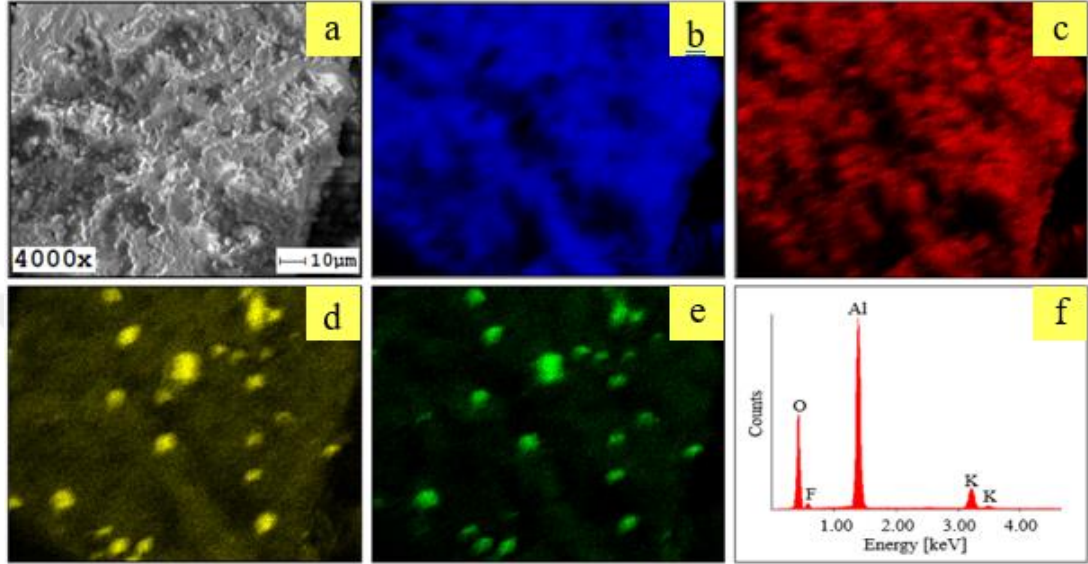
Şekil 4.24. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün XRD spektrumları.



Şekil 4.25. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.26’da sentezlenen katalizörün SEM görüntüleri verilmiştir. Elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde çeşitli boyutlarda düzensiz parçacıkların oluşturduğu pürüzlü bir yüzey görülmüştür. SEM-EDS (Taramalı elektron

mikroskobu-Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi) analizi sonucu katalizör yüzeyinin Al, K, O ve F elementlerinden oluştuğu görülmektedir. Elektron mikroskobu ile yüzey haritalaması yapıldığında alümina yüzeyinde yüksek miktarda potasyum ve flor partiküllerinin dağıldığı görülmektedir.

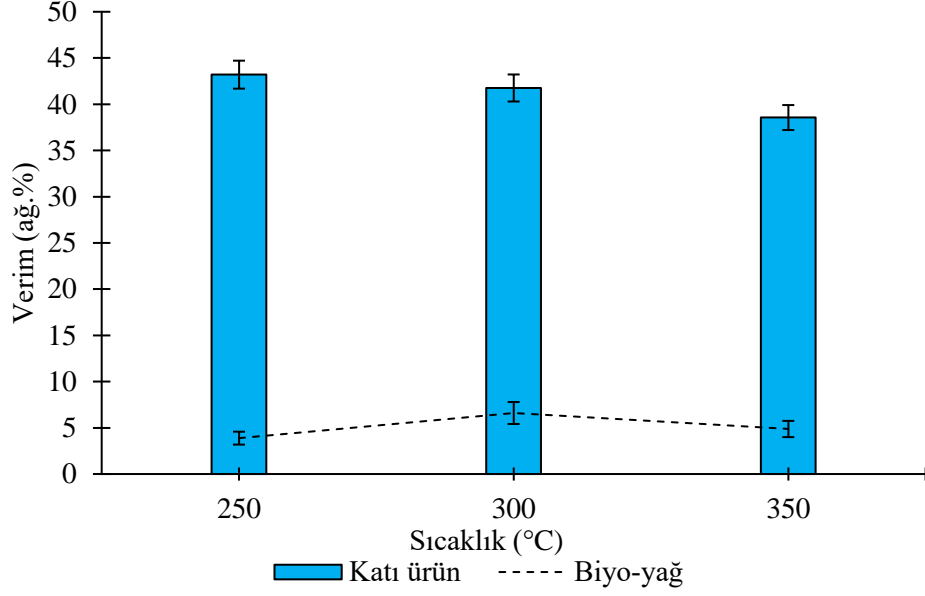


Şekil 4.26. KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün haritalaması [a) SEM görüntüsü, b) Alüminyum, c) Oksijen, d) Potasyum e) Flor, f) EDS spektrumu].

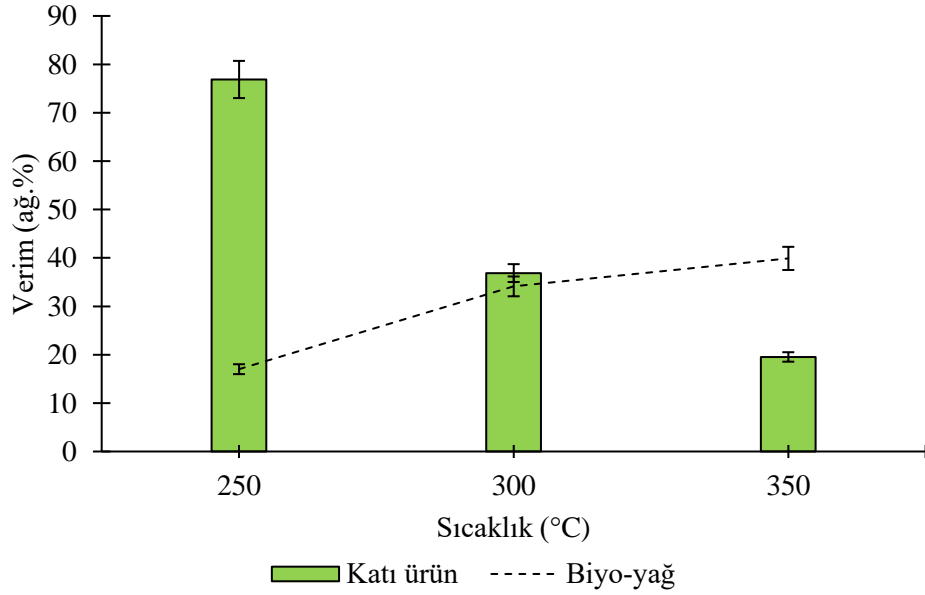
#### 4.3.2. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Sıcaklığın Etkisi

Şekil 4.27’de katalizör kullanılmadan ladin talaşının hidrotermal ortamda sıvılaştırılmasıyla elde edilen biyo-yağ ve katı ürün verimleri üzerine sıcaklık etkisi gösterilmiştir. Sıcaklık 250°C’de en düşük biyo-yağ verimi (ağ. %3,9) elde edilmiştir. Sıcaklık 300°C’ye yükseltildiğinde biyo-yağ verimi ağ. %6,6’ya yükselirken sıcaklık 350°C’ye çıkarıldığında verim ağ. %4,9’a düşmüştür. Biyo-yağın bir kısmının yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüştüğü düşünülmektedir (Tekin vd., 2016b). Şekil 4.28’de katalizör kullanılmadan süperkritik etanol ortamında ladin talaşının dönüşümü sonucu elde edilen biyo-yağ ve katı ürün verimleri gösterilmiştir. Etanol su yerine sıvılaştırma işlemi kullanıldığında biyo-yağ verimleri sıcaklık arttıkça düzenli olarak artmıştır. Etanol, lignoselülozik biyokütleyle karşı yüksek reaktivitesi nedeniyle iyi bir reaksiyon ortamı sağlamıştır (Tekin vd., 2016a; Li vd., 2014). Şekil 4.28’de belirtildiği gibi sıcaklık arttıkça biyo-yağ verimleri artarken katı ürün

verimleri düzenli bir şekilde azalmıştır. En yüksek biyo-yağ verimi 350°C sıcaklıkta ağırlık %39,9 iken katı ürün verimi ağırlık % 19,5 olarak bulunmuştur.



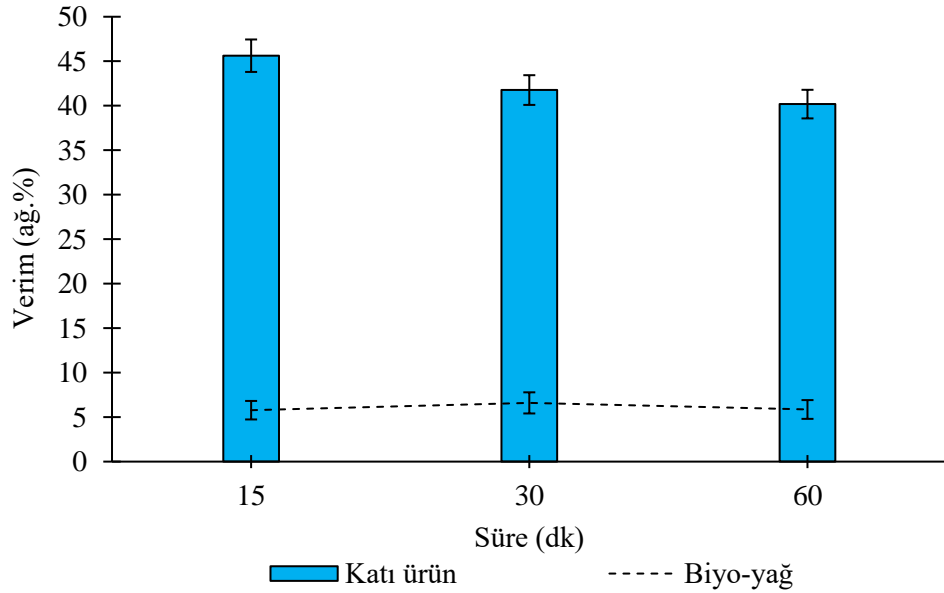
Şekil 4.27. Ladin talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).



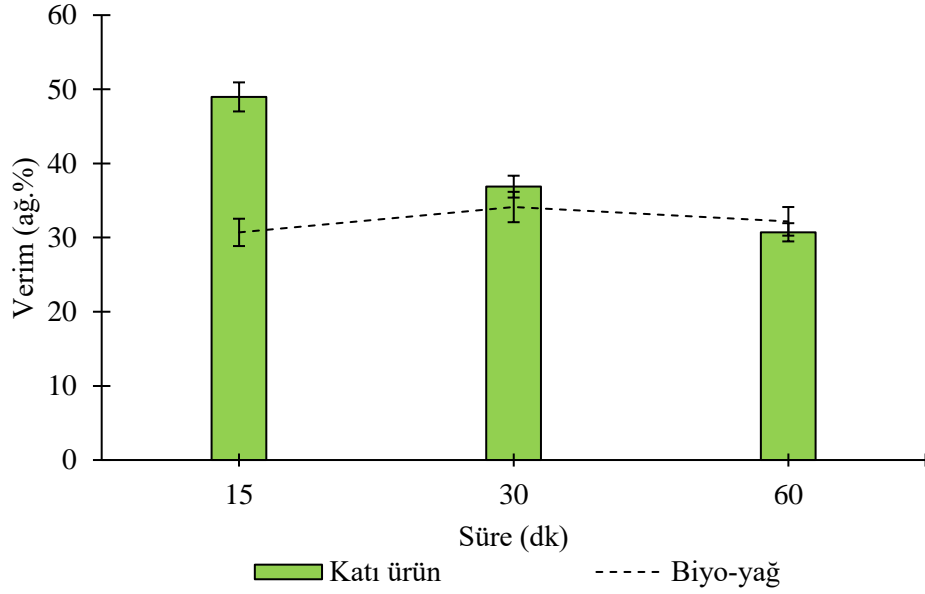
Şekil 4.28. Ladin talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

### 4.3.3. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Bekleme Süresinin Etkisi

Şekil 4.29’da, ladin talaşının hidrotermal ortamda 300°C sıcaklıkta sıvılaştırılması ile elde edilen biyo-yağ ve katı ürün verimleri üzerine bekleme süresi etkisi gösterilmiştir. Bekleme süresi biyo-yağ ve katı ürün verimlerinde çok büyük bir değişiklik yapmamıştır. En yüksek biyo-yağ verimi 30 dakikalık bekleme süresinde ağırlık %6,6 olarak bulunmuştur. Bekleme süresi arttıkça katı ürün verimi azalmıştır. Şekil 4.30’da, reaksiyon ortamında su yerine etanol kullanıldığında bekleme süresi etkisi gösterilmiştir. En yüksek biyo-yağ verimi 30 dakikalık bekleme süresinde ağırlık %34,1 olarak bulunurken, en düşük katı ürün verimi 60 dakikalık bekleme süresinde ağırlık %30,7 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.29. Ladin talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi (T:300°C, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

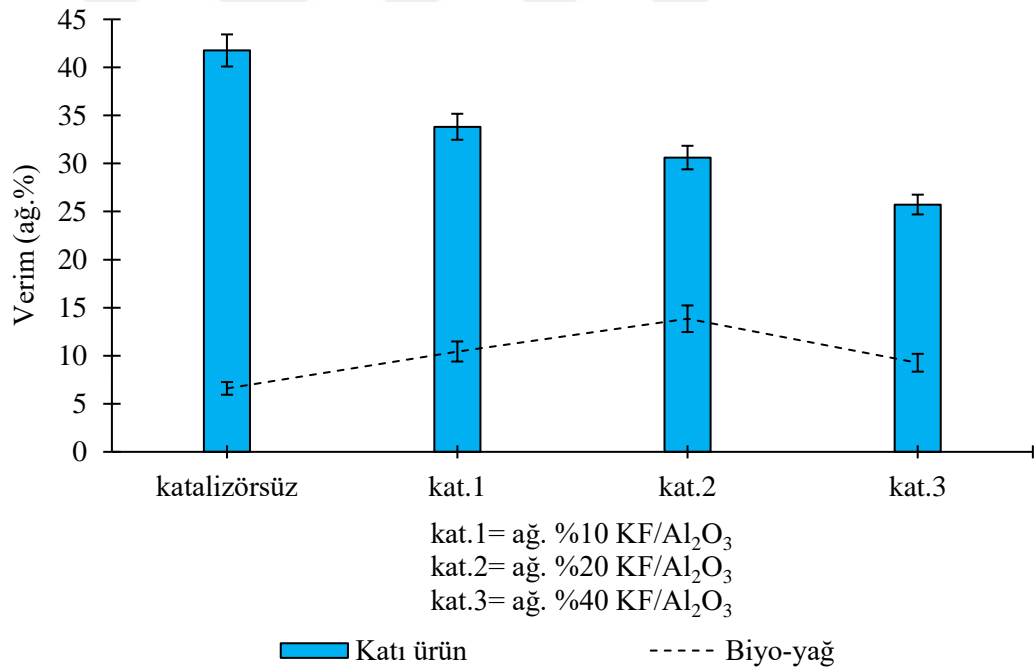


Şekil 4.30. Ladin talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi (T:300°C, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

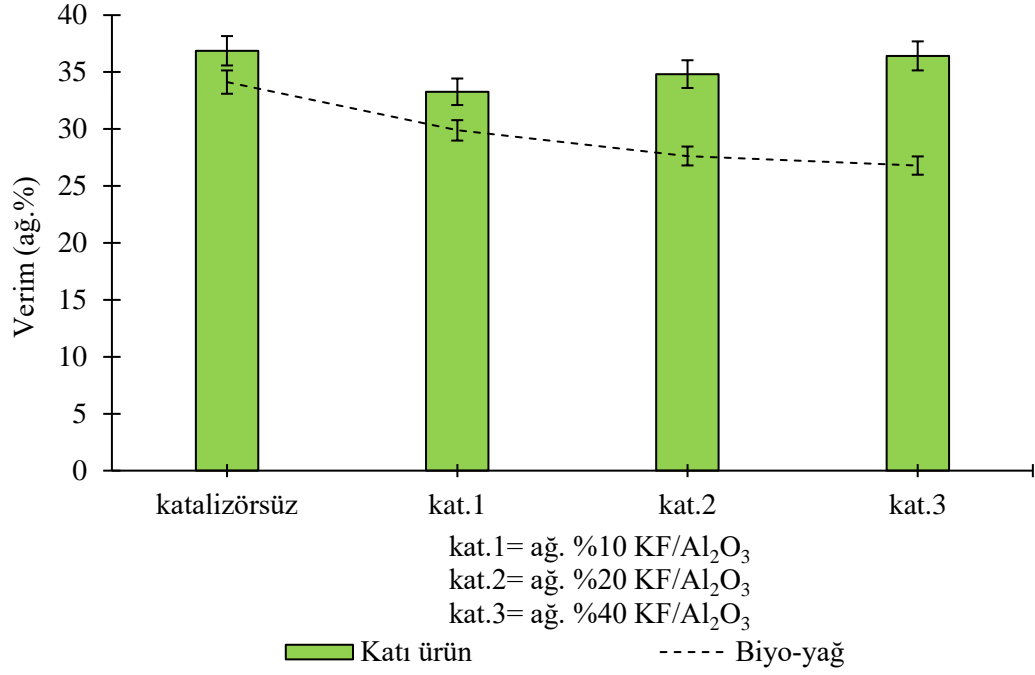
#### 4.3.4. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Katalizör Etkisi

Katalizörsüz gerçekleştirilen deneylerde biyo-yağ verimine göre en uygun sıcaklık ve bekleme süresi sırasıyla 300°C ve 30 dakika olarak belirlenmiştir. Şekil 4.31’de KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü (biyokütlenin ağ. %10 ile %40 aralığında) ile lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağ ve katı ürün verimleri gösterilmiştir. Ağırlıkça %10 ile %20 katalizör yüklemesinde biyo-yağ verimleri önemli ölçüde artmıştır. En yüksek biyo-yağ verimi ağ. %20 katalizör ilavesiyle (ağ. %13,9), katalizörsüz ortamda elde edilen miktarın 2 katından fazla elde edilmiştir. Katalizör miktarı ağ. %40’a çıkarıldığında biyo-yağ verimi ağ. %9,3’e düşmesine rağmen hala katalizörsüz elde edilen biyo-yağ miktarından fazla bulunmuştur. Yüksek miktarda katı bazik katalizör muhtemelen Cannizzaro reaksiyonlarını desteklemiş (aldehitlerden alkoller ve asitlerin oluştuğu) ve ara bileşikler (alkoller ve asitler) gaz halindeki hidrokarbonlara ayrılmıştır (Alper vd., 2019b). Bu nedenle en yüksek katalizör yüklemesi düşük biyo-yağ verimiyle sonuçlanmıştır. Katalitik işlemlerden elde edilen katı ürün verimleri katalizörsüz işleminden daha düşüktür. Katalizör miktarındaki artış katı ürün verimlerinde azalmaya neden olmuştur. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH ve NaOH gibi homojen alkali katalizörlerin, lignoselülozun hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen

biyo-yağ verimini arttırdığı ve çar oluşumunu baskıladığı iyi bilinmektedir (Karagöz vd., 2005; Karagöz vd., 2006). Önceki çalışmalara ve bu çalışmaya dayanarak, hidrotermal ortamda lignoselülozun sıvılaştırılması için bazik katalizör kullanımının, homojen veya heterojen olmasına bakılmaksızın biyo-yağ verimini arttırdığı ve çar oluşumunu önlediği sonucuna varılabilir. Şekil 4.32’de  $KF/Al_2O_3$  katalizörü ile süperkritik etanol ortamında elde edilen biyo-yağ ve katı ürün verimleri gösterilmiştir. Süperkritik etanol ortamında gerçekleştirilen çalışmalarda hidrotermal ortamın aksine biyo-yağ verimleri azalmıştır. En yüksek biyo-yağ verimi ağ. %34,1 olarak katalizörsüz ortamda elde edilmiştir. En düşük biyo-yağ verimi ise (ağ. %26,7) ağ. %40 olan en yüksek katalizör ilavesinde elde edilmiştir. Katalizör miktarının artmasıyla biyo-yağ ve katı ürün veriminin azalması katalizörün gazlaştırma reaksiyonlarını desteklediğini gösterir.



Şekil 4.31. Ladin talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi (T:300°C, t=30 dk,  $PN_2=2$  MPa).

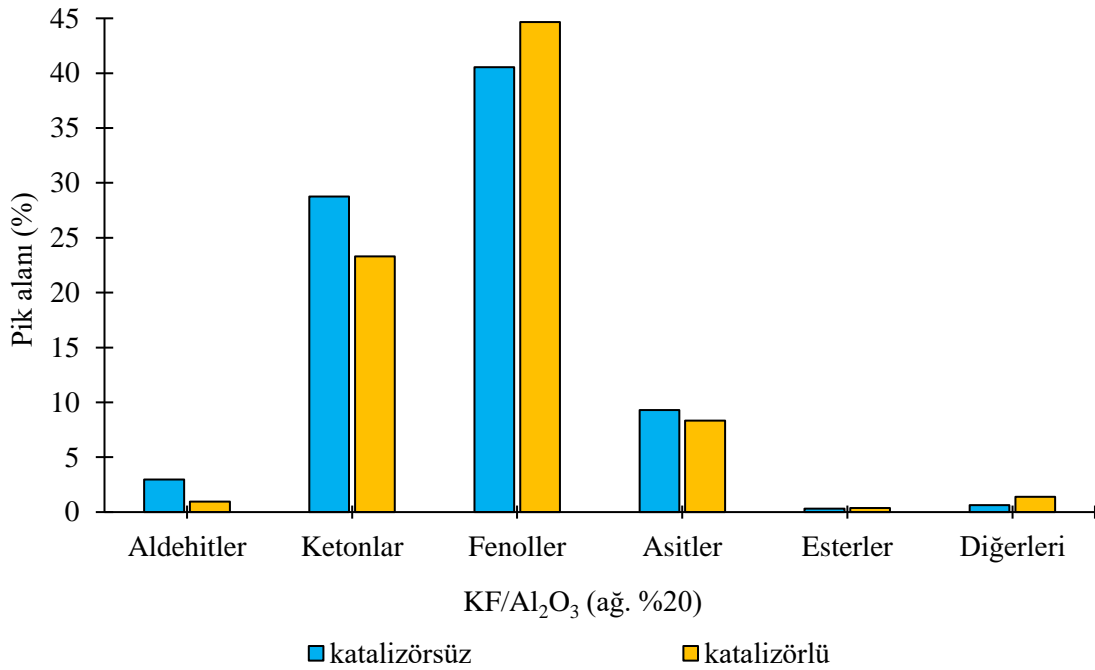


Şekil 4.32. Ladin talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

#### 4.3.5. Elde Edilen Biyo-yağların ve Katı Ürünlerin Analizi

##### 4.3.5.1. Biyo-yağların İçeriği

Ladin talaşının sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağ bileşimleri, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 4.33’de ladin talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması gösterilmiştir. Biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler (aldehitler, ketonlar, fenoller, asitler) GC-MS sonuçlarının yaklaşık %80’ini temsil etmektedir.



Şekil 4.33. Ladin talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

Çizelge 4.16’da GC-MS cihazı ile tanımlanmış bileşiklerin tam listesi verilmiştir. Hem katalitik hem de katalitik olmayan çalışmalardan elde edilen biyo-yağlarda fenoller ve fenol türevleri en bol bulunan organik bileşiklerdir. Odunsu biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında fenollerin ve fenol türevlerinin oluşumuna başlıca lignin parçalanması neden olmaktadır (Tekin, 2015). Fenoller arasında 2-metoksifenol (gayakol) en bol bulunan bileşiktir. 2-metoksifenol (gayakol), yumuşak odun lignininin termal bozunmasının başlıca ürünüdür (Brebü ve Vasile, 2010). Bu çalışmada, fenolik bileşiklerin bağıl bolluğu katalizör kullanılmasıyla artmıştır. Önceki çalışmalar, lignoselülozik biyokütlenin baz katalizli depolimerizasyonunun fenolik bileşiklerin bağıl bolluğunu arttırdığını göstermiştir (Xu ve Lad, 2007; Aykaç vd., 2018). Katalitik çalışmalarda, lignin türevi fenollere ek olarak biyo-yağlarda karbonhidrat türevi fenoller de oluşmuştur. Lignoselülozun karbonhidrat kısmı hidrotermal ortamda ilk olarak furanlara bozunur. Oluşan ara furanik türler, baz katalizli bir hidrotermal ortamda molekül içi aldol kondensasyonu ile fenolik bileşiklere dönüşür (Sınag vd., 2003). Furanik ara maddelerden ayrıca halkalı ketonlar (siklopentanon, 2-siklopenten-1-on ve alkillenmiş-2-siklopenten-1-on) oluşur.

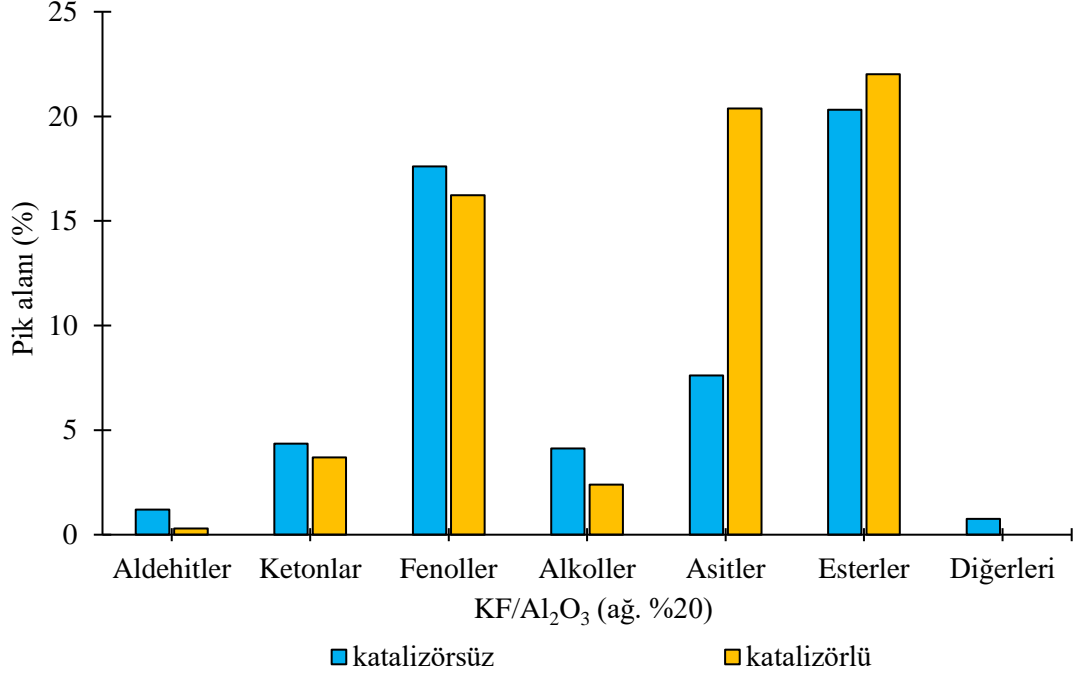


Çizelge 4.16. Ladin talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yaglarda tanımlanan bileşikler (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

Bileşikler	Pik alanı (%)	
	katalizörsüz	ağ. %20 KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Siklopentanon	0,32	1,35
2-Siklopenten-1-on	4,84	4,23
2-Metil-2-siklopenten-1-on	4,71	6,58
1-(2-furanil)etanon	0,77	0,34
2,5-Hekzandion	6,96	0,54
γ-Valerolakton	1,05	0,78
3-Metil-2-siklopenten-1-on	3,12	2,65
Fenol	1,36	0,86
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	-	1,83
3-Metil-1,2-siklopentandion	2,79	-
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	2,05	2,16
2-Hidroksi-3,5-dimetil-2-siklopenten-1-on	-	0,29
3-Etil-2-siklopenten-1-on	-	0,87
2-Metoksifenol	22,87	24,39
4-Metilfenol	-	1,00
3-Metilfenol	1,60	-
2-Metoksi-4-metilfenol	5,99	6,63
2,3-Dihidro-1H-inden-1-on	0,51	0,73
4-Etil-2-metoksifenol	3,33	4,86
2-Metoksi-4-propilfenol	0,96	1,94
Vanilin	2,97	0,95
4-Hidroksi-3-metoksifenil metil keton	1,65	0,95
4-(2-Hidroksietil)-2-metoksifenol	4,44	4,98
Homovanillik asit	5,46	4,69
4-İzopropil bifenil	-	0,44
5-Androsten-17,β-ol-3-on	0,25	-
1-Hidroksi-3,5,6-trimetoksiksantan-9-on	0,37	0,37
3,4,5,6-Tetrametilfenantren	-	0,59
Levopimarik asit metil ester	0,30	0,36
Palmitelaidik asit	1,06	-
Stearik asit	0,78	-
Dehidroabietik asit	1,99	3,65

Şekil 4.34’de katalizörlü (ağ. %20 KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve katalizörsüz ortamda lignoselülozik biyokütlenin süperkritik etanol ortamında sıvılaştırılması ile elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması gösterilmiştir. Süperkritik etanol ortamında elde edilen biyo-yaglarda ester oluşumu dikkat çekmektedir. Biyo-yaglardaki organik

asitler ile etanolün reaksiyonu sonucu organik esterler oluşmaktadır (Akalin vd., 2017).



Şekil 4.34. Ladin talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

Çizelge 4.17’de süperkritik etanol ortamında elde edilen biyo-yağlarda gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) ile belirlenen bileşiklerin listesi verilmiştir. Hem katalitik hem de katalitik olmayan çalışmalardan elde edilen biyo-yağlarda fenoller, asitler ve esterler en bol bulunan bileşiklerdir. Fenoller arasında 2-metoksifenol (gayakol), 2-metoksi-4-propilfenol ve 4-etil-2-metoksifenol başlıca bileşiklerdir. Etil glikolat (hidroksiasetik asit etil ester) ve etil-2-hidroksipropayonat (2-hidroksipropanoik asit etil ester) biyo-yağlarda bulunan başlıca esterlerdir. Fenollerin, alkollerin ve ketonların bağıl miktarları katalizör kullanımı ile bir miktar azalmasına rağmen asitlerin ve esterlerin bağıl miktarları artmıştır.

Çizelge 4.17. Ladin talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

Bileşikler	Pik alanı (%)	
	katalizörsüz	ağ. %20 KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Asetik asit	0,98	0,60
1-Hidroksi-2-propanon	0,55	-
1-(1-Metiletoksi)-2-propanol	0,29	-
Propilen Glikol	-	0,31
Hidroksiasetik asit etil ester	6,10	3,60
1,2-Bütandiol	-	0,09
2-Hidroksipropanoik asit etil ester	4,41	4,44
2-Siklopenten-1-on	0,22	0,28
2-Furanmetanol	1,33	1,00
Tetrahidro-2-furanmetanol	0,16	0,42
2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,11	0,29
2-Hidroksibütanoik asit etil ester	1,73	2,83
Butirolakton	0,14	0,48
Etoksiasetik asit etil ester	-	0,55
2-Etoksibutan	0,22	-
2,2-Dietoksietanol	0,18	-
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	-	0,24
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	1,54	0,81
2-Furankarboksilik asit etil ester	0,16	0,17
2-Hidroksi-3,5-dimetil-2-siklopenten-1-on	0,31	0,43
Levulinik asit etil ester	0,75	1,44
Butanoik asit anhidrit	-	15,91
2-Metoksifenol	2,93	4,41
3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	1,19	1,17
2-Etoksifenol	-	0,46
Benzoik asit etil ester	-	0,12
2-Metoksi-6-metilfenol	0,18	-
Etilsüksinat	1,01	1,48
2-Metoksi-4-metilfenol	2,40	1,69
2-Hidroksi-3-propil-2-siklopenten-1-on	0,17	-
Dietilmetilsüksinat	0,28	0,88
2-Etoksi-4-metilfenol	-	0,16
4-Etil-2-metoksifenol	3,51	4,26
Pentandioik asit dietil ester	0,60	1,37
2-Metoksi-3-(2-propenil)fenol	1,38	0,76
2-Metoksi-4-propilfenol	3,72	3,19
Heksandioik asit dietil ester	-	0,17
Oktanoik asit	0,32	-
Vanilin	0,69	0,29
2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol	3,48	1,30
D-Alloz	0,48	-
Levoglukosan	0,41	-

Çizelge 4.17. (devam ediyor.)

Bileşikler	Pik alanı (%)	
	katalizörsüz	ağ. %20 KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Homovanilil alkol	0,87	0,57
4-Hidroksi-3-metoksibenzoikasit etil ester	0,58	0,39
Etil- $\alpha$ -D-glikopiranosit	0,40	-
Etilhomovanilat	0,40	0,22
4-Hidroksi-3-metoksibenzensilik asit	1,90	1,02
Etil- $\beta$ -(4-hidroksi-3-metoksifenil)propiyonat	0,34	0,26
n-Heksadekanoik asit	0,49	-
Heksadekanoik asit etil ester	0,20	0,27
Heptadekanoik asit etil ester	-	0,41
Metiloksa siklotetradekan-2,11-dion	0,13	-
1,5,9,13-Tetradekatetraen	0,60	-
(E)-9-Oktadekanoik asit	1,29	0,37
E,E-10,12-Hekza dekadial	0,51	-
Linoleik asit etil ester	0,90	0,67
Etil oleat	1,83	1,67
Oktadekanoik asit	0,74	-
3,4,5,6-Tetrametilfenantren	-	0,34
Izodekstropimarik asit metil ester	0,30	0,55
(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit	0,16	-
4-Tetradecin	0,15	-
Dehidroabietik asit	1,74	2,48
7,10-Hekzadekadienoik asit metil ester	0,11	-
Heksadekanoik asit etil ester	0,35	0,19
Oktadekanoik asit etil ester	0,26	0,34
3,3',4,4'-Tetrametoksistolben	0,23	-

#### 4.3.5.2. Biyo-yağlardaki Bileşenlerin Kaynama Noktası Dağılımı

Çizelge 4.18'de elde edilen biyo-yağlardaki bileşiklerin kaynama noktalarına göre dağılımları termal analiz cihazı verilerine göre incelenmiştir. Hidrokarbonlar, petrol fraksiyonlarına göre hafif nafta (<KN: 93°C), ağır nafta (KN: 93-204°C), hafif gaz yağı (KN: 204-343°C) ve ağır gaz yağı (>KN: 343°C) olarak sınıflandırılır. Hidrotermal olarak katalitik işlemlerden elde edilen biyo-yağlardaki hafif nafta fraksiyonu, katalitik olmayan işlem ile elde edilen biyo-yağdan daha yüksektir. Ağır nafta fraksiyonu ise katalitik olmayan işlemde daha yüksektir. Katalizör miktarı arttığında, ağır nafta içeriği de artmıştır. Hidrotermal ortamda elde edilen biyo-yağlardaki toplam nafta fraksiyonu (hafif ve ağır nafta) katalitik olmayan,

ağ. %10 ağ. %20 ve ağ. %40 katalizör ile sırasıyla %32,7, %27,1, %28,3 ve %28,8 olarak bulunmuştur. Bu değerler, toplam nafta fraksiyonu %34,5 olan tipik bir ham petrol fraksiyonu ile karşılaştırılabilir düzeydedir (Speight, 2001). Süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yaglarda hafif nafta, hafif gaz yağı ve ağır gaz yağı fraksiyonları katalizör kullanımı ile azalmıştır. Ağır nafta fraksiyonları ise katalizör kullanımı ile artmıştır.

Çizelge 4.18. Ladin talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların kaynama noktası dağılımları (ağ. %) (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

Proses	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	<93°C	93–204°C	204–343°C	>343°C
<b>Hidrotermal</b>	-	2,8	29,9	35,5	17,5
	10	4,2	22,9	35,5	27,1
	20	4,3	24,0	37,3	24,3
	40	3,1	25,7	39,3	22,1
<b>Süperkritik etanol</b>	-	6,7	36,6	38,4	11,2
	10	6,3	46,9	35,1	6,4
	20	5,9	45,7	32,5	8,5
	40	8,2	45,8	29,9	9,9

#### 4.3.5.3. Biyo-yag ve Katı Ürünlerin Elementel Bileşimi

Çizelge 4.19’da ladin talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve üst ısıl değerleri gösterilmiştir. Hammaddeye kıyasla, biyo-yaglarda bulunan karbon içeriği hidrotermal işlemden sonra artmıştır. En yüksek üst ısıl değer, ağ. %40 katalizör ile yapılan çalışmadan elde edilen biyo-yagda 29,42 MJ/kg olarak bulunmuştur. Tüm biyo-yagların O/C atomik oranı, ham lignoselülozunkinden daha düşüktür ve bu durum yüksek bir deoksijenasyon derecesini göstermektedir. Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal ortamda baz katalizli depolimerizasyon, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını artırır (Tekin, 2015). Hidrotermal ortamda, katalizör miktarındaki artış, biyo-yagların O/C oranlarında azalma ile sonuçlanmıştır. Katalizör ile elde edilen biyo-yagların H/C atomik oranları, katalizörsüz elde edilenden daha yüksektir. Bu durum, biyo-yagların aromatik içeriğinin hidrotermal ortamda katalizör kullanılmasıyla azaldığını göstermektedir. Katalizörsüz elde edilen

katı ürünün karbon içeriği ağırlıkça %60,41 olarak bulunmuştur. Katalizör miktarındaki artış ile azalan karbon içeriği, katı ürünlerin üst ısıl değerlerinin azalması ile sonuçlanmıştır.

Çizelge 4.19. Ladin talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	N (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
	Hammadde	47,79	5,84	0,09	46,28	1,47	0,73	16,23
-	Biyo-yağ	67,73	6,74	0,05	25,48	1,19	0,28	27,97
10	Biyo-yağ	66,42	6,89	0,04	26,66	1,24	0,30	27,53
20	Biyo-yağ	68,34	6,82	0,05	24,79	1,20	0,27	28,42
40	Biyo-yağ	69,42	7,10	0,06	23,42	1,23	0,25	29,42
-	Katı ürün	60,41	5,47	0,21	33,91	1,09	0,42	22,18
10	Katı ürün	56,70	4,09	0,48	38,73	0,87	0,51	18,09
20	Katı ürün	51,02	3,88	0,91	44,19	0,91	0,65	14,90
40	Katı ürün	44,51	3,13	0,24	52,12	0,84	0,88	10,21

<sup>a</sup> farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.20'de ladin talaşının, katalizörsüz ve katalizörlü süperkritik etanol ortamında sıvılaştırılması ile elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel bileşenlerini ve üst ısıl değerleri gösterilmiştir. Süperkritik etanol işlem ile elde edilen biyo-yağların karbon içeriği biyokütlenin karbon içeriğine kıyasla artmıştır. Biyo-yağın en yüksek üst ısıl değeri ağ. %20 katalizör ilavesinde 28,0 MJ/kg olarak bulunmuştur. En yüksek karbon içeriği hem biyo-yağlarda hem de katı ürünlerde katalizörsüz ortamda elde edilmiştir. Katı ürünlerdeki en düşük O/C oranı katalizörsüz işlemde elde edilmiş olup katalizör miktarındaki artış, biyo-yağların O/C atomik oranlarını azaltırken, katı ürünlerin O/C oranını arttırmıştır.

Çizelge 4.20. Ladin talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	N (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
	Hammadde	47,79	5,84	0,09	46,28	1,47	0,73	16,23
-	Biyo-yağ	60,83	7,76	0,10	31,31	1,53	0,39	26,05
10	Biyo-yağ	63,24	7,58	0,10	29,08	1,44	0,34	27,01
20	Biyo-yağ	64,44	7,81	0,08	27,67	1,45	0,32	28,00
40	Biyo-yağ	64,98	7,62	0,12	27,28	1,41	0,31	27,97
-	Katı ürün	59,30	6,22	0,45	34,04	1,26	0,43	22,84
10	Katı ürün	52,16	5,03	1,58	41,23	1,16	0,59	17,45
20	Katı ürün	50,44	5,44	2,02	42,11	1,29	0,63	17,29
40	Katı ürün	48,66	3,69	1,48	46,17	0,91	0,71	13,48

<sup>a</sup> farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.21’de biyo-yağlardan ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri gösterilmiştir. Hidrotermal ortamda katalizörsüz elde edilen biyo-yağdan geri kazanılan karbon yüzdesi, katalizör ile elde edilenlerden daha düşüktür. Katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri ise katalizörsüz olanda daha yüksektir. En yüksek katalizör miktarında geri kazanılan toplam karbon yüzdesi diğer katalitik çalışmalara kıyasla daha düşüktür. Yüksek katalizör miktarının hidrotermal koşullarda lignoselülozik biyokütlenin gazlaştırılmasını desteklediği düşünülmektedir. Katı ürünlerden geri kazanılan karbon, katalizör kullanımıyla azalmıştır. Katalizör miktarındaki artış, katı ürünlerin geri kazanılan karbonlarında azalmaya neden olmuştur. Süperkritik etanol işlemi için geri kazanılan toplam karbon yüzdeleri hem katalitik hem de katalitik olmayan deneyler için hidrotermal işlemde daha yüksektir. Süperkritik etanol işleminde etanol geri kazanımları katalizörsüz ve katalizör ilavesiyle üç tekrar olarak yapılmış ve yüzde hacim olarak hesaplanmıştır. Etanol geri kazanımları, 300°C sıcaklık 30 dakika bekleme süresinde katalizörsüz ve katalizörlü (ağ. %20 KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) olarak sırasıyla hacimce %89,3±1,3 ve %88,0±1,0 bulunmuştur. Aynı koşullar altında biyokütle olmadan etanolün katalizörsüz ve katalizörlü (ağ. %20 ZSM-5) ortamda ek deneyleri gerçekleştirilmiş olup etanol geri kazanımları sırasıyla hacimce %98,0±1,5 ve %93,3±1,1 olarak bulunmuştur.

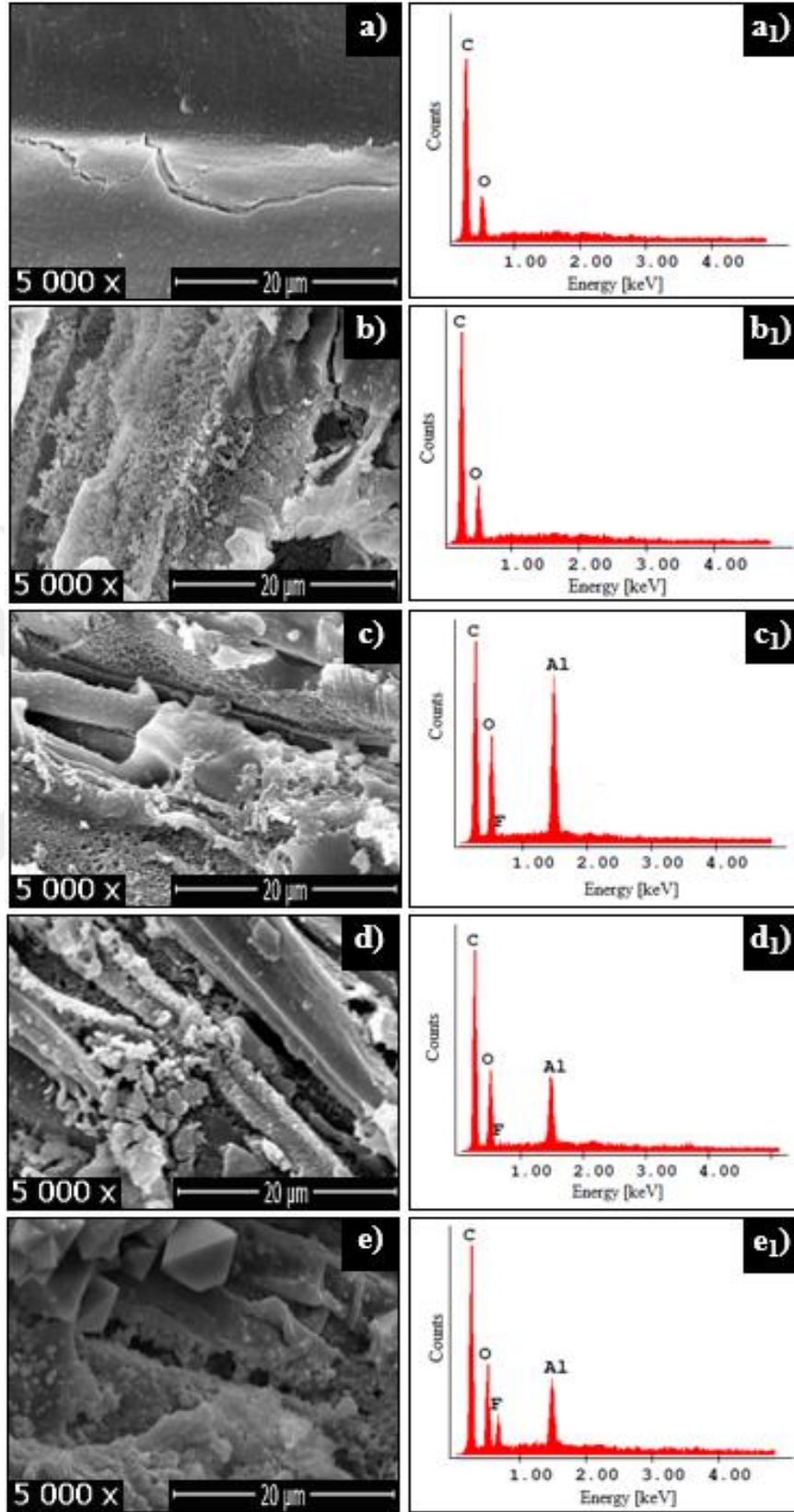
Çizelge 4.21. Biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri (T:300°C, t=30 dk, PN<sub>2</sub>=2 MPa).

Proses	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	Biyo-yağlardan geri kazanılan karbon (%)	Katı ürünlerden geri kazanılan karbon (%)	Geri kazanılan toplam karbon (%)
<b>Hidrotermal</b>	-	9,35	54,54	63,89
	10	14,51	42,96	57,47
	20	18,38	37,82	56,19
	40	13,47	30,91	44,38
<b>Süperkritik etanol</b>	-	43,43	45,75	89,18
	10	39,54	36,31	75,85
	20	37,26	36,75	74,01
	40	36,43	37,08	73,51

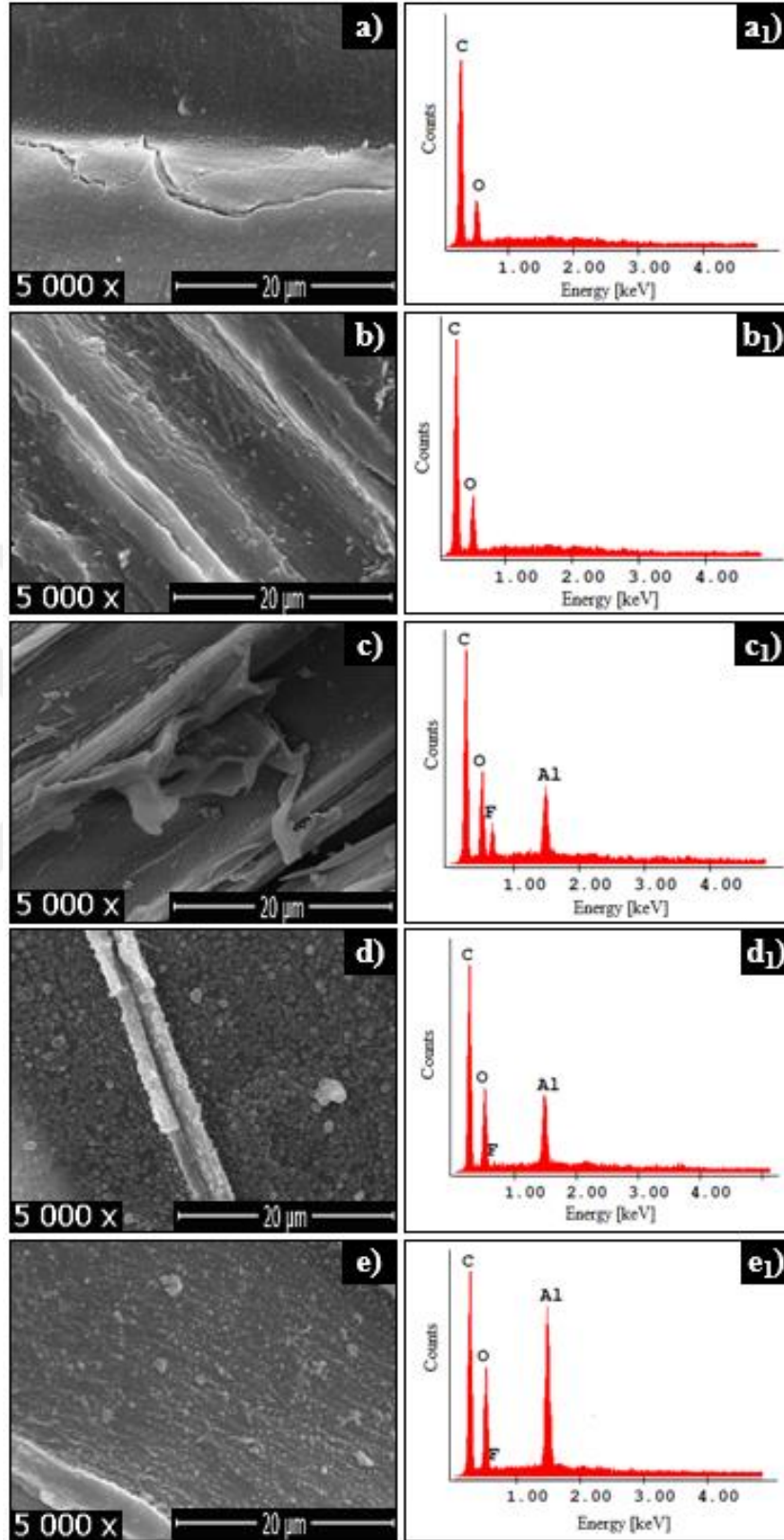
#### 4.3.5.4. Katı Ürünlerin Yüzey Morfolojisi

Şekil 4.35’de ladin talaşından hidrotermal ortamda katalizörsüz ve katalizörlü elde edilen katı ürünlerin SEM-EDS analizleri gösterilmiştir. Hammadde pürüzsüz bir yüzeye sahip iken katalizörsüz hidrotermal işlem ile elde edilen katı üründe heterojen bir yüzey ve yüzeyde düzensiz küçük gözenekler gözlenmiştir. Katalizör ile elde edilen katı ürünlerde, katalizör parçacıkları yüzeyde gözlenmiş ve EDS analizleriyle doğrulanmıştır. Şekil 4.36’da ladin talaşından süperkritik etanol ortamında elde edilen katı ürünlerin SEM-EDS analizleri gösterilmiştir. Katalizörsüz süperkritik etanol işleminden elde edilen katı yüzeyi heterojen ve pürüzlü olup katalizör ilavesiyle yüzeyde bozulmalar artmıştır. Hidrotermal işlemde olduğu gibi katalizör parçacıkları katalitik yoldan elde edilen katı ürünlerin EDS analizlerinde gözlenmiştir.





Şekil 4.35. Hidrotermal ortamda elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları: a-a<sub>1</sub>) hammadde, b-b<sub>1</sub>) katalizörsüz, c-c<sub>1</sub>) ağ. %10 katalizörlü, d-d<sub>1</sub>) ağ. %20 katalizörlü, e-e<sub>1</sub>) ağ. %40 katalizörlü.



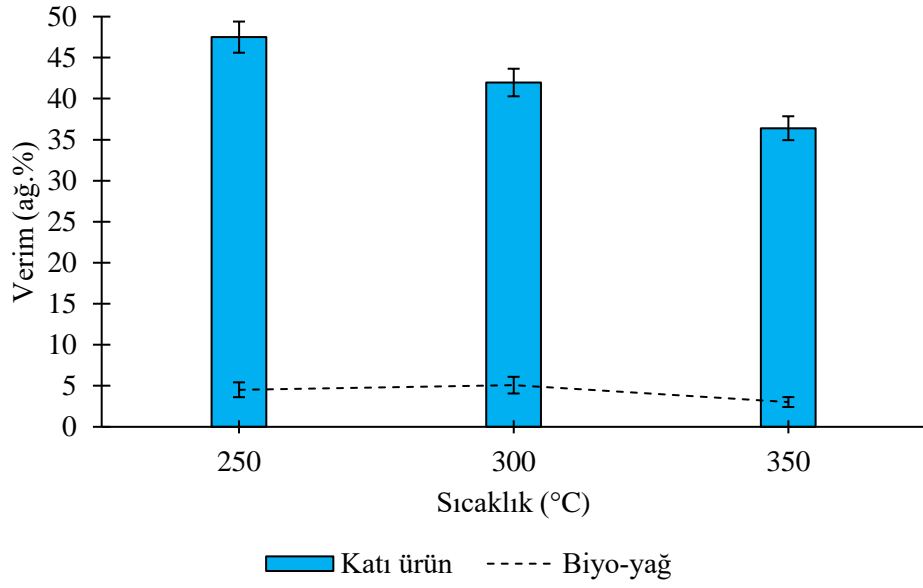
Şekil 4.36. Süperkritik etanol ortamında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları: a-a<sub>1</sub>) hammadde, b-b<sub>1</sub>) katalizörsüz, c-c<sub>1</sub>) ağ. %10 katalizörlü, d-d<sub>1</sub>) ağ. %20 katalizörlü, e-e<sub>1</sub>) ağ. %40 katalizörlü.

#### 4.4. GÖKNAR TALAŞININ SU VE ETANOL İLE SIVILAŞTIRILMASI

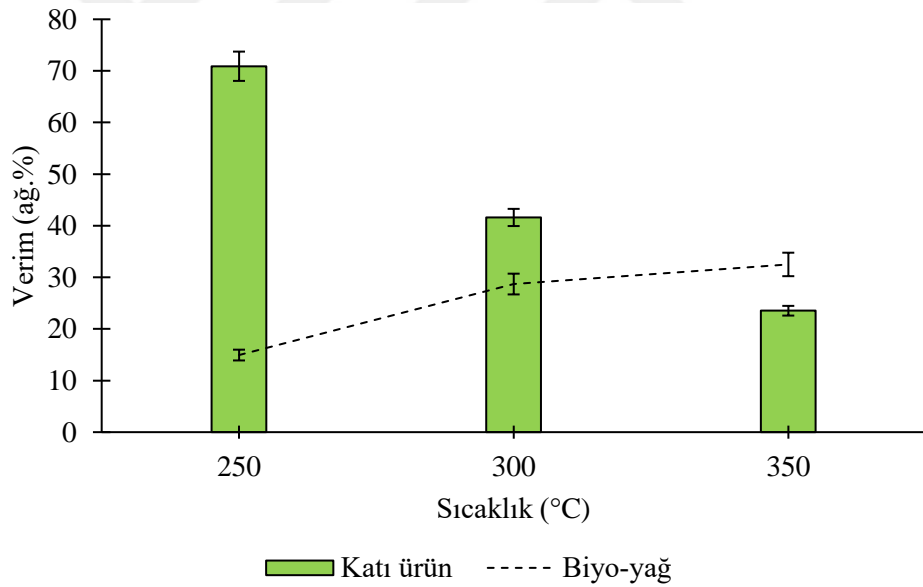
Göknar talaşları 250, 300 ve 350°C sıcaklıkta ve 15, 30 ve 60 dakika bekleme süresinde katalizörsüz ve katalizörlü olarak hem hidrotermal hem de süperkritik etanol ortamında hidrojen (H<sub>2</sub>) gazı atmosferinde sıvılaştırılmıştır. Katalizör olarak %5 Pd/C ve/veya 0,04 mmol metal triflorosülfonatlar (Sm(OTf)<sub>3</sub>, La(OTf)<sub>3</sub> ve Cu(OTf)<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Katalizörün biyo-yag ve katı ürün verimlerine ve bileşimlerine etkisi ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Hem katı ürünlerin hem de biyo-yagların yapısal bileşenlerini belirlemek için çeşitli analiz teknikleri kullanılmıştır.

##### 4.4.1. Biyo-yag ve Katı Ürün Verimine Sıcaklığın Etkisi

Göknar talaşının katalizör kullanılmadan hidrotermal sıvılaştırılması ile elde edilen ürünlerin (biyo-yag ve katı ürün) verimleri Şekil 4.37'de gösterilmiştir. Sıcaklık 250°C'den 300°C'ye çıkarıldığında biyo-yag verimi artmış, sıcaklık 350°C'ye çıkarıldığında ise biyo-yag veriminde düşüş meydana gelmiştir. Beklenildiği gibi, yüksek sıcaklıkta biyo-yagın bir kısmının gaz ürünlere dönüştüğü düşünülmektedir. Su yerine etanol çözücü olarak kullanıldığında, biyo-yag verimleri sıcaklık artışı ile artarken, katı ürün verimleri azalmıştır. Etanol, lignoselülozik biyokütleyle karşı yüksek reaktivitesi nedeniyle sıvılaştırma deneyleri için iyi bir reaksiyon ortamı sağlamıştır (Tekin vd., 2016a; Li vd., 2014). Göknar ağacı için test edilen tüm sıvılaştırma sıcaklıklarında, süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yag verimleri hidrotermal işlemde elde edilenlerden daha fazladır. Katı ürün verimi, her iki dönüşüm işleminde de sıcaklığın artması ile azalmıştır. Bununla birlikte, katı ürün verimindeki düşüş süperkritik etanol ortamında daha fazladır. Şekil 4.38'de belirtildiği gibi sıcaklık 250°C'den 300°C'ye çıkarıldığında biyo-yag verimi ağ. %14,9'dan %28,7'ye yükselirken katı ürün verimi ağ. %70,9'den %41,6'ya düşmüştür. Sıcaklık 350°C'ye ulaştığında ise biyo-yag verimi ağ. %32,5'e yükselirken, katı ürün verimi ağ. %23,5'e düşmüştür.



Şekil 4.37. Göknar talasının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=30 dk,  $P_{H_2}=2$  MPa).

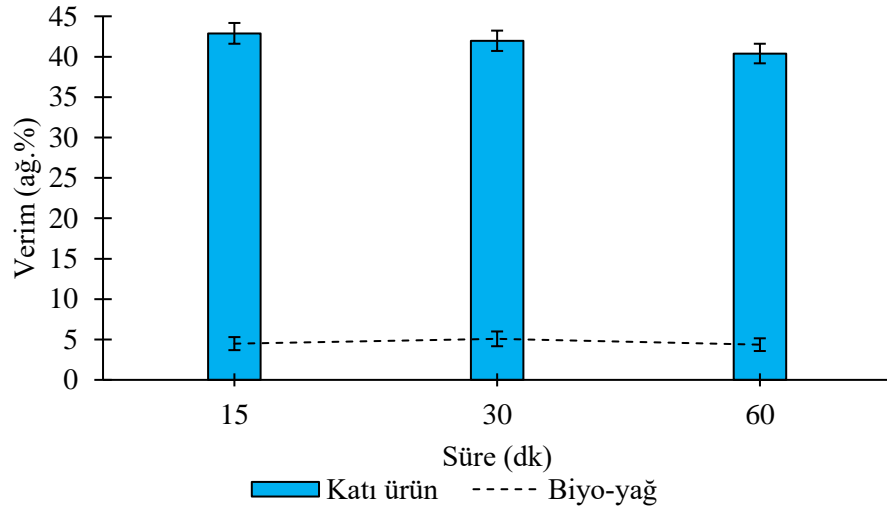


Şekil 4.38. Göknar talasının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=30 dk,  $P_{H_2}=2$  MPa).

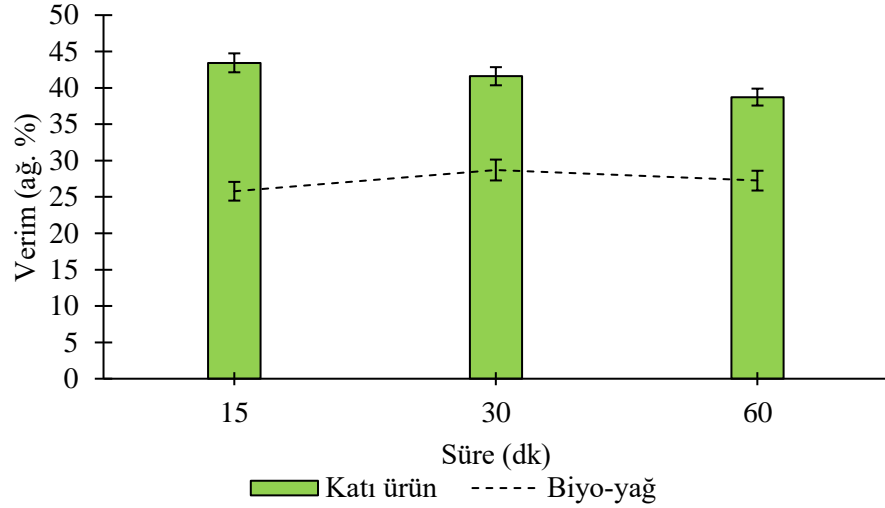
#### 4.4.2. Biyo-yağ ve Katı Ürün Verimine Bekleme Süresinin Etkisi

Göknar talasının sıvılaştırılmasında bekleme süresinin hidrotermal ortamdaki etkisi Şekil 4.39'da, süperkritik etanol ortamındaki etkisi Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Süre 15 dakikadan 30 dakikaya çıktığında biyo-yağ verimleri bir miktar artarken sürenin 60

dakikaya çıkmasıyla biyo-yağ verimi bir miktar azalmıştır. Her iki dönüşüm için maksimum biyo-yağ verimi 30 dakikalık bekleme süresinde elde edilmiştir. Uzun bekleme süresi katı ürün verimlerinde azalmaya neden olmuştur. Bekleme süresinin artması ile biyokütlenin termokimyasal dönüşümü artmıştır. Sıvılaştırma işleminde bekleme süresinin etkisinin birçok nedeni olabilir. Hidrotermal ortamda, ikincil ve üçüncül reaksiyonlar işlem süresince olası olup bu reaksiyonlar ağır ara maddeleri sıvılara, gazlara veya katı ürünlere dönüştürebilir. Biyokütlenin dönüşümü doygunluk noktasına ulaştığında, biyo-yağ veriminde azalma olasılığı daha da artar (Akhtar ve Amin, 2011).



Şekil 4.39. Göknar talasın hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi (T:300°C, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

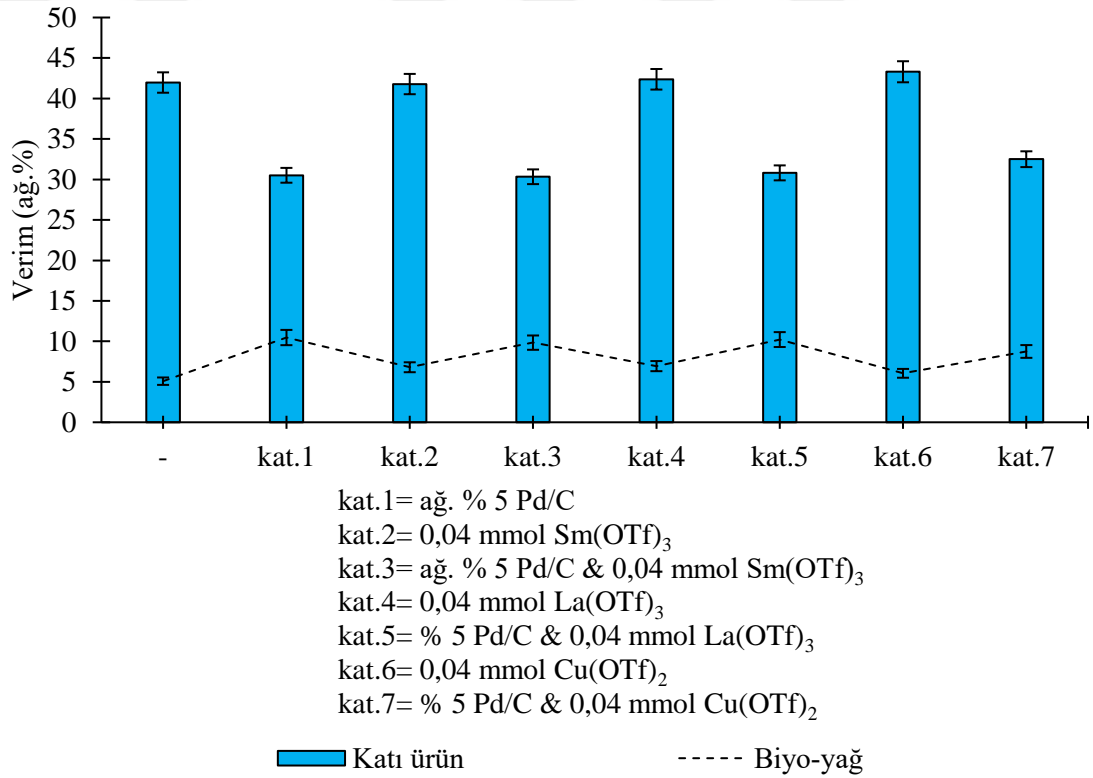


Şekil 4.40. Göknar talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına bekleme süresi etkisi (T:300°C, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

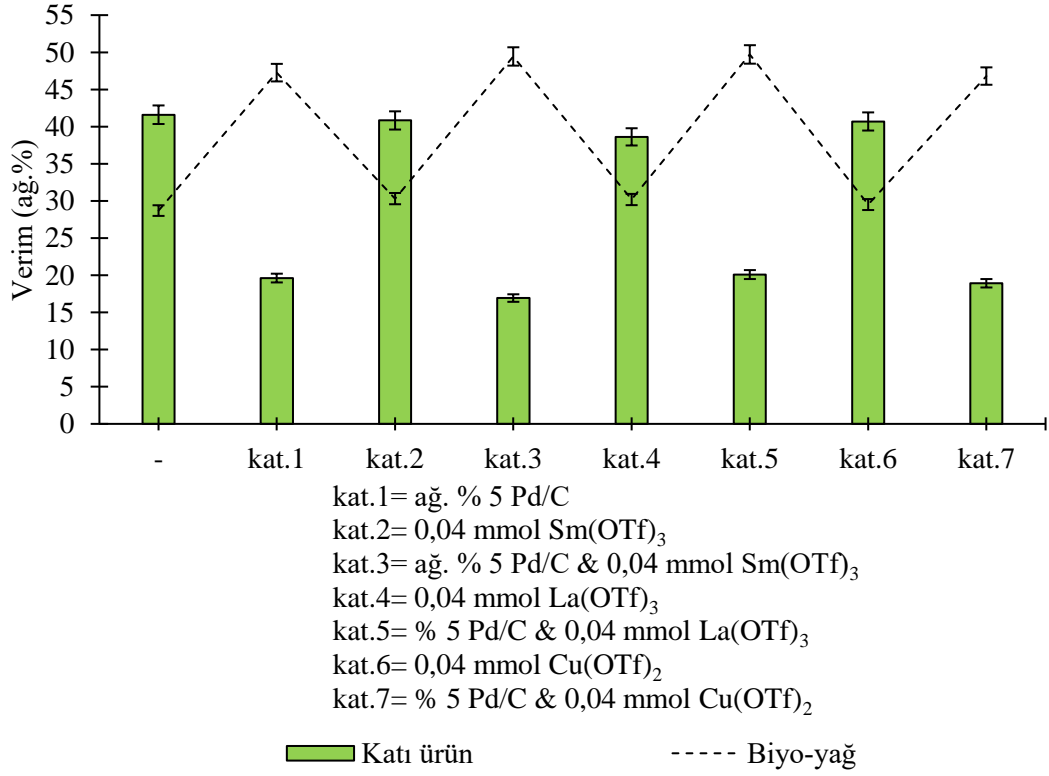
#### 4.4.3. Bıyo-yağ ve Kıta Ürün Verimine Katalizör Etkisi

Katalizörsüz ortamda bıyo-yağ veriminin en yüksek olduğu koşullarda (300°C sıcaklık ve 30 dk bekleme süresi) katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.41’de ağ. %5 Pd/C katalizörü ve 0,04 mmol metal triflorometansülfonatlar (Sm(OTf)<sub>3</sub>, La(OTf)<sub>3</sub> Cu(OTf)<sub>2</sub>) ile göknar talaşının hidrotermal ortamda sıvılaştırılması sonucu elde edilen bıyo-yağların ve kıta ürünlerin verimleri gösterilmekte olup Şekil 4.42’de süperkritik etanol ortamındaki verimler gösterilmiştir. Test edilen tüm katalizörler, her iki dönüşüm türünde de daha yüksek bıyo-yağ verimlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Katalitik olmayan hidrotermal işlem ile elde edilen bıyo-yağ veriminin yaklaşık iki kıta olan ağ. %10,47’lik maksimum bıyo-yağ verimi %5 Pd/C katalizörü eşliğinde elde edilmiştir. Hidrotermal işlem ile karşılaştırıldığında, süperkritik etanol işlemi daha yüksek bıyo-yağ verimleri ve daha düşük kıta ürün verimleri ile sonuçlanmıştır. Etanol, yüksek reaktivitesi nedeniyle lignoselülozik biyokütle için iyi bir reaksiyon ortamı sağlamanın yanısıra lignoselülozun heterojen yapısını parçalamaya yardımcı olan yüksek bir hidrojen verme kapasitesine sahiptir (Brand ve Kim, 2015; Li vd., 2014; Limarta vd., 2018; Tekin vd., 2016a). Geleneksel asit/baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonlarının süperkritik etanol koşullarında katalizör olmadan kendiliğinden katalizli bir mekanizmayla gerçekleştiği gösterilmiştir (Zhang vd., 2013). Literatürde yapılan çalışmalarda çözücü olarak su yerine etanol

kullanılması durumunda biyo-yağ veriminin daha fazla olduğu bulunmuştur (Brand vd., 2013; Liu vd., 2013; Liu ve Zhang, 2008; Wang vd., 2013). Bu çalışmada elde edilen en yüksek biyo-yağ verimi süperkritik etanol ortamında %5 Pd/C&0,04 mol La(OTf)<sub>3</sub> katalizörü eşliğinde 300°C sıcaklık ve 30 dakika bekleme süresinde ağ. %49,71 olarak bulunmuştur. Her iki dönüşüm türünde, Pd/C ile Pd/C & metal triflorometansülfonatların katalizör olarak kullanıldığı sıvılaştırma işlemlerinde daha yüksek biyo-yağ ve daha düşük katı ürün verimleri elde edilmiştir. Örneğin, hidrotermal sıvılaştırma işleminde 0,04 mmol La(OTf)<sub>3</sub> kullanılarak ağ. %6,94 biyo-yağ verimi elde edilirken %5 Pd/C&0,04 mol La(OTf)<sub>3</sub> katalizörü eşliğinde ağ. %10,22 biyo-yağ verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.41. Gök nar talaşının hidrotermal ortamdaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



Şekil 4.42. Gökmar talaşının süperkritik etanol ortamındaki ürün dağılımına katalizör konsantrasyonunun etkisi (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

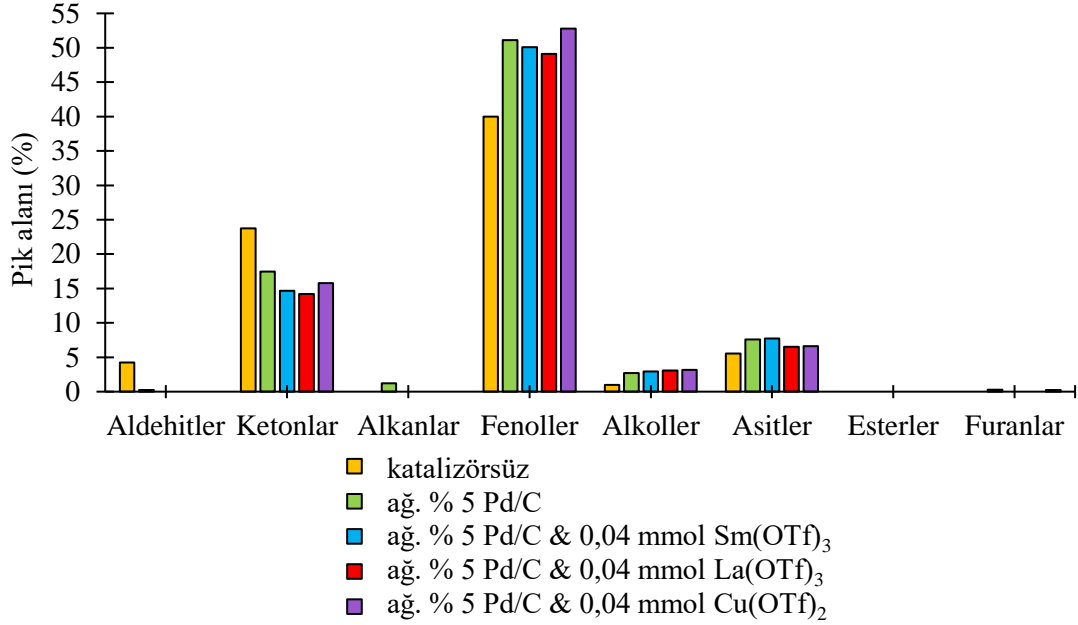
#### 4.4.4. Elde Edilen Biyo-yağların ve Katı Ürünlerin Analizi

##### 4.4.4.1. Biyo-yağların İçeriği

Şekil 4.43’de gökmar talaşının hidrotermal ortamda sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması gösterilmiştir. Katalizör çeşiti ile kimyasal sınıflandırmada önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Hidrotermal ortamda elde edilen biyo-yağlarda fenoller en bol bulunan tür olmuştur. Fenol oluşumu, katalizörlü ortamda daha fazla desteklenmiştir. Biyo-yağlarda tanımlanan fenolik bileşikler: fenol, 2-metilfenol, 2-metoksifenol, 4-metilfenol, 2-metoksi-4-metilfenol, 4-etilfenol, 4-etil-2-metoksifenol, 2,6-dimetoksifenol, 2-metoksi-4-propilfenol, 3-asetilfenol, 2-metoksi-4-asetilfenol ve 3,5-diizopropilfenol olarak bulunmuştur (Çizelge 4.22). Ketonlar biyo-yağda en çok bulunan ikinci tür olmuştur. Keton türevi olan 2-metil-2-siklopenten-1-on ve asit türevi olan 4-hidroksi-3-metoksibenzen asetik asit bileşiklerinin bağıl verimleri oldukça yüksek



bulunmuştur. Biyo-yağlarda tespit edilen diğer hidrokarbonlar aldehitler, alkoller, asitler, esterler ve furanlardır.



Şekil 4.43. Göknar talaşının hidrotermal ortamda sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

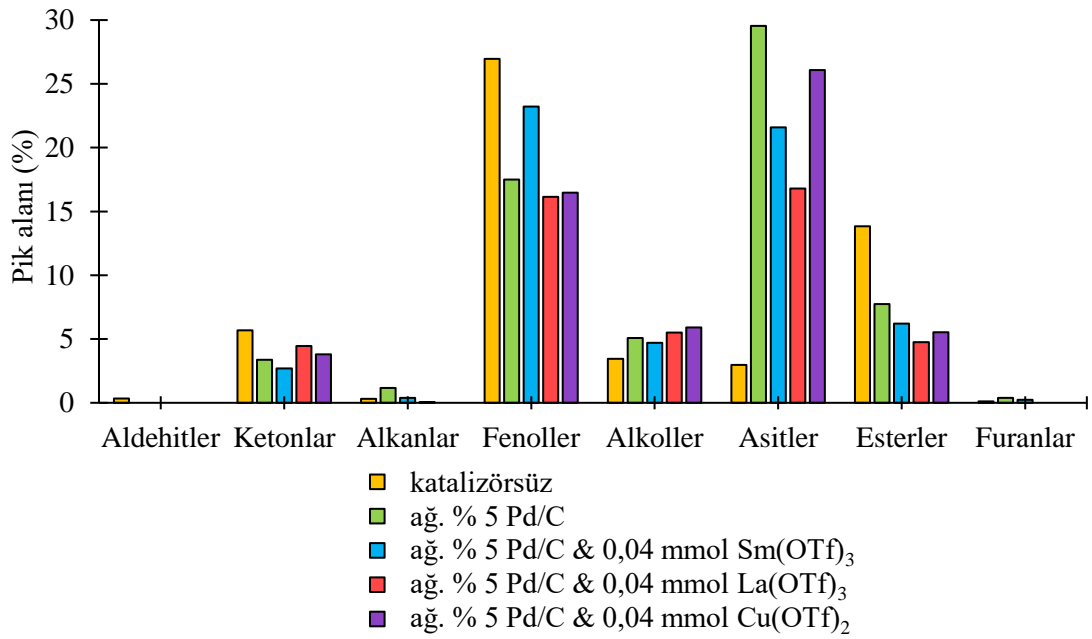
Çizelge 4.22. Göknar talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Bileşikler	Pik alanı (%)				
	-	% 5 Pd/C	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>
Asetik asit	0,64	-	-	0,27	-
1-Metoksi-2-metilpropan	-	0,65	-	-	-
3-Hidroksi-2-butanon	0,78	-	0,56	0,56	0,57
Siklopentanon	0,35	2,70	2,29	2,09	2,30
1,2-Bütandiol	0,80	-	-	-	0,64
2-Siklopenten-1-on	3,50	-	-	0,10	0,16
2-Metilsiklopentanon	-	0,93	0,81	0,71	0,77
3-Metilsiklopentanon	0,11	0,13	0,11	0,12	0,12
(E)-6,10-Dimetil-5,9-dodekadien-2-on	-	-	0,34	0,18	-
(E)-3-metil-2-penten-4-in-1-ol	0,18	-	-	-	-
2-Metil-2-siklopenten-1-on	4,16	3,31	3,32	3,12	3,49
1-(2-Furanil)etanon	1,03	0,44	0,41	0,42	0,46
2-Sikloheksen-1-on	0,28	-	-	-	-

Çizelge 4.22. (devam ediyor).

Bileşikler	Pik alanı (%)				
	-	% 5 Pd/C	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>
2,5-Heksandion	5,21	1,77	1,87	2,06	2,11
γ-Valerolakton	0,92	-	-	0,20	0,20
3-Metil-2-siklopenten-1-on	3,44	1,60	1,64	1,65	1,75
3,4-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,54	0,32	0,28	0,34	0,40
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,67	0,41	0,40	0,54	0,51
Fenol	1,45	0,84	0,85	0,89	0,96
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	0,25	-	-	0,48	0,51
3-Metil-1,2-siklopentandion	-	3,26	-	-	-
3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on	-	-	-	0,30	-
2-Hidroksi-3,5-dimetilsiklopent-2-en-1-on	0,67	0,43	0,42	-	0,45
3-Etil-2-siklopenten-1-on	-	0,23	0,21	0,19	0,27
2-Metilfenol	0,40	0,24	0,25	0,32	0,23
2-Metoksifenol	25,1	12,2	12,02	10,85	12,11
4-Metilfenol	0,82	1,23	1,26	0,60	1,36
2-Metilbenzofuran	-	0,26	-	-	0,25
2,3-Dimetil-4-hidroksi-2-bütanoiklakton	-	-	-	-	0,31
2,5-Oktandion	-	-	-	0,11	-
3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,54	-	-	-	0,08
1-Sikloheksiletanon	-	0,15	0,16	-	-
2-Metoksi-4-metilfenol	5,10	8,51	8,40	8,18	8,58
4-Etilfenol	-	0,32	0,32	0,36	0,36
2-Asetonilsiklopentanon	-	0,89	0,84	0,53	0,72
4-(1-Metiletil)-2-sikloheksen-1-on	-	0,73	-	-	-
4-Etil-2-metoksifenol	3,11	10,1	9,59	9,69	11,00
2,6-Dimetoksifenol	0,61	0,48	0,48	0,48	0,62
2-Metoksi-4-propilfenol	0,98	16,1	15,86	16,73	16,91
4-Hidroksi-2-metoksibenaldehit	-	0,23	-	-	-
Vanilin	4,26	-	-	-	-
3-Asetilfenol	0,78	0,16	0,17	0,37	-
1,2,4-Trimetoksibenzen	-	-	0,18	-	-
2-Metoksi-4-asetilfenol	1,63	0,61	0,70	0,62	0,64
1-(2,5-Dihidroksifenil)etanon	-	-	0,69	0,52	0,59
Homovanilil alkol	-	2,71	2,74	2,87	2,52
Hekzadekan	-	0,18	-	-	-
4-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-2-butanon	0,55	0,15	0,16	-	-
4-Hidroksi-3-metoksibenzenasetik asit	4,90	7,09	6,97	5,31	6,28
Heptadekan	-	0,26	-	-	-
3,5-Diizopropilfenol	-	0,17	0,18	-	-
3-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)propanoik asit	-	0,34	0,32	0,56	-
Pentadekan	-	0,12	-	-	-
Oktadekanoik asit	-	0,14	0,17	-	-
5-Alfa-androstan-17-on	-	-	0,16	-	-

Şekil 4.44’de göknar talaşının süperkritik etanol ile sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması gösterilmiştir. Ketonlar, fenoller, alkoller, asitler ve esterler biyo-yağlarda en çok bulunan türler olarak görülmüştür. Asitler ve fenoller elde edilen biyo-yağlarda baskın türler olmasına rağmen katalizör kullanılması ile fenol ve ester oluşumu bir miktar bastırılmıştır. Katalizör ile elde edilen biyo-yağlarda en çok bulunan tür 4-hidroksi-3-metoksibenzen asetik asit olmuştur (Çizelge 4.23). Hidrotermal işlem ile karşılaştırıldığında, katalizör ile elde edilen biyo-yağlarda asit oluşumu desteklenmiştir.



Şekil 4.44. Göknar talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasalların sınıflandırılması (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Çizelge 4.23. Göknar talaşının katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda tanımlanan bileşikler (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Bileşikler	Pik alanı (%)				
	-	% 5 Pd/C	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>
1-Hidroksi-2-propanon	-	1,08	-	1,43	-
3-Hidroksi-2-bütanon	0,21	-	0,57	0,76	0,68
1-Metoksi-2-metilpropan	-	1,16	-	-	-
1,2-Etandiol	1,26	-	-	1,03	-
Propilen glikol	-	-	-	0,74	-
1-Etoksibütan	-	-	0,38	-	-
2-Hidroksipropanoik asit etil ester	3,85	1,44	1,00	0,92	0,77
2-Siklopenten-1-on	0,28	-	-	-	-
2-Metilsiklopentanon	-	0,34	0,29	0,31	0,22
1-Hidroksi-2-pentanon	-	-	-	-	0,76
1,2-Bütandiol	-	0,50	-	-	0,39
2-Furanmetanol	1,80	-	-	-	-
3-Furanmetanol	-	-	-	-	0,61
Tetrahidro-2-furanmetanol	0,39	4,59	4,08	3,73	4,25
2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,29	-	-	-	-
2-Hidroksibütanoik asit etil ester	-	1,59	-	-	-
2-Hidroksibütanoik asit metil ester	1,68	-	-	-	-
Tetrahidro-2-metilfuran	-	0,38	-	-	-
Bütürolakton	0,45	0,51	0,45	0,39	0,54
Etoksiasetik asit etil ester	0,15	-	-	-	-
2-Etilsiklopentanon	-	0,59	0,69	0,48	0,52
Tetrahidro-2-(metoksimetil)furan	-	-	0,24	-	-
3-Metil-2-siklopenten-1-on	0,16	-	-	-	-
2-Hidroksisikloheksanon	-	-	-	-	0,39
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,24	0,45	0,50	0,59	0,33
2,5-Dietoksitetrahidrofuran	0,10	-	-	-	-
3-Metil-1,2-siklopentandion	0,70	-	-	0,05	-
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	1,09	-	-	-	-
2-Furankarboksilik asit etil ester	0,32	0,28	0,19	0,25	0,14
4-Oksopentanoik asit etil ester	1,46	-	0,44	-	0,42
2-Metoksifenol	5,52	2,20	1,84	1,81	1,80
Etil-2-hidroksiheksanoat	-	0,58	-	-	-
3-Etil-4-oktanol	-	-	0,63	-	-
1-Oktin-4-ol	-	-	-	-	0,65
3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	1,67	0,41	0,20	0,35	0,37
2-Etoksifenol	0,22	-	-	-	-
Benzoik asit etil ester	-	-	-	0,04	-
5-Okzoheksanoik asit etil ester	-	-	0,18	-	0,15
2-Metoksi-3-metilfenol	0,42	-	-	-	-
4-Etilfenol	0,21	-	0,26	-	-
2-Etilfenol	-	-	-	-	0,25
Bütandioik asit dietil ester	1,78	0,81	0,81	0,59	0,93
2-Metoksi-4-metilfenol	3,08	1,71	1,58	1,13	1,34
2-Hidroksi-3-propil-2-siklopenten-1-on	0,22	-	-	-	-

Çizelge 4.23. (devam ediyor).

Bileşikler	Pik alanı (%)				
	-	% 5 Pd/C	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	ağ. % 5 Pd/C & 0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>
Dietilmetilsüksinat	0,42	-	-	-	0,25
3,5-Dietil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	-	-	-	0,10	-
4-Propilfenol	-	-	-	0,09	-
4-Etil-2-metoksifenol	5,05	8,66	9,07	6,80	7,91
Pentandioik asit dietil ester	-	0,75	0,70	0,70	0,88
4-Etil-1,2-dimetoksibenzen	-	-	0,12	0,08	-
2-Metoksi-3-(2-propenil)fenol	1,51	-	-	-	-
2-Metoksi-4-propilfenol	7,58	4,92	5,93	6,32	5,16
Hekzandioik asit dietil ester	0,21	0,29	0,34	0,40	0,28
Vanilin	0,33	-	-	-	-
2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol	3,36	-	-	-	-
1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon	0,37	-	-	-	-
4-Hidroksi-3-metoksibenzenasetik asit metil	-	0,51	0,83	0,41	-
4-Hidroksi-3-metoksibenzoik asit etil ester	0,89	0,30	0,29	0,35	0,46
Dietilfталat	0,17	-	-	-	-
Hekzadekan	-	-	-	0,07	-
3-Hidroksi-4-metoksisinamik asit	0,14	-	-	-	-
4-Hidroksi-5-metoksifenilasetilformik asit	-	0,55	-	-	-
Etilhomovanilat	0,45	-	0,15	-	-
4-(Etoksimetil)-2-metoksifenol	-	-	4,53	-	-
4-Hidroksi-3-metoksibenzenasetik asit	2,82	28,9	21,60	16,80	26,08
Pentadekan	0,09	-	-	-	-
Etil-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)propiyonat	0,36	0,38	0,51	0,41	0,41
Oktadekan	0,23	-	-	-	-
Heksadekanoik asit etil ester	0,23	-	-	0,06	-
Heptadekanoik asit etil ester	0,40	-	-	-	-
Linoleik asit etil ester	0,34	-	-	-	-
Etil oleat	0,51	-	-	-	-
Oktadekanoik asit etil ester	0,24	0,49	0,47	0,39	0,50
Metil dihidroabietat	0,38	0,31	0,29	0,24	0,35

#### 4.4.4.2. Biyo-yağlardaki Bileşenlerin Kaynama Noktası Dağılımı

Hidrokarbonlar, fraksiyonlarına göre hafif nafta (<KN: 93°C), ağır nafta (KN: 93-204°C), hafif gaz yağı (KN: 204-343°C) ve ağır gaz yağı (>KN: 343°C) olarak gruplandırılır. Bu çalışmada, biyo-yağlarda bulunan hidrokarbonların kaynama noktası dağılımları azot atmosferi altında TGA cihazı kullanılarak bulunmuş ve Çizelge 4.24'de verilmiştir. Katalitik süperkritik etanol işleminden elde edilen biyo-yağın hafif nafta fraksiyonu katalitik olmayan işleminden elde edilenden daha düşük bulunmuştur. Bununla birlikte, katalitik hidrotermal işlem için hafif nafta

fraksiyonunda net bir eğilim gözlenmemiştir. Her iki dönüşüm tipinde de tek başına metal triflorometansülfonatlarla gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemine kıyasla Pd/C ile birlikte metal triflatların kullanılması elde edilen biyo-yağlarda ağır nafta fraksiyonunun azalmasına yol açmıştır. Katalizörler, süperkritik etanol ortamında elde edilen biyo-yağlarda hafif gaz yağı fraksiyonunu arttırmıştır. Hidrotermal işlem için hafif gaz yağı fraksiyonundaki değişimlerde net bir eğilim gözlenmemiştir. La(OTf)<sub>3</sub> katalizörü hariç tüm katalizörler hidrotermal ortamda ağır gaz yağı fraksiyonunu arttırmıştır. Aynı eğilim, süperkritik etanol işleminde Cu(OTf)<sub>2</sub> katalizörü dışında gözlenmiştir.

Çizelge 4.24. Gök nar talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların kaynama noktası dağılımları (ağ. %) (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Proses	Katalizör	<93°C	93–204°C	204–343°C	>343°C
<b>Hidrotermal</b>	katalizörsüz	3,1	34,0	39,3	13,9
	ağ. % 5 Pd/C	4,8	32,2	38,8	20,7
	0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	2,6	31,4	41,9	15,7
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	2,6	27,5	41,1	23,6
	0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	4,2	40,8	32,6	12,3
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	3,0	28,7	39,0	23,1
	0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	3,5	35,1	37,3	14,6
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	4,5	32,0	38,2	21,6
<b>Süperkritik etanol</b>	katalizörsüz	7,1	39,2	30,1	16,4
	ağ. % 5 Pd/C	4,5	28,3	38,8	20,3
	0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	3,1	30,3	38,5	18,6
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	5,2	28,8	37,4	20,3
	0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	3,6	30,9	36,0	17,4
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	4,4	30,5	37,9	19,5
	0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	4,6	38,0	37,5	14,6
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	4,3	29,9	37,3	18,6

#### 4.4.4.3. Biyo-yağ ve Katı Ürünlerin Elementel Bileşimi

Çizelge 4.25’de gök nar talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel bileşenleri ve üst ısıl değerleri gösterilmiştir. Biyo-yağların üst ısıl değerlerinin hammaddenin üst ısıl değerinden çok daha fazla olduğu görülmektedir. Katalizör ile elde edilen biyo-yağların üst ısıl değerleri daha yüksek bulunmuştur. Özellikle Pd/C katalizörünün tek başına ya da metal

triflorometansülfonatlarla birlikte kullanılması biyo-yagların üst ısıl değerlerinin artmasına neden olmuştur. En yüksek üst ısıl değer, ağı. %5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub> katalizörü ile yapılan hidrotermal işlemde elde edilen biyo-yagda 30,46 MJ/kg olarak belirlenirken, en yüksek karbon içeriği ise yine aynı katalizör eşliğinde ağı. %72,62 olarak bulunmuştur. Katı ürünlerin üst ısıl değerleri Pd/C& Sm(OTf)<sub>3</sub> içeren işlem hariç katalizör kullanımı ile artmıştır. Yüksek ısıl değerler biyo-yag ve katı ürünlerin karbon içeriklerinin artması ve oksijen içeriklerinin azalması ile açıklanabilir. Hammaddenin O/C atomik oranı 0,76 iken, katalizör ilavesi ile elde edilen biyo-yaglarda ise oran 0,21-0,31 aralığına kadar düşmüştür. Düşük O/C oranları katalizörlerin dekarboksilasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarını desteklediklerini göstermektedir. Ortamda fazla su bulunmasına rağmen dehidrasyon tepkimeleri hidrotermal ortamda genellikle yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.25. Gökmar talaşının hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yagların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Katalizör	Ürün Tipi	C (ağı.%)	H (ağı.%)	N (ağı.%)	O <sup>a</sup> (ağı.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
	Hammadde	46,30	6,49	0,10	47,10	1,68	0,76	16,51
katalizörsüz	Biyo-yag	66,16	6,17	0,08	27,60	1,12	0,31	26,24
ağı. % 5 Pd/C	Biyo-yag	71,91	6,47	0,14	21,48	1,08	0,22	29,71
0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	Biyo-yag	67,08	6,20	0,10	26,62	1,11	0,30	26,78
ağı. % 5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	Biyo-yag	72,19	6,50	0,14	21,17	1,08	0,22	29,90
0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	Biyo-yag	66,51	6,45	0,09	26,95	1,16	0,30	26,87
ağı. % 5 Pd/C&0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	Biyo-yag	71,63	6,88	0,13	21,37	1,15	0,22	30,22
0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	Biyo-yag	66,70	6,38	0,12	26,80	1,15	0,30	26,87
ağı. % 5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	Biyo-yag	72,62	6,70	0,17	20,51	1,11	0,21	30,46
katalizörsüz	Katı ürün	53,78	4,91	0,19	41,13	1,10	0,57	17,85
ağı. % 5 Pd/C	Katı ürün	54,73	4,79	0,21	40,27	1,05	0,55	18,15
0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	Katı ürün	62,47	5,17	0,21	32,15	0,99	0,39	22,75
ağı. % 5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	Katı ürün	50,41	4,71	0,25	44,63	1,12	0,66	15,80
0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	Katı ürün	60,62	5,14	0,25	34,00	1,02	0,42	21,75
ağı. % 5 Pd/C&0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	Katı ürün	57,53	4,67	0,19	37,60	0,97	0,49	19,41
0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	Katı ürün	56,46	5,01	0,17	38,36	1,06	0,51	19,39
ağı. % 5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	Katı ürün	55,41	4,76	0,24	39,59	1,03	0,54	18,46

<sup>a</sup> farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.26'da göknar talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin elementel bileşenleri ve üst ısıl değerleri gösterilmektedir. Biyo-yagların karbon ve hidrojen içerikleri hammaddeye kıyasla önemli ölçüde iyileştirilirken, oksijen içeriği ise etkili bir şekilde azaltılmıştır. Hidrotermal işlemde katalizör ile biyo-yaglarda daha düşük oksijen içerikleri elde edilirken (Çizelge 4.25), süperkritik etanol işleminde benzer eğilim gözlenmemiştir (Çizelge 4.26). Hidrotermal işleme benzer bir şekilde Pd/C katalizörünün tek başına ya da metal triflorometansülfonatlarla birlikte kullanılması biyo-yagların üst ısıl değerlerinin artmasına neden olmuştur. Ek olarak, süperkritik etanol sıvılaştırılmasında Pd/C katalizörünün tek başına ya da metal triflorometansülfonatlarla birlikte kullanılması üretilen biyo-yagın, aynı katalizörlerle hidrotermal işlemde elde edilen biyo-yaglardan daha iyi üst ısıl değere sahip olmasını sağlamıştır. Örneğin, %5 Pd/C eşliğinde süperkritik etanol ile elde edilen biyo-yag 32,38 MJ/kg'lık üst ısıl değere sahip iken; aynı katalizör ile hidrotermal ortamda üretilen biyo-yagın üst ısıl değeri 29,71 MJ/kg'dır. Süperkritik etanol işleminde en yüksek üst ısıl değer, ağ. %5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf)<sub>3</sub> ile elde edilen biyo-yagda 32,39 MJ/kg olarak bulunmuştur. En yüksek karbon içeriği ağ. %73,4 olarak ağ. %5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub> katalizörü ile elde edilmiştir. Hidrotermal işlem ile karşılaştırıldığında, süperkritik etanol işlemiyle elde edilen tüm biyo-yagların H/C oranı daha yüksek bulunmuştur. Bu durum süperkritik etanol işlemiyle elde edilen biyo-yagların daha düşük aromatik içeriğe sahip olduğunu gösterir (Brown vd., 2010).



Çizelge 4.26. Gökнар talaşının süperkritik etanol sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağların ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

Katalizör	Ürün Tipi	C (ağ.%)	H (ağ.%)	N (ağ.%)	O <sup>a</sup> (ağ.%)	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	ÜİD (MJ/kg)
	Hammadde	46,30	6,49	0,10	47,10	1,68	0,76	16,51
katalizörsüz	Biyo-yağ	61,69	7,78	0,23	30,30	1,51	0,37	26,55
ağ.% 5 Pd/C	Biyo-yağ	71,88	8,13	0,24	19,75	1,36	0,21	32,38
0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	Biyo-yağ	61,70	7,23	0,20	30,87	1,41	0,38	25,66
ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	Biyo-yağ	72,94	7,79	0,25	19,02	1,28	0,20	32,39
0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	Biyo-yağ	63,15	7,11	0,20	29,54	1,35	0,35	26,22
ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	Biyo-yağ	70,52	7,55	0,24	21,70	1,28	0,23	30,74
0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	Biyo-yağ	62,05	6,97	0,20	30,78	1,35	0,37	25,43
ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	Biyo-yağ	73,36	7,54	0,27	18,83	1,23	0,19	32,20
katalizörsüz	Katı ürün	54,86	5,58	0,20	39,36	1,22	0,54	19,49
ağ.% 5 Pd/C	Katı ürün	54,95	5,48	0,12	39,45	1,20	0,54	19,36
0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	Katı ürün	58,18	5,73	0,14	35,96	1,18	0,46	21,43
ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	Katı ürün	56,68	5,22	0,16	37,94	1,11	0,50	19,84
0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	Katı ürün	59,41	5,55	0,16	34,89	1,12	0,44	21,77
ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	Katı ürün	54,70	5,15	0,17	39,98	1,13	0,55	18,70
0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	Katı ürün	58,01	5,73	0,14	36,11	1,19	0,47	21,35
ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	Katı ürün	52,77	5,19	0,07	41,96	1,18	0,60	17,76

<sup>a</sup> farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.27’de hidrotermal ve süperkritik etanol işlemlerinden elde edilen biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri gösterilmiştir. Her iki dönüşüm türünde de katalizör kullanılmasıyla biyo-yağlardan geri kazanılan karbon yüzdeleri artmıştır. Bununla birlikte, süperkritik etanol işleminde biyo-yağlardan geri kazanılan karbon yüzdesi ve geri kazanılan toplam karbon yüzdesi hidrotermal işleme göre önemli ölçüde yüksektir. Bu durum süperkritik etanol işlemi ile elde edilen daha yüksek biyo-yağ verimine bağlanabilir. Her iki dönüşüm türünde de, biyo-yağlardan geri kazanılan karbon yüzdesi tek başına metal triflorometansülfonatlarla gerçekleştirilen işleme göre Pd/C ile artarken, katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdesi Pd/C ile azalmıştır.

Çizelge 4.27. Biyo-yağlar ve katı ürünlerden geri kazanılan karbon yüzdeleri (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

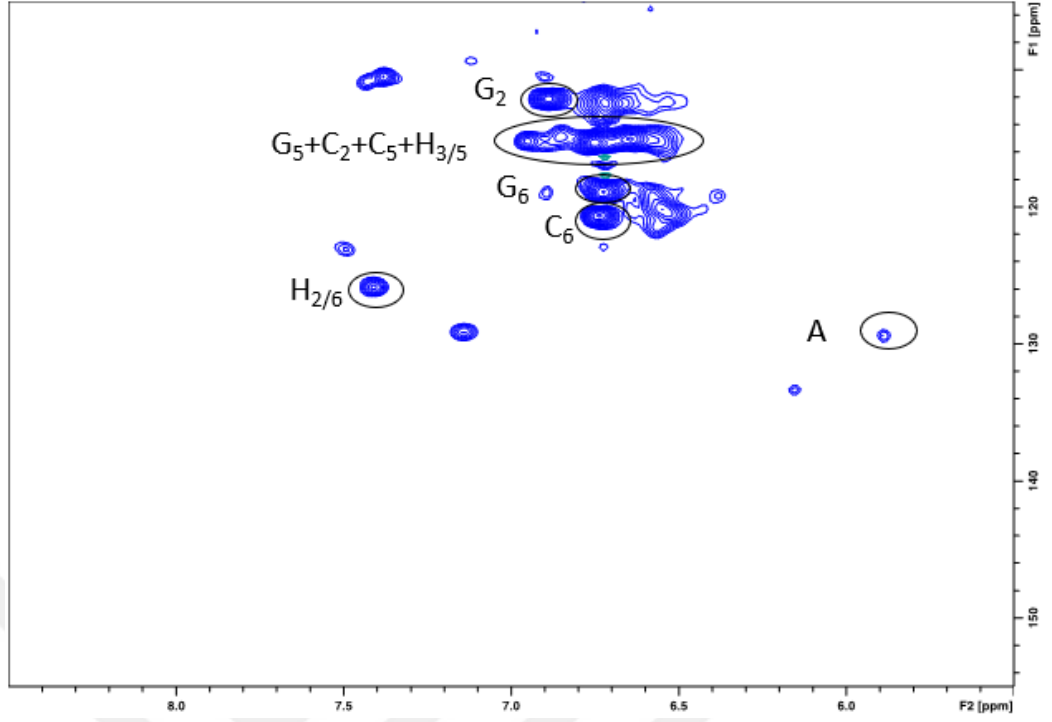
Proses	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	Biyo-yağlardan geri kazanılan karbon (%)	Katı ürünlerden geri kazanılan karbon (%)	Geri kazanılan toplam karbon (%)
Hidrotermal	katalizörsüz	7,26	48,75	56,01
	ağ.% 5 Pd/C	16,26	36,07	52,33
	0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	9,85	56,37	66,22
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	15,34	33,02	48,36
	0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	9,97	55,47	65,44
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	15,81	38,28	54,09
	0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	8,72	52,80	61,52
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	13,72	38,89	52,62
Süperkritik etanol	katalizörsüz	38,24	49,29	87,53
	ağ.% 5 Pd/C	73,37	23,29	96,66
	0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	40,39	51,31	91,70
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Sm(OTf) <sub>3</sub>	77,89	20,73	98,61
	0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	41,18	49,56	90,73
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol La(OTf) <sub>3</sub>	75,71	23,73	99,45
	0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	39,55	50,98	90,53
	ağ. % 5 Pd/C&0.04 mmol Cu(OTf) <sub>2</sub>	74,15	21,56	95,72

Süperkritik etanol işlemi için etanol geri kazanımları 300°C sıcaklık 30 dakika bekleme süresinde katalizörsüz ve katalizörlü (ağ. %5 Pd/C) ortamda sırasıyla hacimce %91,2±1,1 ve %88,0±1,4 olarak bulunmuştur. Etanol kaynaklı ürünlerin biyo-yağlara katılımının sınırlı olduğu söylenebilir. Aynı koşullar altında etanolün biyokütle olmadan katalizörsüz ve katalizörlü (ağ. %5 Pd/C) ortamda geri kazanımları sırasıyla hacimce %98,0±1,5 ve %92,0±1,3 olarak bulunmuştur. Etanolün bir kısmının Pd/C katalizörü yardımıyla gaz halindeki ürünlere dönüştüğü düşünülmüştür.

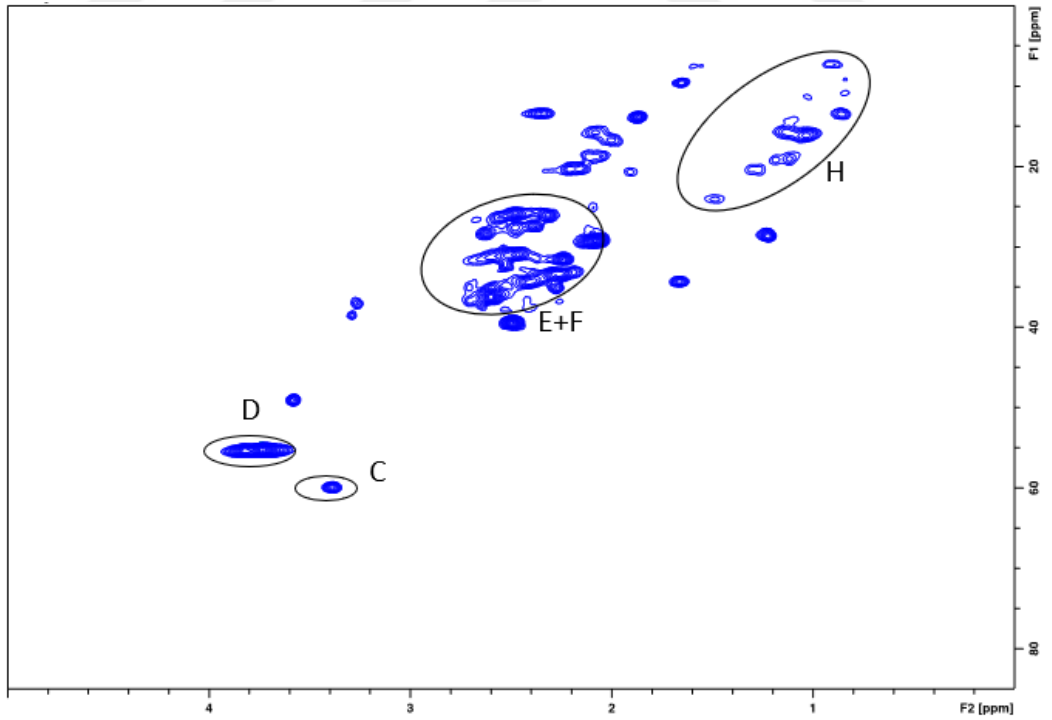
#### 4.4.4.4. Biyo-Yağlardaki Bileşiklerin NMR ile Analizi

Biyo-yağlardaki aromatik ve alifatik C-H bağlarını analiz edip göknar ağacının depolimerizasyonu sırasında oluşan yapısal değişimi incelemek için iki boyutlu HSQC-NMR analizi kullanılmıştır. Göknar ağacının su ve etanol içerisinde depolimerizasyonundan kaynaklanan biyo-yağların aromatik ve alifatik C-H bağları rapor edilmiştir (Şekil 4.45-4.76). Biyo-yağlardaki C-H bağlarının kimyasal kaymaları daha önce yayınlanan çalışmaya göre belirtilmiştir ve harflendirmeler Şekil 5 ve Şekil 6 ile aynı verilmiştir (Hao vd., 2019). Şekil 4.45 ve Şekil 4.49

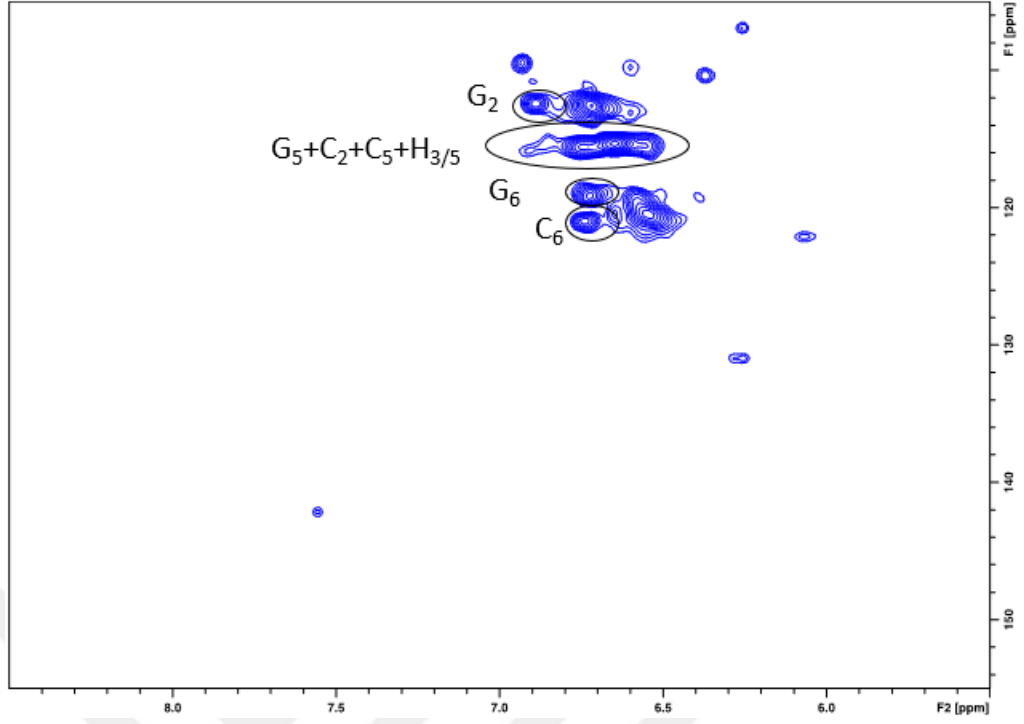
karşılaştırıldığında, Pd/C katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen hidrotermal işlem ile *p*-hidroksifenil birimlerindeki [ $\delta_C/\delta_H=128.0/7.2$ ]  $H_{2/6}/C_{2/6}$  yapılarının tamamıyla uzaklaştırıldığı görülmektedir. Lignin alt birimlerinden *p*-hidroksifenilin aksine guasil ve katekol tipi birimlerin Pd/C katalizörlü hidrotermal işlem sonrası yapıda kaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.53, Şekil 4.61 ve Şekil 4.69'a göre, sistemde sadece Lewis asitleri varken *p*-hidroksifenil birimleri bozulmadan kalmıştır. Şekil 4.57, 4.65 ve 4.73'e göre, Lewis asidi [Cu(OTf)<sub>2</sub>] hariç ikili katalizör *p*-hidroksifenil birimlerinin uzaklaştırılmasında benzer performans sergilemiştir. Şekil 4.47 ve Şekil 4.51 karşılaştırıldığında, guasil tipi C-H bağları etanolde Pd/C ile kısmen uzaklaştırılmıştır.  $C_2/H_2$  ve  $C_6/H_6$  büyük oranda diğer sinyallerle çakıştığından bu gözlemin  $C_6/H_6$  [ $\delta_C/\delta_H=119.1/6.8$ ] tarafından belirlendiği göz önünde bulundurulmalıdır. İkili katalizör sisteminin Pd/C ile benzer performans gösterirken, Lewis asitleri biyo-yaglardaki guasil tipi yapıların uzaklaştırılmasında tek başlarına yeterli değildir. Etanol içerisinde üretilen biyo-yaglardaki alifatik C-H bağlarının Pd/C veya ikili katalizör tarafından kısmi olarak uzaklaştırılan B tipi C-H bağları olduğu sonucuna ulaşılabilir. Şekil 4.45 ve Şekil 4.47 karşılaştırıldığında, hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yaglarda H tipi yapı gözlenmiştir. Ancak, etanol ortamında elde edilen biyo-yaglarda parçalanma ürünü olarak H tipi yapının bulunmadığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Şekil 4.46 ve Şekil 4.48 kıyaslandığında ligninin yan zincirlerinde oksijene bitişik C-H bağları ile temsil edilen A&B tipi C-H'lar sadece etanol ortamındaki parçalanma ürünlerinde bulunmuştur.



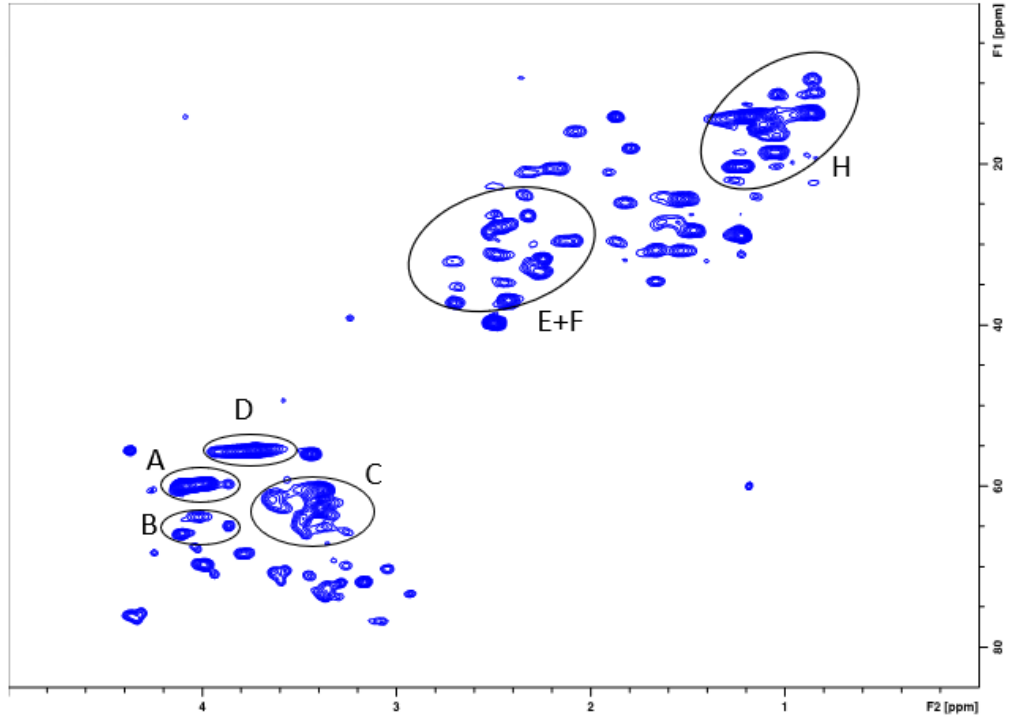
Şekil 4.45. Katalizörsüz hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



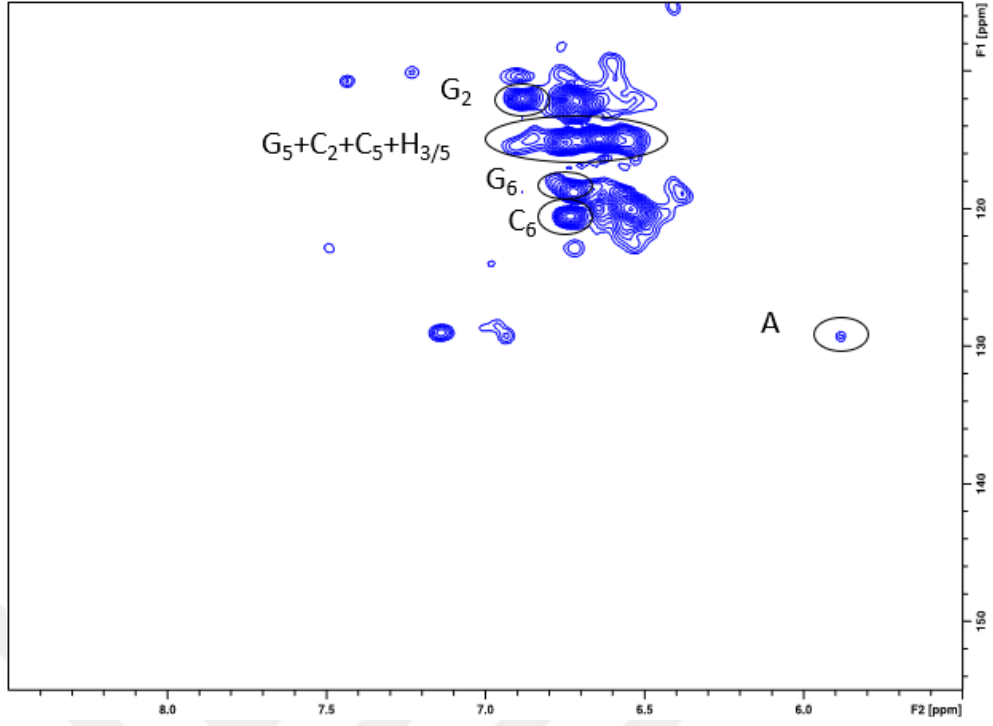
Şekil 4.46. Katalizörsüz hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



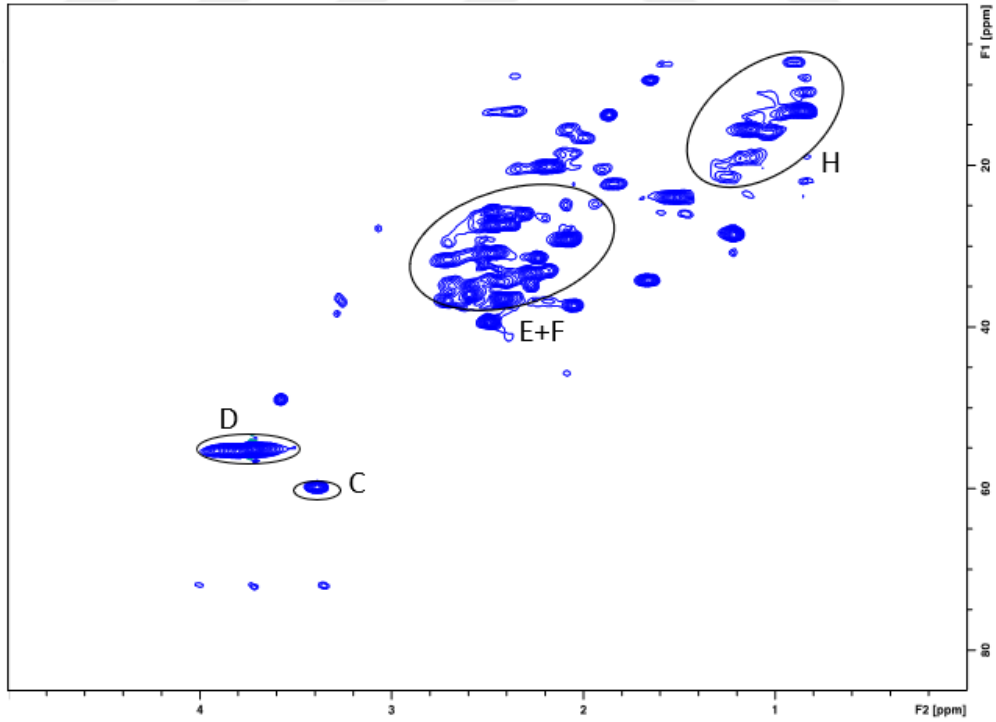
Şekil 4.47. Katalizörsüz süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



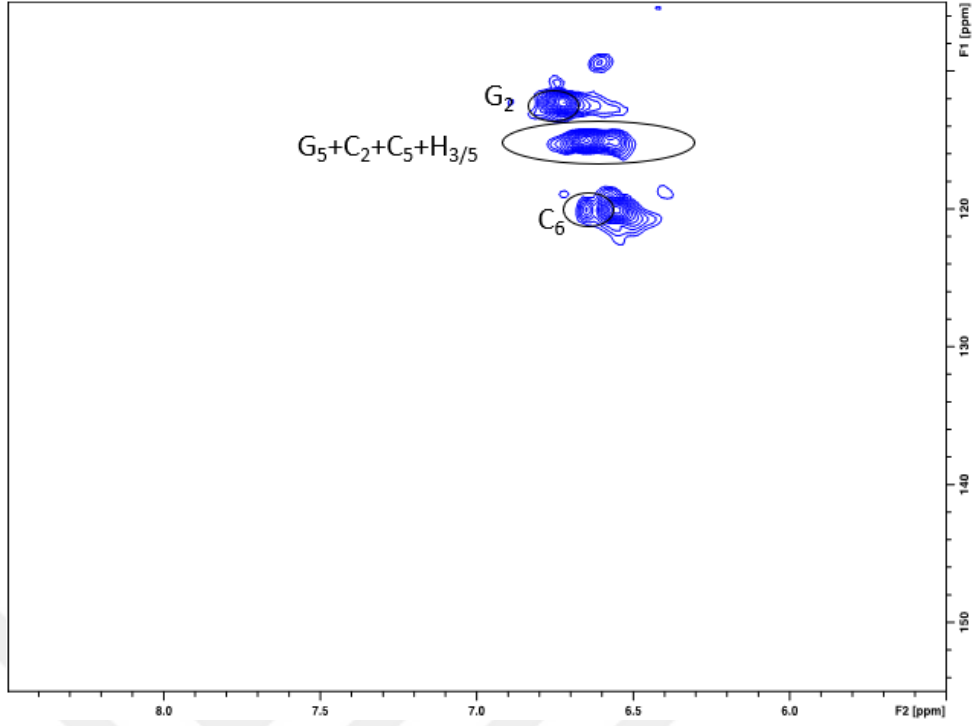
Şekil 4.48. Katalizörsüz süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



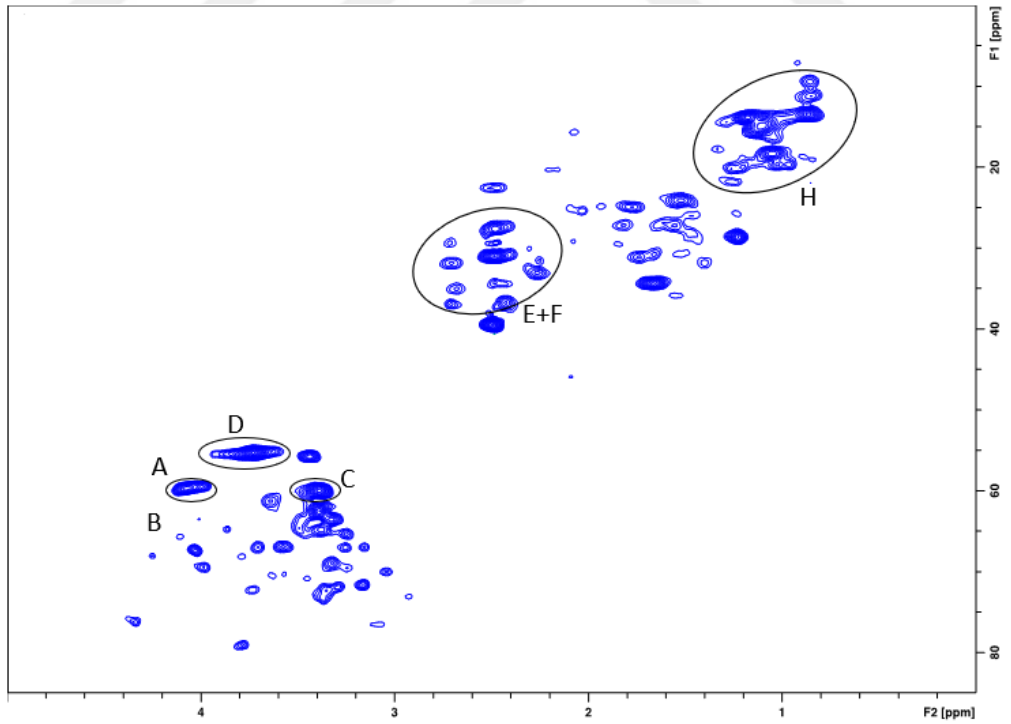
Şekil 4.49. %5 Pd/C eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



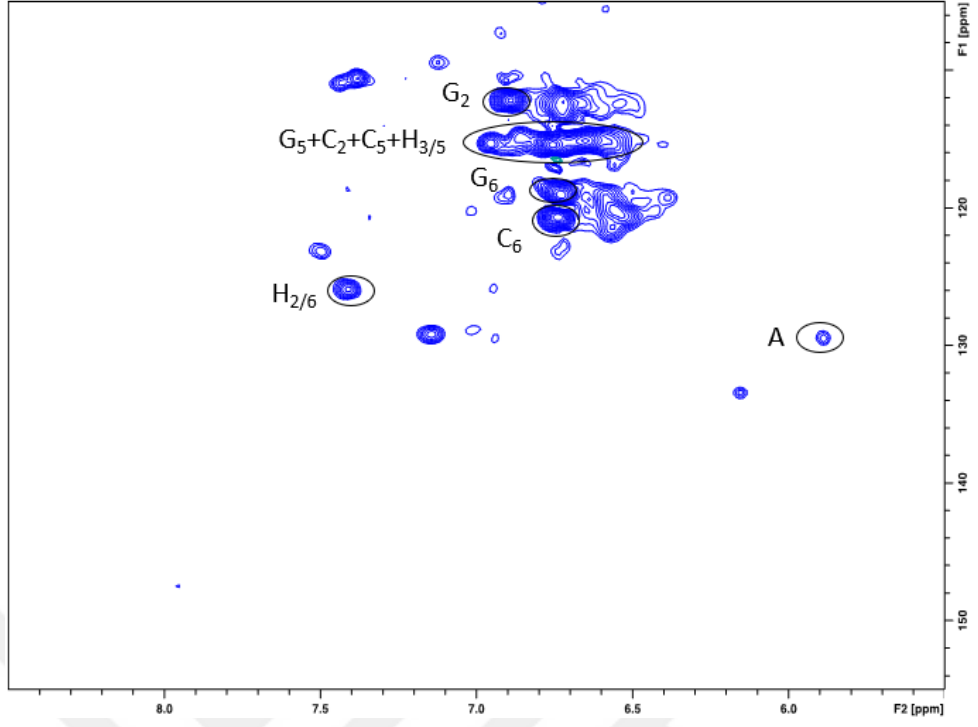
Şekil 4.50. %5 Pd/C eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



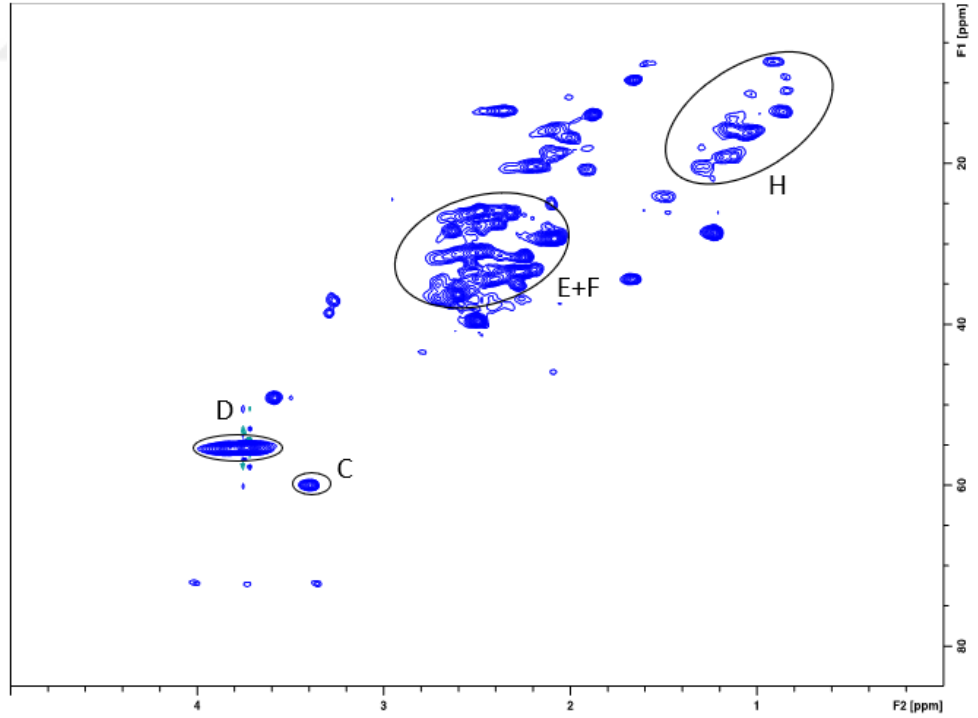
Şekil 4.51. %5 Pd/C eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



Şekil 4.52. %5 Pd/C eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

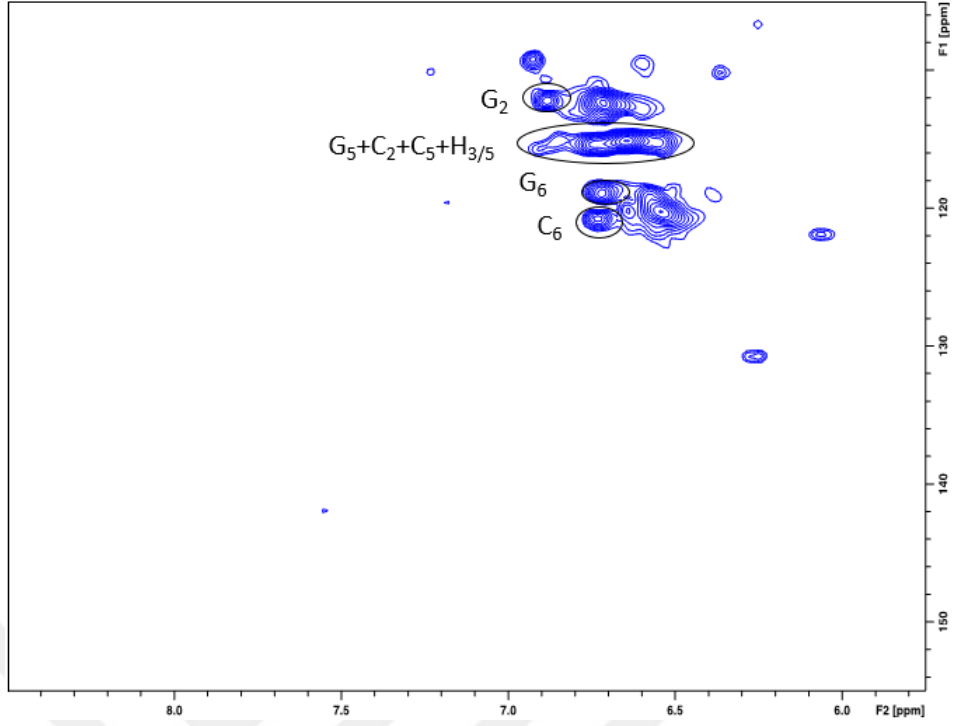


Şekil 4.53. 0,04 mmol  $\text{Sm}(\text{OTf})_3$  eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk,  $\text{PH}_2=2$  MPa).

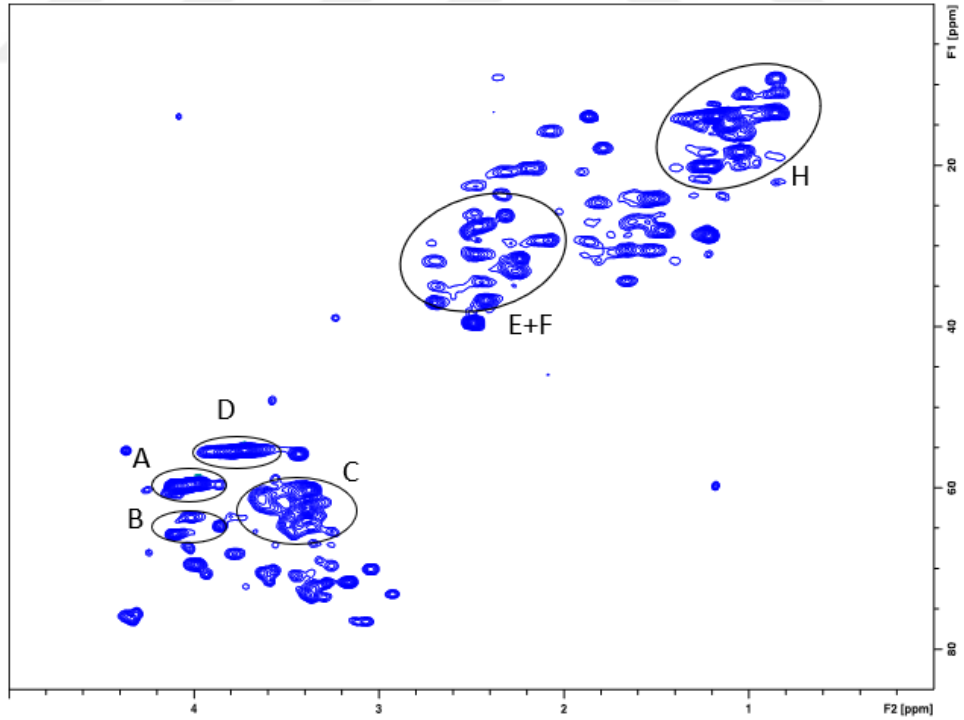


Şekil 4.54. 0,04 mmol  $\text{Sm}(\text{OTf})_3$  eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk,  $\text{PH}_2=2$  MPa).

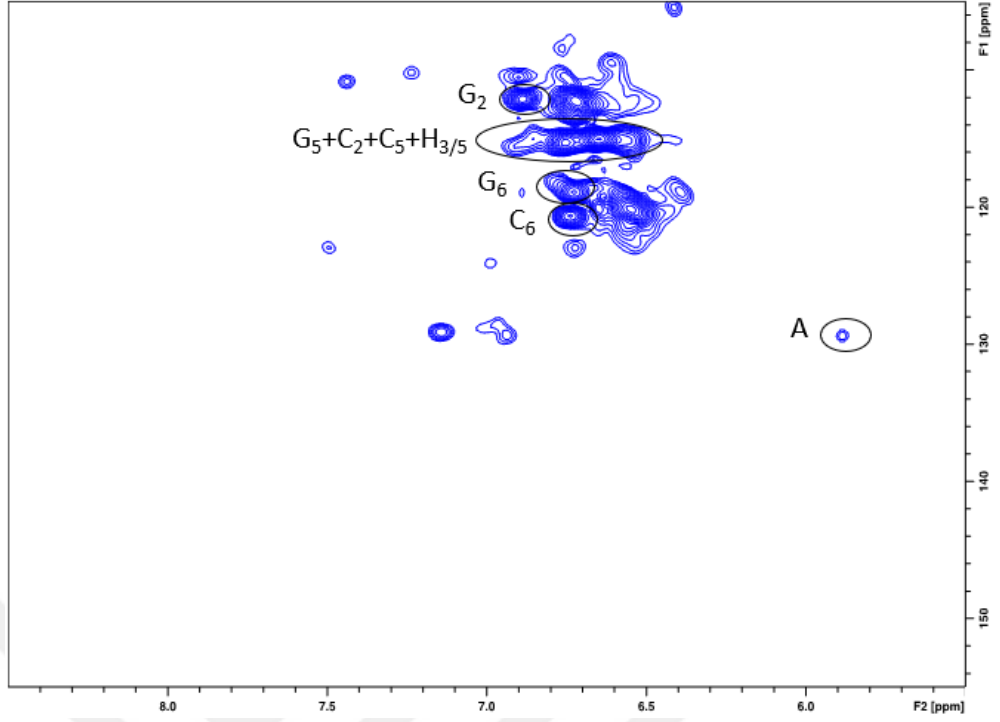




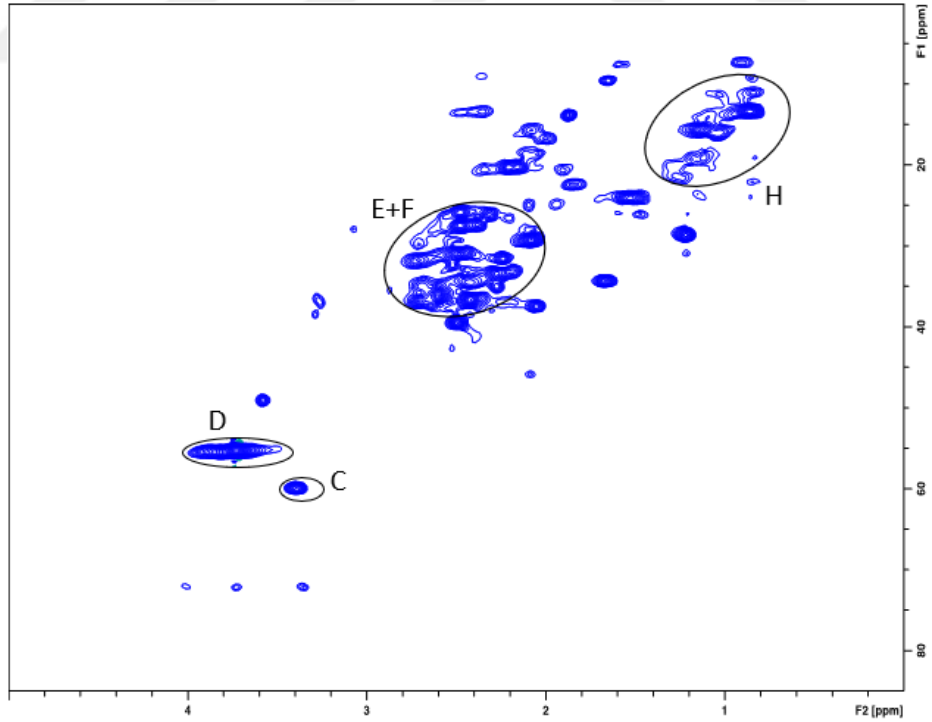
Şekil 4.55. 0,04 mmol  $\text{Sm}(\text{OTf})_3$  eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk,  $\text{PH}_2=2$  MPa).



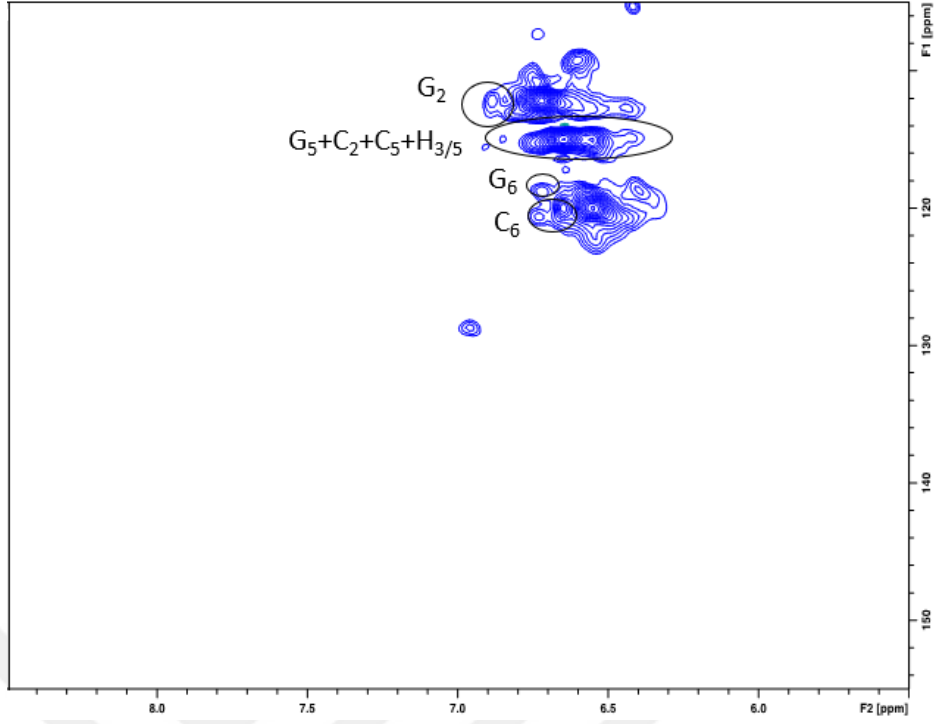
Şekil 4.56. 0,04 mmol  $\text{Sm}(\text{OTf})_3$  eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk,  $\text{PH}_2=2$  MPa).



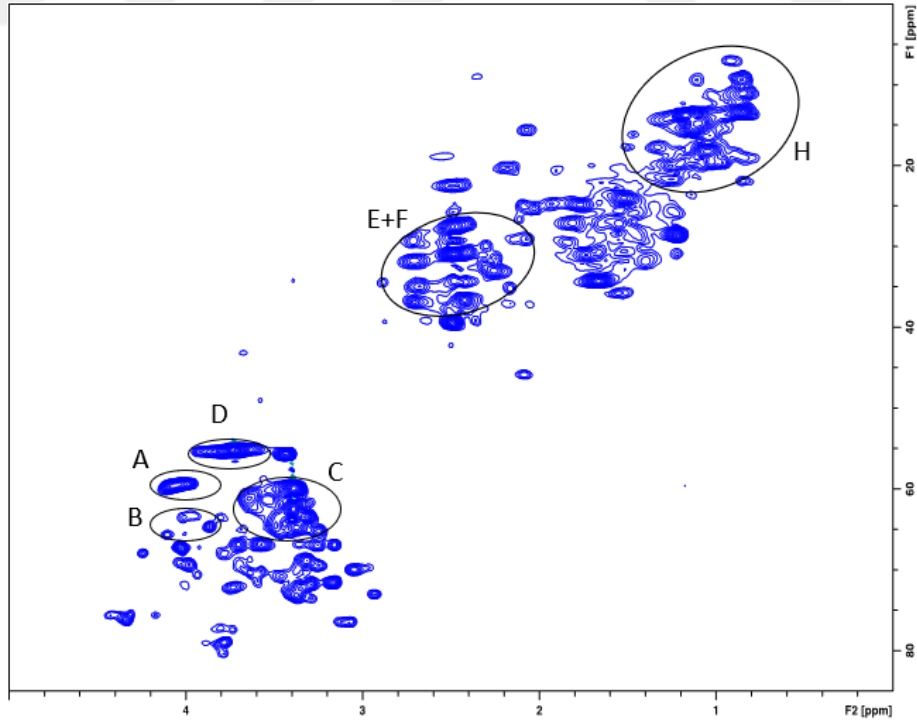
Şekil 4.57. %5 Pd/C&0,04 mmol Sm(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



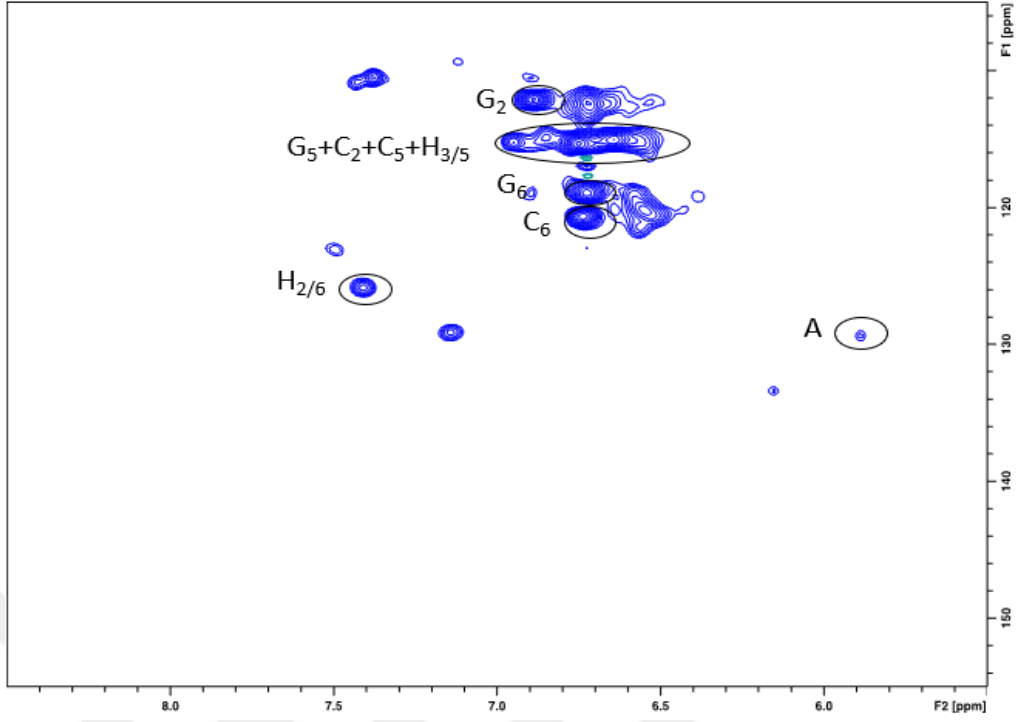
Şekil 4.58. %5 Pd/C&0,04 mmol Sm(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



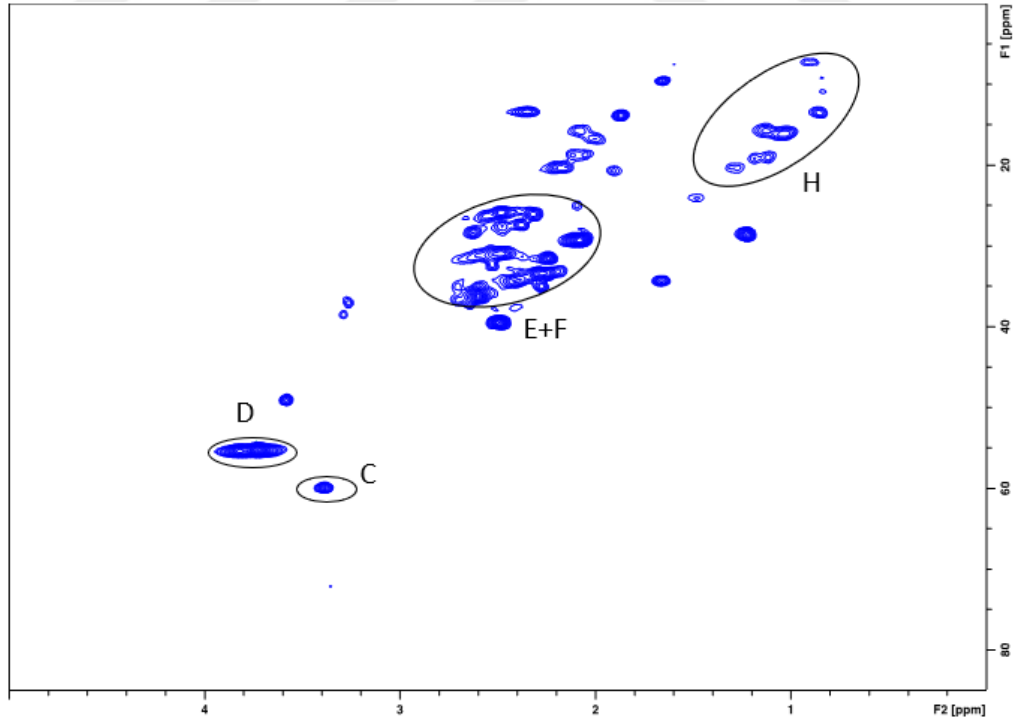
Şekil 4.59. %5 Pd/C&0,04 mmol Sm(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



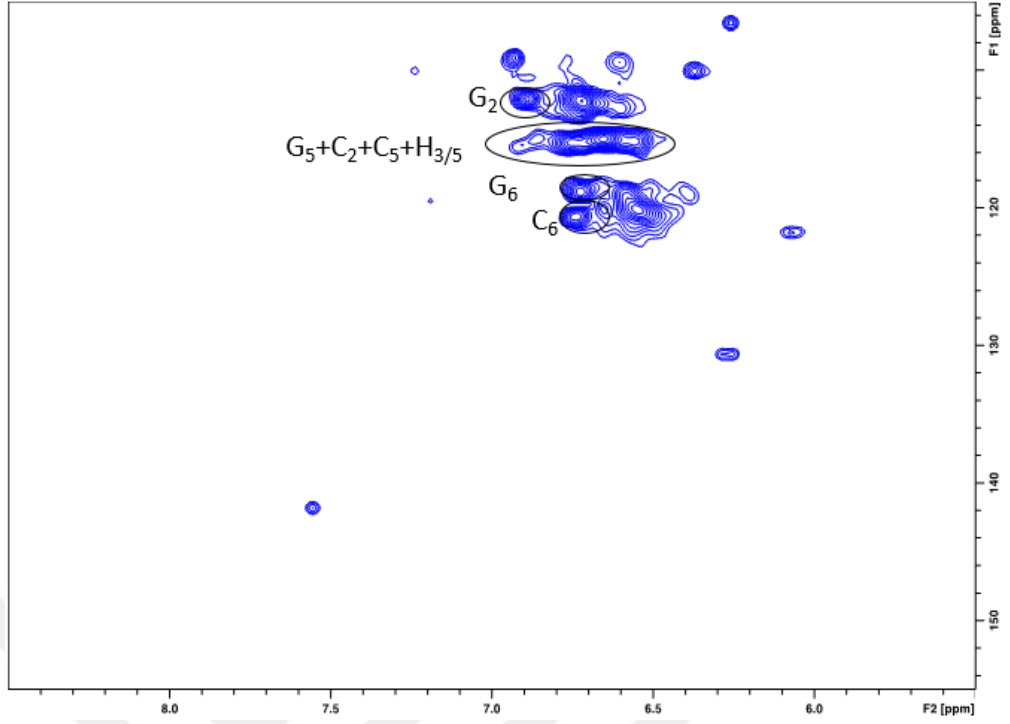
Şekil 4.60. %5 Pd/C&0,04 mmol Sm(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



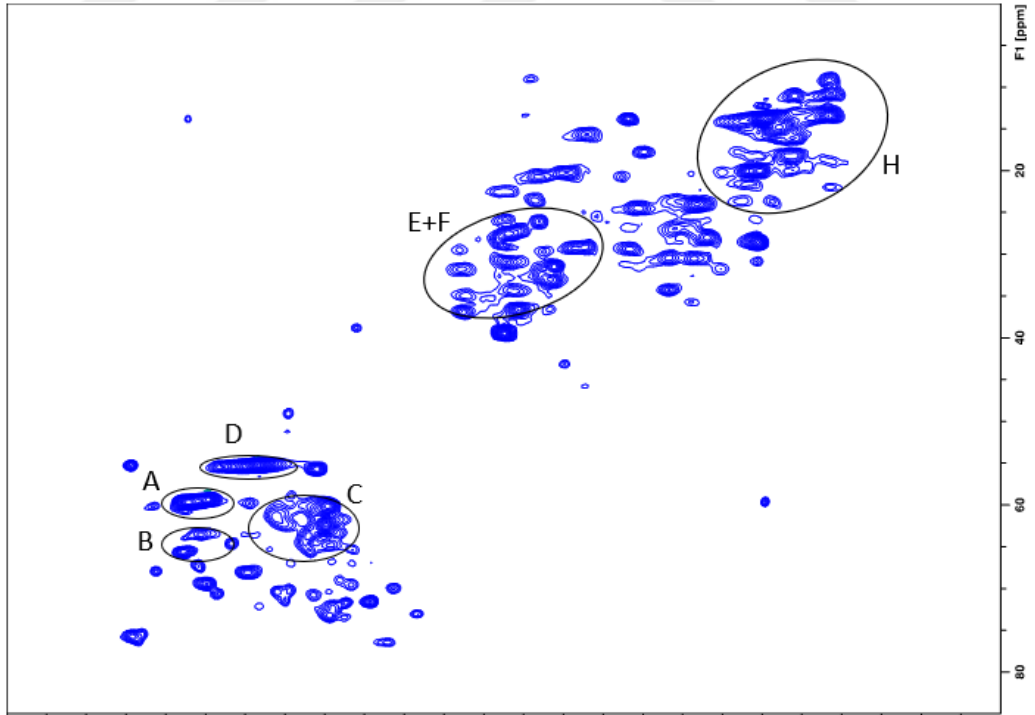
Şekil 4.61. 0,04 mmol La(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



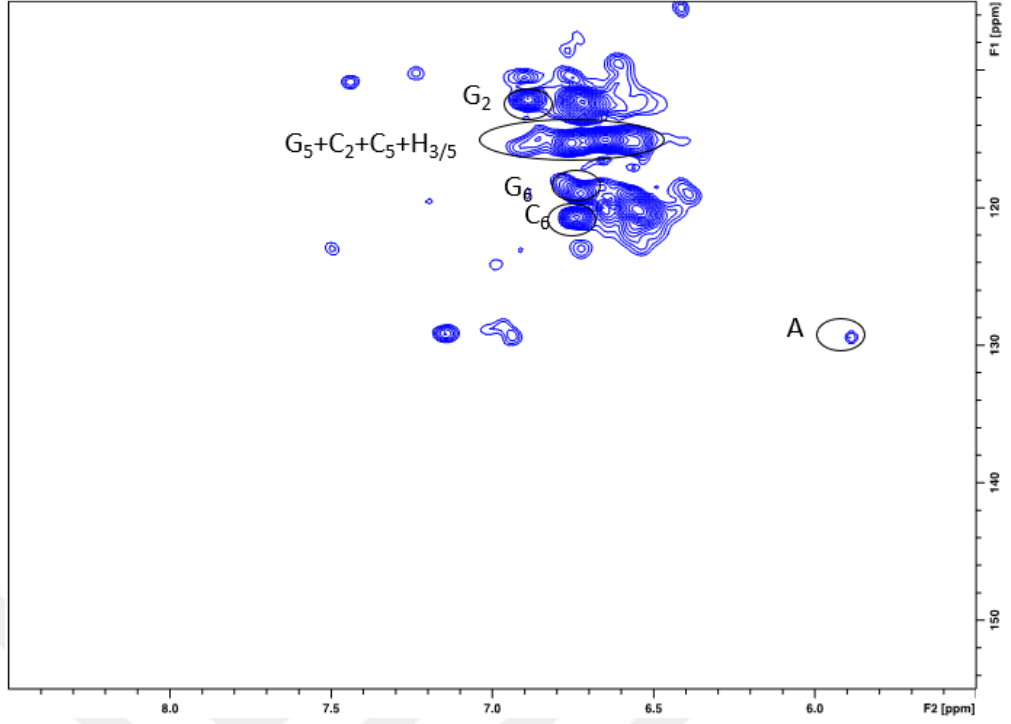
Şekil 4.62. 0,04 mmol La(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



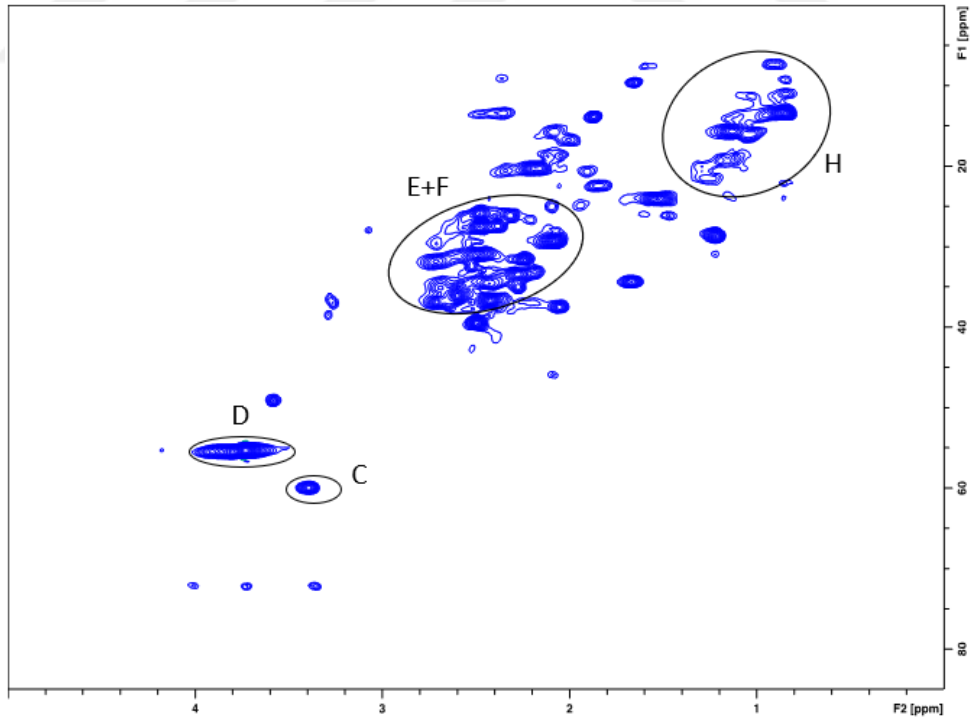
Şekil 4.63. 0,04 mmol  $\text{La}(\text{OTf})_3$  eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk,  $\text{PH}_2=2$  MPa).



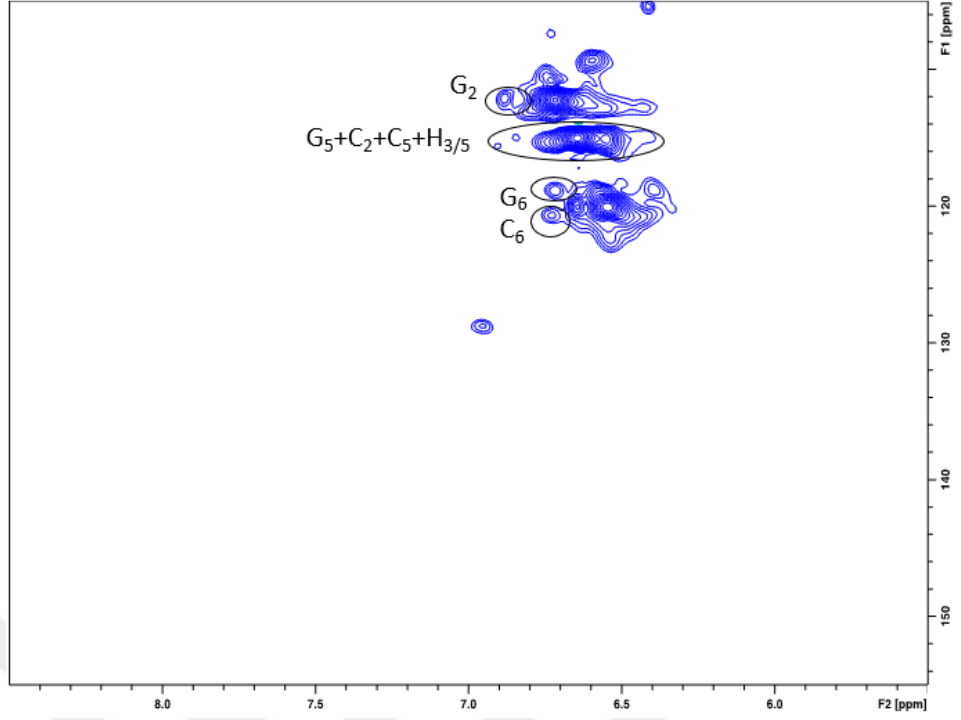
Şekil 4.64. 0,04 mmol  $\text{La}(\text{OTf})_3$  eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk,  $\text{PH}_2=2$  MPa).



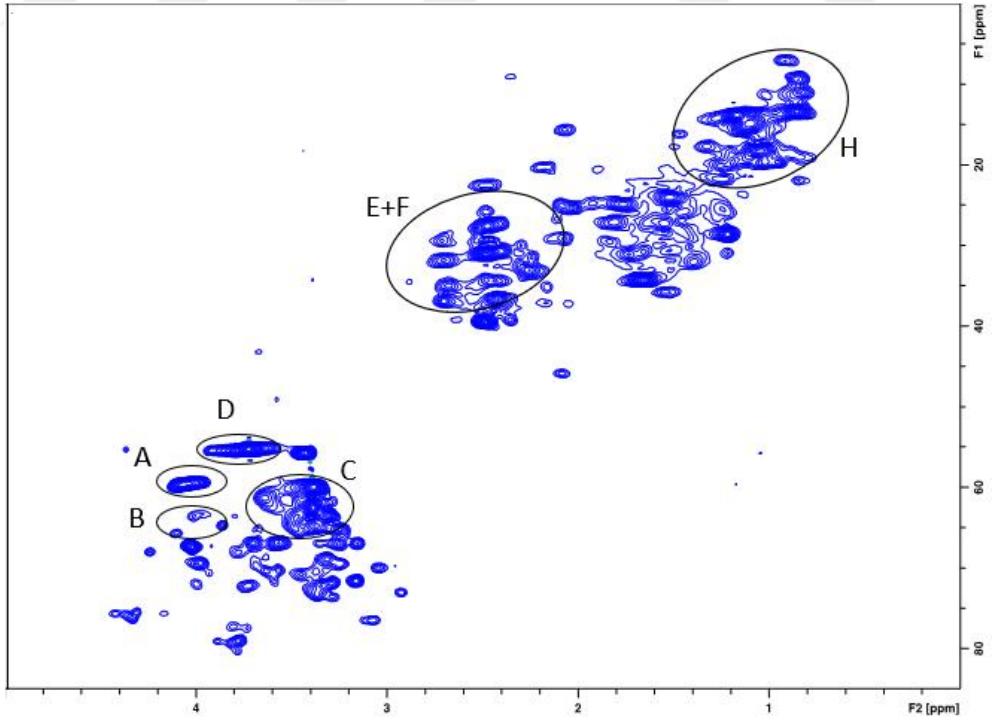
Şekil 4.65. %5 Pd/C&0,04 mmol La(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



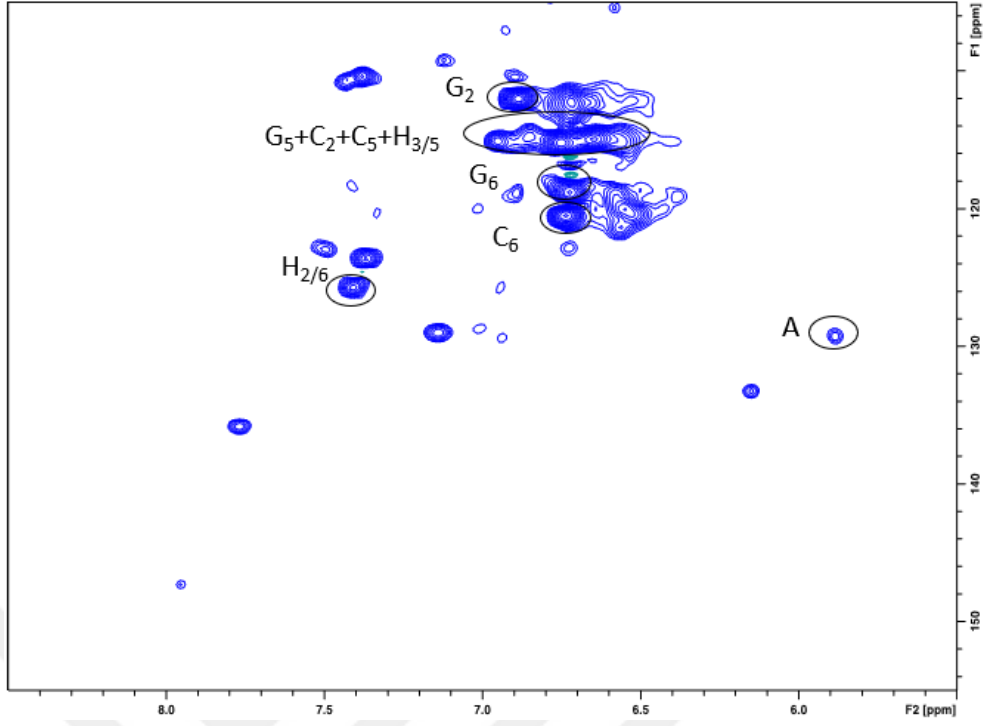
Şekil 4.66. %5 Pd/C&0,04 mmol La(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



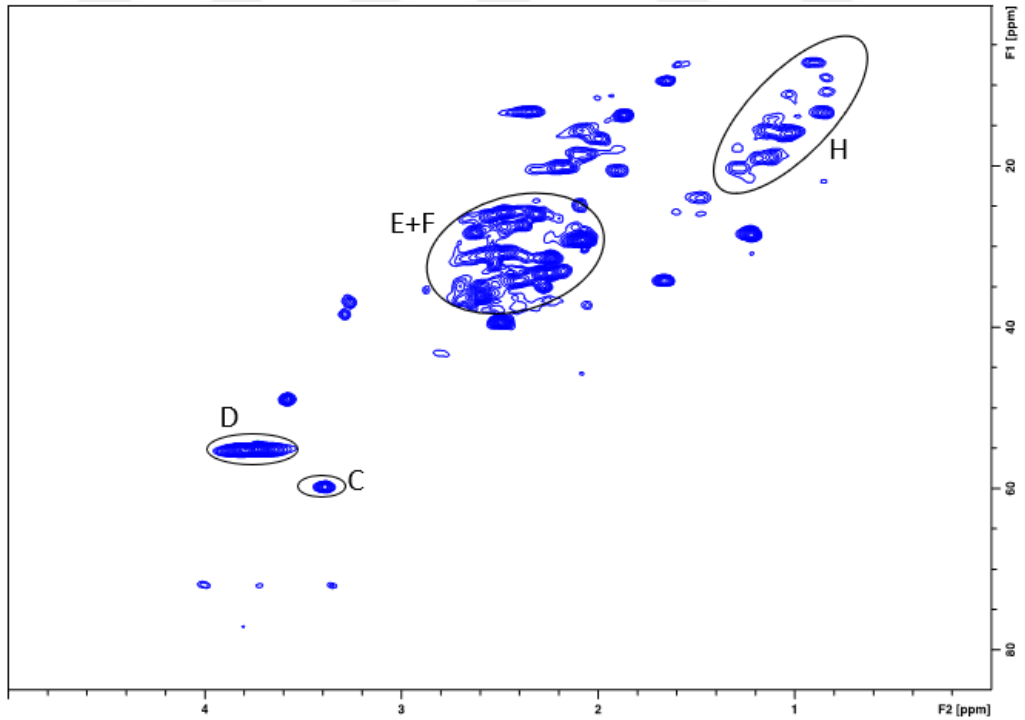
Şekil 4.67. %5 Pd/C&0,04 mmol La(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



Şekil 4.68. %5 Pd/C&0,04 mmol La(OTf)<sub>3</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

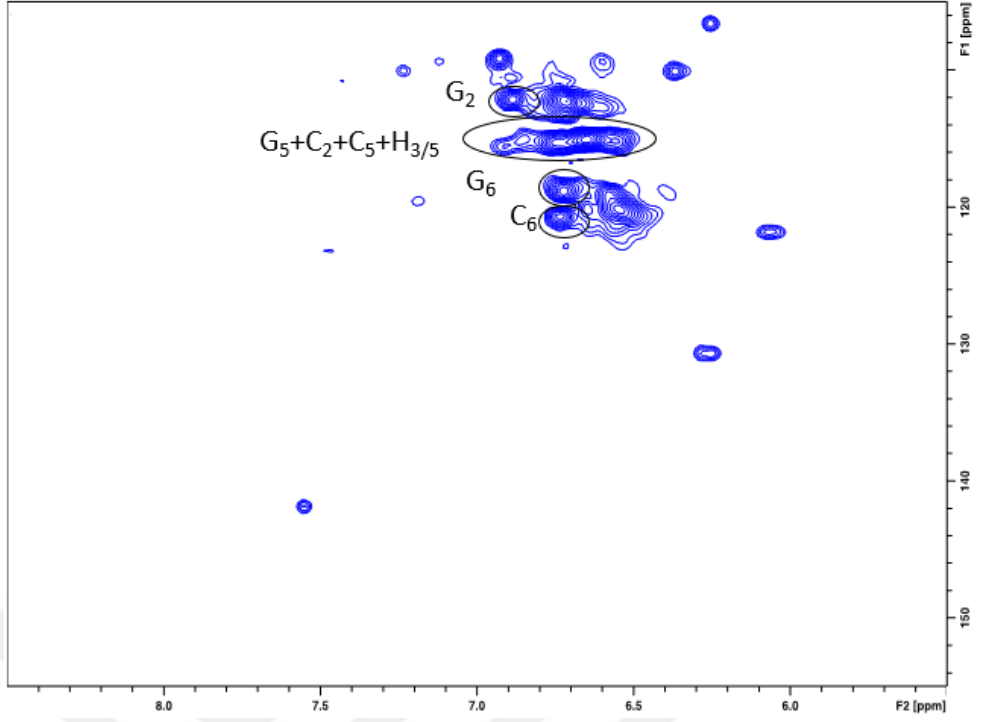


Şekil 4.69. 0,04 mmol  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk,  $\text{PH}_2=2$  MPa).

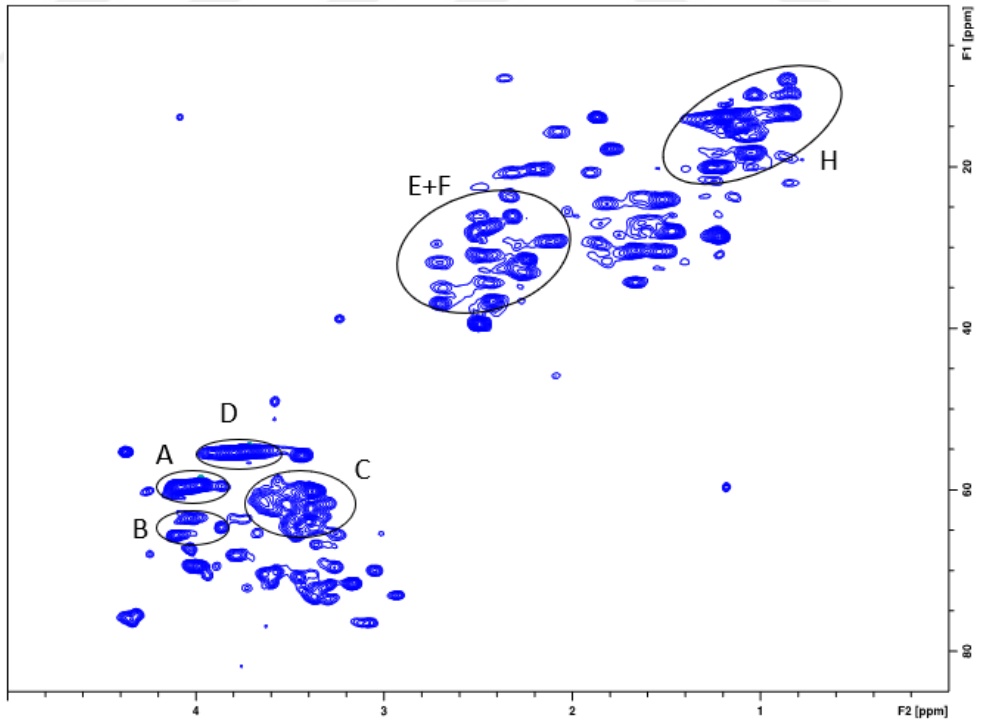


Şekil 4.70. 0,04 mmol  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk,  $\text{PH}_2=2$  MPa).

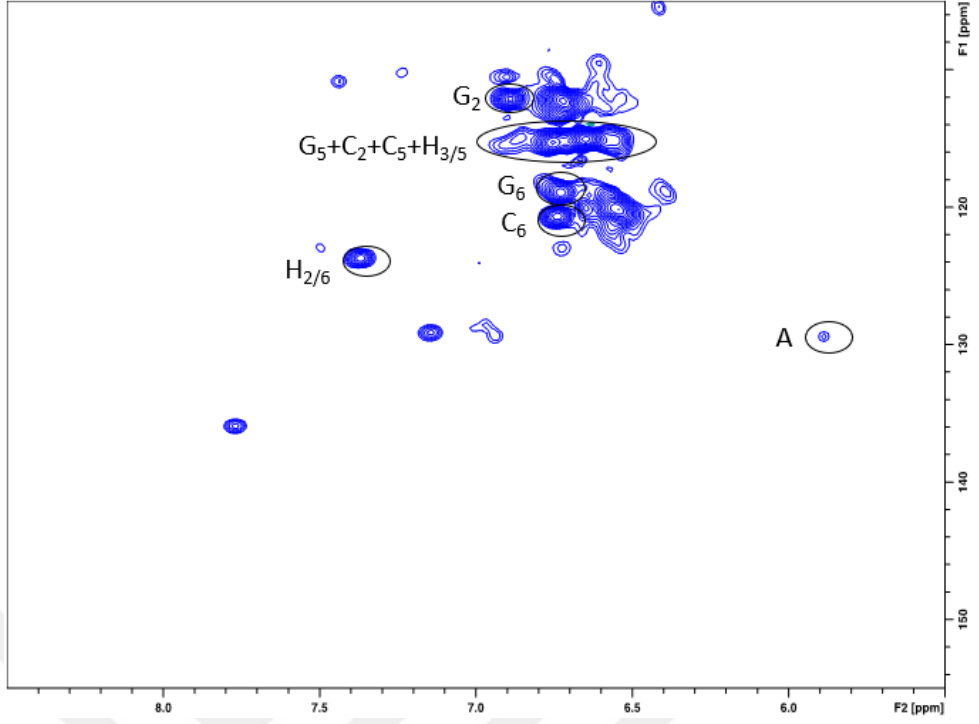




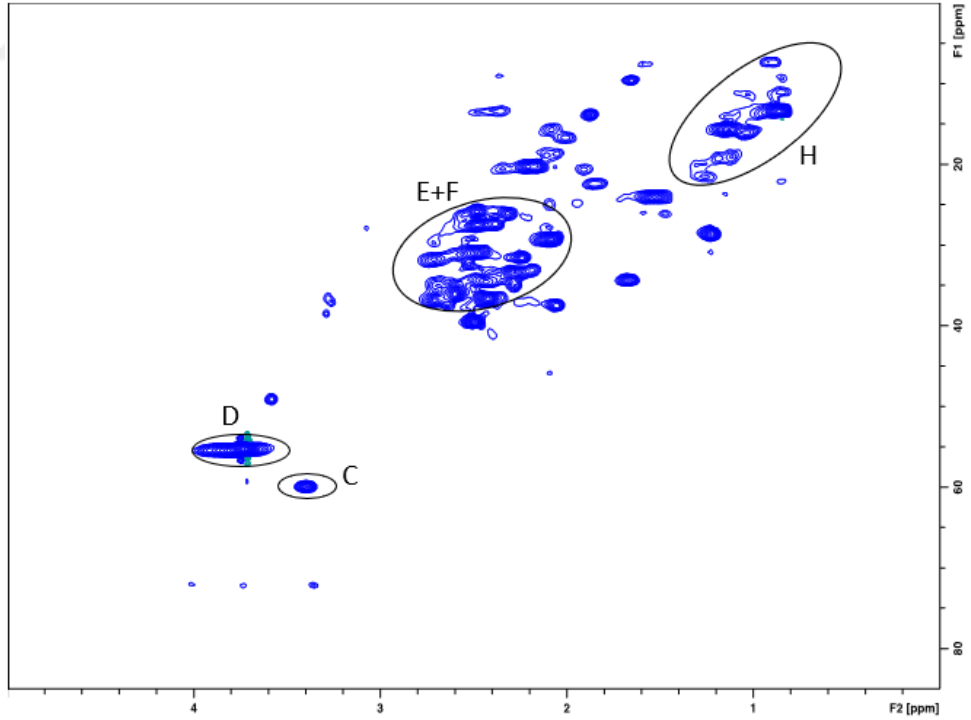
Şekil 4.71. 0,04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



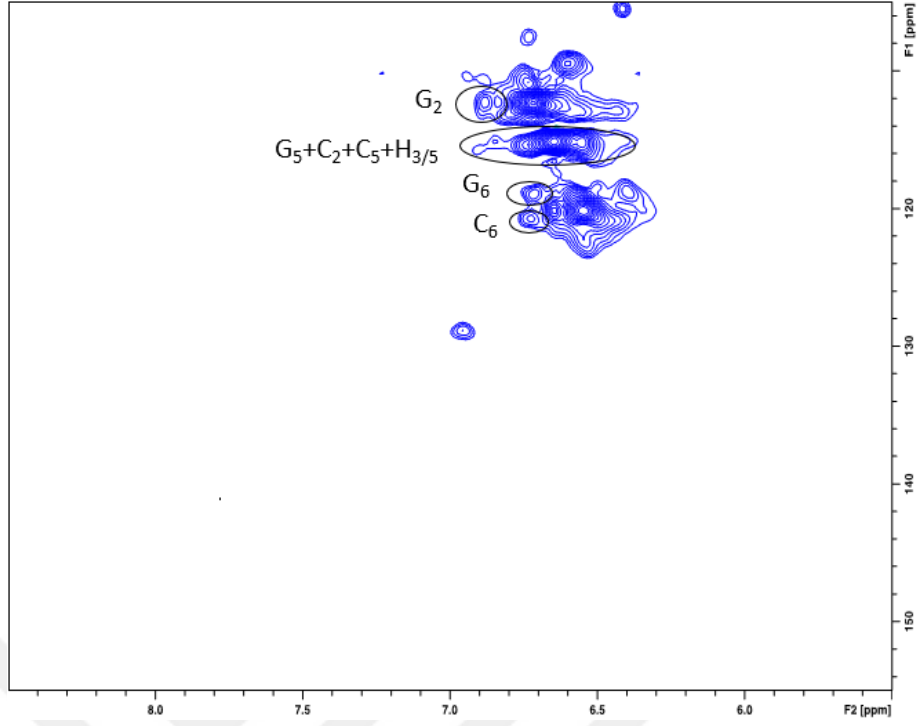
Şekil 4.72. 0,04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



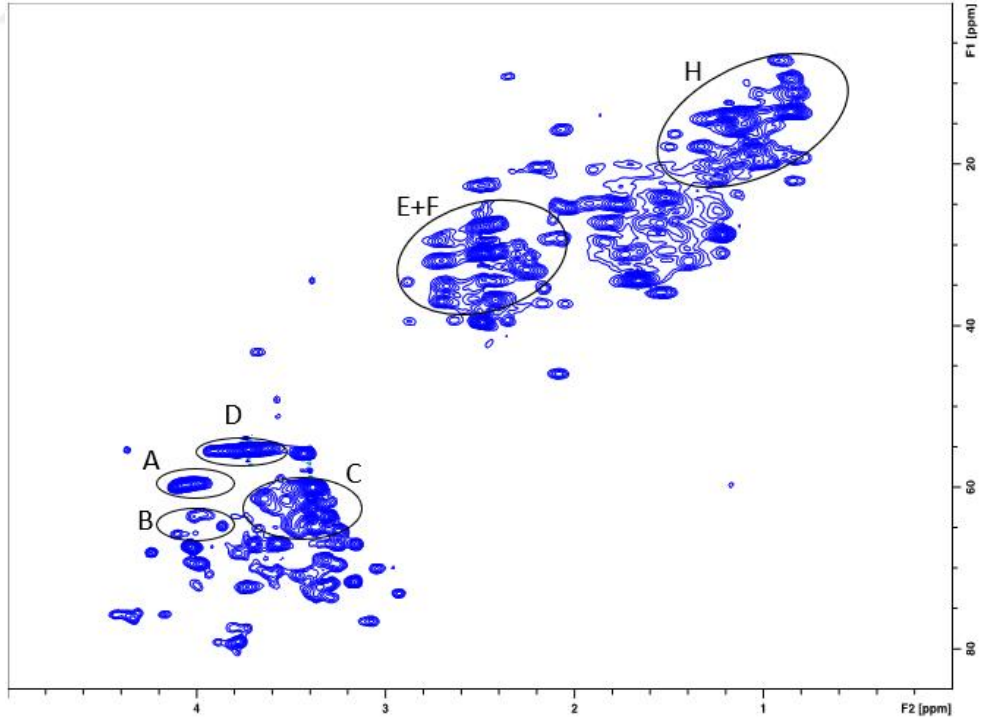
Şekil 4.73. %5 Pd/C&0,04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



Şekil 4.74. %5 Pd/C&0,04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub> eşliğinde hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



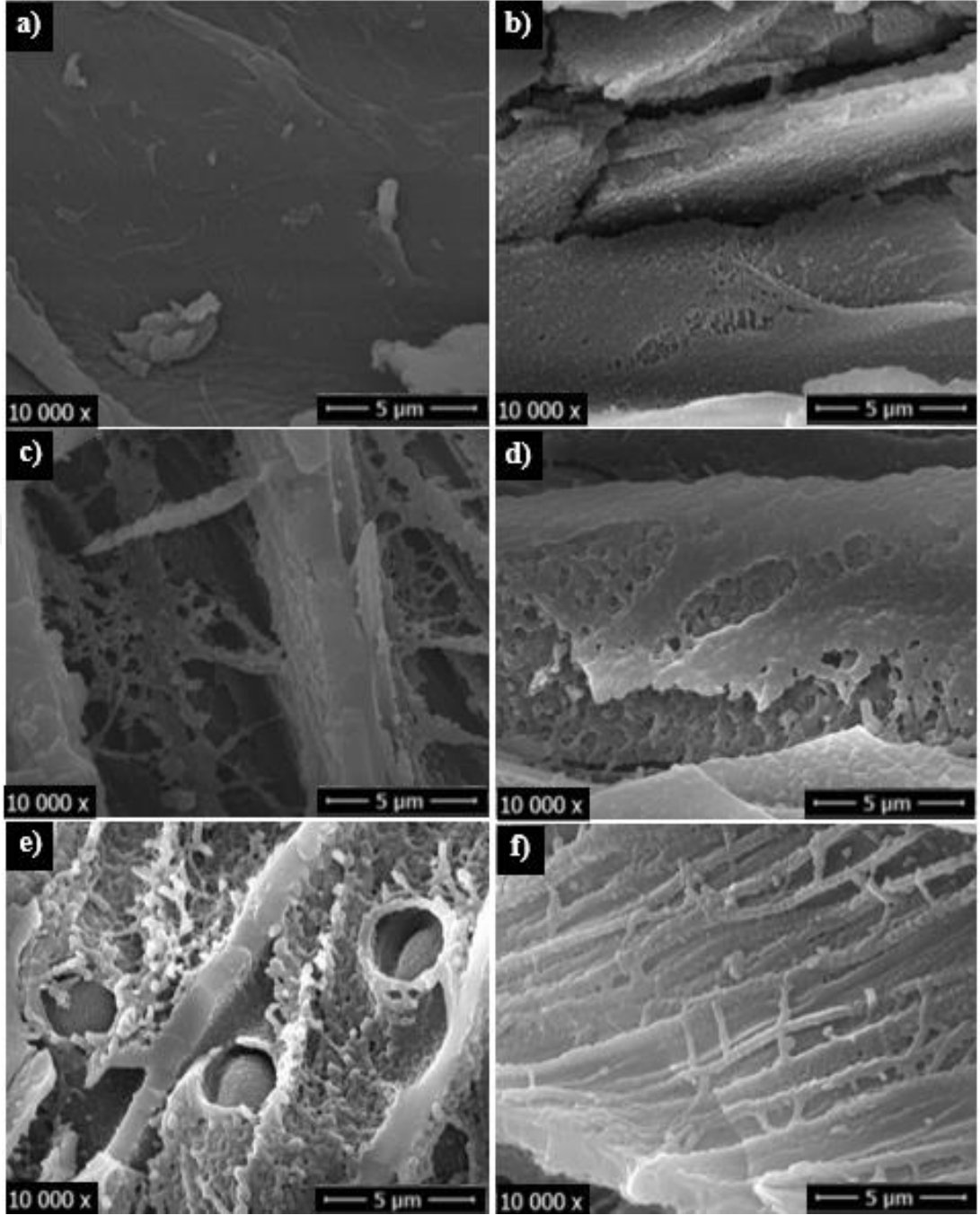
Şekil 4.75. %5 Pd/C&0,04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların aromatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).



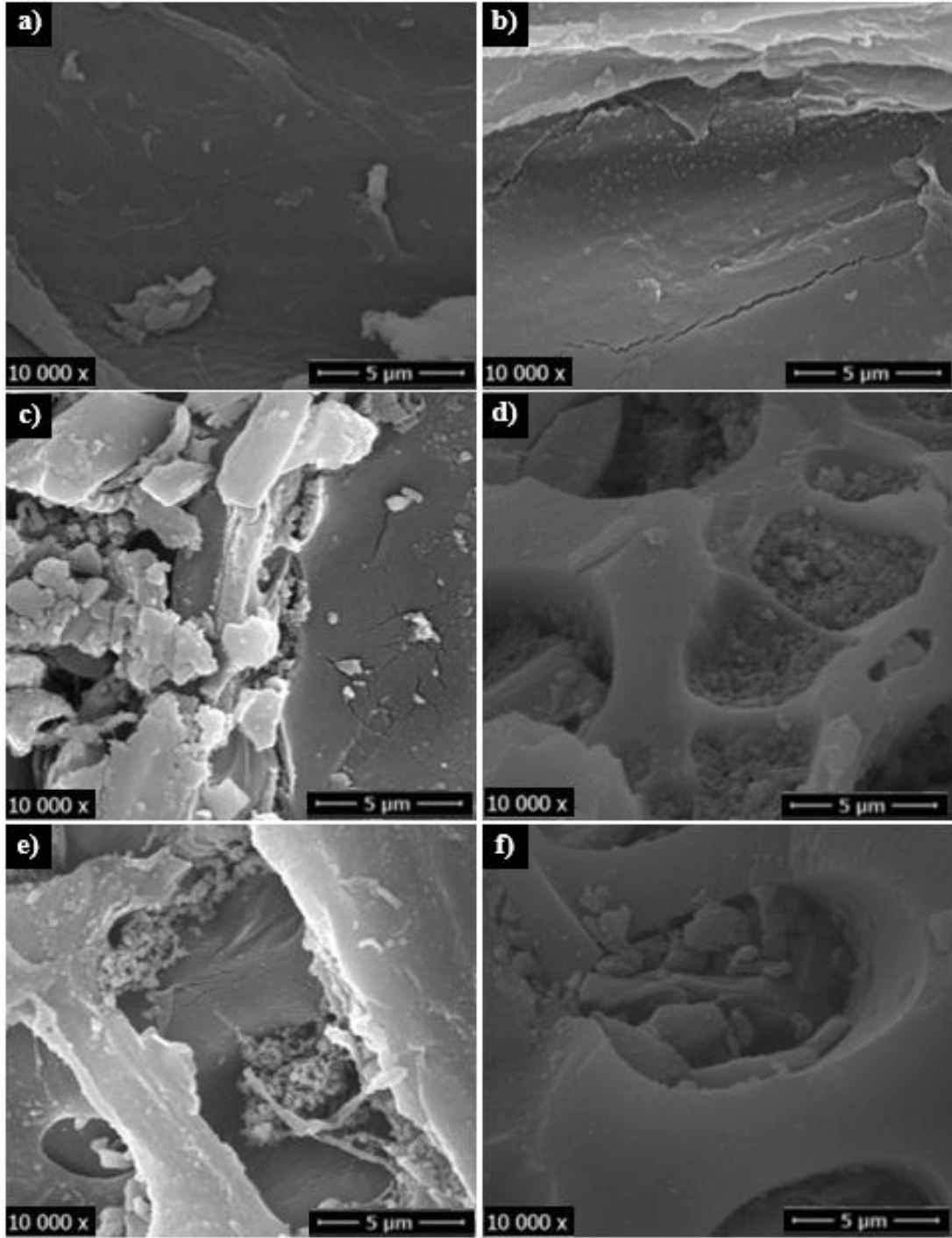
Şekil 4.76. %5 Pd/C&0,04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub> eşliğinde süperkritik etanol işlemi ile elde edilen biyo-yağların alifatik C-H bağları (T:300°C, t=30 dk, PH<sub>2</sub>=2 MPa).

#### 4.4.4.5. Katı Ürünlerin Yüzey Morfolojisi

Şekil 4.77 ve Şekil 4.78’de, göknar talaşının hidrotermal ve süperkritik etanol ortamlarında dönüşümü ile elde edilen katı ürünlerin yüzey morfolojileri gösterilmiştir. Göknar talaşı lifli ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Şekiller incelendiğinde hammadde ile elde edilen katı ürünler arasında büyük yapısal farklılıklar görülmektedir. Katalizörsüz ve katalizörlü hidrotermal ortamda elde edilen katı ürünlerde lifli yapının bozulduğu ve birbirinden ayrıldığı dikkat çekmektedir. Katalizörsüz ve katalizörlü süperkritik etanol ortamında elde edilen katı ürünler incelendiğinde lifli yapının bozulduğu ve bazı görüntülerde küreciklerin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca hammadde pürüzsüz bir yüzeye sahip iken katı ürünlerde yüzey bozulmuş ve düzensiz küçük gözenekler gözlenmiştir.



Şekil 4.77. Göknar talaşından katalizörsüz ve katalizörlü ortamda hidrotermal işlem ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri; a) hammadde, b) katalizörsüz, c) ağ. %5 Pd/C, d) ağ. %5 Pd/C & 0.04 mmol Sm(OTf)<sub>3</sub>, e) ağ. % Pd/C & 0.04 mmol La(OTf)<sub>3</sub>, f) ağ. %5 Pd/C & 0.04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub>.



Şekil 4.78. Göknar talaşından katalizörsüz ve katalizörlü ortamda süperkritik etanol işlemi ile elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri; a) hammadde, b) katalizörsüz, c) ağ. %5 Pd/C, d) ağ. %5 Pd/C & 0.04 mmol Sm(OTf)<sub>3</sub>, e) ağ. % Pd/C & 0.04 mmol La(OTf)<sub>3</sub>, f) ağ. %5 Pd/C & 0.04 mmol Cu(OTf)<sub>2</sub>.

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR

Bu çalışmada, hidrotermal ve süperkritik etanol ortamında meşe talaşının sıvılaştırılmasında yüksek silika içeren ZSM-5 katalizörünün etkisi, üzüm çekirdeklerinin sıvılaştırılmasına  $MgCl_2:TiCl_4$  katalizörünün etkisi, ladin talaşının sıvılaştırılmasında  $KF/Al_2O_3$  katalizörünün etkisi ve göknar talaşının sıvılaştırılmasında Pd/C ve/veya metal triflorometansülfonatların ( $Sm(OTf)_3$ ,  $La(OTf)_3$  ve  $Cu(OTf)_2$ ) etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda ve 15, 30 ve 60 dakika bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz deneylerde biyo-yağ veriminin en yüksek olduğu koşullarda (300°C sıcaklık ve 30 dk bekleme süresi) katalizörlerin etkisine bakılmıştır.

Meşe talaşının sıvılaştırılmasında ZSM-5 katalizörünün biyo-yağ verimi üzerinde önemli bir etkisi gözlenmezken, her iki ortamda yüksek katalizör ilavelerinde (ağ. %20 ve ağ. %40 ZSM-5) katı ürünlerin verimleri azalmıştır. Fenolik bileşikler, katalizörsüz ve katalizörlü hidrotermal işlem ile katalizörsüz süperkritik etanol işleminden elde edilen biyo-yağlarda ana ürünler iken, katalizörlü süperkritik etanol işleminde esterler baskın olmuştur. Meşe talaşının hidrotermal işleminden elde edilen biyo-yağlardaki fenolik bileşiklerin bağıl verimleri katalizör kullanımıyla değişmezken, süperkritik etanol işleminden elde edilen biyo-yağlarda katalizör kullanımıyla ester bileşiklerinin bağıl verimleri artmıştır.

Üzüm çekirdeklerinin sıvılaştırılmasında, hidrotermal ortamda katalizör ( $MgCl_2:TiCl_4$ ) miktarının artışı ile biyo-yağ verimi azalırken katı ürün verimi artmıştır. Katalizör ilavesi hidrotermal ortamın aksine süperkritik etanol ortamında biyo-yağ verimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmuştur. Katalizörsüz ortamda verim ağ. %35,8 iken en yüksek katalizör ( $MgCl_2:TiCl_4=4mmol:4mmol$ ) ilavesinin olduğu işlemde biyo-yağ verimi ağ. %49,2 olarak bulunmuştur. Hidrotermal ve süperkritik

etanol prosesleri kıyaslandığında: 1) katalizörsüz deneylerde, süperkritik etanol ile daha yüksek biyo-yağ verimi elde edilmiştir. 2) katalizör ilavesi süperkritik etanol ortamında biyo-yağ verimini arttırırken, hidrotermal ortamda azaltmıştır. Bu durum, süperkritik etanolün reaksiyon ortamında hidrojen verici olarak rol alması ve reaksiyona girmemiş hammaddeye hidrojen transferi gerçekleştirerek parçalanmasını kolaylaştırması ile açıklanabilir. Biyo-yağlardan elde edilen kimyasallar ketonlar, hidrokarbonlar, fenoller, asitler, aldehitler, esterler ve diğerleri şeklinde sınıflandırılmıştır. Hidrotermal işlemden elde edilen biyo-yağlarda yağ asitlerinin varlığı dikkat çekmektedir. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi ile elde edilen biyo-yağlarda hegzadekanoik asit, linoleik asit ve oktadekanoik asit en belirgin yağ asitleri olmuştur. Katalizör olarak 2mmol:2mmol oranında  $TiCl_4:MgCl_2$  kullanıldığında yağ asidi yüzdesi en yüksek değere (%78,23) ulaşmıştır. Etanol ile yapılan sıvılaştırma işlemi biyo-yağ bileşiminde oldukça farklı bir etki göstermiştir. Yağ asitleri yerine yağ asidi esterlerinin bağıl pik alanları oldukça yükselmiştir. Bu sonuç hem bir çözücü hem de bir reaktif olan etanol ile asitler arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonlarıyla açıklanabilir.

Ladin talaşının  $KF/Al_2O_3$  katalizörü ile sıvılaştırılmasında, hidrotermal ortamda ağırlıkça %10 ile %20 katalizör ilavesinde biyo-yağ verimleri önemli ölçüde artmıştır. En yüksek biyo-yağ verimi ağ. %20 katalizör ilavesiyle (ağ. %13,9), katalizörsüz ortamda elde edilen miktarın 2 katından fazla elde edilmiştir. Katalizör miktarı ağ. %40'a çıkarıldığında biyo-yağ verimi ağ. %9,3'e düşmesine rağmen hala katalizörsüz elde edilen biyo-yağ miktarından fazla bulunmuştur. Yüksek miktarda katı bazik katalizör muhtemelen Cannizzaro reaksiyonlarını desteklemiş (aldehitlerden alkoller ve asitlerin oluştuğu) ve ara bileşikler (alkoller ve asitler) gaz halindeki hidrokarbonlara ayrılmıştır. Bu nedenle en yüksek katalizör yüklemesi düşük biyo-yağ verimiyle sonuçlanmıştır. Süperkritik etanol ortamında gerçekleştirilen çalışmalarda hidrotermal ortamın aksine biyo-yağ verimleri azalmıştır. En yüksek biyo-yağ verimi ağ. %34,1 olarak katalizörsüz ortamda elde edilmiştir. Hidrotermal ortamda elde edilen biyo-yağlarda en bol bulunan organik bileşikler fenoller ve fenol türevleri olmuştur. Fenoller arasında 2-metoksifenol (gayakol) en bol bulunan bileşiktir. Fenolik bileşiklerin bağıl bolluğu hidrotermal ortamda katalizör kullanılmasıyla artmıştır. Süperkritik etanol ortamında elde edilen biyo-yağlarda



fenoller, asitler ve esterler en bol bulunan bileşiklerdir. Bunlar arasında ester oluşumu dikkat çekmektedir. Biyo-yaglardaki organik asitler ile etanolün reaksiyonu sonucu organik esterler oluşmaktadır. Etil glikolat (hidroksiasetik asit etil ester) ve etil-2-hidroksipropayonat (2-hidroksipropanoik asit etil ester) biyo-yaglarda bulunan başlıca esterlerdir. Fenoller arasında 2-metoksifenol (gayakol), 2-metoksi-4-propilfenol ve 4-etil-2-metoksifenol başlıca bileşiklerdir. Fenollerin, alkollerin ve ketonların bağıl miktarları katalizör kullanımı ile bir miktar azalmasına rağmen asitlerin ve esterlerin bağıl miktarları artmıştır.

Göknar talaşının sıvılaştırılmasında, Pd/C ve/veya metal triflorometansülfonatlar ( $\text{Sm}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{La}(\text{OTf})_3$  ve  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ) her iki dönüşüm türünde de daha yüksek biyo-yag verimlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Katalizörsüz olarak hidrotermal işlem ile elde edilen biyo-yag veriminin yaklaşık iki katı olan ağ. %10,47'lik maksimum biyo-yag verimi %5 Pd/C katalizörü eşliğinde elde edilmiştir. Hidrotermal işlem ile karşılaştırıldığında, süperkritik etanol işlemi daha yüksek biyo-yag verimleri ve daha düşük katı ürün verimleri ile sonuçlanmıştır. Etanol, yüksek reaktivitesi nedeniyle lignoselülozik biyokütle için iyi bir reaksiyon ortamı sağlamanın yanısıra lignoselülozun heterojen yapısını parçalamaya yardımcı olan yüksek bir hidrojen verme kapasitesine sahiptir. Geleneksel asit/baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonlarının süperkritik etanol koşullarında katalizör olmadan kendiliğinden katalizli bir mekanizmayla gerçekleştiği literatürde gösterilmiştir. Bu çalışmada elde edilen en yüksek biyo-yag verimi süperkritik etanol ortamında %5 Pd/C & 0,04 mol  $\text{La}(\text{OTf})_3$  katalizörü eşliğinde 300°C sıcaklık ve 30 dakika bekleme süresinde ağ. %49,71 olarak bulunmuştur. Her iki dönüşüm türünde, Pd/C ile Pd/C & metal triflorometansülfonatların katalizör olarak kullanıldığı sıvılaştırma işlemlerinde daha yüksek biyo-yag ve daha düşük katı ürün verimleri elde edilmiştir. Hidrotermal ortamda elde edilen biyo-yaglarda fenoller en bol bulunan tür olmuştur. Fenol oluşumu, katalizörlü ortamda daha fazla desteklenmiştir. Biyo-yaglarda tanımlanan fenolik bileşikler: fenol, 2-metilfenol, 2-metoksifenol, 4-metilfenol, 2-metoksi-4-metilfenol, 4-etilfenol, 4-etil-2-metoksifenol, 2,6-dimetoksifenol, 2-metoksi-4-propilfenol, 3-asetilfenol, 2-metoksi-4-asetilfenol ve 3,5-diizopropilfenol olarak bulunmuştur. Ketonlar biyo-yagda en çok bulunan ikinci tür olmuştur. Keton türevi olan 2-metil-2-siklopenten-1-on ve asit türevi olan 4-hidroksi-3-metoksibenzen

asetik asit bileşiklerinin bağıl verimleri oldukça yüksek bulunmuştur. Hidrotermal olarak elde edilen biyo-yağlarda tespit edilen diğer hidrokarbonlar aldehitler, alkoller, asitler, esterler ve furanlardır. Gökmar talaşının süperkritik etanol ile sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yağlarda ketonlar, fenoller, alkoller, asitler ve esterler en çok bulunan türler olarak görülmüştür. Asitler ve fenoller elde edilen biyo-yağlarda baskın türler olmasına rağmen katalizör kullanılması ile fenol ve ester oluşumu bir miktar bastırılmıştır. Katalizör ile elde edilen biyo-yağlarda en çok bulunan tür 4-hidroksi-3-metoksibenzen asetik asit olmuştur. Hidrotermal işlem ile karşılaştırıldığında, katalizör ile elde edilen biyo-yağlarda asit oluşumu desteklenmiştir.

Hazırlanan bu tez çalışmasında, atık olarak kabul edilen lignoselülozik biyokütlelerin su ve etanol içerisinde katalitik olarak sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. İşlem sonucunda ticari açıdan önemli kimyasalları içeren biyo-yağlar elde edilmiştir. Elde edilen biyo-yağlar yüksek enerji içeriğine sahip olup değerli kimyasalların eldesinde petrol yerine kullanılma potansiyeline sahiptir. 21. yüzyılda, fosil kaynakların daha sürdürülebilir alternatif kaynaklarla değiştirilmesi önem arzettiğinden bu çalışma, atık lignoselülozik biyokütlelerin, yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüşümü açısından literatüre önemli katkılar sunmaktadır.

## KAYNAKLAR

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

Akiya, N. and Savage, P.E., “Roles of water for chemical reactions in high-temperature water”, *Chemical Reviews*, 102, 2725-2750 (2002).

Akhtar, J. and Amin, N.A.S., “A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass”, *Renew. and Sustain. Energy Rev.*, 15, 1615-1624 (2011).

Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A. and Rodríguez, J.J., “Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water”, *Chemical Engineering Journal*, 203, 348-356 (2012).

Alper, K., Tekin, K. and Karagöz, S., “Hydrothermal and supercritical ethanol processing of woody biomass with a high-silica zeolite catalyst”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-12 (2019a).

Alper, K., Tekin, K. and Karagöz, S., “Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass Using Potassium Fluoride-Doped Alumina”, *Energy & Fuels*, 33(4), 3248-3256 (2019b).

Alonso, D.M., Bond, J.Q. and Dumesic, J.A., “Catalytic conversion of biomass to biofuels”, *Green Chem.*, 12, 1493 (2010).

Anastasakis, K. and Ross, A.B., “Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria saccharina*: effect of reaction conditions on product distribution and composition”, *Bioresource Technology*, 102(7), 4876-4883 (2011).

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

Ando, T., Clark, J.H., Cork, D.G., Hanafusa, T., Ichihara, J. and Kimura, T., “Fluoride-alumina reagents: the active basic species”, *Tetrahedron Letters*, 28(13), 1421-1424 (1987).

Arita, T., Nakahara, K., Nagami, K. and Kajimoto, O., “Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst”, *Tetrahedron Letters*, 44(5), 1083-1086 (2003).

Armaroli, N. and Balzani, V., “The future of energy supply: Challenges and opportunities”, *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 46, 52-66 (2007).

ASTM, D2016-74, Standard Test Method for Moisture Content of Wood (1983).

ASTM, D1102-84, Standard Test Method for Ash in Wood (2013).

ASTM, E872-82, Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels (2013).

Aykaç, G.N., Tekin, K., Akalın, M.K., Karagöz, S. and Srinivasan, M.P., “Production of crude bio-oil and biochar from hydrothermal conversion of jujube stones with metal carbonates”, *Biofuels*, 9(5), 613-623 (2018).

Azadi, P. and Farnood, R., “Review of heterogeneous catalysts for sub-and supercritical water gasification of biomass and wastes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), 9529-9541 (2011).

Barreiro, D.L., Prins, W., Ronsse, F. and Brilman, W., “Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: state of the art review and future prospects”, *Biomass and Bioenergy*, 53, 113-127 (2013).

Basu, P., “Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction Practical Design and Theory”, Second Edition, *Academic Press*, 551 (2013).

Bauen, A., Berndes, G., Junginger, M., Vuille, F. and Londo, M., “Bioenergy-a sustainable and reliable energy source”, *IEA Bioenergy*, ExCo: 2009:06, 5-7 (2009).

Behrendt, F., Neubauer, Y., Oevermann, M., Wilmes, B. and Zobel, N., “Direct liquefaction of biomass”, *Chemical Engineering & Technology*, 31(5), 667-677 (2008).

Ben, H. and Ragauskas, A.J., “NMR characterization of pyrolysis oils from kraft lignin”, *Energy & Fuels*, 25(5), 2322-2332 (2011).

Benning, A. and Novotny, R., “Process for the production of carboxylic acid esters in the presence of a fluidized catalyst bed”, U.S. Patent and Trademark Office U.S. Patent No. 3,364,251. *Washington, DC* (1968).

Bi, Z., Zhang, J., Peterson, E., Zhu, Z., Xia, C., Liang, Y. and Wiltowski, T., “Biocrude from pretreated sorghum bagasse through catalytic hydrothermal liquefaction”, *Fuel*, 188, 112-120 (2017).

Biermann C.J., “Wood and fiber fundamentals”, Handbook of pulping and papermaking, Second Edition, *Academic Press*, San Diego, 13-54, (1996).

Binder, J.B. and Raines, R.T., "Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals", *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), 1979-1985 (2009).

Bledzki, A.K. and Gassan, J., "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Progress in Polymer Science*, 24(2), 221-274 (1999).

Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W. and Lijing, G. "Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  heterogeneous base catalyst", *Energy & Fuels*, 21(6), 3109-3112 (2007).

Bodansky, D., "The Motivation for Nuclear Energy", Nuclear Energy: Principles, Practices, and Prospects-Second Edition. *Springer*, New York, 1-22 (2004).

Boocock, D.G.B. and Sherman, K.M., "Further aspects of powdered poplar wood liquefaction by aqueous pyrolysis", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63(4), 627-633 (1985).

Bozell, J.J. and Petersen, G.R., "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited", *Green Chem.*, 12, 539 (2010).

Brand, S. and Kim, J., "Liquefaction of major lignocellulosic biomass constituents in supercritical ethanol", *Energy*, 80, 64-74 (2015).

Brand, S., Hardi, F., Kim, J. and Suh, D.J., "Effect of heating rate on biomass liquefaction: differences between subcritical water and supercritical ethanol", *Energy*, 68, 420-427 (2014).

Brand, S., Susanti, R.F., Kim, S.K., Lee, H.S., Kim, J. and Sang, B.I., "Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: influence of physical process parameters", *Energy*, 59, 173-182 (2013).

Brebu, M. and Vasile, C., "Thermal degradation of lignin-a review", *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(9), 353 (2010).

British petroleum, "BP Statistical Review of World Energy 2019", *BP 68th edition, United Kingdom*, 1-60 (2019).

Bridgwater, A.V., "Catalysis in thermal biomass conversion", *Applied Catalysis A: General*, 116(1-2), 5-47 (1994).

Bridgwater, A.V., "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94 (2012).

Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A., "A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies", Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Edited by Bridgwater, A.V. and Grassi, G., *Elsevier Applied Science*, London and New York, 10-93 (1991).

Bridgwater, A. V., Meier, D. and Radlein, D., "An overview of fast pyrolysis of biomass", *Organic Geochemistry*, 30, 1479-1493 (1999).

Brown, R.C., "Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power", Thermochemical Processing of Biomass Conversion into Fuels, Chemicals and Power, Edited by Brown, R.C., *John Wiley & Sons*, United Kingdom, 1-10 (2011).

Brown, R.C. and Brown, T. R., "Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power", Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture 2nd ed., *John Wiley & Sons*, United Kingdom, 195-237 (2014).

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

Bröll, D., Kaul, C., Krämer, A., Krammer, P., Richter, T., Jung, M., Herbert, V. and Zehner, P., "Chemistry in supercritical water", *Angewandte Chemie International Edition*, 38(20), 2998-3014 (1999).

Bui, N. Q., Fongarland, P., Rataboul, F., Dartiguelongue, C., Charon, N., Vallee, C. and Essayem, N. "Controlled pinewood fractionation with supercritical ethanol: A prerequisite toward pinewood conversion into chemicals and biofuels", *Comptes Rendus Chimie*, 21(6), 555-562 (2018).

Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H.J., Kruse, A. and Mas, C., "Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near-and supercritical water", *The Journal of Supercritical Fluids*, 22(1), 37-53 (2002).

Cao, L., Luo, G., Zhang, S. and Chen, J., "Bio-oil production from eight selected green landscaping wastes through hydrothermal liquefaction", *RSC Advances*, 6(18), 15260-15270 (2016a).

Cao, L., Zhang, C., Hao, S., Luo, G., Zhang, S. and Chen, J., "Effect of glycerol as co-solvent on yields of bio-oil from rice straw through hydrothermal liquefaction", *Bioresource Technology*, 220, 471-478 (2016b).

Capello, C., Fischer, U. and Hungerbühler, K., "What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents", *Green Chemistry*, 9(9), 927-934 (2007).

Chan, Y.H., Yusup, S., Quitain, A.T., Tan, R.R., Sasaki, M., Lam, H.L. and Uemura, Y., "Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of oil palm biomass for bio-oil production and its life cycle assessment", *Energy Conversion and Management*, 104, 180-188 (2015).

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

Chen, Y., Cao, X., Zhu, S., Tian, F., Xu, Y., Zhu, C. and Dong, L., “Synergistic hydrothermal liquefaction of wheat stalk with homogeneous and heterogeneous catalyst at low temperature”, *Bioresource Technology*, 278, 92-98 (2019).

Cheng, J., “Biomass to renewable energy processes 2nd ed.”, *CRC press*, 1-5 (2017).

Cheremisinoff, N.P. and Rezaiyan, J., “Gasification technologies: a primer for engineers and scientists”, *CRC Press*, 1-11 (2005).

Cheng, S., Wei, L., Julson, J., Kharel, P.R., Cao, Y. and Gu, Z., “Catalytic liquefaction of pine sawdust for biofuel development on bifunctional Zn/HZSM-5 catalyst in supercritical ethanol”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 257-266 (2017).

Chheda, J.N., Román-Leshkov, Y. and Dumesic, J.A. “Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and poly-saccharides”, *Green Chemistry*, 9(4), 342-350 (2007).

Corma, A., Iborra, S. and Velty, A., “Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals”, *Chem. Rev.*, 107, 2411-2502 (2007).

Cortright, R.D., Davda, R.R. and Dumesic, J.A., “Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water”, *Nature*, 402, 964-967 (2002).

Curley, R., “Fossil Fuels (Energy: Past, Present and Future)”, *Britannica Educational Publishing*, New York, 1-162 (2012).

Dannhauser, W. and Bahe, L.W., “Dielectric constant of hydrogen bonded liquids. III. Superheated alcohols”, *The Journal of Chemical Physics*, 40, 3058-3066 (1964).

Datta, R. and Henry, M., “Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies-a review”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(7), 1119-1129 (2006).

De Caprariis, B., Bavasso, I., Bracciale, M.P., Damizia, M., De Filippis, P. and Scarsella, M., “Enhanced bio-crude yield and quality by reductive hydrothermal liquefaction of oak wood biomass: Effect of iron addition”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 139, 123-130 (2019).

De Caprariis, B., De Filippis, P., Petruccio, A. and Scarsella, M., “Hydrothermal liquefaction of biomass: influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production”, *Fuel*, 208, 618-625 (2017).

De Jong, E., Higson, A., Walsh, P. and Wellisch, M., “Bio-based chemicals value added products from biorefineries”, *IEA Bioenergy*, Task42 Biorefinery (2012).

De Sanctis, E., Monti, S. and Ripani, M., “Nuclear Reactors” In Energy from Nuclear Fission-An Introduction, *Springer International Publishing*, Switzerland, 147-187 (2016).

Del Rio, J.C., Rencoret, J., Prinsen, P., Martínez, A.T., Ralph, J. and Gutiérrez, A., “Structural characterization of wheat straw lignin as revealed by analytical pyrolysis, 2D-NMR, and reductive cleavage methods”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(23), 5922-5935 (2012).

Del Río, J.C., Marques, G., Rencoret, J., Martínez, Á.T. and Gutiérrez, A., “Occurrence of naturally acetylated lignin units”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(14), 5461-5466 (2007).

Della Pina, C., Falletta, E. and Rossi, M., “A green approach to chemical building blocks. The case of 3-hydroxypropanoic acid”, *Green Chemistry*, 13(7), 1624-1632 (2011).

Demirel, Y., “Energy Production, Conversion, Storage, Conservation, and Coupling 2nd ed.”, *Green Energy and Technology*, Springer, 35-71 (2016).

Deng, A., Ren, J., Li, H., Peng, F., and Sun, R., “Corncob lignocellulose for the production of furfural by hydrothermal pretreatment and heterogeneous catalytic process”, *RSC Advances*, 5(74), 60264-60272 (2015a).

Deng, H., Meredith, W., Uguna, C.N. and Snape, C.E., “Impact of solvent type and condition on biomass liquefaction to produce heavy oils in high yield with low oxygen contents”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 340-348 (2015b).

Déniel, M., Haarlemmer, G., Roubaud, A., Weiss-Hortala, E. and Fages, J., “Energy valorisation of food processing residues and model compounds by hydrothermal liquefaction”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 1632-1652 (2016).

Dhepe, P.L. and Fukuoka, A., “Cellulose conversion under heterogeneous catalysis”, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(12), 969-975 (2008).

Dias R.A., Mattos C.R. and Balestieri J.A.P., “Energy education: breaking up the rational energy use barriers”, *Energy Policy*, 32, 1339-1347, (2004).

Dresselhaus, M.S. and Thomas, I.L., “Alternative energy technologies”, *Nature*, 414 (6861), 332 (2001).

Diebold, J.P. and Bridgwater, A.V., “Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels”, *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1*, Edited by Bridgwater, A.V. and Boocock, D.G.B., *Springer Science & Business Media*, United Kingdom, 1-26 (2013).

Dutta, S., “Catalytic materials that improve selectivity of biomass conversions”, *RSC Advances*, 2(33), 12575-12593 (2012).

Fringuelli, F., Pizzo, F. and Vaccaro, L., “Lewis-acid catalyzed organic reactions in water. The case of AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, and SnCl<sub>4</sub> believed to be unusable in aqueous medium”, *The Journal of Organic Chemistry*, 66(13), 4719-4722 (2001).



Funke, A. and Ziegler, F., “Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160-177 (2010).

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

Gao, Y., Liu, S., Du, J., Wang, Z., Wang, H and Zhao, T., “Conversion and extracting bio-oils from rod-shaped cornstalk by sub-critical water”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 316-325 (2015).

Galkin, K.I., Krivodaeva, E.A., Romashov, L.V., Zalesskiy, S.S., Kachala, V.V., Burykina, J.V. and Ananikov, V.P., “Critical Influence of 5-Hydroxymethylfurfural Aging and Decomposition on the Utility of Biomass Conversion in Organic Synthesis”, *Angewandte Chemie International Edition*, 55(29), 8338-8342 (2016).

Gallezot, P., “Conversion of biomass to selected chemical products”, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 1538-1558 (2012).

Girisuta, B., Janssen, L.P.B.M. and Heeres, H.J., “Green chemicals”, *Chemical Engineering Research and Design*, 84(5), 339-349 (2006).

Gollakota, A.R.K., Kishore, N. and Gu, S., “A review on hydrothermal liquefaction of biomass”, *Renew. and Sustain. Energy Rev.*, 81, 1378-1392 (2018).

Govindasamy, G., Sharma, R. and Subramanian, S., “Studies on the effect of heterogeneous catalysts on the hydrothermal liquefaction of sugarcane bagasse to low-oxygen-containing bio-oil”, *Biofuels*, 1-11 (2018).

Goyal, H.B., Seal, D. and Saxena, R.C., “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review”, *Renew. and Sustain. Energy Rev.*, 12, 504-517 (2008).

Guo, Y., Yeh, T., Song, W., Xu, D. and Wang, S., “A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 776-790 (2015).

Gürbüz, E.I., Alonso, D.M., Bond, J.Q. and Dumesic, J.A., “Reactive Extraction of Levulinate Esters and Conversion to  $\gamma$ -Valerolactone for Production of Liquid Fuels”, *ChemSusChem*, 4(3), 357-361 (2011).

Haarlemmer, G., Guizani, C., Anouti, S., Déniel, M., Roubaud, A. and Valin, S. “Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood”, *Fuel*, 174, 180-188 (2016).

Hahn-Hägerdal, B., Galbe, M., Gorwa-Grauslund, M. F., Lidén, G. and Zacchi, G., “Bio-ethanol-the fuel of tomorrow from the residues of today”, *Trends in Biotechnology*, 24(12), 549-556 (2006).

Hao, N., Alper, K., Tekin, K., Karagoz, S. and Ragauskas, A.J., “One-pot transformation of lignocellulosic biomass into crude bio-oil with metal chlorides via hydrothermal and supercritical ethanol processing”, **Bioresource Technology**, 288, 121500 (2019).

Hao, N., Ben, H., Yoo, C.G., Adhikari, S. And Ragauskas, A.J., “Review of NMR characterization of pyrolysis oils”, **Energy & Fuels**, 30(9), 6863-6880 (2016).

Harvey, A.H. and Daniel, G.F., “Physical properties of water”, Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions, Edited by Palmer, D.A., Fernandez-Prini, R., and Harvey, A.H., **Elsevier**, Amsterdam, 1-28 (2004).

Heeres, H., Handana, R., Chunai, D., Rasrendra, C.B., Girisuta, B. and Heeres, H.J., “Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to  $\gamma$ -valerolactone using ruthenium catalysts”, **Green Chem.**, 11, 1247-1255 (2009).

Herzog, A. V, Lipman, T.E. and Kammen, D.M., “Renewable energy sources”, encyclopedia of life support systems (EOLSS) forerunner volume-perspectives and overview of life support systems and sustainable development, Part 4C, **EOLSS Publishers Co. Ltd.**, (2001).

Higman, C., “Gasification”, Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems, Edited by Miller, B.G. and Tillman, D.A., **Academic Press**, 423-468 (2008).

Higuchi, T., “Biochemistry of Lignification”, **Wood Research**, 66, 1-16 (1980).

Himmel, M.E., Ding, S.Y., Johnson, D.K., Adney, W.S., Nimlos, M.R., Brady, J.W. and Foust, T.D., “Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production”, **Science**, 315(5813), 804-807 (2007).

Hrnčič, M. K., Kravanja, G. and Knez, Ž., “Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals”, **Energy**, 116, 1312-1322 (2016).

Hu, B., Yu, S.H., Wang, K., Liu, L. and Xu, X.W., “Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process”, **Dalton Transactions**, (40), 5414-5423 (2008).

Hu, F. and Ragauskas, A., “Pretreatment and lignocellulosic chemistry”, **Bioenergy Research**, 5(4), 1043-1066 (2012).

Hu, L., Lin, L., Zhou, S. and Liu, S., “Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts”, **Applied Catalysis B: Environmental**, 175, 226-243 (2015).

Huang, H., Yuan, X., Zeng, G., Wang, J., Li, H., Zhou, C., Pei, X., You, Q. and Chen, L., “Thermochemical liquefaction characteristics of microalgae in sub-and supercritical ethanol”, **Fuel Processing Technology**, 92(1), 147-153 (2011).

Huang, H.J. and Yuan, X.Z., “Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 49, 59-80 (2015).

Huang, H.J., Chang, Y.C., Lai, F.Y., Zhou, C.F., Pan, Z.Q., Xiao, X.F., Wang, J.X. and Zhou, C.H., “Co-liquefaction of sewage sludge and rice straw/wood sawdust: The effect of process parameters on the yields/properties of bio-oil and biochar products”, *Energy*, 173, 140-150 (2019).

Huang, H.J., Yuan, X.Z. and Wu, G.Q., “Liquefaction of Biomass for Bio-oil Products”, *Waste Biomass Management-A Holistic Approach*, Edited by Singh, L. and Kalia, V.C., *Springer*, Switzerland, 230-250 (2017).

Huang, H.J., Yuan, X.Z., Zeng, G.M., Liu, Y., Li, H., Yin, J. And Wang, X.L., “Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production with sub-and supercritical ethanol as solvent”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 60-67 (2013).

Huang, J. and Crookes, R.J., “Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine”, *Fuel*, 77;15, 1793-1801 (1998).

Huang, X., Korányi, T.I., Boot, M.D. and Hensen, E.J., “Catalytic depolymerization of lignin in supercritical ethanol”, *ChemSusChem*, 7(8), 2276-2288 (2014).

Huber, G.W., Iborra, S. and Corma, A., “Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering”, *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098 (2006).

Huber, G.W., “Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbons Biorefineries”, *National Science Foundation (NSF)*, Washington D.C., 16-17 (2008).

Isa, K.M., Abdullah, T.A.T. and Ali, U.F.M., “Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(1), 1259-1268 (2017).

Internet: Bioenergy Consult, “Biochemical Conversion of Biomass”, by Salman Zafar, <https://www.bioenergyconsult.com/biochemical-conversion-technologies/>, (2018).

Internet: Eniscuola Energy and Environment, “What is energy”, <http://www.eniscuola.net/en/argomento/energy-knowledge/energy-sources/what-is-energy/>, (2018).

Internet: International Atomic Energy Agency (IAEA), “Power Reactor Information System (PRIS)”, <https://www.iaea.org/PRIS/home.aspx>, (2018).

Internet: U.S. Energy Information Administration, “2015 International Energy Statistics”, <https://www.eia.gov/beta/international/data/browser/>, (2015).

Internet: United States Environmental Protection Agency, “Overview of Greenhouse Gases”, <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases/>, (2017).

Internet: The Engineering Toolbox, “Ethanol-Thermophysical Properties”, [https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-ethyl-alcohol-properties-C2H6O-d\\_2027.html/](https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-ethyl-alcohol-properties-C2H6O-d_2027.html/), (2018).

Jain, A., Tekin, K. and Srinivasan, P., “Mesoporous Adsorbents from Biomass: Opportunities and Challenges in Hydrothermal Treatment”, Air, Gas, and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Wastes Adsorbents, Edited by Sen, T. K., *CRC Press*, 224-229 (2018).

Jakob, M. and Hilaire, J., “Climate science: Unburnable fossil-fuel reserves”, *Nature*, 517 (7533) 2015.

Jameel, H. and Keshwani, D.R., “Thermochemical Conversion of Biomass to Power and Fuels”, Biomass to renewable energy processes 2nd ed., Cheng, J., *CRC press*, 375-421 (2017).

Jensen, C.U., Guerrero, J.K.R., Karatzos, S., Olofsson, G. and Iversen, S.B., “Fundamentals of Hydrofaction™: Renewable crude oil from woody biomass”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7(4), 495-509 (2017).

Jindal, M.K. and Jha, M.K., “Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of waste furniture sawdust for bio-oil production”, *RSC Advances*, 6(48), 41772-41780 (2016).

Jindal, M.K. and Jha, M., “Effect of process conditions on hydrothermal liquefaction of biomass”, *IJCBS Research Paper*, II (8), 8-18 (2015).

Jurd, L., “The Hydrolyzable Tannins”, Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries, Edited by Hillis, W.E., *Academic press*, 229-260 (2014).

Kan, T and Strezov, V., “Hydrothermal Processing of Biomass”, Biomass Processing Technologies, Edited by Strezov, V. and Evans, T.J., *CRC Press*, Boca Raton, London and New York, 155-177 (2014).

Kandpal, T.C. and Garg, H.P., “Energy education”, *Applied Energy*, 64, 71-78 (1999).

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y., “Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration and biomass/water ratio on products distribution”, *Bioresour. Technol.*, 97, 90-98 (2006).

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T. and Kishimoto, T., “Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products”, *Chemical Engineering Journal*, 108(1-2), 127-137 (2005).

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y. and Uddin, M.A., “Low-temperature hydrothermal treatment of biomass: Effect of reaction parameters on products and boiling point distributions”, *Energy & Fuels*, 18, 234-241 (2004).

Kataki, R., Chutia, R. S., Mishra, M., Bordoloi, N., Saikia, R. and Bhaskar, T., “Feedstock suitability for thermochemical processes”, Recent advances in thermochemical conversion of biomass, Edited by Pandey, A., Bhaskar, T., Stöcker, M. and Sukumaran, R., *Elsevier*, 30-74 (2015).

Keshwani, D.R., “Biomass Chemistry”, Biomass to renewable energy processes 2nd ed., Cheng, J., *CRC press*, 7-34 (2017).

Kieseler, S., Neubauer, Y., and Zobel, N., “Ultimate and proximate correlations for estimating the higher heating value of hydrothermal solids”, *Energy & Fuels*, 27(2), 908-918 (2013).

Kim, J.Y., Oh, S., Hwang, H., Cho, T.S., Choi, I.G. and Choi, J.W., “Effects of various reaction parameters on solvolytical depolymerization of lignin in sub- and supercritical ethanol”, *Chemosphere*, 93(9), 1755-1764 (2013).

Kim, J., Yun, S. and Ounaies, Z., “Discovery of cellulose as a smart material”, *Macromolecules*, 39(12), 4202-4206 (2006).

Klass, D.L., “Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals”, *Academic Press-Elsevier*, 1-609 (1998).

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P. and Bohn, A., “Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material”, *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393 (2005).

Knez, Ž., Markočič, E., Hrnčič, M.K., Ravber, M. and Škerget, M., “High pressure water reforming of biomass for energy and chemicals: A short review”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 96, 46-52 (2015).

Korakianitis, T., Namasivayam, A. M. and Crookes, R. J., “Natural-gas fueled spark-ignition (SI) and compression-ignition (CI) engine performance and emissions”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 89-112 (2011).

Krammer, P. and Vogel, H., “Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 16, 189-206 (2000).

Kreith, F. and Goswami, D.Y., “Handbook of energy efficiency and renewable energy”, *Crc Press* (2007).

Kritzer, P. and Dinjus, E., “An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): existing problems, possible solutions and new reactor concepts”, *Chemical Engineering Journal*, 83(3), 207-214 (2001).

Kruse, A. and Dinjus, E., "Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions", *The Journal of Supercritical Fluids*, 39(3), 362-380 (2007).

Kruse, A. and Gawlik, A., "Biomass conversion in water at 330-410°C and 30-50 MPa Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 267-279 (2003).

Kruse, A., Funke, A. and Titirici, M.M., "Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials", *Current Opinion in Chemical Biology*, 17(3), 515-521 (2013).

Kumar, G., Shobana, S., Chen, W.H., Bach, Q.V., Kim, S.H., Atabani, A.E. and Chang, J.S., "A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: chemistry and processes", *Green Chemistry*, 19, 44-67 (2017).

Kumar, M., Oyedun, A.O. and Kumar, A., "A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1742-1770 (2018).

Kumar, S., "Sub- and Supercritical Water Technology for Biofuels", *Advanced Biofuels and Bioproducts*, Edited by Lee, J.W., *Springer Science+Business Media*, New York, 147-185 (2013).

Kunkes, E.L., Simonetti, D.A., West, R.M., Serrano-Ruiz, J.C., Gartner, C.A. and Dumesic, J.A., "Catalytic Conversion of Biomass to Monofunctional Hydrocarbons and Targeted Liquid-Fuel Classes", *Science*, 322, 417-421 (2008).

Kuznetsov, B.N., Sharypov, V.I., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Pestunov, A.V., Vosmerikov, A.V. and Djakovitch, L., "Thermal conversion of mechanically activated mixtures of aspen wood-zeolite catalysts in a supercritical ethanol", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 237-244 (2018).

Kuznetsov, B.N., Sharypov, V.I., Chesnokov, N.V., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Lavrenov, A.V., Vosmerikov, A.V. and Agabekov, V.E., "Lignin conversion in supercritical ethanol in the presence of solid acid catalysts", *Kinetics and Catalysis*, 56(4), 434-441 (2015).

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).

Lange, J. P., Van Der Heide, E., van Buijtenen, J. and Price, R., "Furfural-a promising platform for lignocellulosic biofuels", *ChemSusChem*, 5(1), 150-166 (2012).

Lee, J.H., Hwang, H. and Choi, J.W., "Effects of transition metals on hydrothermal liquefaction of empty fruit bunches (EFB) for conversion to biofuel and valuable chemicals", *Energy*, 162, 1-9 (2018).

Li, H., Yuan, X., Zeng, G., Huang, D., Huang, H., Tong, J., You, Q., Zhang, J. and Zhou, M., “The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol”, *Bioresource Technology*, 101(8), 2860-2866 (2010).

Li, Q., Liu, D., Song, L., Wu, P. and Yan, Z., “Direct liquefaction of sawdust in supercritical alcohol over ionic liquid nickel catalyst: effect of solvents”, *Energy&Fuels*, 28(11), 6928-6935 (2014).

Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. and Emmerich, K.H., “Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis”, *Biofuels*, 2(1), 71-106 (2011).

Likens, G.E., Wright, R.F., Galloway, J.N. and Butler, T.J., “Acid rain”, *Scientific American*, 241(4), 43-51 (1979).

Limarta, S.O., Ha, J.M., Park, Y.K., Lee, H., Suh, D.J. and Jae, J., “Efficient depolymerization of lignin in supercritical ethanol by a combination of metal and base catalysts”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 45-54 (2018).

Liu, H.M., Xie, X.A., Li, M.F. and Sun, R.C., “Hydrothermal liquefaction of cypress: effects of reaction conditions on 5-lump distribution and composition”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 177-183 (2012).

Liu, Y., Yuan, X.Z., Huang, H.J., Wang, X.L., Wang, H. and Zeng, G.M., “Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production in mixed solvent (ethanol–water)”, *Fuel Processing Technology*, 112, 93-99 (2013).

Liu, Z. and Zhang, F.S., “Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks”, *Energy Conversion and Management*, 49(12), 3498-3504 (2008).

Lu, J., Boughner, E.C., Liotta, C.L. and Eckert, C.A., “Nearcritical and supercritical ethanol as a benign solvent: polarity and hydrogen-bonding”, *Fluid Phase Equilibria*, 198(1), 37-49 (2002).

Lynd, L.R., Cushman, J.H., Nichols, R.J. and Wyman, C.E., “Fuel ethanol from cellulosic biomass”, *Science*, 251(4999), 1318-1323 (1991).

Maity, S.K., “Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1427-1445 (2015a).

Maity, S. K., “Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1446-1466 (2015b).

Mäki-Arvela, P., Holmbom, B., Salmi, T. and Murzin, D.Y., “Recent Progress in Synthesis of Fine and Specialty Chemicals from Wood and Other Biomass by Heterogeneous Catalytic Processes”, *Catal. Rev.*, 49, 197–340 (2007).

Malins, K., "Production of bio-oil via hydrothermal liquefaction of birch sawdust", *Energy Conversion and Management*, 144, 243-251 (2017).

Manwell, J. F., McGowan, J. G. and Rogers, A. L. "Wind energy explained: theory, design and application-Second Edition", *John Wiley & Sons*, United Kingdom, 1-3 (2010).

Marshall, W.L. and Franck, E.U., "Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10,000 bars New International Formulation and its background", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(2), 295-304 (1981).

Martin, J.P. and Haider, K. "Influence of Mineral Colloids on Turnover Rates of Soil Organic Carbon 1", Interactions of soil minerals with natural organics and microbes, (interactionsofs), 283-304 (1986).

Martínez, Á.T., Rencoret, J., Marques, G., Gutiérrez, A., Ibarra, D., Jiménez-Barbero, J. and José, C., "Monolignol acylation and lignin structure in some nonwoody plants: a 2D NMR study", *Phytochemistry*, 69(16), 2831-2843 (2008).

Melero, J.A., Iglesias, J. and Garcia, A., "Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges", *Energy & Environ. Sci.*, 5, 7393 (2012).

McGlade, C. and Ekins, P., "The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2°C". *Nature*, 517, 187-190 (2015).

McKendry, P., "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", *Bioresour. Technol.*, 83, 37-46 (2002a).

McKendry, P., "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies", *Bioresour. Technol.*, 83, 47-54 (2002b).

McKendry, P., "Energy production from biomass (part 3): gasification technologies", *Bioresour. Technol.*, 83, 55-63 (2002c).

Miyata, Y., Sagata, K., Yamazaki, Y., Teramura, H., Hirano, Y., Ogino, C., & Kita, Y., "Mechanism of the Fe-Assisted Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(44), 14870-14877 (2018).

Miltner, A. and Zech, W., "Beech leaf litter lignin degradation and transformation as influenced by mineral phases", *Organic Geochemistry*, 28(7-8), 457-463 (1998).

Mohan, D., Pittman, C.U. and Steele, P.H., "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review", *Energy & fuels*, 20(3), 848-889 (2006).

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Youngblood, J., "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites", *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994 (2011).



Möller, M., Nilges, P., Harnisch, F. and Schröder, U., "Subcritical water as reaction environment: fundamentals of hydrothermal biomass transformation", *ChemSusChem*, 4, 566-579 (2011).

Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakit , M., Rupp, F. and Kern, J., "Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage", *Bioresource Technology*, 102(19), 9255-9260 (2011).

Murray, J. and King, D., "Climate policy: Oil's tipping point has passed", *Nature*, 481, 433-435 (2012).

Murugan, C., Bajaj, H.C. and Jasra, R.V., "Transesterification of propylene carbonate by methanol using KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an efficient base catalyst", *Catalysis Letters*, 137(3-4), 224-231 (2010).

Nazari, L., Yuan, Z., Souzanchi, S., Ray, M.B. and Xu, C., "Hydrothermal liquefaction of woody biomass in hot-compressed water: Catalyst screening and comprehensive characterization of bio-crude oils", *Fuel*, 162, 74-83 (2015).

Nazari, L., Yuan, Z., Ray, M.B. and Xu, C.C., "Co-conversion of waste activated sludge and sawdust through hydrothermal liquefaction: optimization of reaction parameters using response surface methodology", *Applied Energy*, 203, 1-10 (2017).

Nan, W., Shende, A.R., Shannon, J. and Shende, R.V., "Insight into catalytic hydrothermal liquefaction of cardboard for biofuels production", *Energy & Fuels*, 30(6), 4933-4944 (2016).

Nizamuddin, S., Baloch, H.A., Griffin, G.J., Mubarak, N.M., Bhutto, A.W., Abro, R., Mazari, S.A. and Ali, B.S., "An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass", *Renew. and Sustain. Energy Rev.*, 73, 1289-1299 (2017).

Op de Beeck, B., Dusselier, M., Geboers, J., Holsbeek, J., Morre, E., Oswald, S., Giebelers, L. and Sels, B.F., "Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes", *Energy & Environ. Sci.*, 8, 230-240 (2015).

Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Shirai, M. and Arai, K., "Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water", *Combustion Science and Technology*, 178(1-3), 537-552 (2006).

Othmer, K., "Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology-4th ed", J. Wiley & Sons, *New York*, vol. 22, 534-540 (2001).

Pagan-Torres, Y.J., Wang, T., Gallo, J.M.R., Shanks, B.H. and Dumesic, J.A., "Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of Lewis and Br nsted acid catalysts in water in a biphasic reactor with an alkylphenol solvent", *ACS Catalysis*, 2(6), 930-934 (2012).

Pavlovič, I., Knez, Z. and Škerget, M., “Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub-and supercritical water: a review of fundamentals, mechanisms, and state of research”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(34), 8003-8025 (2013).

Peng, P., Bian, J. and Sun, R.C, “Extractives”, Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose, Edited by Sun, R., *Elsevier*, 50-70 (2010).

Perimenis, A., Walimwipi, H., Zinoviev, S., Müller-Langer, F. and Miertus, S., “Development of a decision support tool for the assessment of biofuels”, *Energy Policy*, 39, 1782-1793 (2011).

Peterson, A.A., “Biomass reforming processes in hydrothermal media”, PhD Thesis, *Massachusetts Institute of Technology*, ABD, 14-240 (2009).

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

Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D. and Bissonnette, C., “General Chemistry: Principles and Modern Applications-10th ed.”, *Pearson Canada Inc.*, Toronto, 277-278 (2011).

Pileidis, F.D. and Titirici, M.M., “Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass”, *ChemSusChem*, 9(6), 562-582 (2016).

Porrini, D., “The Choice between Economic Policies to Face Greenhouse Consequences”, Greenhouse Gases, Bernardo Llamas Moya and Juan Pous, *ExLi4EvA*, 26-41 (2016).

Posmanik, R., Martinez, C.M., Cantero-Tubilla, B., Cantero, D.A., Sills, D.L., Cocero, M.J. and Tester, J.W., “Acid and alkali catalyzed hydrothermal liquefaction of dairy manure digestate and food waste”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 2724-2732 (2018).

Pu, Y., Cao, S. and Ragauskas, A.J., “Application of quantitative <sup>31</sup>P NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization”, *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3154-3166 (2011).

Reddy, H.K., Muppaneni, T., Patil, P.D., Ponnusamy, S., Cooke, P., Schaub, T. and Deng, S.,” “Direct conversion of wet algae to crude biodiesel under supercritical ethanol conditions”, *Fuel*, 115, 720-726 (2014).

Remón, J., Randall, J., Budarin, V.L. and Clark, J.H., “Production of bio-fuels and chemicals by microwave-assisted, catalytic, hydrothermal liquefaction (MAC-HTL) of a mixture of pine and spruce biomass”, *Green Chemistry*, 21(2), 284-299 (2019).

Riaz, A., Kim, C.S., Kim, Y. and Kim, J. “High-yield and high-calorific bio-oil production from concentrated sulfuric acid hydrolysis lignin in supercritical ethanol”, *Fuel*, 172, 238-247 (2016).

Ritter, S.K., “Biomass or Bust”, *Chemical & Engineering New*, 82, 31-34 (2004). (<http://pubs.acs.org/email/cen/html/060804150713.html>).

Rogner, H.H., “Energy Resources”, World Energy Assessment: Energy and The Challenge of Sustainability, *United Nations Development Programme*, New York, 132-171 (2000).

Román-Leshkov, Y., Barrett, C. J., Liu, Z. Y. and Dumesic, J. A., “Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates”, *Nature*, 447(7147), 982 (2007).

Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N. and Dumesic, J. A., “Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose”, *Science*, 312(5782), 1933-1937 (2006).

Rosatella, A.A., Simeonov, S.P., Frade, R.F. and Afonso, C.A., “5-hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications”, *Green Chemistry*, 13(4), 754-793 (2011).

Sauer, M., Porro, D., Mattanovich, D. and Branduardi, P., “Microbial production of organic acids: expanding the markets”, *Trends in Biotechnology*, 26(2), 100-108 (2008).

Savage, P.E., “Organic chemical reactions in supercritical water”, *Chemical Reviews*, 99(2), 603-622 (1999).

Savage, P.E., Levine, R.B. and Huelsman, C.M., “Hydrothermal Processing of Biomass”, Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals, Edited by Crocker, M., *Royal Society of Chemistry*, 191-221 (2010).

Saxena, R.C., Adhikari, D.K. and Goyal, H.B., “Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1), 167-178 (2009).

Schindler, J. and Zittel, W., “Crude Oil-The Supply Outlook”, *Energy Watch Group, Germany*, 102 (2008).

Schobert, H.H., “Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels”, *Cambridge University Press*, New York, 1-501 (2013).

Sharma, R. K. and Bakhshi, N. N., “Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(5), 1071-1081 (1991).

Sheldon, R.A., “Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art”, *Green Chemistry*, 16(3), 950-963 (2014).

Sinač, A., Kruse, A. and Schwarzkopf, V., “Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of  $K_2CO_3$ ”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(15), 3516-3521 (2003).

Sims, R.E.H., Hastings, A., Schlamadinger, B., Taylor, G. and Smith, P., “Energy crops: Current status and future prospects”, *Glob. Chang. Biol.*, 12, 2054-2076 (2006).

Singh, R., Chaudhary, K., Biswas, B., Balagurumurthy, B. and Bhaskar, T., “Hydrothermal liquefaction of rice straw: effect of reaction environment”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 104, 70-75 (2015).

Sipponen, M.H., Özdenkci, K., Muddassar, H.R., Melin, K., Golam, S. and Oinas, P., “Hydrothermal liquefaction of softwood: selective chemical production under oxidative conditions”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(7), 3978-3984 (2016).

Sjostrom, E., “Wood chemistry: fundamentals and applications”, *Academic Press*, United States of America, 1-276 (1993).

Speight, J. G., “Handbook of petroleum analysis”, *Wiley-Interscience*, New York, 1-18 (2001).

Speight, J. G., “The Chemistry and Technology of Coal-Third Edition”, Chemical Industries, Volume 132, Edited by Heinemann, H. and Speight, J. G., *CRC Press*, 1-800 (2013).

Speight, J. G., “The Chemistry and Technology of Petroleum-Fifth Edition”, Chemical Industries, Volume 137, Edited by Heinemann, H. and Speight, J. G., *CRC Press*, 1-871 (2014).

Speight, J. G., “Handbook of coal analysis-Second Edition”, Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, Volume 182, Edited by Vitha, M. F., *John Wiley & Sons*, 1-337 (2015).

Stern, P.C., Sovacool, B.K. and Dietz, T., “Towards a science of climate and energy choices”, *Nature Climate Change*, 6, 547-555 (2016).

Stöcker, M., “Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials”, *Angew. Chemie-Int. Ed.*, 47, 9200-9211 (2008).

Sun, J. and Liu, H., “Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts”, *Green Chemistry*, 13(1), 135-142 (2011).

Sun, P., Heng, M., Sun, S. H. and Chen, J., “Analysis of liquid and solid products from liquefaction of paulownia in hot-compressed water”, *Energy Conversion and Management*, 52(2), 924-933 (2011).

Sun, R., Sun, X.F. and Tomkinson, J., “Hemicelluloses and Their Derivatives”, Hemicelluloses: Science and Technology, Gatenholm, P., Tenkanen, M., *ACS Symposium Series; American Chemical Society*, Washington, DC, 2-22 (2003).

Szabolcs, Á., Molnár, M., Dibó, G. and Mika, L.T., “Microwave-assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: an essential step in biomass conversion”, *Green Chemistry*, 15(2), 439-445 (2013).

Tekin, K., “Hydrothermal conversion of russian olive seeds into crude bio-oil using a CaO catalyst derived from waste mussel shells”, *Energy & Fuels*, 29(7), 4382-4392 (2015).

Tekin, K., Akalin, M.K. and Karagöz, S., “Experimental design for extraction of bio-oils from flax seeds under supercritical ethanol conditions”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(2), 461-471 (2016a).

Tekin, K., Akalin, M.K. and Karagöz, S., “The effects of water tolerant Lewis acids on the hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass”, *Journal of the Energy Institute*, 89(4), 627-635 (2016b).

Tekin, K., Hao, N., Karagoz, S. and Ragauskas, A.J., “Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose”, *ChemSusChem*, 11(20), 3559-3575 (2018).

Tekin, K., Karagöz, S. and Bektaş, S., “A review of hydrothermal biomass processing”, *Renew. and Sustain. Energy Rev.*, 40, 673-687 (2014).

Tekin, K., Pileidis, F.D., Akalin, M.K. and Karagöz, S., “Cellulose-derived carbon spheres produced under supercritical ethanol conditions”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(1), 331-338 (2016c).

Teramoto, Y., Tanaka, N., Lee, S.H., and Endo, T., “Pretreatment of eucalyptus wood chips for enzymatic saccharification using combined sulfuric acid-free ethanol cooking and ball milling”, *Biotechnology and Bioengineering*, 99(1), 75-85 (2008).

Theander, O., “Cellulose, Hemicellulose and Extractives”, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Overend, R., P., Milne, T., A., Mudge, L., K., *Elsevier Applied Science Publishers*, London and New York, 35-60 (1985).

Thirugnanasambandam, M., Iniyar, S. and Goic, R., “A review of solar thermal technologies”, *Renew. and Sustain. Energy Rev.*, 14, 312-322 (2010).

Tian, C., Li, B., Liu, Z., Zhang, Y. and Lu, H., “Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: a critical review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 933-950 (2014).

Titirici, M.M., Thomas, A. and Antonietti, M., “Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?”, *New Journal of Chemistry*, 31(6), 787-789 (2007).

Tobimatsu, Y., Chen, F., Nakashima, J., Escamilla-Treviño, L.L., Jackson, L., Dixon, R.A. and Ralph, J., “Coexistence but independent biosynthesis of catechyl and guaiacyl/syringyl lignin polymers in seed coats”, *The Plant Cell*, 25(7), 2587-2600 (2013).

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

Tran, K.Q., “Fast hydrothermal liquefaction for production of chemicals and biofuels from wet biomass—the need to develop a plug-flow reactor”, *Bioresource Technology*, 213, 327-332 (2016).

Turkenburg, W.C., “Renewable Energy Technologies”, World Energy Assessment: Energy and The Challenge of Sustainability, *United Nations Development Programme*, New York, 217-272 (2000).

Tzafestas, S. G., “Energy, Information, Feedback, Adaptation, and Self-organization: The Fundamental Elements of Life and Society”, *Springer*, Switzerland, 90, 1-50 (2018).

Uematsu, M. and Frank, E.U., “Static dielectric constant of water and steam”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9, 1291-1306 (1980).

U.S. Department of Energy-Energy Efficiency&Renewable Energy-Bioenergy Technologies Office, “Biochemical Conversion: Using Enzymes, Microbes, and Catalysts to Make Fuels and Chemicals” *DOE, DOE/EE-0948*, 1-4 (2013).

U.S. Energy Information Administration, “International Energy Outlook 2016”, *EIA, DOE/EIA-0484, Washington, DC*, 6-8 (2016).

Vennestrøm, P.N.R., Osmundsen, C.M., Christensen, C.H. and Taarning, E., “Beyond petrochemicals: The renewable chemicals industry”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 50, 10502-10509 (2011).

Wagner, W., and Prub, A., “The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use”, *Journal Of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2), 387-535 (1995).

Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J. and Yang, Z., “Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 438-444 (2007).

Wang, H., Zhang, L., Deng, T., Ruan, H., Hou, X., Cort, J.R. and Yang, B., “ZnCl<sub>2</sub> induced catalytic conversion of softwood lignin to aromatics and hydrocarbons”, *Green Chemistry*, 18(9), 2802-2810 (2016).

Wang, Q., Li, H., Chen, L. and Huang, X., “Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores”, *Carbon*, 39(14), 2211-2214 (2001).

Wang, Y., Wang, H., Lin, H., Zheng, Y., Zhao, J., Pelletier, A. and Li, K., “Effects of solvents and catalysts in liquefaction of pinewood sawdust for the production of bio-oils”, *Biomass and bioenergy*, 59, 158-167 (2013).

Warnick, C.C., “Hydropower engineering”, Edited by Palumbo, B.H., *Prentice Hall*, New Jersey, 10-11 (1984).

Weingärtner, H. and Franck, E.U., “Supercritical water as a solvent”, *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2672-2692 (2005).

Weinstock, L.M., Stevenson, J.M., Tomellin, S.A., Pan, S.H., Utne, T., Jobson, R.B., and Reinhold, D.F., “Characterization of the actual catalytic agent in potassium fluoride on activated alumina systems”, *Tetrahedron Letters*, 27(33), 3845-3848 (1986).

Werpy, T. and Petersen, G., “Top value added chemicals from biomass Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas”, *U.S. Department of Energy*, Washington DC, 1-67 (2004).

Wilbon, P.A., Chu, F. and Tang, C., “Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin”, *Macromolecular Rapid Communications*, 34(1), 8-37 (2013).

Winkelhausen, E. and Kuzmanova, S., “Microbial conversion of D-xylose to xylitol”, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 86(1), 1-14 (1998).

World energy council, “World energy resources”, *WEC 2016, London*, 1-32 (2016).

Wu, X.F., Zhou, Q., Li, M.F., Li, S.X., Bian, J. and Peng, F., “Conversion of poplar into bio-oil via subcritical hydrothermal liquefaction: Structure and antioxidant capacity”, *Bioresource Technology*, 270, 216-222 (2018).

Xu, C. and Lad, N., “Production of heavy oils with high caloric values by direct liquefaction of woody biomass in sub/near-critical water”, *Energy & Fuels*, 22(1), 635-642 (2007).

Xue, Y., Chen, H., Zhao, W., Yang, C., Ma, P. and Han, S., “A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass”, *International Journal of Energy Research*, 40(7), 865-877 (2016).

Yan, K., Wu, G., Lafleur, T. and Jarvis, C., “Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 663-676 (2014).

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. and Zheng, C., “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788 (2007).

Yang, L., Nazari, L., Yuan, Z., Corscadden, K. and Xu, C.C., “Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production”, *Biomass and Bioenergy*, 86, 191-198 (2016).

Yeh, T.M., Dickinson, J.G., Franck, A., Linic, S., Thompson Jr, L.T. and Savage, P.E., “Hydrothermal catalytic production of fuels and chemicals from aquatic biomass”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(1), 13-24 (2013).

Yılmaz, E.E., Özvural, E.B., and Vural, H., “Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (*Vitis Vinifera*) using supercritical carbon dioxide”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(3), 924-928 (2011).

Yin, S., Dolan, R., Harris, M. and Tan, Z., “Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil”, *Bioresource Technology*, 101(10), 3657-3664 (2010).

Yokoyama, S. and Matsumura, Y. “The Asian biomass handbook: a guide for biomass production and utilization”, *The Japan Institute of Energy*, Japan, 111-114 (2008).

Zeikus, J. G., Jain, M. K. and Elankovan, P., “Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51(5), 545-552 (1999).

Zhang, J., Chen, W.T., Zhang, P., Luo, Z. and Zhang, Y., “Hydrothermal liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa* in sub-and supercritical ethanol with heterogeneous catalysts”, *Bioresource Technology*, 133, 389-397 (2013).

Zhang, Y., Zhang, J. and Su, D., “5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion”, *Journal of Energy Chemistry*, 24(5), 548-551 (2015).

Zhong, C. and Wei, X., “A comparative experimental study on the liquefaction of wood”, *Energy*, 29(11), 1731-1741 (2004).

Zhou, C.H., Xia, X., Lin, C.X., Tong, D.S. and Beltramini, J., “Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels”, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 5588 (2011).

Zhu, Z., Rosendahl, L., Toor, S.S., Yu, D. and Chen, G., “Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation”, *Applied Energy*, 137, 183-192 (2015a).

Zhu, Z., Si, B., Lu, J., Watson, J., Zhang, Y. and Liu, Z., “Elemental migration and characterization of products during hydrothermal liquefaction of cornstalk”, *Bioresource technology*, 243, 9-16 (2017).

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



## TEZDEN ÇIKAN YAYINLAR

1. **Alper, K.**, Tekin, K. and Karagöz, S., “Hydrothermal and supercritical ethanol processing of woody biomass with a high-silica zeolite catalyst”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-12 (2019).
2. Hao, N., **Alper, K.**, Tekin, K., Karagoz, S. and Ragauskas, A.J., “One-pot transformation of lignocellulosic biomass into crude bio-oil with metal chlorides via hydrothermal and supercritical ethanol processing”, *Bioresource Technology*, 288, 121500 (2019).
3. **Alper, K.**, Tekin, K. and Karagöz, S., “Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass Using Potassium Fluoride-Doped Alumina”, *Energy & Fuels*, 33(4), 3248-3256 (2019).

## ÖZGEÇMİŞ

Koray ALPER 1986 yılında Karabük'te doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Safranbolu Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi sayısal alanından 2004 yılında mezun oldu. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2009 yılında iyi derece ile mezun oldu. 2009 yılında Karabük Üniversitesi Kimya Bölümünde yüksek lisans öğrenimine başlayıp 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Uzman olarak işe başladı ve halen aynı yerde çalışmaya devam etmektedir. Karabük Üniversitesi Kimya Bölümünde 2013 yılında doktora eğitimine başladı ve halen devam etmektedir. 2018 yılında çalışmalarımın bir kısmını Tokyo Teknoloji Enstitüsünden verilen araştırma bursu ile Japonya'da gerçekleştirdim.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres : Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi,  
Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi,  
İbn-i Sina Kampüsü, Abaz Mevkii, Esenköy  
Kozlu/Zonguldak  
Tel : +90 (541) 478 7678  
E-posta : korayalpr@gmail.com  
krylpr@hotmail.com